

00382

4

24

2024



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

Estudio de Diferentes Canales de Disociación
de Iones Hidrogénicos en He.

Horacio Martínez Valencia

TESIS

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias
(Física)

Director de Tesis
Dr. Ignacio Alvarez Torres

Mexico, D. F.

1987

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 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.

INDICE.

TEMA	PAG
I.- INTRODUCCION.....	1
I.1.- REVISION DE ESTUDIOS EXPERIMENTALES SOBRE IONES TRIATOMICOS HIDROGENICOS.....	4
I.2.- REVISION DE ESTUDIOS TEORICOS SOBRE IONES TRIATOMICOS HIDROGENICOS.....	10
II.- CINEMATICA Y DECONVOLUCION.....	15
II.1.- CINEMATICA.....	16
II.2.- DECONVOLUCION.....	24
II.2.1.-COMPARACION DE DIFERENTES METODOS.....	28
II.3.- METODO MATEMATICO.....	29
III.- DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO.....	31
III.1.- CANTIDADES DIRECTAMENTE MEDIBLES Y CALCULOS DE LAS SECCIONES DIFERENCIALES.....	38
III.2.- ERRORES.....	39
IV.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	42
CONCLUSIONES.....	56
APENDICE A.....	61
APENDICE B.....	63
GLOSARIO.....	66
BIBLIOGRAFIA.....	69

I.- INTRODUCCION.

Desde hace relativamente poco tiempo el método experimental de colisiones atómicas o moleculares con gases o sólidos se ha aplicado para obtener información sobre procesos que, solamente bajo una base tan endable como es una escala de energías, pertenecían al campo de la química. Recientemente se ha observado como ideas y metodología que desarrollan las personas que se dedican a la física nuclear, se aplican ahora a física atómica o a la química y si bien esa división no es muy clara hoy en día, aún existe. Muchos conceptos como es la energía de ligadura entre las componentes de una molécula o procesos de ionización que ocurren con energías de pocos electrón-Volts se etiquetan como pertenecientes al campo de la química en contraste con las energías involucradas en la física de partículas elementales que es del orden de GeV. Una extensa bibliografía sobre el estudio de la disociación inducida por colisión de moléculas de hidrógeno fue realizado por McClure y Peek⁶⁹ en 1972. Las investigaciones sobre disociación inducida por colisión, por medio de técnicas de espectroscopía de masas, especialmente de H_2^+ , H_3^+ y varios iones moleculares de hidrógeno fueron desarrollados en vías de su aplicación en física de plasmas. La sección transversal disociativa para la formación de algunos de los fragmentos de los iones D_3^+ , H_3^+ y HD_2^+ es menos conocida. Varios estudios experimentales^{32,79-82}, fueron realizados para determinar la sección transversal para la disociación de H_3^+ en H_2 en un intervalo de energía de 0.1 - 1800 keV. Encontrándose que la sección transversal de disociación para la formación de iones positivos se incrementa monótonicamente con la energía incidente, de aproximadamente

10^{-17} cm² a 0.1 keV y teniendo un máximo de $\sim 10^{-15}$ cm² a ~ 100 keV. Una de las conclusiones de los estudio anteriores es que la sección transversal depende de los niveles vibracionales-rotacionales del ion molecular triatómico poblados en el momento de la colisión. Estudios experimentales^{64,83,84} y teóricos muestran que la geometría de equilibrio del ion molecular triatómico H₃⁺ es un triángulo equilátero, las medidas de espectroscopía traslacional de Goh y Swan³⁷ indican que la energía del estado electrónico mas bajo del ion H₃⁺ en su geometría de equilibrio es -1.33 hartree. Practicamente nada se conoce del efecto isotópico sobre la disociación colisional de iones triatómicos.

Como en una colisión disociativa debida a una transición, dos o más fragmentos se mueven separandose del centro de masa del proyectil molecular. Estos fragmentos pueden ser detectados a diferentes ángulos con respecto a la dirección del haz incidente (el centro de masa del proyectil sufre una deflexión despreciable). En circunstancias favorables, es posible determinar la energía de disociación de las distribuciones angulares y de energía de los productos de disociación. A un pico en estas distribuciones a un ángulo Θ , le corresponde una energía de disociación³⁵ $W = \gamma U_0 \Theta^2$. Donde U_0 es la energía de laboratorio del proyectil incidente y γ es la razón de las masas, la masa del fragmento detectado dividido por la masa del otro fragmento. Desafortunadamente el espectro de disociaciones colisionales raramente consiste de estructuras definidas, ya que las energías de disociación y secciones transversales de excitación dependen fuertemente de la separación R_{12} y de los constituyentes moleculares M_1 y M_2 en el momento de la colisión. Esto es cierto sobre todo cuando el proyectil molecular presenta una extensa

distribución de energías vibracionales en el momento de la colisión, en este caso el espectro de energías de los fragmentos contribuye con varios picos pobremente definidos, lo cual hace muy difícil el análisis. Para evitar esto hay un gran esfuerzo en muchos laboratorios para producir iones moleculares energéticos en estados vibracionales definidos.

Este trabajo tiene como objeto medir experimentalmente algunas partes relevantes de la superficie de potencial de una molécula triatómica hidrogénica usando técnicas de haces. Se obtuvieron las medidas de ligadura de los iones H_3^+ , D_3^+ y HD_2^+ . Se identificaron los canales mas importantes de la disociación de estos iones moleculares y los estados vibracionales involucrados. Como un caso particular se identificaron varios de los estados vibracionales del ion H_2^+ a través de la colisión de $H_2^+ + He$.

Un caso especial es la disociación polar de los mismos iones hidrogénicos. Para este proceso se reportan las secciones totales y además las distribuciones de energía de los iones negativos H^- y D^- . Todos estos resultados se encuentran en el capítulo IV.

La base teórica que soporta el método para la obtención de los resultados que se exponen, a saber, la cinemática del proceso, la deconvolución de los datos y el método matemático desarrollado para su procesamiento se exponen en el capítulo II.

La descripción del acelerador en que se llevaron a cabo las medidas se encuentra en el capítulo III.

Se incluyen dos apéndices A y B, en el primero se demuestra la invariancia de la función de eficiencia respecto a un rompimiento molecular en dos o tres fragmentos. En el segundo se muestra el cálculo

detallado de las ventanas cinemáticas.

se expone a continuación una breve reseña bibliográfica de los estudios que se han hecho sobre la disociación de H_3^+ (D_3^+).

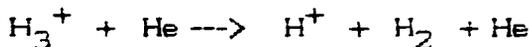
1.1- REVISION DE ESTUDIOS EXPERIMENTALES SOBRE IONES TRIATOMICOS HIDROGENICOS

Las medidas reportadas de secciones transversales de iones triatómicos hidrogenicos, incluyendo su producción y disociación, se encuentran en la literatura desde 1953. Fedorenko¹ midió la sección transversal de disociación para la producción de los fragmentos H^+ y H_2^+ provenientes de H_3^+ . Afrosimov et al.² estudiaron la descomposición de iones secundarios producidos en colisión simple de H_3^+ en H_2 , en un intervalo de energía de 5 a 180 keV; de la misma manera Kupriyanov et al.³ midieron la sección transversal de producción de los iones D^+ y D_2^+ producidos por la disociación del D_3^+ . Barnett et al.⁴ reportaron la formación de hidrógeno atómico producido por la disociación colisional del H_3^+ . McClure⁵ y Williams y Dunbar⁶ midieron la sección transversal de intercambio de carga y disociación de H_3^+ en H_2 y gases inertes. Los efectos producidos por las condiciones de operación de la fuente de iones sobre la disociación de H_3^+ fueron investigados por Chambers⁷. La formación de átomos de hidrógeno excitados y moléculas de hidrógeno por disociación colisional del H_3^+ en blancos moleculares y gases inertes fueron estudiados por Bobashev et al.⁸, Hughes et al.⁹, Solovev et al.¹⁰, Ford et al.¹¹ y Conrads et al.¹².

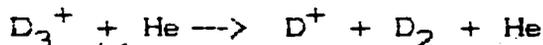
Otras investigaciones se especializan en la medida de la energía de

formación de H_3^+ y D_3^+ . Por ejemplo Leventhal y Freidman¹³ midieron el umbral de disociación inducida por colisión (CID) del D_3^+ en blancos de He y Ne usando un espectrómetro de masas Tandem, ellos obtienen un valor de 4.8 eV para la energía de amarre del (D^+-D_2) y para (H^+-H_2) en un intervalo de 4.27 a 4.4 eV

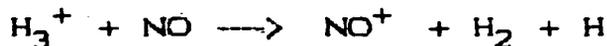
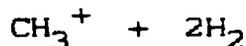
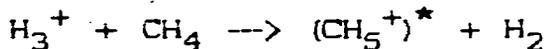
Un análisis del proceso de disociación inducido por colisión de las siguientes reacciones



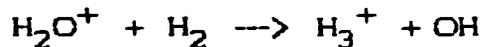
y



fue realizado por Harris¹⁴, encontrando un valor de 4.23 eV para la energía de amarre de (H^+-H_2) y 4.31 eV para (D^+-D_2), los cuales están de acuerdo con la energía de ligadura teórica del estado base del H_3^+ y D_3^+ ⁶³. Por otra parte en procesos de CID del H_3^+ para las reacciones



y



y sus análogos deuterados dan una medida de la excitación interna de los iones reactantes^{15,16}. Las energías de amarre de (D^+-D_2) y (H^+-H_2) fueron deducidas de estas y similares reacciones. La transferencia de energía en la desexcitación de H_3^+ fue investigada por Leventhal y Friedman¹⁷ encontrando un criterio sumamente útil para estimar el

grado de excitación interna del H_3^+ en el momento de producirlo, el criterio fue expresado en términos de la razón de las intensidades

$\frac{H_2^+}{H_2^+ + H_3^+}$ en función de la presión de gas de hidrógeno en la fuente de

iones, ellos basan sus conclusiones en las secciones transversales de los fragmentos de disociación provenientes de la colisión de H_3^+ con las moléculas CH_4 , C_2H_4 y C_2H_2 a bajas energías de colisión (3.5 eV), en las cuales hay dos o más canales de reacción, por ejemplo para colisiones de H_3^+ en C_2H_4 se producen iones de $C_2H_3^+$ y $C_2H_4^+$. El canal de reacción del $C_2H_4^+$ es 1 eV más endotérmico que el canal de $C_2H_3^+$ y por lo tanto más energía es requerida para producir $C_2H_4^+$. Estas medidas indican que la razón de secciones transversales de $C_2H_4^+$ y $C_2H_3^+$ como una función de la presión en la fuente de iones disminuye cuando la presión aumenta, mostrando que decrece la población de altos estados de energía interna del haz de H_3^+ . Peart y Dolder¹⁸ observan las transiciones electrónicas entre el estado base $^1A'$ y los estados excitados más bajos $^3E'$ y $^1E'$ en sus experimentos de haces cruzados. La sección transversal para producción de protones provenientes de H_3^+ desexcitados vibracionalmente, fue medida con haces cruzados de e- y H_3^+ a diferentes ángulos. Smith y Futrell¹⁹ evaluaron la distribución de probabilidades de los niveles vibracionales en el estado base electrónico del H_3^+ y D_3^+ usando un modelo estadístico y los datos de sus experimentos.

Los resultados más relevantes con iones H_3^+ son de Gaillard et al.²⁰ quien en tres diferentes experimentos midió la magnitud de ligadura del H_3^+ en el estado base electrónico y confirma por primera vez la geometría de triángulo equilátero para este ion. La técnica fue

despojar los dos electrones del H_3^+ cuando el ion atraviesa una lámina delgada de carbón, y por la repulsión coulombiana los tres protones se mueven lejos unos de otros en diferentes direcciones determinadas por sus posiciones relativas iniciales y la velocidad del centro de masa. El valor obtenido para la magnitud de ligadura en estos experimentos es (1.85 ± 0.08) bohr.

La variación de este valor con los valores de equilibrio calculados de 1.66 bohr reflejan los diferentes grados de excitación vibracional en el ion H_3^+ según Carney²² quien en su trabajo reporta una magnitud de ligadura de 1.87 bohr para el H_3^+ , usando sus resultados de frecuencias vibracionales y el método estadístico de Smith y Futrell¹⁹ para la distribución de estos niveles.

Petty y Moran²³ observaron varios niveles vibracionales de H_3^+ encontrando los valores de $\nu_A = 3350 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_E = 2800 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$. Carney y Porter²⁵ encuentra que el intervalo de energía predicho para el H_3^+ fundamental es $2801 \pm 75 \text{ cm}^{-1}$, el cual contiene contribuciones rotacionales no definidas que corresponden al proceso $\Delta J = \pm 1$ (J es el número cuántico rotacional). Oka y Shy²⁷ reportan las observaciones de los espectros del H_3^+ y D_3^+ en el infrarrojo. Oka observa la banda infrarroja del H_3^+ a través del método de absorción directa en esta banda. El coeficiente de absorción mínimo detectable del aparato de Oka fue $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Un total de quince líneas de absorción fueron medidas en la región de 2950-2450 cm^{-1} las cuales son usadas en un ajuste de mínimos cuadrados para derivar el primer conjunto de constantes experimentales espectroscópicas del H_3^+ . Estos resultados confirman completamente las predicciones *ab-initio* de Carney y Porter²⁸. Al mismo tiempo, Shy et al.²⁷ utilizaron el método de

resonancia de haces, altamente sensitivo para registrar ocho transiciones entre niveles vibracionales-rotacionales del estado base electrónico $^1A'$ del D_3^+ , de estas frecuencias medidas entre 1750 cm^{-1} y 1850 cm^{-1} , cuatro son asignadas a transiciones en la banda fundamental vibracional degenerada; las sobrantes cuatro involucran niveles vibracionales altos, niveles rotacionales altos y ambos. Los últimos resultados de trabajos en el infrarrojo son de Carrington et al.²⁹ donde reporta la observación de mas de 300 líneas espectrales, cuyas asignaciones a las transiciones involucradas son aún estudiadas. Otros estudios de disociación del H_3^+ son las distribuciones de energía del H^+ y H_2^+ provenientes de su disociación. Estes han sido medidas por varios grupos de investigación, los primeros resultados son dados por Cooks y Beynon³⁰, Beynon et al.³¹ y posteriormente Lange et al.³² y Nir et al.³³, quienes estudiaron la disociación del H_3^+ en gases de H_2 , He y Kr en un intervalo de energía de 0.1 a 0.5 keV, analizando la CID del H_3^+ via excitación vibracional-rotacional para la inducción mutua de los momentos dipolares entre proyectil y blanco (mecanismo de Russek⁸⁸). Tambien midieron las propiedades del H_3^+ especialmente la energía de ligadura, su estructura y sus canales de disociación mas probables.

I. Alvarez et al.³⁴ reportan la sección transversal para la producción de $Hy\ D^-$ provenientes de la disociación de H_2^+ , H_3^+ y HD_2^+ en gases de H_2 , He y Xe en un intervalo de energía de 40 a 600 keV. Encontrando que la sección transversal para la producción de D^- del HD_2^+ se encuentra entre 10^{-17} y 10^{-16} cm^2 y sugieren que la formación de H^- tiene como límite superior 10^{-18} cm^2 . Fue encontrado un efecto isotópico para la producción de

iones positivos del HD_2^+ incidiendo en H_2 . C. Cisneros et al.^{35,36} estudiaron la sección transversal diferencial para la producción de D^- y los productos neutros producidos por la transferencia de carga de D_3^+ en Cs, en un intervalo de energía de 1.5 a 7.5 keV. Las medidas de espectroscopía translacional de Goh y Swan³⁷ indican que la energía del estado electrónico más bajo del H_3^+ en equilibrio es -1.33 Hartree. En recientes trabajos Montgomery y Jaecks³⁸ estudiaron los iones H- formados como resultado de la disociación polar del H_3^+ a energías de 2.75 y 4.83 keV. En base a una comparación de la disociación polar con el canal Lyman α ($\text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{H}(2p)$), concluyen que la sección para el proceso $\text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}^- + \text{H}^- + \text{H}^+$ es muy grande y obtienen una energía de umbral de 6.8 eV. Hiskes y Karo⁸⁵, en sus estudios de iones negativos hacen una estimación cuantitativa de esta sección proponiendo para ella un límite superior de $3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Posteriormente C. Cisneros et al.³⁹ presentan las medidas de la sección transversal absoluta para la formación de iones negativos formados por la disociación polar del H_3^+ , D_3^+ y HD_2^+ en un blanco de He en un intervalo de 0.33 a 1.61 keV/uma, concluyendo que las secciones totales no son anormalmente grandes como se mencionó en trabajos anteriores.

J. R. Peterson y Y. K. Bae⁴⁰ realizaron la transformación del espectro del sistema de laboratorio (SL) al sistema C.M. para determinar el estado final y la energía cinética liberada en el proceso de transferencia de carga disociativa del D_3^+ en vapores de cesio.

I. Alvarez et al.⁸⁹ estudiaron la disociación colisional del HD_2^+ en H_2 en un intervalo de energías de colisión de 1.5 a 5.0 keV. Midió las distribuciones angulares y de energía de los fragmentos positivos H^+ ,

D^+ , HD_2^+ y D_2^+ , discutiendo sus resultados en términos de tres diferentes procesos de excitación, en donde para cada uno se derivó una ley de escalamiento.

1.2.-REVISION DE ESTUDIOS TEORICOS SOBRE IONES TRIATOMICOS HIDROGENICOS

En el notable avance que el estudio teórico de los sistemas triatómicos ha tenido se ve favorecido el sistema H_3^+ . Hirschfelder et al.^{41,42,43} y Hirschfelder⁴⁴, y posteriormente Chistoffersen et al.⁴⁵ y Chistoffersen⁴⁶, utilizan el método de interacción de configuraciones para el estado base electrónico del H_3^+ usando 12 configuraciones adaptadas simétricamente, obteniendo una energía para el estado base de -1.333 Hartree a una longitud de ligadura de 1.658 Bohr en una geometría de triángulo equilátero.

Hubo otras investigaciones respecto al ion H_3^+ utilizando diferentes métodos como el método de Hartree Fock, interacción de configuraciones, método de Coulomb-hole⁴⁷, la solución numérica de la ecuación de Shrodinger de dos electrones⁴⁸, la simulación aleatoria de la ecuación de Shrodinger⁴⁹ y el método autoconsistente de electrones apareados^{50,51}. Entre ellos el método autoconsistente de electrones apareados es en principio un método exacto para los dos electrones de los sistemas H_3^+ , D_3^+ y HD_2^+ . Usando este método Dystra y Swope⁵² obtienen una energía del estado base de -1.343 Hartree para una distancia H-H de 1.650 bohr en una geometría de triángulo equilátero del H_3^+ . No obstante, un estudio más extenso de la superficie de energía potencial del estado base del H_3^+ , particularmente en la región del pozo

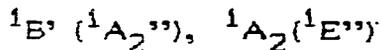
de potencial, se encuentran los trabajos de Carney y Porter²⁵. De la superficie de energía potencial tridimensional ellos encuentran los 10 niveles vibracionales más bajos del H_3^+ ; coeficientes de Einstein y probabilidades de transición de estos niveles vibracionales, los cuales son de gran utilidad para el análisis experimental del espectro infrarrojo. Carney y Porter²⁸ también realizan un cálculo ab-initio del espectro vibracional-rotacional del H_3^+ y D_3^+ los cuales están completamente de acuerdo con las observaciones de Oka²⁶ y Sny et al.²⁷. Mientras tanto, superficies de energía potencial convenientes para investigaciones en dispersión a bajas energías fueron realizadas por Schinke et al.⁵⁴ y Schinke⁵⁵. Los últimos cálculos sobre el estado base del H_3^+ son de Preiskorn y Wosnik⁵⁶ quienes usan el método de configuraciones correlacionadas y confirman la suposición de que este método es aplicable al caso poliatómico y es capaz de dar el valor preciso para la energía del estado base, obteniendo una energía de - 1.334 hartree para una longitud de ligadura de 1.654 bohr. Por otro lado el método semi-empírico empleado en el modelo diatómico de moléculas⁵⁷ (DIM) se ha aplicado a sistemas triatómicos, especialmente en procesos de fotofragmentación^{58,59} de H_3^+ .

Por teoría de grupos³⁰, se puede fácilmente mostrar que los tres modos normales de vibración para un triángulo equilátero del H_3^+ son la vibración totalmente simétrica ($^1A'$) y la vibración doblemente degenerada ($^1E'$), como se ilustra en la figura 1.1.

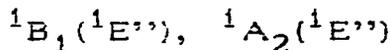
De la misma forma estos cálculos del estado base se pueden extender para varios estados electrónicos excitados del H_3^+ por ejemplo Wa y Ellison⁶² reportan los siguientes estados, usando el modelo DIM:

- 1) Estados singulete.

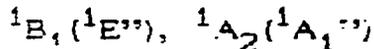
Base



1er. excitado

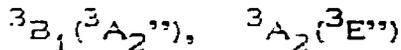


2do. excitado



2) Estados tripletes

Eto. base



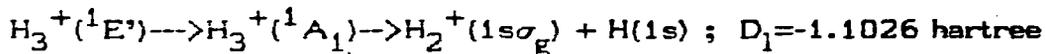
1er. excitado



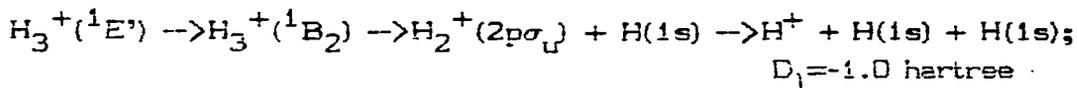
2do. excitado



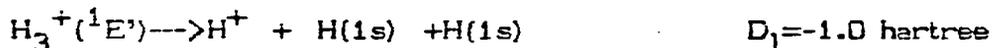
Empleando el método interacción de configuraciones; Kawaoka y Borkman⁶³ investigaron los canales de disociación de los siguientes estados ${}^3A_2''$, ${}^3A_1''$, ${}^1E'$ y ${}^3E'$. Los dos últimos son los estados electrónicos excitados más bajos del H_3^+ , los cuales son repulsivos y su simetría se deforma de D_{3h} a C_{3v} debido a la presencia de otras moléculas o átomos, estos estados pueden cada uno dividirse en estados 1A_1 o en 1B_2 produciendo H_2^+ o H^+ como fragmentos de disociación respectivamente. 1A_1 tiene el siguiente límite de disociación



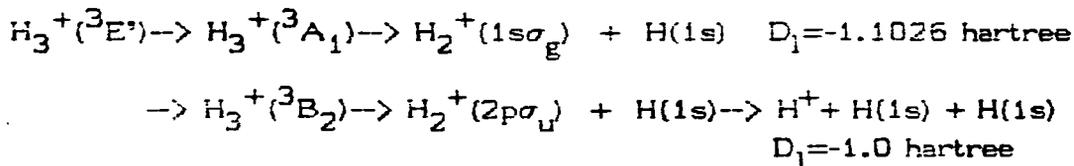
mientras el 1B_2 tiene:



La tercera posibilidad es una distorsión simétrica la cual puede producir tres fragmentos simultáneamente:



Los canales de disociación para el estado $^3E'$ son :



Schaad y Hicks⁶⁴ realizaron un estudio teórico de los estados electrónicamente excitados hasta un total de 19 y encuentra que el estado $^3\Sigma_U^+$ es estable. Una conclusión similar fue también realizada por Ahlrichs et al.⁶⁵ en sus cálculos para este estado. Sin embargo la existencia de este estado no se ha confirmado experimentalmente⁶⁶. Las superficies de energía para una configuración de triángulo equilátero de H_3^+ calculados por Schaad y Hicks se muestran en las figuras 1.2 y 1.3. Posteriormente C. Cisneros et al.³⁶ presentó una teoría de la distribución angular para analizar los fragmentos disociados en la cual la disociación : 1) produce dos fragmentos o 2) produce tres fragmentos, uno de los cuales tiene una pequeña energía en el sistema centro de masa molecular. En ambos casos se predice una ley de escalamiento:

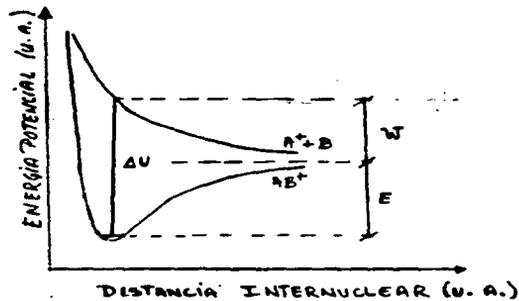


Fig. 2.1: Disociación de un ión AB^+

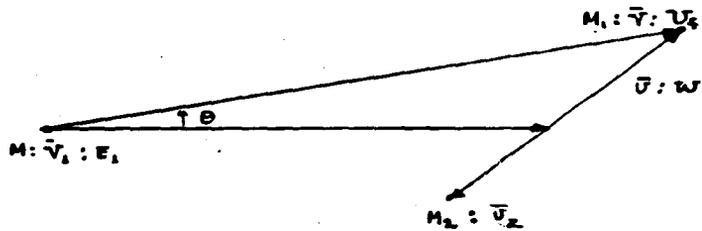


Fig. 2.2: Disociación en dos fragmentos.

$$(\gamma_n U)^{-1} \frac{d\sigma}{d\Lambda} = f(\gamma_n U_0 \Theta_n^2) \quad \text{donde} \quad \frac{d\sigma}{d\Lambda} \quad \text{es la sección}$$

transversal diferencial para encontrar el fragmento "n" a un ángulo Θ_n , U_0 es la energía incidente y γ_n es la razón de las masas. Se aplicó esta teoría a las distribuciones angulares de D^- provenientes de la disociación de D_3^+ en Cs, encontrando que la disociación se produce a un estado repulsivo del D_3^- el cual decae en $D^- + D_2^+$ y un estado repulsivo del D_3 el cual decae en $D + D_2$. Después J. M. Feagin⁶⁷ utilizó la teoría de umbral de Wannier para el rompimiento coulombiano del sistema $H_3^+ + He \rightarrow 2H^+ + H^-$, encontrando que la sección transversal depende de la energía de umbral de Wannier como $\sigma(s=D) \sim E^{1.89}$ y calculó la energía máxima de validez de las leyes de umbral para este sistema de $E_{\max} = 1.6$ eV.

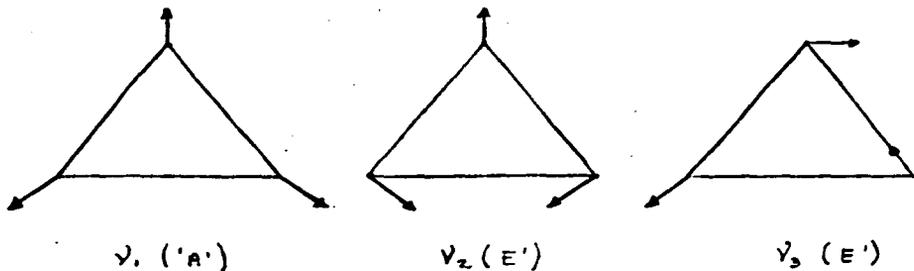


Fig. 1.1.- Modos normales de vibración del H_3^+ en geometría triangular

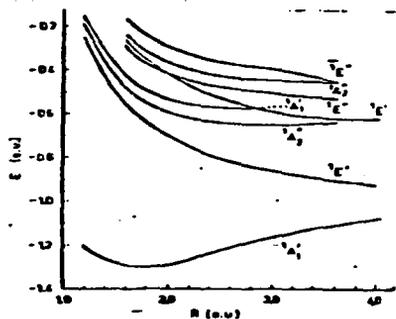


Fig. 1.2.- Estados singulete del H_3^+ (de Schard y Hicks)

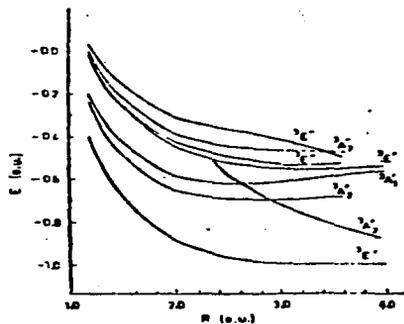


Fig. 1.3.- Estados triplete del H_3^+ (de Schard y Hicks)

II.- CINEMATICA Y DECONVOLUCION.

En la actualidad, la información importante concerniente a los mecanismos de disociación y estados disociativos de iones moleculares diatómicos o triatómicos se han obtenido por espectroscopía translacional⁶⁸⁻⁷³.

La base de estas medidas es que en una disociación molecular parte de la energía interna se transforma en energía cinética, la cual se manifiesta en el espectro de energía de los iones fragmentados. Sin embargo, debido a las limitaciones en las resoluciones angulares y de energía del sistema experimental; la extracción de información significativa de tal espectro de energía requiere de una información detallada de la geometría del acelerador y la cinemática del proceso de disociación.

Varios métodos de deconvolución involucran diferentes grados de aproximación a la situación real experimental, los trabajos reportados acerca de la transformación de un espectro en el sistema de referencia de laboratorio (SL) al sistema de referencia del centro de masa (CM) de una disociación molecular son : Gibson y Los⁷², Durup et al.⁶⁸, Anderson⁷⁰ y Goh⁷¹.

Lo inadecuado de los tres primeros modelos se hace evidente cuando se aplica a un espectro que consiste de estructuras discretas, por ejemplo, el espectro del protón proveniente de la predisociación del HeH. Estas consideraciones fueron hechas por Maas et al.⁷³ para desarrollar un método de convolución. Sin embargo, este método, requiere una evolución de las variables involucradas en el proceso de disociación como base a una simulación de las trayectorias de los iones

en el acelerador, lo cual es algo restrictivo en la práctica.

En este capítulo se analiza la cinemática del proceso de disociación y un método de deconvolución corregido por la cinemática del proceso de disociación y condiciones geométricas del aparato.

II.1.- CINEMATICA

En el modelo de dos pasos el proceso de disociación molecular inducida por colisión se considera que ocurre en dos etapas sucesivas. El primer paso es la excitación del ion molecular; el segundo la disociación del ion molecular. El modelo se basa esencialmente en la comparación entre los tiempos de colisión y de vibración molecular. Cuando la colisión toma lugar en un tiempo corto con respecto al período vibracional, estos dos aspectos del proceso pueden ser tratados separadamente.

El estudio de los estados disociativos de iones moleculares por colisión con blancos atómicos o moléculas es la excitación rápida de los iones de acuerdo al siguiente esquema:



En la siguiente discusión la energía cinética en el sistema de laboratorio del ion incidente se denota por U_0 , la energía cinética del estado intermedio $(AB^+)^*$ como E_1 y la energía cinética del producto de disociación A^+ como U_f . Las moléculas o átomos blanco, los cuales se encuentran en equilibrio térmico aproximadamente a 300 °K, se consideran que tienen una energía cinética despreciable respecto de la energía del proyectil para propósitos de cualquier cálculo.

La excitación inducida por colisión del ion AB^+ , involucra un cambio

de energía interna ΔU del sistema, el cual puede ser obtenido como una función de U_0 y E_1 ; aplicando la conservación del momento y energía se obtiene $\Delta U = U_0(1 - M/M_b) - E_1(1 + M/M_b) + 2M(U_0 E_1)^{1/2} \cos(\Theta) / M_b$ 2.1 donde M es la masa del proyectil, M_b es la masa del blanco y Θ es el ángulo de dispersión en el sistema de laboratorio. Si suponemos que el estado de energía interna del blanco (He) no varía apreciablemente en la colisión, entonces ΔU es simplemente el cambio de energía interna del ion AB^+ como se indica en la figura 2.1 para excitaciones electrónicas.

Cuando el ion $(AB^+)^*$, se disocia, una cierta cantidad de la energía interna del sistema se convierte en energía cinética que es repartida a los productos de disociación en el sistema centro de masa del ion AB^+ . Esta energía, la cual es transferida de energía potencial a energía cinética se denota por W . Para $\Theta = 0^\circ$, la magnitud de W esta dada por:

$$W = \frac{M_1 E_1^*}{M_2} + \frac{M U_f}{M_2} - 2 \left(\frac{M M_1}{M_2^2} E_1 U_f \right)^{1/2} \quad 2.2$$

La ecuación 2.1 puede ser aproximada como $\Delta U = U_0 - E_1$, 2.3 con un error de aproximadamente 1%, despejando a E_1 de esta ecuación y sustituyéndola en la ecuación 2.1, se obtiene una ecuación cuadrática en U_f , la cual esta dada para $\Theta = 0^\circ$, como:

$$U_f = (M_2 W + M_1 (U_0 - \Delta U) \pm 2 (M_1 M_2 W (U_0 - \Delta U))^{1/2}) / M$$

donde, si el ion AB^+ se encontraba en su estado base electrónico antes de excitarse y posteriormente disociarse, se pueden observar dos valores de energía del fragmento en el SL, correspondientes a disociaciones hacia atrás y hacia adelante en el sistema centro de masa

del ion. De la figura 2.1 se tiene que $\Delta U=W+E$, donde E es la pérdida de energía del proyectil.

Si los iones AB^+ se disocian isotrópicamente en el sistema CM del ion, las intensidades de los productos A^+ dispersados hacia atrás y hacia adelante deben ser iguales, esto es suponiendo que la disociación pueda ocurrir de esa manera isotrópica.

Las medidas de distribuciones de U_f pueden permitir la determinación de W y E, tales análisis fueron realizados por varios autores en el caso de CID de iones moleculares de hidrógeno, observando dos tipos de fenómenos.

i) Excitación vertical de los iones incidentes a un estado electrónico disociativo.

ii) Transferencia de momento que conduce a la disociación adiabática de los iones.

Un tercer proceso probable, no observado en el caso de H_2^+ es:

iii) Predisociación.

Para cualquier estudio de esta clase es importante poder distinguir entre estas tres clases de procesos. Esta información se pudo obtener con un estudio de CID con diferentes blancos y variando la energía del ion incidente, en el cual se encontró que el proceso del caso (i) puede ser favorecido por el uso de blancos pequeños. (por ejemplo átomos de He), el proceso del caso (ii) por el uso de blancos grandes (ie., átomos de Xe, moléculas de nitrógeno, etc.). Por otro lado, la sección transversal para el proceso (i) se incrementa con la energía incidente, mientras que la sección transversal para el proceso (ii) se espera encontrar un máximo para una energía del proyectil igual a pocas veces la energía de disociación de estos iones, por ejemplo, para

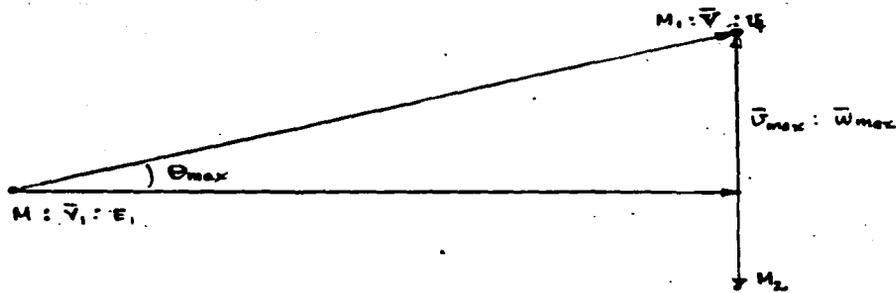


Fig. 2.4.a.- Relación entre θ_{max} y W_{max} .

colisión de $C_2H_2^+$ en He esto corresponde a energías de laboratorio en un intervalo de 40 a 200 eV.

En disociaciones vibracionales-rotacionales, este modelo puede ser aplicado y otra vez se basa en el hecho de que el tiempo de colisión es pequeño con respecto a el tiempo de disociación permitiendo tratar el proceso de excitación separadamente del proceso de disociación.

El mecanismo de disociación via excitación vertical a un estado disociativo, generalmente llega a ser importante en un intervalo de energía de 1 a 10 keV, el cual desde el punto de vista teórico ha recibido mucha atención, ya que la primera aproximación de Born se usa para describir disociaciones alrededor de 10 keV o mas. En este intervalo de energía la teoría clásica no puede predecir el comportamiento de la sección transversal de disociación como una función de la velocidad de colisión

En este trabajo se realizó un estudio experimental de iones de hidrógeno en un intervalo de 1.0 a 5.0 keV, en el cual los tiempos característicos se pueden clasificar de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\tau_{\text{col}} &= 10^{-16} \text{ seg.} \\ \tau_{\text{vib}} = \tau_{\text{dis}} &= 10^{-14} \text{ seg.} \\ \tau_{\text{rot}} &= 10^{-13} \text{ seg.}\end{aligned}$$

Ya que el tiempo de colisión es mas pequeño que el de vibración se puede considerar el tratamiento teórico del modelo de dos pasos. Como en este modelo el proceso de excitación es independiente del proceso de disociación, se elaboraron tres modelos de disociación a fin de analizar los iones triatómicos, estos son: (i) disociación en dos fragmentos; (ii) disociación en tres cuerpos, con momento y ángulos iguales en el

sistema centro de masa (ie. configuración triangular); (iii) disociación en tres fragmentos, en el cual solamente dos partículas salen con momentos opuestos en el sistema centro de masa (configuración lineal).

La cinemática y análisis de estos modelos son los siguientes:

1) La cinemática del rompimiento en dos fragmentos se muestra en la figura 2.2.

La energía cinética total liberada esta dada por:

$$W = \frac{1}{2} M_1 v^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2^2 \quad 2.4$$

De la conservación del momento: $\vec{P}_1 = \vec{P}_f$ 2.5

$M_1 \vec{v} = M_2 \vec{v}_2$; elevando al cuadrado $M_1^2 v^2 = M_2^2 v_2^2$ entonces

$$v_2^2 = \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 v^2$$

sustituyendo en 2.4 se tiene: $W = \frac{1}{2} M_1 v^2 + \frac{M_1^2}{2M_2} v^2 = \frac{M_1 M}{2M_2} v^2$

de la ley de los cosenos tenemos $v^2 = V^2 + V_f^2 - 2 V V_f \cos(\theta)$

multiplicando por $(M_1 M / 2M_2)$ obtenemos

$$\frac{M_1 M}{2 M_2} v^2 = \frac{M_1 M}{2 M_2} V^2 + \frac{M_1 M}{2 M_2} V_f^2 - \frac{M_1 M}{M_2} V V_f \cos(\theta)$$

$$W = \frac{M}{M_2} U_f + \frac{M_1}{M_2} E_1 \pm \frac{2}{M_2} (M_1 M U_f E_1)^{\frac{1}{2}} \cos(\theta)$$

$M_2 W = M U_f + M_1 E_1 \pm 2 (M_1 M U_f E_1)^{\frac{1}{2}} \cos(\theta)$; como $\theta = 0^\circ$, se

tiene: $M_2 W = [(M U_f)^{\frac{1}{2}} \pm (M_1 E_1)^{\frac{1}{2}}]^2$; despejando a U_f de esta ecuación obtenemos:

$$U_f = \frac{1}{M} [M_2 W + M_1 E_1 \pm 2 (M_1 M_2 E_1 W)^{\frac{1}{2}}]$$

y como $E_1 = U_0 - \Delta U = U_0 - W - E$, se tiene:

$$U_f = \frac{1}{M} [M_2 W + M_1 (U_0 - W - E) \pm 2 (M_1 M_2 W (U_0 - W - E))^{\frac{1}{2}}] \quad 2.6$$

ii) Modelo de rompimiento en tres cuerpos en ángulos iguales momentos iguales. El rompimiento se muestra en la figura 2.3

La energía liberada en el sistema centro de masa esta dada por:

$$W = \frac{1}{2} M_1 v^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2^2 + \frac{1}{2} M_3 v_3^2 \quad 2.7$$

de la conservación de la cantidad de movimiento $P_1 = P_2 = P_3$;

$$M_1 \bar{v} = M_2 \bar{v}_2 = M_3 \bar{v}_3 \quad \text{de donde} \quad \bar{v}_2 = \frac{M_1}{M_2} \bar{v} \quad \text{y} \quad \bar{v}_3 = \frac{M_1}{M_3} \bar{v}$$

sustituyendo en la ecuación 2.7, obtenemos

$$W = \frac{M_1 v^2 (M_1 M_2 + M_1 M_3 + M_2 M_3)}{2 M_2 M_3}$$

De al ley de los cosenos, tenemos $v^2 = V^2 + V_1^2 - 2 V V_1 \cos(\Theta)$
multiplicando esta ecuación por $M_1 (M_1 M_2 + M_1 M_3 + M_2 M_3) / 2 M_2 M_3$

$$\text{tenemos} \quad W = \frac{M_1 (M_1 M_2 + M_1 M_3 + M_2 M_3)}{2 M_2 M_3} [V^2 + V_1^2 \pm 2 V V_1 \cos(\Theta)]$$

$$W = \frac{(M_1 M_2 + M_1 M_3 + M_2 M_3)}{M M_2 M_3} [M U_0 + M_1 E_1 \pm 2(M M_1 U_0 E_1)^{\frac{1}{2}} \cos(\Theta)]$$

como $\Theta = 0^\circ$, obtenemos

$$W = \frac{(M_1 M_2 + M_1 M_3 + M_2 M_3)}{M M_2 M_3} [(M U_0)^{\frac{1}{2}} \pm (M_1 E_1)^{\frac{1}{2}}]^2$$

despejando U_f y como $E_1 = U_0 - \Delta U = U_0 - W - E$ tenemos

$$U_f = \frac{1}{M} (U_0 - W - E) + \frac{M_2 M_3 W}{M_r} \pm 2 \left[\frac{M_1 M_2 M_3 W (U_0 - W - E)}{M M_r} \right]^{\frac{1}{2}}$$

donde $M_r = M_1 M_2 + M_1 M_3 + M_2 M_3$.

iii) Modelo del rompimiento en tres cuerpos, en el cual solamente dos partículas salen con momentos opuestos. El diagrama de este modelo se muestra en la figura 2.4.

$$\text{Tenemos que } W = M_1 v^2/2 + M_3 v_3^2/2 \quad 2.8$$

y como los momentos son iguales $\vec{P}_1 = \vec{P}_3$, $M_1 \vec{v} = M_3 \vec{v}_3$,
 $v_3 = M_1 \vec{v}/M_3$, $v_3^2 = (M_1 \vec{v}/M_3)^2$, sustituyendo en la ecuación
 2.10 tenemos

$$W = \frac{M_1 (M_1 + M_3)}{2 M_3} v^2 \quad 2.9$$

De la ley de los cosenos $v^2 = V^2 + V_1^2 \pm 2 V V_1 \cos(\Theta)$
 multiplicando por $M_1 (M_1 + M_3)/2M_3$, se tiene

$$W = \frac{M_1 (M_1 + M_3)}{2 M_3} [V^2 + V_1^2 \pm 2 V V_1 \cos(\Theta)]$$

$$W = \frac{(M_1 + M_3)}{2M_1M_3} [MU_F + M_1E_1 \pm 2(MM_1E_1U_F)^{\frac{1}{2}} \cos(\Theta)] \quad 2.10$$

despejando E_1 y considerando que $\Theta=0^\circ$ y $\Delta U = U_0 - W - E$, se obtiene

$$U_F = \frac{M_1}{M} (U_0 - W - E) + \frac{M_3}{M_1 + M_3} W \pm 2 \left[\frac{M_1 M_3}{M(M_1 + M_3)} W (U_0 - W - E) \right]^{\frac{1}{2}}$$

iv) RELACION ENTRE Θ_{\max} y W_{\max}

Debido a que la dispersión angular detectada en el laboratorio la produce su distribución de energías, el ángulo máximo a el cual la intensidad es casi cero en las distribuciones angulares se debe a la componente transversal máxima de la velocidad de disociación, lo cual ocurre cuando el fragmento es lanzado perpendicularmente a la dirección del haz incidente (fig. 2.4.a):

de la identidad trigonométrica se tiene: $\tan \Theta_{\max} = \frac{v_{\max}}{V_1}$

donde v_{\max} es la velocidad máxima que puede tener el fragmento en el sistema CM y V_1 es la velocidad del ion incidente en el sistema de LAB.

Elevando al cuadrado la ecuación anterior $\tan^2 \Theta_{\max} = (v_{\max}/V_1)^2$ multiplicando por $\frac{1}{2} M_1 M/M_2$, se tiene:

$$\tan^2 \Theta = \left(\frac{1}{2} \frac{M_1 M}{M_2} v_{\max}^2 \right) / \left(\frac{1}{2} \frac{M_1 M}{M_2} V_1^2 \right)$$

ya que $W_{\max} = \frac{1}{2} M_1 M v_{\max}^2 / M_2$ y $U_1 = \frac{1}{2} M_1 V_1^2 = M_1 (U_0 - W - E) / M$,

obtenemos $\tan^2 \Theta = M_2 W_{\max} / M_1 (U_0 - W - E)$, pero como Θ es pequeño se tiene que $\tan^2 \Theta \sim \Theta^2$ por lo tanto se encuentra:

$$\Theta^2 = M_2 W_{\max} / M_1 (U_0 - W_{\max} - E).$$

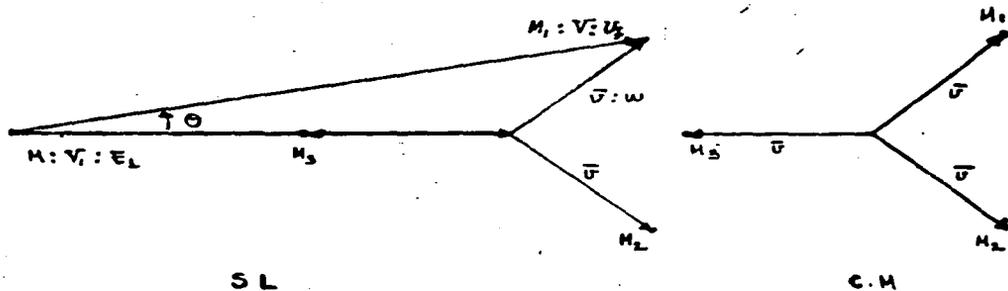


Fig. 2.3.- Disociación en tres fragmentos, con ángulos y momentos iguales.

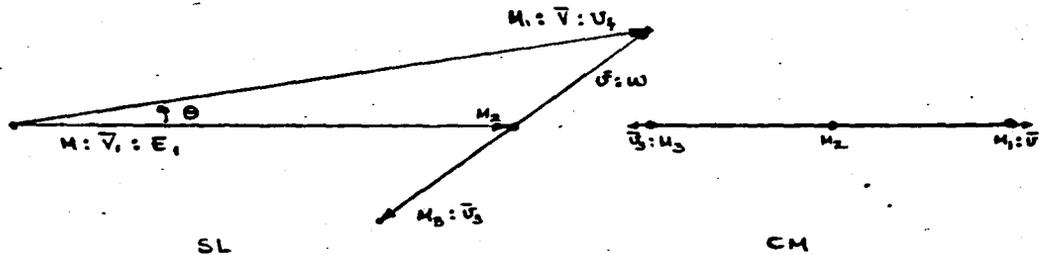


Fig. 2.4.- Disociación en tres cuerpos. Solamente dos partículas salen con momento opuesto relativo al C.M.

A continuación se desarrollara un método para el análisis de datos, el cual usara la cinemática del proceso de disociación discutido anteriormente.

II.2.-DECONVOLUCION.

En un experimento de disociación molecular, uno usualmente desea obtener la sección transversal de disociación para producción de uno de los fragmentos como una función de la energía en CM, a partir de su distribución de energía en el SL.

Las ecuaciones derivadas a continuación, se encuentran primero en terminos de las velocidades y finalmente se reescriben en terminos de la energía de manera que puedan ser aplicadas directamente al análisis de un espectro de energía.

La disociación de una molécula de masa M en dos fragmentos M_1 y M_2 son descritos en la figura 2.5. La velocidad final de M_1 en SL es

$$\bar{V} = \bar{V}_0 + \bar{v} \quad \text{con} \quad V_0 = [(2(U_0 - E) - 2W)/M_1]^{1/2}$$

donde \bar{V}_0 es la velocidad inicial de M y \bar{v} es la velocidad de M_1 en CM, U_0 es la energía inicial de M y E es la perdida de energía del proyectil.

La velocidad de M_1 en CM, esta expresada como

$$v^2 = (M_2/M_1)(V^2 - 2(U_0 - E)/M) - 2M_1M_2V^2\cos^2(\Theta)/M^2 \pm$$

$$2(M_2/M_1)V\cos(\Theta)[2M_2(U_0 - E) - M_1(M - M_1\cos^2(\Theta))V^2]^{1/2} \quad 2.10.1$$

aquí Θ es el ángulo entre V y V_0 . La relación entre los ángulos Θ (SL)

$$\text{y } \Phi \text{ (CM) es:} \quad \Phi = \arccos [(V\cos(\Theta) - V_0)/v] \quad 2.11$$

En la figura 2.6, $V_j - \frac{1}{2}\Delta V_j$ y $V_j + \frac{1}{2}\Delta V_j$ son superficies esféricas de velocidades constantes en SL, centradas en O_{SL} (origen del SL). Las

velocidades en CM, v_1^+ , v_2^+ , v_3^+ y v_4^+ referidas al origen O_{CM} definen el j -ésimo intervalo de la ventana cinemática en la dirección de movimiento, la cual corresponde a un intervalo de velocidad ΔV_j y un ángulo sólido de aceptación $d\Lambda$ en SL formado por la rotación de 2π radianes del ángulo sólido definido por los colimadores α , alrededor del eje $O_{SL}-O_{CM}$.

Para una velocidad \bar{V} entre $V_j \pm \frac{1}{2}\Delta V_j$ la contribución de la intensidad observada es proporcional al producto de la sección transversal de excitación, $\sigma(\bar{V}_j)$ y la función de eficiencia expresada por $\epsilon(\bar{V}_j)$. Esta función depende de la energía W en CM y es igual para cualquier proceso de disociación (ver apéndice A).

Esto se puede escribir como: $dI_j = \sigma(\bar{V}_j) \epsilon(\bar{V}_j) 2\pi V_j^2 \sin(\Theta) d\Theta dV_j$ donde $\bar{V}_j = \bar{V}_j(U_0, E, U_j)$ y $\bar{v} = \bar{v}(W, \Phi)$ tomando U_0 y E constantes, la contribución para un intervalo finito ΔV_j , correspondiente a un Δv_j es

$$I_j = \int_{V_j - \frac{1}{2}\Delta V_j}^{V_j + \frac{1}{2}\Delta V_j} \sigma(V) \epsilon(V) 2\pi V^2 \sin(\Theta) d\Theta dV$$

reemplazando \bar{V} y $d\bar{V}$ por v y dv (ver figura 2.6), en la ecuación anterior se obtiene:

$$I_j \sim \int_{\Delta\Phi_j} \int_{\Delta v_j} \sigma(U_0, E, v) \epsilon(U_0, E, v) 2\pi v^2 \sin\Phi d\Phi dv$$

suponiendo que σ es independiente de Φ y v en el intervalo Δv_j , se tiene:

$$I_j \sim \sigma_j(U_0, E, v_j) \int_{\Delta\Phi_j} \int_{\Delta v_j} \epsilon(U_0, E) 2\pi v^2 \sin(\Phi) d\Phi dv$$

tomando $I_j \sim \sigma_j \epsilon_j$ donde $\epsilon_j = \int_{\Delta\Phi_j} \int_{\Delta v_j} \epsilon(U_0, \bar{E}, v, \Phi) 2\pi (1-\cos\Phi) v^2 dv$

y considerando que ϵ es independiente v y Φ en la ventana cinemática y fuera de esta es cero. Entonces integrando con respecto a Φ se obtiene:

$$\epsilon_j = \frac{\int_{\Delta v_j} 2\pi (1-\cos\Phi) v^2 dv}{4\pi [(v_j + \frac{1}{2}\Delta v_j)^3 - (v_j - \frac{1}{2}\Delta v_j)^3]/3} \quad 2.12$$

La intensidad observada en el analizador colocado en $V_j \pm \frac{1}{2}\Delta V_j$, es entonces proporcional a $I_j \sim \sigma_j \epsilon_j$, con $j=1,2,3,4,\dots,N_c$ 2.13
 N_c es el número de intervalos discretos en el espectro del SL (determinado por la resolución del espectrometro).

En este método de deconvolución la I_j es el número de partículas acumuladas en cada uno de los intervalos $V_j \pm \frac{1}{2}\Delta V_j$. Los elementos ϵ_j se calculan usando el espectro de energía en SL, estos incluyen la energía v_j para cada intervalo, la resolución del analizador ΔU_j y el número total de canales N_c . La ecuación 2.13 se resuelve para σ_j al despejar ϵ_j de esta ecuación $\sigma_j = I_j/\epsilon_j$.

El espectro resultante de la deconvolución como una función de la velocidad en CM es expresada en términos de su correspondiente energía en CM, la cual da una escala de energía no lineal.

Un paso crítico en el procedimiento de la deconvolución es el cálculo computacional de ϵ_j , dada por la ecuación 2.13. Las fórmulas para $\Phi(U_j, v)$ necesarias para la ecuación anterior; así como $\{v_1^+, v_2^+, v_3^+$ y

v_4^+ y $\{v_1^-, v_2^-, v_3^-, v_4^-\}$ las cuales, definen la ventana cinemática en la dirección hacia adelante y hacia atrás respectivamente o sea los límites de integración, se encuentran en el apéndice B.

El presente método se puede utilizar solamente en estudios de espectroscopía translacional de los fragmentos dispersados a un ángulo cero. Sin embargo las ecuaciones 2.11 y 2.12 se pueden modificar de manera que involucren la distribución de energía de los fragmentos dispersados a un ángulo distinto de cero.

Generalmente en una disociación molecular no se conoce la distribución de estados cuánticos iniciales, esto plantea un problema para cualquier método de análisis de datos. En este método se puede utilizar un promedio de estos estados cuánticos en lugar de una distribución de ellos. Este promedio o distribución de estados cuánticos no es otra cosa que la energía de un estado cuántico inicial de la molécula cuando la excitación del blanco es despreciable, esto es equivalente a suponer que todas las disociaciones son originadas en un estado dominante al cual le corresponde una energía de ligadura E . Esta aproximación no es un obstáculo para la identificación de los mecanismos de disociación y los estados disociativos.

Este método de deconvolución es igualmente aplicable al análisis de datos experimentales para los casos en los cuales E es cercano a cero (esto es la predisiociación de estados cuasiligados, ie. HeH^+).

II.2.1.- COMPARACION DE DIFERENTES METODOS.

La reacción HeH^+ fue estudiada por varios autores^{71,74,75,49} que aplican sus respectivos métodos de transformación de coordenadas. A continuación se presenta un estudio comparativo entre estos trabajos y el aquí presentado.

El espectro de H^+ provenientes de la disociación de HeH^+ fueron tomados de Price et al.⁷⁵ y se muestra en la figura 2.7.

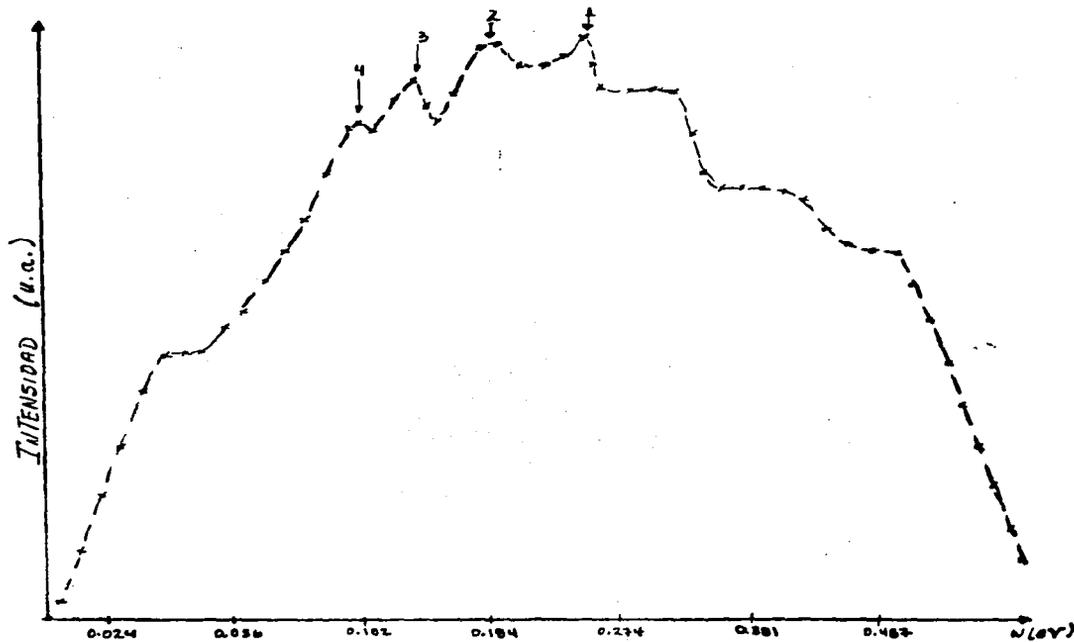
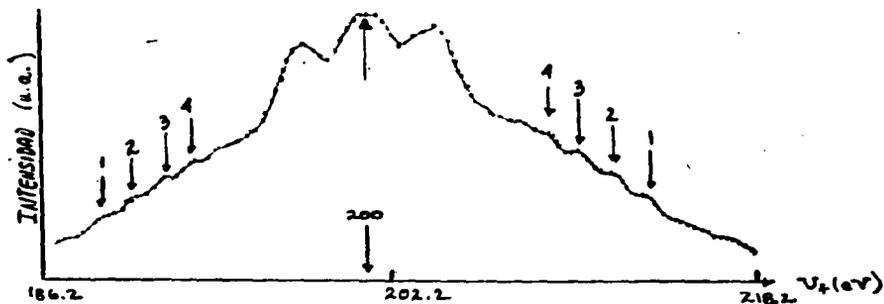
Después de aplicar el método de deconvolución descrito en la sección anterior al espectro anterior se obtiene el espectro en CM el cual se muestra en la figura 2.8, donde se considera la hipótesis de Price que $E=0$ en el cálculo computacional de la deconvolución.

Se presenta en la tabla 2.1 una comparación de los valores de las energías en CM de los picos de estructura fina presentes en la figura 2.8.

TABLA 2.1.

Pico	Teoría	Convolucion	Anderson	Goh	Nuestro metodo
1	0.253	0.242±0.011	0.226±0.006	0.241±0.006	0.259±0.006
2	0.193	0.184±0.008	0.180±0.005	0.189±0.005	0.195±0.005
3	0.149	0.147±0.007	0.134±0.005	0.143±0.005	0.15±0.005
4	0.103	0.103±0.006	0.103±0.004	0.108±0.004	0.102±0.004
5	0.07	0.072±0.005	-----	-----	-----

Análisis de los picos del espectro. Las energías están dadas en eV.



Esta tabla indica claramente que los resultados obtenidos por nuestro método son consistentes con los dados por la teoría (Price)⁷⁴ y la convolución de Maas et al.⁷³. Esto muestra que las correcciones a los efectos del analizador sobre el espectro son satisfactorias y provee la información sin necesidad de conocer los estados disociativos de la molécula o la evaluación de otras variables del proceso de disociación en contraste con el método de convolución de Maas et al.⁷³. Además, Anderson⁷⁰ consistentemente encuentra valores inferiores de energía asociados a estos picos, mientras que el jacobiano de la transformación de Gibson y Los⁷² es totalmente inaplicable en este intervalo de energías de CM.

.II.3.- METODO MATEMATICO.

Como se puede observar, la ecuación 2.6 es una función de tres variables W , E y U_f . De la cual despejando se pueda obtener dos funciones explícitas ($E=F(W,U_f)$ y $U_f=G(W,E)$) y una función implícita en W ($W=G_1(W,E,U_f)$).

$$E = F(W, U_f) = U_0 - W - M_2 W / M_1 - M U_f / M_1 + 2(M M_2 W U_f)^{1/2} / M_1$$

$$U_f = G(W, E) = M_2 W / M + M_1 (U_0 - W - E) / M \pm 2(M_2 M_1 W (U_0 - E - W))^{1/2} / M$$

$$W = G_1(W, E, U_f) = M U_f / M_2 + M_1 (U_0 - E - W) / M_2 - 2(M M_1 U_f (U_0 - E - W))^{1/2} / M_2$$

En cualquier distribución de energía entre los límites U_{f1} y U_{f2} , los valores de W y E deben ser los mismos ya que se trata de productos de disociación provenientes del mismo estado. Se utilizó un método

iterativo, los dos supuestos límites de energía U_{f1} y U_{f2} y el valor de W_{\max} obtenido de la distribución angular. Para obtener los valores de W y E se sustituyeron en la función $G_1(W, E, U_f)$ los valores de U_{f1} y U_{f2} empezando con $E=0$ y $W=0$ como primera aproximación, obteniéndose $W_{01} = G_1(0, 0, U_{f1})$ y $W_{02} = G_1(0, 0, U_{f2})$ y para determinar E se sustituye indistintamente un límite de energía y $W_0 = (W_{01} + W_{02})/2$ en la función $E_0 = F(W_0, U_{f1})$; como segunda y subsiguientes aproximaciones se calcularon los valores de W_{11} y W_{12} a partir de los mismos límites y los valores anteriores de W y E , o sea

$$W_{i1} = G_1(W_{i-1,1}, E_{i-1}, U_{f1}), \quad W_{i2} = G_1(W_{i-1,1}, E_{i-1}, U_{f2})$$

de los cuales se determina $W_i = (W_{i1} + W_{i2})/2$ para determinar

$$E_i = F(W_i, U_{f1}).$$

Si en la i -ésima aproximación los valores de W_{i1} y W_{i2} difieren en 0.01 eV termina el proceso iterativo, si no se repite el procedimiento anterior hasta que esta condición se satisfaga. Si el valor de W calculado de esta forma es igual a W_{\max} , termina el proceso, pero si esto no ocurre se procede a variar los dos límites de energía U_{f1} y U_{f2} en forma proporcional dentro de un intervalo de confianza establecido de la distribución de energía, determinando unos nuevos límites U_{f1}' y U_{f2}' y con ellos se repite el método iterativo hasta satisfacer la condición $W = W_{\max}$.

III.- DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO

El experimento se realizó en el acelerador de partículas cargadas en el intervalo de 1 - 5 keV del laboratorio de colisiones atómicas y moleculares del IFUNAM, sede Cuernavaca Mor.. En la figura 3.1 se muestra el esquema del acelerador.

El acelerador consta de cuatro partes principales, y son: fuente de iones, cámara de neutralización, cámara de dispersión y sistema de detección.

La fuente de iones es de tipo colutrón. El cuerpo de ésta es de Nitrito de Boro; produce los iones por descarga de arco a bajas presiones del gas. Un filamento de tungsteno por el que circulan de 15 a 17 amperes proporciona una corriente electrónica cuya densidad se ajusta para que al introducir el gas que va a ionizarse se mantenga una descarga continua en el ánodo, al aplicar a éste un voltaje adecuado. Dicho de otra forma, los electrones que dejan el cátodo (filamento) son acelerados por una diferencia de potencial (voltaje aplicado al ánodo) y su energía deberá ser la suficiente para ionizar los átomos o moléculas del gas introducido a la fuente, en la región de descarga.

Después de la ionización, los electrones primarios y los secundarios producidos por la ionización continúan interaccionando, sufriendo colisiones múltiples unos con otros y con las partículas ionizadas o neutras. Como resultado de estas interacciones, los electrones primarios pierden su energía inicial y contribuyen a formar el gas de electrones. Este gas, junto con los iones formados por las colisiones,

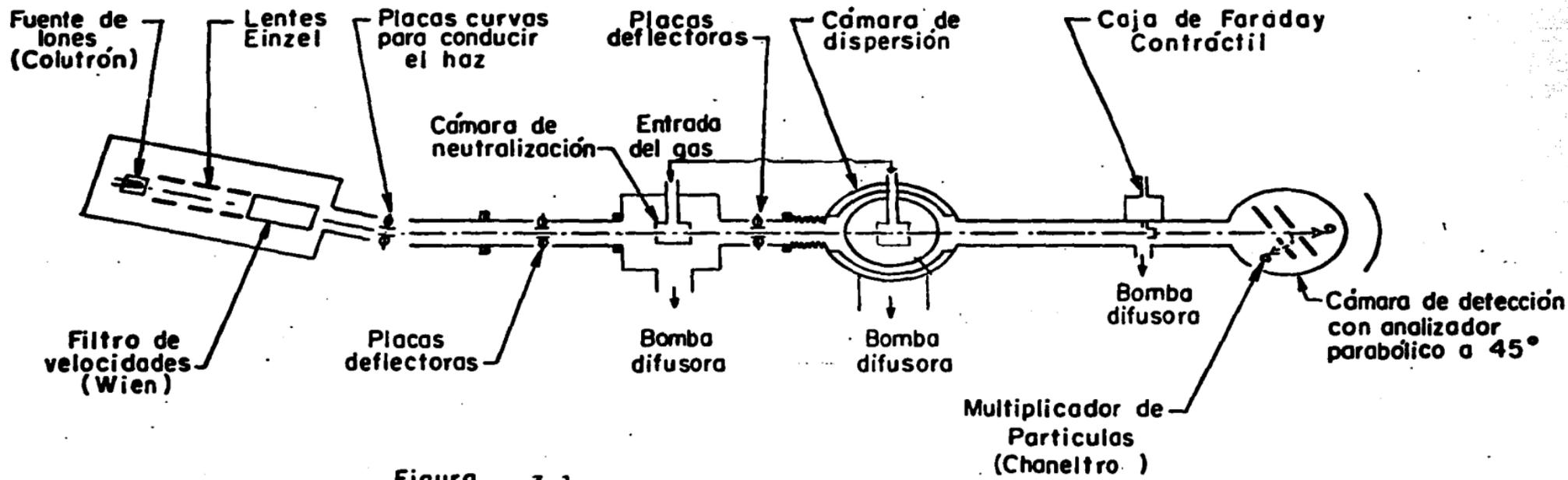


Figura 3.1
 Esquema del Acelerador
 (Fuera de escala)

son un sistema cuasi-neutro; es el plasma del arco de descarga.

El hecho de que el cuerpo de la fuente sea de Nitrito de Boro, hace a esta, muy versátil en el sentido de hacerla casi universal pudiéndose obtener iones no sólo de materiales gaseosos sino también de sólidos donde este cuerpo opera como horno, en cuyo interior se reemplaza el tubo de entrada de gas por un soporte para el sólido.

El elemento son las lentes Einzel convencionales.

El voltaje de aceleración se logra aislando la fuente de iones y sus fuentes de poder y aplicando a estos elementos el voltaje seleccionado para acelerar las partículas.

Estos iones son analizados por un filtro de Wien situado a la salida de las lentes. Los iones formados en la fuente y una vez acelerados viajarán con una cierta velocidad en una región donde se han creado un campo eléctrico (E) y uno magnético (B), perpendiculares entre sí. Para una cierta velocidad $V = E/B$ las componentes eléctricas y magnéticas se anulan de manera que las partículas que la posean atravesarán el analizador sin desviarse.

Una vez seleccionada la componente del haz con que se desee trabajar, ésta seguirá la dirección del eje del acelerador pasando por un sistema de colimadores dispuesto a lo largo de su trayectoria, y de la celda de neutralización, que se usará sólo cuando se desee trabajar con componentes neutros, H^0 por ejemplo, y de la celda de interacción donde finalmente se llevará a cabo la reacción deseada.

Específicamente, las condiciones de vacío deben ser tales que el camino libre medio de las partículas rápidas sea muy largo en comparación con la trayectoria libre media del haz. Un buen vacío reduce además el "fondo", que es la palabra con que se denomina a los eventos especiales registrados por los detectores, que son indeseables y que ordinariamente pueden suprimirse con un buen vacío.

En nuestro caso, ambos requerimientos son satisfactorios con un vacío del orden de $\sim 10^{-9}$ torr.

Logramos este vacío con cuatro bombas mecánicas localizadas en la figura 3.1, cuya función es evacuar el sistema hasta un vacío del orden de 10^{-3} , 10^{-4} torr y servir de apoyo a las bombas de alto vacío de las cuales tenemos de dos clases:

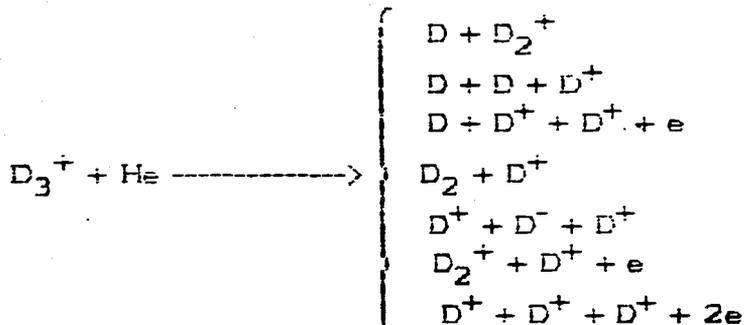
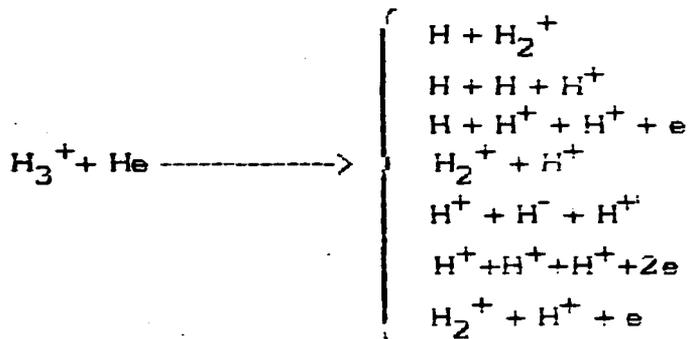
- Una bomba turbomolecular en la fuente de iones, cuyo uso es en esta región muy conveniente ya que estas bombas no producen contaminantes.
- Bombas de difusión. En las demás secciones del acelerador, el vacío se logra mediante tres bombas de difusión de aceite equipadas con válvulas y baffles de enfriamiento de nitrógeno líquido. El aceite usado es Corning 705 o Santovac, cuya presión de vapor es de 10^{-10} torr a temperatura ambiente.

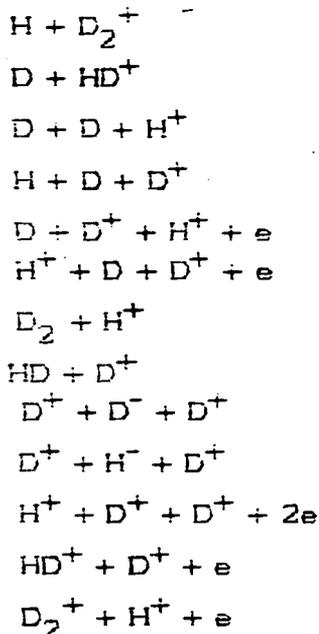
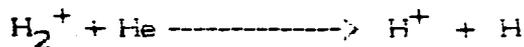
La celda de reacción es un tubo cilíndrico de acero inoxidable, cuyas dimensiones son de 2.5 cm de diámetro y 2.5 cm de longitud. La abertura de entrada fue de 1 mm de diámetro y una ranura de salida de 2 mm de ancho y 6 mm de largo. Todas las aberturas y ranuras tienen bordes de navaja. Esta celda está soportada por un tubo de acero inoxidable de 3 mm de diámetro, que a la vez conduce el gas al interior de la celda.

La celda de reacción esta situada en el centro de una cámara que consta de tres partes, una parte fija a la celda y las otras dos móviles. Las dos partes móviles, que rotan con respecto al centro de giro situado en la celda de reacción, permiten efectuar las medidas de las distribuciones angulares de los productos de reacción.

Sistema de detección. El sistema de detección consta de una caja de Faraday-detector de emisión secundaria que nos permite medir corriente de partículas cargadas o corriente de partículas neutras, a través de la medida de su emisión secundaria. En este detector se mide la corriente total incidente. Un analizador parabólico⁸⁶ a 45° que permite separar los productos cargados entre sí, de acuerdo con su energía y su estado de carga, y los neutros. Estos últimos son registrados en un detector situado en la dirección del eje. Los cargados en cambio, son deflectados y de acuerdo con su energía y estado de carga, dirigidos a un detector en la región opuesta. Este analizador fue usado para medir las distribuciones angulares y de energía de los productos, utilizando diferentes colimadores. para medir distribuciones angulares se coloco a la entrada del analizador un colimador de 0.36 mm de diámetro y al frente del detector un orificio de 1cm. Los detectores usados fueron del tipo de dínodo continuo: Un ceratron de alta razón de conteo para los neutros y un channeltron para las partículas cargadas. El sistema de detección esta dispuesto de tal forma que la resolución angular es de 0.1° . Para medir las distribuciones de velocidades de los fragmentos, una rendija de 1 cm de largo y 0.01 mm de ancho se coloco enfrente del detector. La distribución de velocidades se obtuvo variando el voltaje del analizador. La resolución de energía calculada es 4.5×10^{-3} .

Los procesos principales que ocurren al colisionar H_3^+ , D_3^+ , HD_2^+ y H_2^+ con un blanco de He en la celda de reacción son :





Como las reacciones anteriores ocurren a parámetros de impacto relativamente grandes, la dirección y la velocidad de las partículas incidentes quedan, para propósitos prácticos, inalteradas después del choque y como consecuencia los productos se dispersarán a ángulos pequeños.

Para obtener información de la probabilidad de los procesos que

ocurren en la colisión, se hace uso de una medida importante del proceso de dispersión, la sección transversal.

La sección transversal se define como ⁷⁶

$$\frac{d\sigma}{d\Lambda} = \frac{\text{flujo dispersado}}{\text{flujo incidente por unidad de area.}}$$

cuyas unidades son cm^2 .

De la misma forma los fragmentos cargados contenidos en un ángulo sólido $d\Lambda$ fueron determinados en función de Θ y U . La sección transversal diferencial esta dada por:

$$\frac{d\sigma}{dU d\Lambda} = \frac{N_f(\Theta, U, U_0)}{I_0 \Pi t \epsilon_{ff} d\Lambda}$$

con

$N_f(\Theta, U, U_0)$ - número de partículas dispersadas a un ángulo Θ , energía U y energía incidente U_0 ; por unidad de tiempo (partículas/seg)

t - tiempo de conteo

I_0 - número de partículas incidentes por unidad de tiempo (partículas por segundo)

ϵ_{ff} - eficiencia del detector

$\Pi = \rho l = \frac{P l}{K T}$ - "espesor" del blanco (partículas/ cm^2)

$d\Lambda$ - ángulo sólido (sterads).

Ya que el haz de fragmentos tiene simetría azimutal alrededor de la dirección del haz incidente, la sección transversal esta dada por (para U y U_0 constantes)

$$\sigma_f = 2 \Pi \int_0^\Theta d\sigma \sin \Theta d\Theta$$

III.1.-CANTIDADES DIRECTAMENTE MEDIBLES Y CALCULOS DE LAS SECCIONES DIFERENCIALES

La sección diferencial esta dada en función de los siguientes parámetros directamente medibles en el experimento:

i) La corriente del haz incidente (I_0), la cual se determina en la caja de Faraday y se asocia con la cantidad de partículas incidentes por unidad de tiempo.

$$I_i = I_0/e$$

ii) La presión esta implícita en el "espesor del blanco"

$$\Pi = \rho l = P l / K T$$

iii) El número de partículas dispersadas a un ángulo ($N_f(\Theta, U, U_0)$) que se cuentan en los escaladores, se relaciona con la intensidad del haz dispersado ($I_f(\Theta, U, U_0)$) por medio de la siguiente expresión

$$I_f(\Theta, U, U_0) = N_f(\Theta, U, U_0) / t$$

iv) El valor del ángulo sólido que se calcula de la siguiente relación

$$d\Lambda = \Pi(r^2/d^2)$$

donde "d" es la distancia del centro de la cámara de reacción al colimador colocado a la entrada del analizador parabólico y "r" el radio del orificio del colimador, para valores de "d" y "r" de 47 cm y 0.23 mm respectivamente se tiene $d\Lambda = 7.85 \times 10^{-7}$ str.

De las relaciones anteriores y $e = 1.6 \times 10^{-19}$ coulombs se obtuvo

$$\frac{d\sigma(\Theta, U, U_0)}{d\Omega dV} = 2.62 \times 10^{-30} \frac{U_f(\Theta, U, U_0)}{I_0 t P \epsilon_{ff}} \quad (3.1)$$

De estas relaciones anteriores se calcula la sección transversal diferencial en ángulo y energía para cada uno de los fragmentos disociados. Debido a que no se conoce la forma de la

expresión de la sección transversal diferencial en función del ángulo de dispersión, el cálculo de la sección total se hace por medio de una integración numérica.

III.2.- ERRORES

Al poner la sección diferencial de dispersión en términos de las cantidades que podemos medir directamente en el experimento, ecuación 3.1, se tiene que las incertidumbres asociadas a las magnitudes anteriores son:

i) La longitud efectiva del blanco.

Debido a la diferencia de presión que hay entre la celda y la cámara de reacción hay un flujo de gas de He, de la celda a la cámara, por lo cual las longitudes efectiva y geométrica no coinciden.

La construcción de la celda de reacción es de tal forma que el error en la longitud efectiva del blanco no excede de $\pm 2\%$.

ii) La medición de la corriente.

Como la corriente de partículas incidentes se mide después de la cámara de reacción hay una diferencia en la cantidad de partículas antes y después de la misma. Esto se debe a la pérdida de partículas incidentes por colisiones en el blanco. La diferencia entre las dos corrientes es menor del 10% y se obtuvo al medir la corriente del haz con gas y sin gas en la celda de reacción.

iii) La variación de la corriente durante el tiempo de conteo.

Debido a la inestabilidad del haz, hay variación en la corriente de partículas incidentes. Las distribuciones angulares reportadas tienen una variación en la corriente menor del 10% respecto a la medida inicialmente. El error asignado al electrometro, al leer la magnitud de la corriente es de 1% de la escala completa. Este error es muy pequeño

comparado con el 10% de la variación de la corriente y por tanto es despreciable.

iv) El error relativo inherente al número de partículas registrado en los contadores se obtiene mediante la siguiente relación: $dN_f = N_f^{\frac{1}{2}}$

v) A la presión en la celda de reacción.

El error relativo a la presión es del 7% y se obtiene de la calibración del barómetro capacitivo con un manómetro McLeod⁷⁷.

vi) El error relativo en el ángulo sólido.

Este error se calculó de la precisión del tornillo micrométrico con el cual se hicieron las mediciones de la distancia del centro de la celda de reacción al colimador y del orificio del mismo. El error relativo calculado es de .1%.

vii) El error relativo al tiempo inherente al reloj contador.

Este error es del 1%.

viii) Una fuente de error, muy pequeña y despreciable que afecta al ángulo de dispersión es la resolución angular. Este error se debe a que el centro dispersor se considera como puntual, lo cual no es cierto debido a las dimensiones de la celda de reacción y a las dimensiones del colimador colocado a la entrada del analizador. La resolución angular del aparato es de 0.1 grado³⁴.

El error relativo asignado a la sección diferencial, debido a las incertidumbres asociadas a los parámetros de la ecuación 3.1, y el error relativo estadístico (que se obtiene a partir de una distribución de Poisson) de las mismas secciones diferenciales, se trataron de la siguiente forma:

de la ecuación 3.1 se tiene que $f = \frac{\epsilon_{ff} d\sigma}{2.62 \times 10^{-30} dA dU}$ donde

$$f = \frac{N_f(\Theta, U, U_0)}{I_0 t P l d\Lambda} \quad 3.2$$

El error relativo para la función f esta dado por

$$\frac{df}{f_0} = \frac{dN_f}{N_f} + \frac{dI_0}{I_0} + \frac{dt}{t_0} + \frac{dP}{P_0} + \frac{dl}{l_0} + \frac{d(d\Lambda)}{d\Lambda}$$

de donde $\frac{df}{f_0} \times 100\%$ es la incertidumbre porcentual.

Al sustituir las incertidumbres porcentuales dadas anteriormente se

$$\text{obtiene} \quad \frac{df}{f_0} = \frac{1}{N_f} + 20\%$$

Al comparar los dos términos del lado derecho de la ecuación vemos que el segundo término que es el error sistemático, predomina sobre el error estadístico para $N_f > 16$ y por lo tanto, se toma el error sistemático de 20% como incertidumbre en las secciones diferenciales. Este error es de mejor calidad con respecto a otros trabajos experimentales los cuales tienen un error asociado mayor del 27%.

IV.-RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Las variables físicas involucradas en los procesos de disociación que siguen el modelo de dos etapas para los iones hidrogénicos H_3^+ , D_3^+ y HD_2^+ se enlistan a continuación en forma de cuadro en el que se indica la información que se puede obtener de ellas. Se ha agrupado de manera de que se observe la relación de unas con otras.

TABLA 4.1.

Variable medida	información	parametro medido
$\frac{d\sigma}{d\lambda}$ (Dist. angular)	$\Theta_{\max} : W_{\max}$	Energía de ligadura R promedio ⁶³
$\frac{d\sigma}{dU}$ (Dist. de energía)	W y E	
$\frac{1}{YU} \frac{d\sigma}{d\lambda}$ vs W (Escalamiento)	Procesos independientes de la velocidad. Energías de disociación	Identificación de otros canales
$\frac{d\sigma}{dU}$ (Dist. de energía)	Canal(es) dominantes en la disociación	
$\frac{d\sigma}{dU_{SL-}}$ (Dist. de energía)	Espectro en lab. de la estructura vibracional	Identificación de estados vibracionales
$\frac{d\sigma}{dU_{CM}}$ (Dist. de energía)	Deconvolución	
Caso especial $H_3^+ + He \rightarrow H^+ + H^- + H^+$	Disociación polar W=0	Disociación por polarización y repulsión coulombiana

- Distribuciones angulares. $\left(\frac{d\sigma}{d\Lambda}\right)$

Estas medidas son todas absolutas, esto significa que se tuvo control y se midió con precisión la intensidad total del haz incidente. Esta medida se realizó mediante una caja de Faraday retráctil y fue registrada mediante un electrómetro de red vibrante. El "espesor" (π) del gas se mantuvo constante y se midió mediante un barómetro capacitivo calibrado (MKS Baratron) . La presión de trabajo se realizó garantizando estar dentro del régimen de "colisión simple". El valor característico de π fue de 3×10^{13} part./cm². El intervalo angular de las medidas fue de $\pm 5\%$ y se realizó en pasos de 0.1 grado en intervalos precisos de tiempo en cada posición controlados por un reloj de precisión para encendido de la electrónica de conteo (Timer ORTEC mod. 719) conectado a su vez por una computadora que además de activar el timer controla el movimiento de la cámara y registra el número de cuentas para cada posición.

Interés especial se tuvo en restar el fondo para evaluar con el menor margen de error Θ_{\max} y de aquí W_{\max} .

- Secciones totales absolutas. $2\pi \int \text{sen}\Theta \frac{d\sigma}{d\Lambda}$

Se calcularon mediante la integración numérica de la función $2\pi \int \text{sen}\Theta \frac{d\sigma}{d\Lambda}$ y sus valores se reportan como función de la energía por unidad de masa y multiplicadas por un factor de peso para facilitar su comparación.

- Distribuciones de energía. $\frac{d\sigma}{dU}$

Las medidas son relativas ya que el propósito fue evaluar la parte de la energía de aceleración (U_0) que se convierte en energía interna neta del sistema (E) y la parte de energía liberada en forma de energía cinética de los fragmentos (W). Como frecuentemente existen varios canales de disociación, estos se manifiestan en forma de estructuras importantes en el espectro.

Estas medidas se presentan en tres formas: la primera denotada como $\frac{d\sigma}{dU}$, tiene como única finalidad la evaluación de los parámetros

antes mencionados; la segunda, $\frac{d\sigma}{dU_{SL}}$ es una distribución muy fina en la

que se muestra la estructura de los niveles vibracionales en el sistema de laboratorio y la tercera $\frac{d\sigma}{dU_{CM}}$ es la deconvolución de las anteriores

y muestra con todo detalle el espectro de energías (W y E) visto desde el centro de masa del sistema.

- $\frac{1}{\gamma U} \frac{d\sigma}{d\lambda}$ vs W . La aplicación de estas variables reducidas esta ampliamente discutidas en las referencias 34, 35 y 36. Básicamente se tiene que para cualquier fragmento que proviene de un proceso independiente de la velocidad $\frac{1}{\gamma U} \frac{d\sigma}{d\lambda}$ escala como una función

universal de W cuando se miden distribuciones angulares a diferentes energías. La aplicación que se les da es que si existiera un canal favorecido en el proceso de disociación, este debe mostrarse el mismo

valor de W en la grafica de $\frac{1}{\gamma U} \frac{d\sigma}{dV}$ vs W . La forma de manifestarse puede ser una estructura o un simple cambio de pendiente en la curva universal.

- Caso especial (Disociación polar). El desarrollo teórico y experimental que involucra el fenómeno de umbral fue llevado a cabo para el caso en que los productos finales son dos electrones y un ion positivo. La disociación polar de los iones triatómicos cuando los productos finales son tres partículas cargadas, fue mencionada por primera vez por Montgomery y Jaecks³⁸, desde el punto de vista fundamental, como un método para el estudio de la dinámica de umbral de sistemas de tres cuerpos.

Un método alternativo para obtener la dinámica de umbral del sistema de tres partículas pesadas es empezar a estudiar los tres siguientes iones H_3^+ , D_3^+ y HD_2^+ y excitarlos colisionalmente a un nivel en el cual decaigan a el estado iónico $H^+ + H^- + H^+$, $H^+ + D^- + D^+$ y $D^+ + H^- + D^+$ o $D^+ + D^- + D^+$ respectivamente.

Se presentan las medidas de la sección transversal diferencial y total para la disociación polar de los iones triatómicos H_3^+ , HD_2^+ y D_3^+ en He, en un intervalo de energía de 0.33 a 1.61 keV/uma.

Ya que la excitación electrónica es mucho mas probable que ocurra que la transferencia de carga a estas energías, los iones H^- y D^- detectados son interpretados como originados de la disociación polar.

Los resultados experimentales obtenidos en función de las variables

físicas involucradas en el proceso de disociación discutidas anteriormente, se presentan en la tabla (de figuras) 4.2 para facilitar su identificación:

TABLA 4.2.

ion	fragmento	$\frac{d\sigma}{d\lambda}$	$\frac{d\sigma}{dU}$	$\frac{1}{Y} \frac{d\sigma}{d\lambda}$	$\frac{d\sigma}{dU}_{cm}$	σ_{total}
H_3^+	H^+	4.1	4.16		4.32 4.33 4.34	4.13
	H_2^+	4.2	4.17	4.54	4.35	4.14
	H^-	4.3	4.18		4.36	4.15
D_3^+	D^+	4.4	4.19		4.37 4.38 4.39	4.13
	D_2^+	4.5	4.20		4.40	4.14
	D^-	4.6	4.21		4.41	4.15
HD_2^+	H^+	4.7	4.22		4.42 4.43 4.44 4.45 4.46	4.13
	D^+	4.8	4.23		4.47 4.48	4.13
	HD^+	4.9	4.24		4.49	4.14
	D_2^+	4.10	4.25		4.50	4.14

HD ₂ ⁺	H ⁻	4.11	4.26		4.51	4.15
	D ⁻	4.12	4.13		4.52	4.15
H ₂ ⁺	H ⁺				4.28	
					4.29	
					4.30	

- MEDIDA DE LA TRANSICION DEL ESTADO ¹A' al ¹E' de H₃⁺ y D₃⁺.

La factibilidad de esta medida se basa en el modelo de dos etapas ya discutido, en el principio de Franck Condon que establece que las transiciones electrónicas se efectúan verticalmente de una curva de potencial a otra y que estas se llevan a cabo con mayor probabilidad en los puntos de retorno. Además ocurre que la integral de traslape (factor de F-C) que da la probabilidad de las transiciones electrónicas es de mayor valor para distancias mayores que la distancia de equilibrio.

De lo expuesto se puede asegurar que el valor máximo de $E + W$ combinado con el valor máximo de W permite medir experimentalmente el valor de la diferencia de energías entre el estado base ¹A' al ¹E'.

Una forma de medir la energía de ligadura del H₃⁺ fue llevada a cabo por Goh y Swan³⁷ quienes usaron la distribución de energías del fragmento H₂⁺ identificando la energía del límite al cual la intensidad es cero como el valor máximo de $E + W$. Sin embargo se ha encontrado de nuestros resultados experimentales que esta identificación es incierta y puede ser arbitraria, más aún, cualquier variación en la identificación de las energías de estos límites produce variaciones muy grandes en el valor de E a causa de la relación funcional que existe entre ellas (ec. 2.6).

Por ello, se ha desarrollado un método que aunque no evite totalmente el problema de fijar las energías de mínima intensidad, reduce la incertidumbre considerablemente al hacer uso de la consistencia interna que existe entre una distribución angular y una distribución de energías ya que es esta última la que produce su dispersión angular detectada en el laboratorio. Este hecho se ha discutido en el capítulo 2, en el que se obtuvo la expresión para Θ_{\max} y de ahí W_{\max} .

El análisis de los datos se efectuó por iteración matemática (cap.2) y consiste en tomar los valores U_f correspondientes a los límites de intensidad cero como valores prueba, comparar la correspondiente W para las dos ramas del espectro, calcular la E y comparar con W_{\max} de las distribuciones angulares y finalmente obtener los mejores valores consistentes con las resoluciones angulares y de energía. Los valores obtenidos por este procedimiento se muestran en la tabla 4.3

TABLA 4.3

Ion	Fragmento	Θ_{\max}	W_{\max}	$U_{f1}-U_{f2}$	E
H_3^+	H_2^+	2.12°	13.02	2124.08-2525.5	6.25
D_3^+	D_2^+	2.16°	14.3	2751.4-3228.54	7.9
HD_2^+	HD^+	2.41°	13.12	2454.54-2929.61	8.83
	D_2^+	1.55°	14.3	3374.41-3778.48	18.73

Los valores de W_{\max} , E y U_f están dados en eV.

Para el caso del H_3^+ tenemos que la suma $E + W = 19.3 \pm 2$ eV (0.71 hartree) es la energía requerida para excitar el H_3^+ desde el estado base a un estado excitado que en este caso se identifica como $^1E'$. Si a partir de la energía calculada^{64,67} de -1.1 hartree del nivel vibracional más bajo del $H_2^+ + H$, se toma la energía liberada para la producción del H_2^+ que se obtuvo experimentalmente, $W = 0.4787 \pm 0.0735$ hartree, se obtiene un valor de ~ 0.62 hartree para la energía del estado intermedio, la cual concuerda razonablemente con la del estado $^1E'$ con geometría de triángulo equilátero de 1.65 bohr⁶⁴ de lado (ver fig. 4.31).

En este trabajo la energía obtenida $E = 0.2297 \pm 0.001$ hartree es la diferencia de energías entre los niveles del H_3^+ y $H_2^+ + H$, considerando que la energía de ligadura del H_2^+ es 0.1 hartree (2.64 eV⁶⁸) se encuentra que el H_3^+ está ligado por 0.3297 ± 0.001 hartrees, con respecto al estado $2H(1s) + H^+$, para el cual se ha calculado una energía de ligadura igual a -1.0 hartree, de donde la energía del H_3^+ en su estado base $^1A'$ resulta ser $\sim -1.33 \pm 0.01$ hartree (fig. 4.31), que coincide con los valores teóricos⁶⁴.

Caso D_3^+ . Como se puede observar la energía $E + W$ es mayor que la obtenida para el caso del hidrógeno triatómico, esta diferencia se nota considerablemente en los valores de E , lo cual sugiere que se necesita un mayor incremento total en la energía interna del sistema para disociarse. Esto era de esperarse debido a que la frecuencia vibracionales del D_3^+ es menor que la del H_3^+ . Debido a que las superficies de potencial son análogas para los iones H_3^+ y D_3^+ , se encuentra que la disociación se llevo a cabo del estado $^1A'$ al $^1E'$ a una separación

internuclear de ~ 1.65 bohr, dando como canal de salida a $D_2^+ + D(1s)$.

Caso HD_2^+ . De los resultados de la tabla 5.3 se puede observar que el canal de salida del $HD^+ + H$ se encuentra mas cerca del estado base electrónico del HD_2^+ , que el canal $D_2^+ + H$, con una diferencia de energía entre ellos de 9.9 ± 0.02 eV (ver fig. 4.32.a).

- IDENTIFICACION DE OTROS CANALES DE DISOCIACION.

Los canales importantes que intervienen en un proceso de disociación se reflejan tanto en una distribución de velocidades como en una distribución angular como ya se discutió con anterioridad. Una estructura notable presente en una distribución de velocidades como la que se observa en la fig. 4.17 o en su deconvolución fig. 4.35 a una $W \sim 3.92$ eV, produce en la distribución angular una estructura al mismo valor de la variable reducida W . Es conveniente senalar que rara vez el espectro de energías de disociación presenta estructuras muy definidas ya que en ellas está presente la contribución de una amplia gama de transiciones provenientes de los estados vibracionales.

Para evaluar la diferencia de energías entre un estado y otro hay que seleccionar los valores de la energía del fragmento en el sistema de laboratorio (U_f), para determinar la W y E correspondientes a la transición que origina la estructura. Este cálculo se realizó con el método iterativo ya discutido.

La importancia del canal de disociación se visualiza en una gráfica de $\frac{1}{Y} \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{d\sigma}{dE}$ vs W a diferentes energías fig 4.54. Puede observarse que al valor de W en el que se encuentra la estructura en el espectro de energía, le corresponde el mismo valor de W para la inflexión de las

distribuciones angulares escaladas.

Para el ion H_3^+ tenemos:

Fragmento	$U_{f1} - U_{f2}$	W (eV)	E (eV)	R (borh)
H_2^+	2209.82-2430.8	3.95	16.52	1.64
	2218.55-2439.5	3.96	4.18	~ 2.34

De los resultados se puede concluir que la estructura que se presenta en las distribuciones de energía (fig. 4.17) y en la angular escalada (fig. 4.54) a una $W = 3.93$ eV, se debe a la contribución de dos transiciones electrónicas: una del estado $^1A'$ al $^3A''$, y la otra del estado $^1A'$ a partir del nivel vibracional $\nu = 3^{90}$ al estado $^3E'$.

No es posible aplicar el método de identificación de canales descrito anteriormente a otros fragmentos (H^+ y D^+), puesto que la disociación molecular no necesariamente produce dos de ellos. Una forma alternativa de hacerlo es a través de la deconvolución de la distribución de velocidades analizando las estructuras de los espectros para todas las posibilidades de formas de rompimiento, para encontrar analogías que sugieran un canal común.

En el capítulo 2 se discutió además de la cinemática correspondiente a un rompimiento en dos cuerpos, la relativa a tres cuerpos para un rompimiento triangular y lineal.

TABLA 4.3

Ion	Fragmento	W (eV) Geometria		Figura	
		Lineal-Dos cuerpos			
HD ₂ ⁺	H ⁺	3.5	2.75	4.45	
		5.5	2.9		4.47
		9.6	5.0		
	D ⁺	3.6	1.5	4.45	
		6.4	2.9	4.47	
		10.0	5.0		
	HD ⁺		2.61	4.49	
			8.0		
			11.3		
	D ₂ ⁺		14.5	5.50	
			1.9		
			5.4		
		11.7			

Tres procesos pueden ser considerados en la disociación colisional del HD₂⁺. Los resultados experimentales confirman que la disociación se produce por excitación electrónica a un estado repulsivo. El hecho, de que las distribuciones de energía en CM, de los fragmentos H⁺-D₂⁺ y D⁺-HD⁺ tengan una estructura al mismo valor de W~ 5.15 eV y W~ 2.75 eV respectivamente, para un rompimiento en dos cuerpos, y también las distribuciones de energía en CM de los fragmentos H⁺-D⁺ en disociación lineal con un deuterio en el centro, tengan una estructura a un mismo valor de W~ 3.55 eV, sugiere que el proceso de disociación proviene de un estado Rydberg (estado electrónico altamente excitado).

En tales casos, la disociación del núcleo altamente excitado produce los fragmentos H^+ y D_2^+ o D^+ y HD^+ o H^+ y D^+ . Con aproximadamente el 50% de probabilidad de que ellos puedan quedarse con el electron Rydberg al disociarse. La energía de disociación puede ser esencialmente la del HD_2^+ en sus estados repulsivos. Esto es solamente razonable cuando las dos diferentes combinaciones de disociaciones $D_2^+ + H$ y $D_2 + H^+$ tienen estructuras comunes en sus espectros de energías de disociación, como si ellos provinieran de un simple proceso de disociación.

La designación de "estado Rydberg" es usado como un término descriptivo para un estado el cual tiene un electron suficientemente lejos del núcleo HD_2^{++} , es decir no afecta la energía del núcleo, por lo cual notamos que algunos estados electrónicos pueden cumplir este requerimiento pero no ser valido en la categoría de estados Rydberg en otros contextos.

El hecho de que H^+ y D^+ en configuración lineal tengan una misma energía de disociación sugiere que proviene de excitaciones con diferente geometría molecular del ion HD_2^+ en el momento de la colisión y confirma el efecto isotópico.

ESTADOS VIBRACIONALES. La identificación de los canales de disociación es una aplicación de la espectroscopía traslacional cuando esta se lleva a cabo con baja resolución en la energía. Sin embargo, el empleo de este método puede llevarse al límite de su resolución en energía con la identificación de los niveles vibracionales de la molécula en el momento de su rompimiento. Esta es la aplicación mas

sorprendente del método de espectroscopía traslacional cuando se lleva a cabo con un método de deconvolución adecuado.

Este estudio se aplicó para la reacción $\text{H}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{H}^+$ a diferentes resoluciones en el espectro de energía. La figura 4.53 muestra los datos obtenidos por Goh⁷¹ comparable a las obtenidas en nuestro laboratorio figura 4.28 con un incremento de 15.67 eV entre cada punto experimental.

Se observan en ambos espectros dos estructuras bien definidas para $W = 2.4$ eV y 3.6 eV que se puedan identificar como provenientes de los niveles vibracionales $v = 5$ y 3 respectivamente. Otras estructuras no tan bien definidas $\sim 0.6, 1.8, 4.8, 10.6$ eV se pueden observar también. Las causas de estas diferencias son atribuibles a las diferentes fuentes de iones utilizadas, así como a las diferentes resoluciones en los analizadores. Básicamente son los mismos espectros.

Las figuras 4.29 y 4.30 muestran el espectro de protones a diferentes incrementos de energía de 7.84 y 3.13 eV entre cada punto experimental. Se puede observar de estas graficas la evolución de la estructura fina del proceso de disociación mejorando la resolución del espectro. El efecto de hacer más pequeño el incremento hace que la estructura fina del proceso amplíe a definirse. En el espectro de energía de la figura 4.30, se pueden observar varias estructuras bien definidas. Estos resultados muestran un buen acuerdo con los cálculos teóricos de la energía liberada asociada a cada uno de los niveles vibracionales efectuados por Brenton et al.⁷⁸.

TABLA 4.4

Medidas de W , en comparación con los datos de Brenton.

Brenton et al.		Nuestros datos	Brenton et al.		Nuestros datos
ν	$W(\text{eV})$	$W(\text{eV})$	ν	$W(\text{eV})$	$W(\text{eV})$
		0.6 ± 0.06	3	9.31	9.4 ± 0.22
		0.81 ± 0.1			10.12 ± 0.23
5	2.4	2.4 ± 0.12	10	10.8	10.87 ± 0.24
10	3.1	3.25 ± 0.13	1	11.4	11.64 ± 0.25
3	3.9	3.9 ± 0.14			12.44 ± 0.26
		4.86 ± 0.16			14.12 ± 0.28
5	5.9	5.8 ± 0.18	5	15.8	15.45 ± 0.29
10	6.8	6.8 ± 0.19	10	18.2	17.8 ± 0.31
2	7.9	7.6 ± 0.2			18.75 ± 0.32
10	8.4	8.34 ± 0.21			20.55 ± 0.34

Se puede ver de la tabla 4.4 que ocho estados vibracionales concuerda favorablemente con la teoría. Los demás no pudieron ser identificados ya que no se tiene la información completa de la energía liberada asociada a todos los estados vibracionales del H_2^+ .

- DISOCIACION POLAR.

La figura 4.15 muestra la medida de la sección transversal diferencial absoluta para H^- y D^- de H_3^+ , HD_2^+ y D_3^+ . La figura 4.55 muestra la comparación entre D^- provenientes del ion D_3^+ en He y Cs. Como se puede observar hay una gran diferencia debido a que en el primer caso los iones son formados por la disociación polar de tres

cuerpos, mientras que en el segundo caso los iones son formados principalmente por captura electrónica.

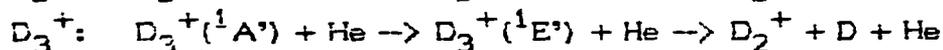
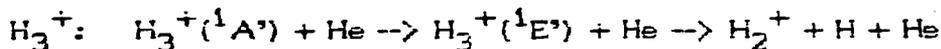
Se reportan las distribuciones de energía de los iones negativos en el sistema centro de masa obtenidos por espectroscopía translacional y muestran que los iones negativos son formados con una energía muy pequeña en el centro de masa (FWHM ~ 5 eV), mientras que la de los fragmentos positivos son del orden de decenas de eV, lo cual se debe a que hay un solo canal de salida para el H^- y varios para el H^+ .

CONCLUSIONES.

- ENERGIA DE LIGADURA.

De la distribución de velocidades combinada con las distribución angular de los fragmentos provenientes de un proceso de disociación inducida por una colisión usadas en forma apropiada es posible calcular la energía de ligadura de un ion molecular triatómico, cuando se pueda aplicar el modelo de dos pasos.

Se identifican los canales siguientes:



el valor de W para el H_3^+ es 13.02 eV, con $E = 6.25$ eV y W para D_3^+ es 14.3 eV, con $E = 7.9$ eV.

HD_2^+ : no es posible una identificación con superficies teóricas ya que no las hay. El ion HD_2^+ no tiene geometría de triángulo equilátero y sus

modos de vibración diferentes constituyen otro factor de complicación.

Para: D_2^+ se encontro $W = 14.3$ eV y $E = 18.73$.

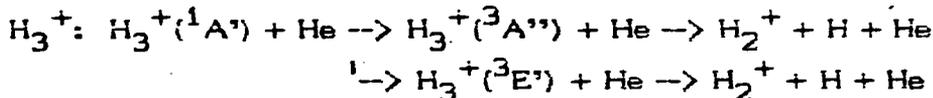
HD^+ se encontro $W = 13.12$ eV y $E = 8.83$

De estos valores se sugiere que el límite de disociación de $HD^+ + D$ se encuentra mas cerca del estado base que el límite de disociación para $D_2^+ + H$.

- IDENTIFICACION DE OTROS CANALES.

El uso de la consistencia interna entre las distribuciones de velocidades y angulares permite identificar otros canales de disociación importantes que se reflejan como estructuras definidas en el primer caso y como inflexiones o cambios de pendiente en las distribuciones angulares.

Una gráfica de $\frac{1}{Y} \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{d\sigma}{dE}$ vs W a varias energías permite estimar el límite inferior de validez del modelo.



las mismas conclusiones se obtienen para D_3^+ .

HD_2^+ : El hecho de que para los canales $H^+ + D_2$ y $H + D_2^+$ se obtenga el mismo valor de W para los fragmentos cargados sugiere que el HD_2^+ se encuentra en estados altamente excitados (estados de Rydberg). La misma conclusión se obtiene para el canal $D^+ + HD$ y $HD^+ + D$.

El canal $H^+ + D + D$ y $D^+ + D + H$ indica el mismo grado de excitación muy alta y el valor de W , que es el mismo para H^+ y D^+ se

cálculo suponiendo un rompimiento en tres cuerpos.

- ESTADOS VIBRACIONALES.

Con una combinación adecuada en la resolución en energía y en la resolución angular se puede obtener una distribución de energías en la que sea posible la observación de estructura fina del proceso de disociación como se pudo observar en la evolución de los espectros al ir disminuyendo la magnitud de los incrementos en la distribución de energía (fig. 4.28-4.30). El mecanismo dominante en esta reacción es la transición $1s\sigma_g \rightarrow 2p\sigma_u$ en el cual el ion molecular (proyectil) tiene una distribución vibracional, producida en la fuente de iones misma que se vera reflejada en el espectro de energías del fragmento. De nuestros resultados concluimos que los iones H_2^+ formados en nuestra fuente de iones se producen a diferentes estados vibracionales, de los cuales se pueden identificar cuatro niveles vibracionales importantes, a saber $\nu = 1, 3, 5$ y 10 . Hay varias estructuras en el espectro que no han sido identificadas debido a que no se tiene la información completa de la energía liberada asociada a todos los estados vibracionales del H_2^+ . Un factor que no se tomó en cuenta en este análisis es la presencia del movimiento rotacional en los iones moleculares, su inclusión causa un ensanchamiento en las distribuciones espectrales que incrementa la dificultad de resolver cualquier nivel vibracional discreto del ion molecular.

- DISOCIACION POLAR.

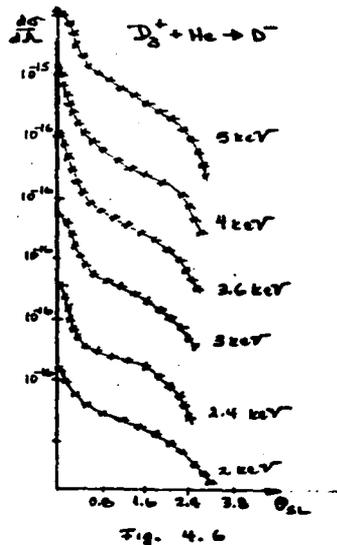
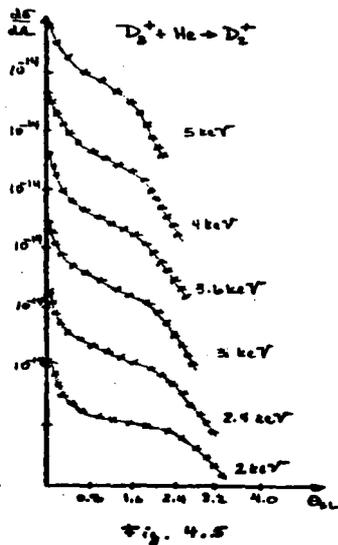
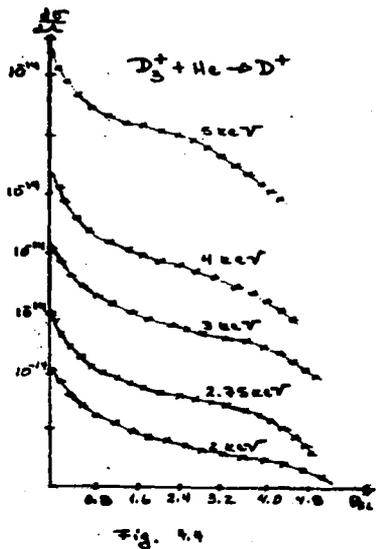
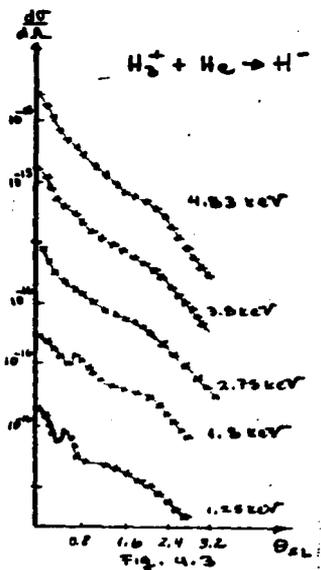
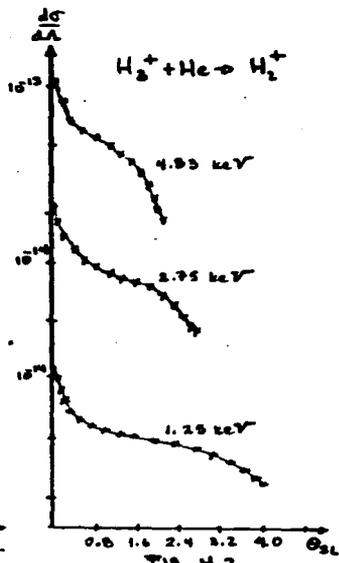
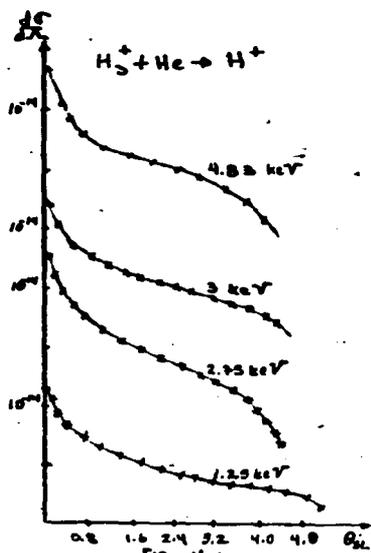
Se encuentra que la sección total para la disociación polar no es anormalmente grande como se sugiere en investigaciones anteriores³⁸⁻⁸⁵. Las distribuciones de energía tienen una W pequeña

comparada con la de los fragmentos positivos la cual es del orden de decenas de eV, mientras es de pocos eV para este caso, o sea que los iones negativos son formados con una pequeña energía en el centro de masa.

Desde el punto de vista teórico se ha propuesto como explicación de este proceso de disociación de tres cuerpos por efectos de polarización y coulombiano. Sin embargo los trabajos teóricos previos solo han abordado la región asintótica. En recientes estudios⁸⁷ se discutió la formación de los iones atómicos negativos en la región interna a través de una excitación electrónica del ion H_3^+ a un estado repulsivo, seguida de una disociación polar de tres cuerpos, con geometría lineal. De las distribuciones de energía y utilizando el método lineal para calcular W se encuentra que en la disociación polar de iones triatómicos el ion negativo resultante tiene una energía de: $W = 2.7$ eV para H^- (de H_3^+), $W = 1.5$ eV para D^- (de D_3^+), $W = 1.6$ eV para H^- (de HD_2^+) y $W = 1.7$ eV para D^- (de HD_2^+).

Como se puede observar de nuestros resultados los tres tipos de rompimiento considerados en esta tesis, a saber en dos cuerpos y en tres cuerpos con geometría triangular y con geometría lineal, si son aplicables a un sistema triatómico, ya que los casos más comunes de disociación son el rompimiento en dos cuerpos y en tres cuerpos con geometría triangular. Sin embargo, encontramos que un canal de salida para $HD_2^+ + He$ fue $H^+ + D + D$ en geometría lineal y también en los recientes trabajos teóricos realizados por Amaya-Tapia⁸⁷, sugieren que la disociación polar se produce en geometría lineal. Por lo tanto para un mejor aprovechamiento

de estos modelos, se requiere del conocimiento de las superficies de potencial en diferentes configuraciones. Hasta nuestro conocimiento, no existen tratamientos teóricos de las superficies de energía potencial o secciones transversales de disociación del HD_2^+ . Hay varios cálculos para el ion H_3^+ pero esto no sugiere que el ion HD_2^+ deba comportarse igual que el H_3^+ a la misma velocidad. Es razonable suponer que el efecto isotópico puede ser atribuido a diferentes niveles de vibración de las tres especies de iones triatómicos. Sin embargo, su confirmación tiene que esperar cálculos que visualicen estos efectos.



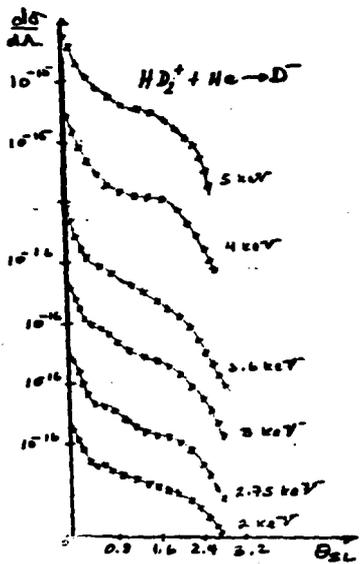


Fig. 4.12

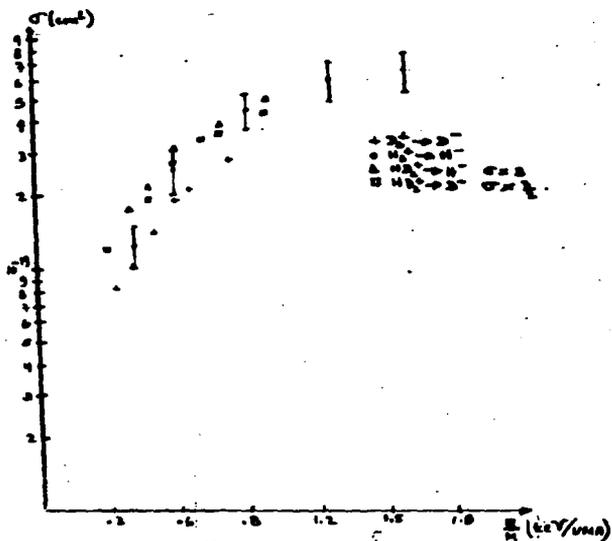


Fig. 4.15

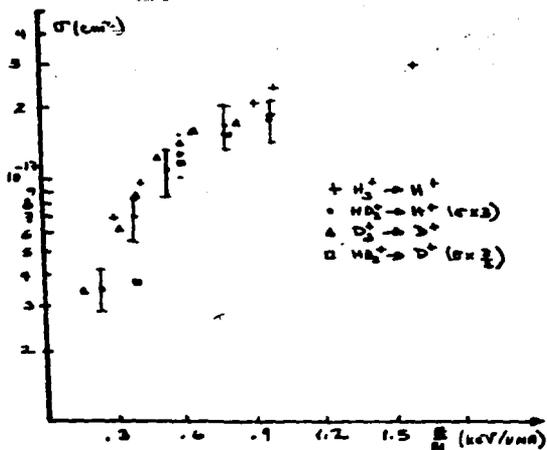


Fig. 4.13

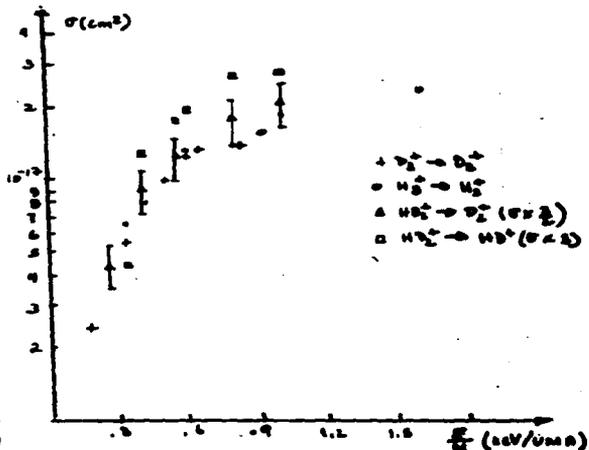


Fig. 4.14

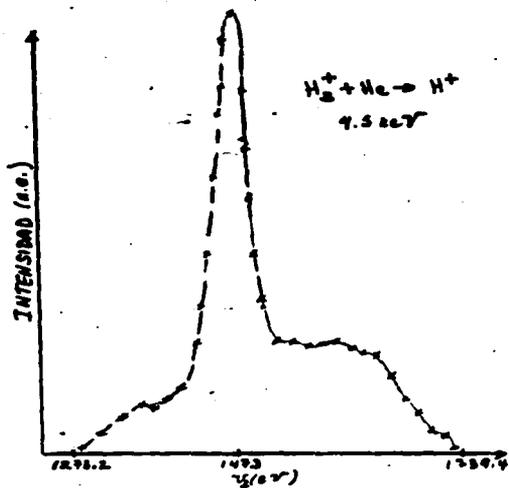


Fig. 4.16

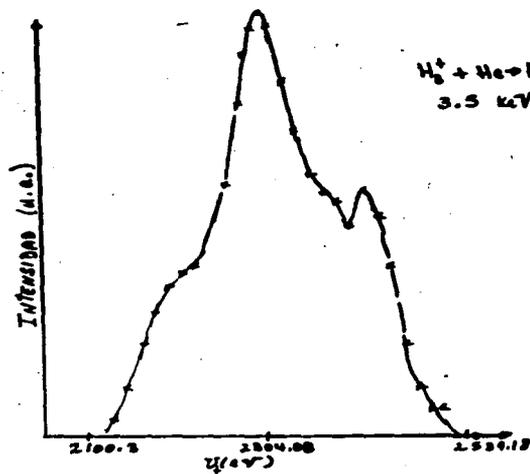


Fig. 4.17

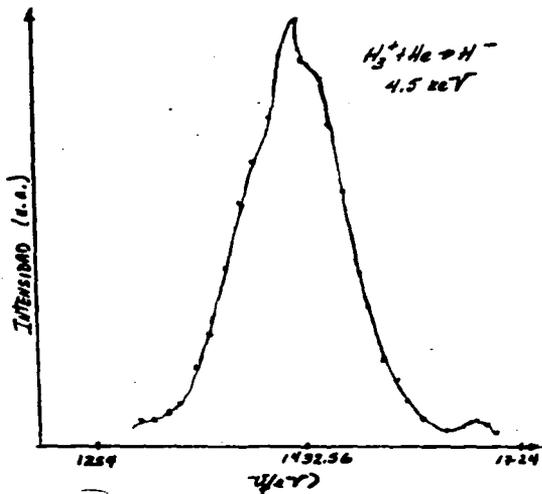


Fig. 4.18

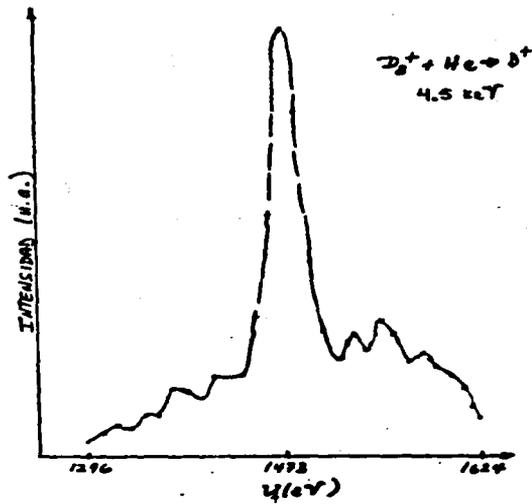
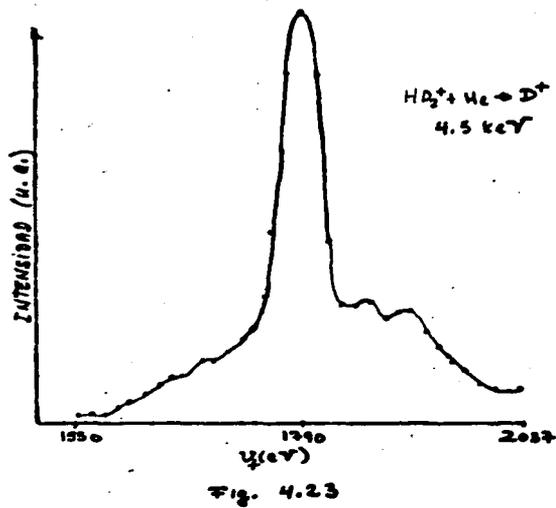
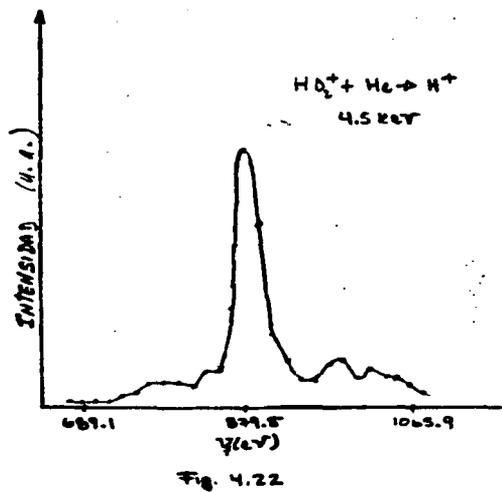
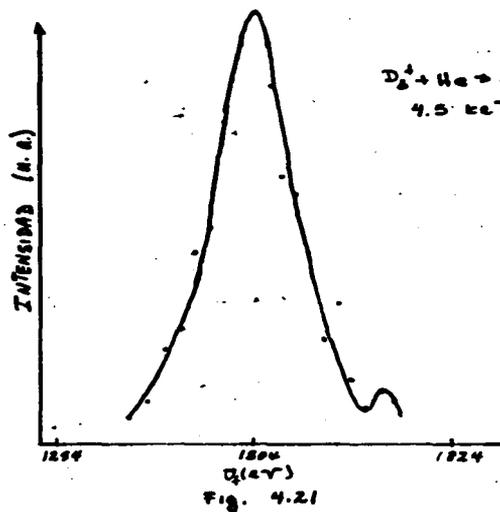
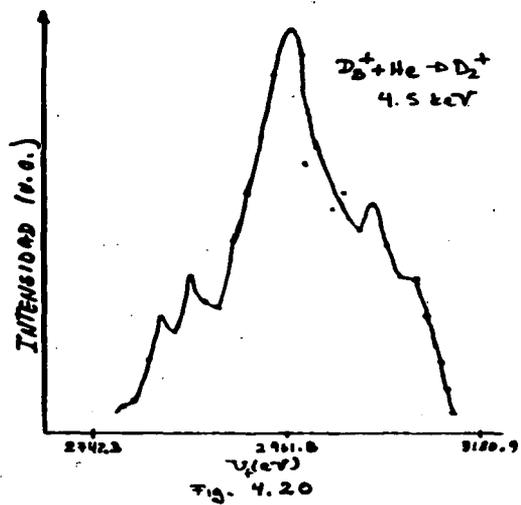


Fig. 4.19



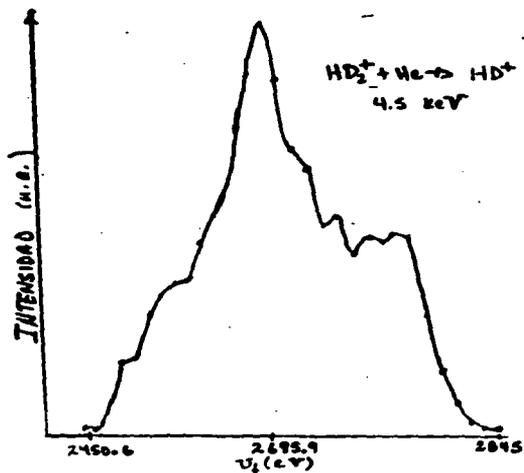


Fig. 4.24

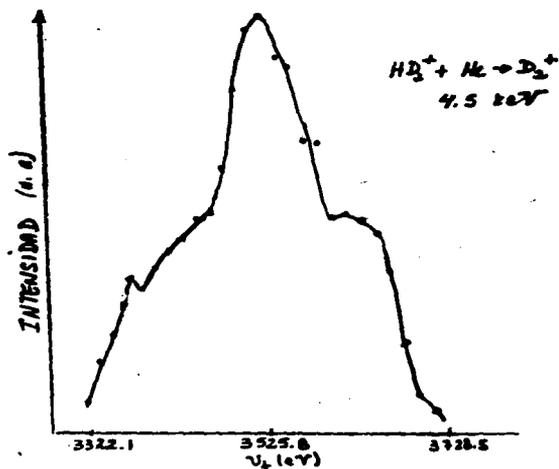


Fig. 4.25

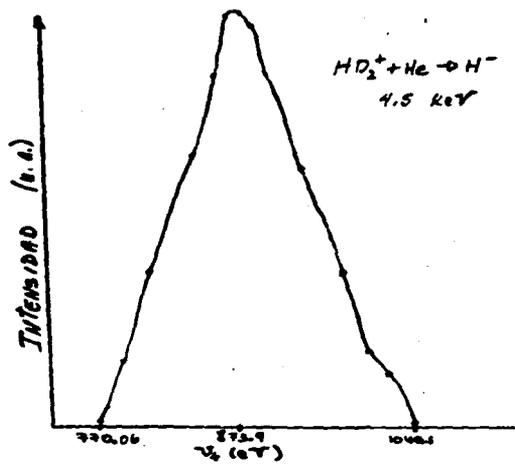


Fig. 4.26

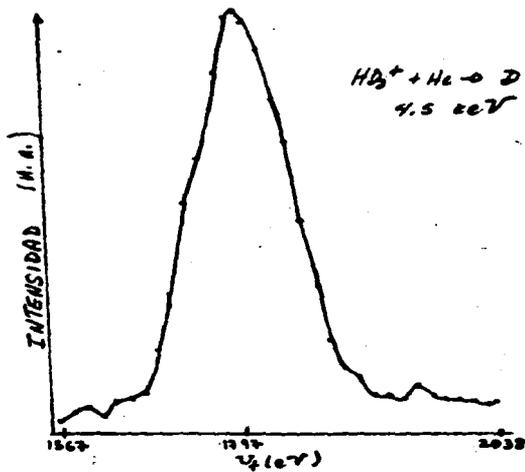


Fig. 4.27

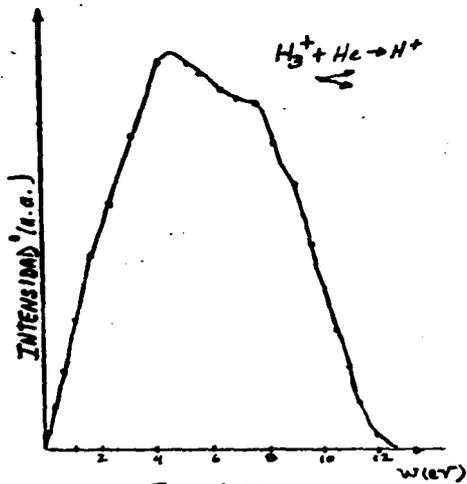


Fig. 4.32

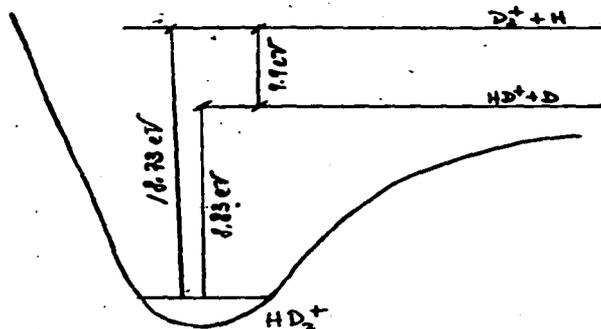


Fig. 4.32.a

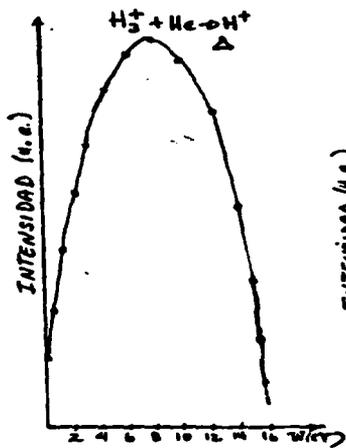


Fig. 4.33

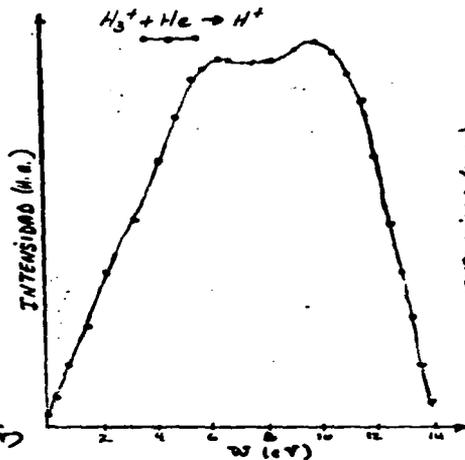


Fig. 4.34

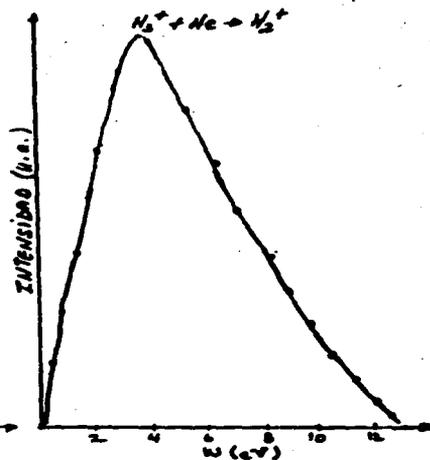


Fig. 4.35

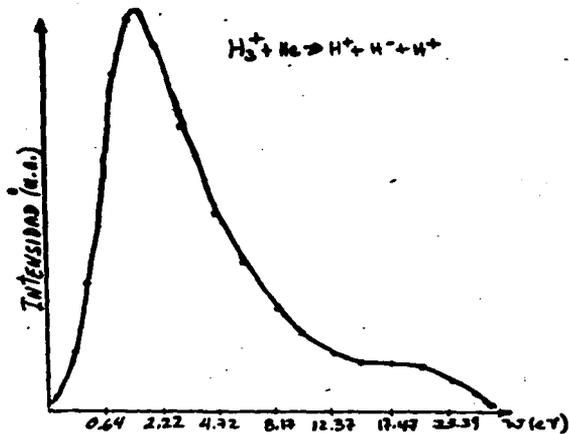


Fig. 4.36

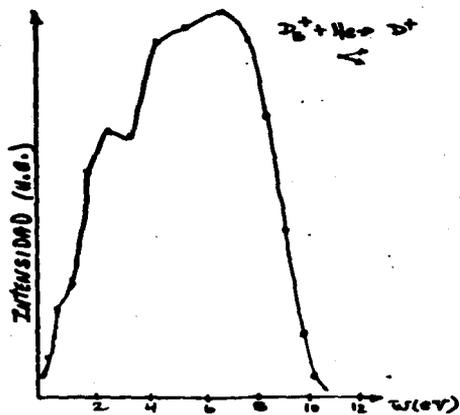


Fig. 4.37

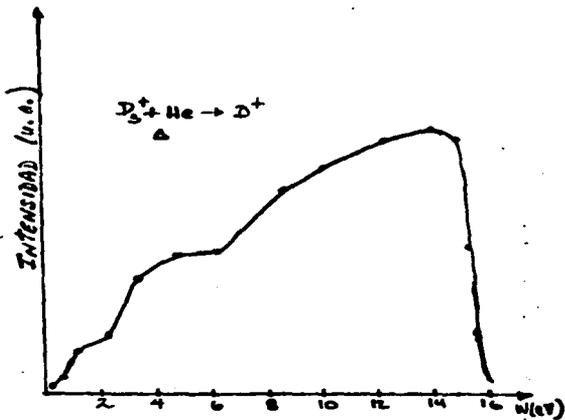


Fig. 4.39

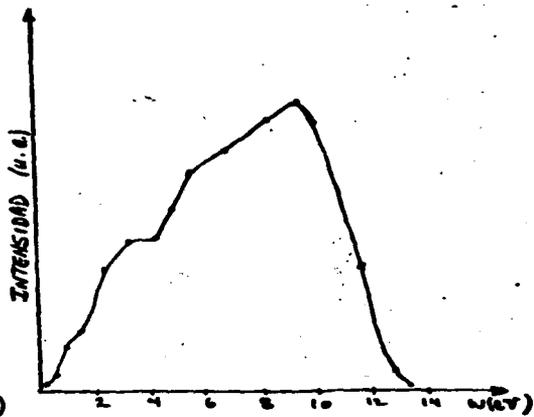


Fig. 4.38

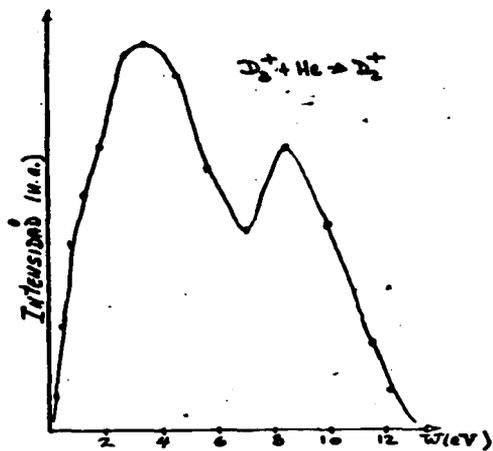


Fig. 4.40

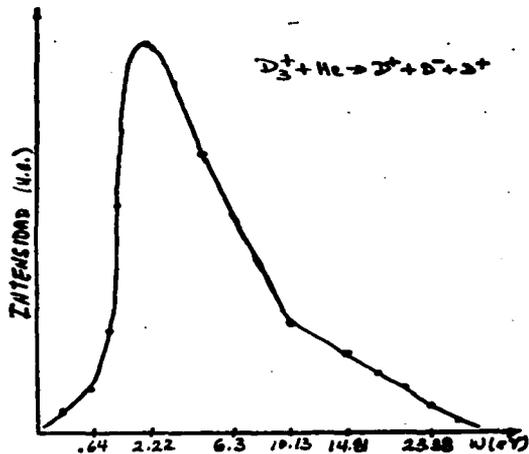


Fig. 4.41

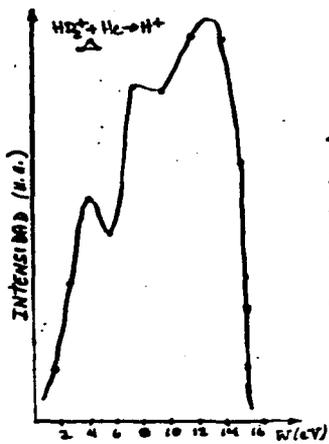


Fig. 4.42

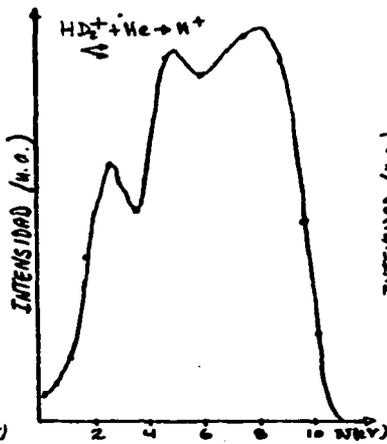


Fig. 4.43

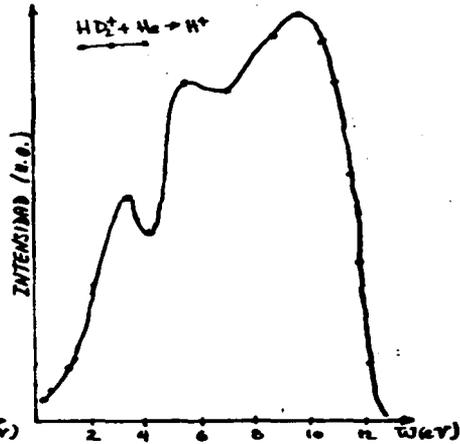


Fig. 4.44

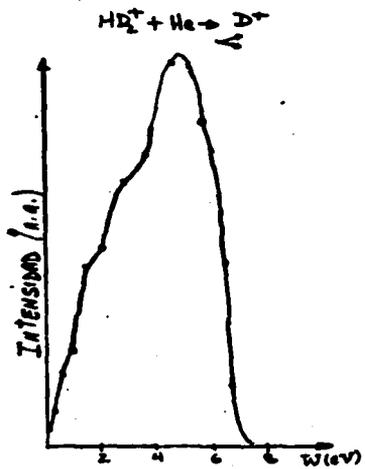


Fig. 4.45

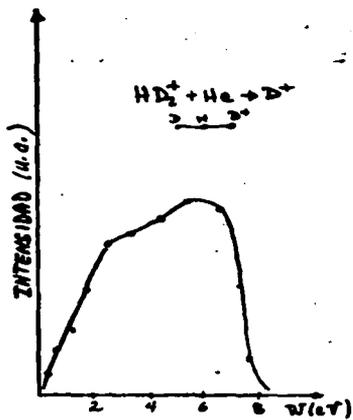


Fig. 4.46

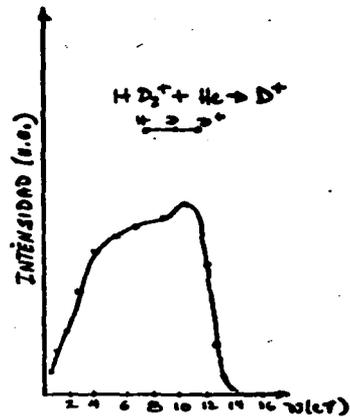


Fig. 4.47

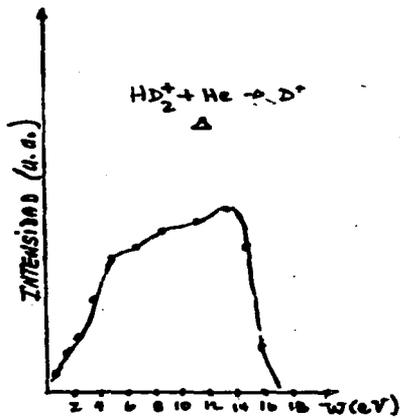


Fig. 4.48

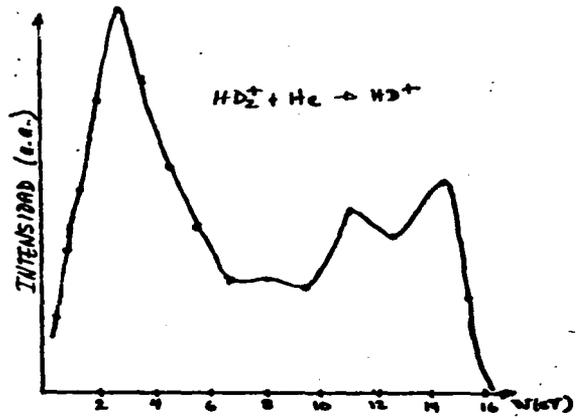


Fig. 4.49

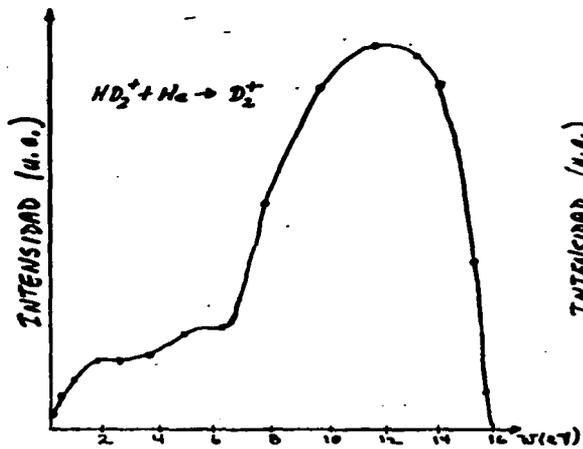


Fig. 4.50

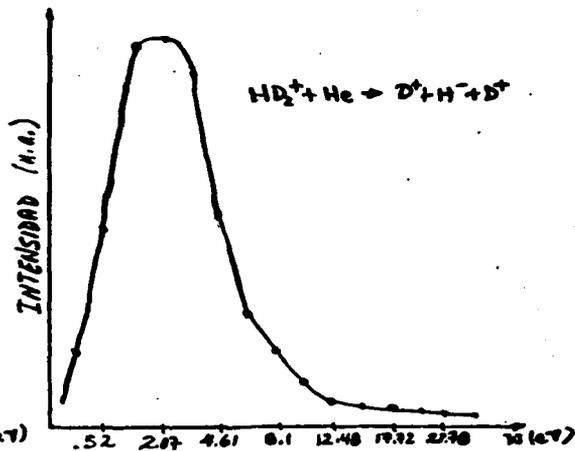


Fig. 4.51

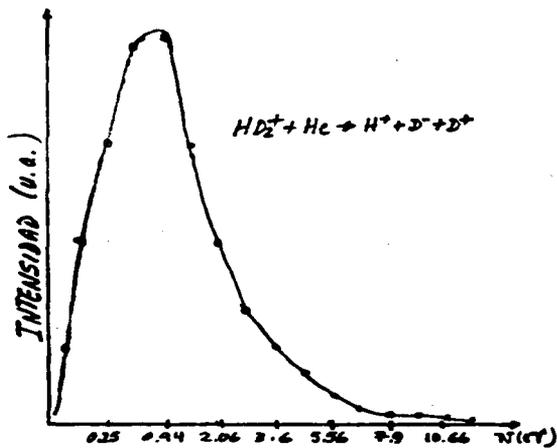


Fig. 4.52

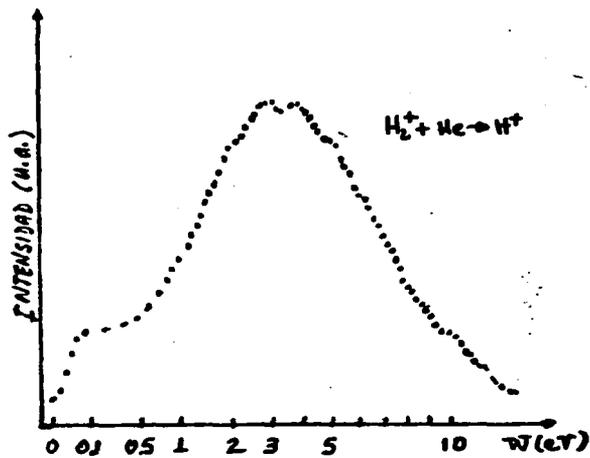


Fig. 4.53

APENDICE A.

INVARIANCIA DE LA FUNCION DE EFICIENCIA PARA LAS DIFERENTES FORMAS DEL ROMPIMIENTO MOLECULAR

De la ecuación (2.12) tenemos

$$\epsilon_1 = \frac{3}{2} \frac{\int (1 - \cos\Theta) v^2 dv}{[(v_1 + \frac{1}{2}\Delta v_1)^3 - (v_1 - \frac{1}{2}\Delta v_1)^3]} = \frac{3}{2} \frac{\int (1 - \cos\Theta) v^2 dv}{[3v_1^2\Delta v_1 + \frac{3}{4}\Delta v_1^3]} \quad (1)$$

A) Proceso de rompimiento en dos cuerpos

La energía liberada en el centro de masa es:

$$W = M_1 M v^2 / (2M_2) \quad \text{de donde} \quad v_1 = (2M_2 W_1 / M_1 M)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

diferenciando $dv_1 = \frac{1}{2} (2M_2 / M_1 M)^{\frac{1}{2}} dW_1 / W_1$ (3)

Además elevando al cuadrado la ecuación 2 y multiplicandola por la ecuación 3 Obtenemos:

$$v_1^2 dv_1 = (M_2 / M_1 M)^{\frac{3}{2}} (2W)^{\frac{1}{2}} dW \quad (4)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2, 3 y 4 en la ecuación 1 y factorizando se obtiene

$$\epsilon_1 = \frac{3 \int (1 - \cos\Theta) W^{\frac{1}{2}} dW}{[6 W_1^{\frac{1}{2}} \Delta W + \Delta W_1^{\frac{3}{2}} / 8 W_1^{\frac{1}{2}}]} \quad (5)$$

B) rompimiento en tres cuerpos (solamente dos partículas salen con momento opuesto relativo al centro de masa):

La energía liberada en el centro de masa de este proceso es

$$W = M_1 v^2 \quad \text{de donde} \quad v_1 = (W_1 / M_1)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

diferenciando $dv_1 = \frac{1}{2} dW_1 / (M_1 W_1)$ (7)

Elevando al cuadrado la ecuación 6 y multiplicandola por la ecuación 7

$$v_1^2 dv_1 = W_1^{\frac{1}{2}} dW_1 / 2M_1^{\frac{3}{2}} \quad (8)$$

Sustituyendo las ecuaciones 6, 7 y 8 en la ecuación 1 y factorizando se obtiene:

$$\epsilon_1 = \frac{3 \int (1 - \cos\Theta) W_1^{\frac{1}{2}} dW_1}{[6W_1^{\frac{3}{2}} \Delta W_1 + \Delta W_1^3 / 8W_1^{\frac{1}{2}}]} \quad 9$$

C) Rompimiento en tres cuerpos (fragmentos separados a angulos y momentos iguales):

La energía liberada en CM para este proceso:

$$W = 3M_1 v^2 / 2 \quad \text{donde} \quad v_1 = (2W_1 / 3M_1)^{\frac{1}{2}} \quad 10$$

$$\text{diferenciando} \quad dv_1 = (2/3M_1 W_1) dW_1 / 2 = dW_1 / (6M_1 W_1)^{\frac{1}{2}} \quad 11$$

Elevando al cuadrado la ecuación 10 y multiplicandola por la ecuación 11, tenemos:

$$v_1^2 dv_1 = (2W_1)^{\frac{1}{2}} dW_1 / (3M_1)^{\frac{3}{2}} \quad 12$$

Sustituyendo las ecuaciones 10, 11 y 12 en la ecuación 1, se obtiene:

$$\epsilon_1 = \frac{3 \int (1 - \cos\Theta) W_1^{\frac{1}{2}} dW_1}{[6W_1^{\frac{3}{2}} \Delta W + \Delta W_1^3 / 8W_1^{\frac{1}{2}}]} \quad 13$$

De las ecuaciones 5, 9 y 13 se observa que la función de eficiencia no depende del proceso de disociación involucrado en la reacción sino solamente de la ventana cinemática (que involucra la geometría del acelerador) y de la energía W liberada en el proceso.

Para el problema de moléculas diatómicas, el rompimiento se produce en dos cuerpos el cual es un caso particular del inciso A.

APENDICE B.

CALCULOS DE LAS VENTANAS CINEMATICAS.

En la ecuación 2.11, Φ es el ángulo entre v y el eje $O_{SL}-O_{CM}$ cuando v se encuentra sobre el límite del cascarón de volumen que define la j -ésima ventana cinemática. Este ángulo puede tener tres expresiones Φ_1 , Φ_2 y Φ_3 dependiendo si v se encuentra sobre la superficie $V_j - \frac{1}{2}\Delta V_j$ entre las superficies $V_j - \frac{1}{2}\Delta V_j$ y $V_j + \frac{1}{2}\Delta V_j$ a un ángulo α , o sobre la superficie $V_j + \frac{1}{2}\Delta V_j$.

Las formulas para Φ_1 , Φ_2 y Φ_3 son obtenidas de la figura 2.6, usando las ecuaciones 2.10.1 y 2.11:

$$\Phi_1 = \text{ArcCos} \left\{ \left(\frac{2U_j - \Delta U_j}{2vM_1} + \frac{v(M_1 - M_2)}{2M_2} - \frac{U_0 - E}{vM} \right) \left(\frac{2(U_0 - E)}{M} - \frac{M_1 v^2}{M_2} \right)^{-\frac{1}{2}} \right\}$$

$$\Phi_2 = \text{ArcCos} \left\{ \left(-\frac{\sin^2 \alpha}{v} \left(\frac{2(U_0 - E)}{M} - \frac{M_1 v^2}{M_2} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{\cos \alpha}{v} (v^2 - \sin^2 \alpha \times \left(\frac{2(U_0 - E)}{M} - \frac{M_1 v^2}{M_2} \right)^{\frac{1}{2}}) \right) \right\}$$

$$\Phi_3 = \text{ArcCos} \left\{ \left(\frac{2U_j + \Delta U_j}{2vM_1} + \frac{v(M_1 - M_2)}{2M_2} - \frac{U_0 - E}{vM} \right) \left(\frac{2(U_0 - E)}{M} - \frac{M_1 v^2}{M_2} \right)^{-\frac{1}{2}} \right\}$$

donde $U_j - \frac{1}{2}\Delta U_j$ y $U_j + \frac{1}{2}\Delta U_j$ son las energías en SL correspondientes a las velocidades $V_j - \frac{1}{2}\Delta V_j$ y $V_j + \frac{1}{2}\Delta V_j$ en SL. respectivamente. Despejando v en función de W de la ecuación 2.10.1 y sustituyendo esta

expresión en las ecuaciones anteriores tenemos:

$$\Phi_1 = \text{ArcCos} \left\{ \frac{M(U_j - \frac{1}{2}\Delta U_j) + (M_1 - M_2)W/M - M_1 U_o}{2(M_1 M_2 U_o W - M_1 M_2 W^2)^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad \text{B.1}$$

$$\Phi_2 = \text{ArcCos} \left\{ - \frac{MM_1 \sin^2 \alpha}{2WM_2} \left(\frac{2(U_o - E)}{M} - \frac{2W}{M} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{MM_1 \cos \alpha}{2WM_2} \right. \\ \left. \left[\frac{2WM_2}{M_1 M} - \sin^2 \alpha \left(\frac{2(U_o - E)}{M} - \frac{2W}{M} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad \text{B.2}$$

$$\Phi_3 = \text{ArcCos} \left\{ \frac{M(U_j + \frac{1}{2}\Delta U_j) + (M_1 - M_2)W/M - M_1 U_o}{2(M_1 M_2 U_o W - M_1 M_2 W^2)^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad \text{B.3}$$

Los límites de velocidades v_1^+ , v_2^+ , v_3^+ y v_4^+ Hacia adelante en CM, las cuales definen la j -ésima ventana cinemática son derivadas de la ecuación 2.10.1, en términos de la energía en LAB $U_j - \frac{1}{2}\Delta U_j$ y $U_j + \frac{1}{2}\Delta U_j$ están dadas por:

$$v_1^+ = \{ 2M_2 (U_o - E) / M^2 + M_2 (M_2 - M_1) (2U_j - \Delta U_j) / M_1 M^2 - 2M_2 (M_2 / M_1)^{\frac{1}{2}} / M^2 \\ \times [2(U_o - E)(2U_j - \Delta U_j) - (2U_j - \Delta U_j)^2]^{\frac{1}{2}} \}^{\frac{1}{2}} \quad \text{B.4}$$

$$v_3^+ = \{ 2M_2 (U_o - E) / M^2 - M_2 (2U_j - \Delta U_j) (2\cos^2 \alpha - M / M_1) / M^2 - 2M_2 \cos \alpha / M^2 \times \\ (2U_j - \Delta U_j) [(2U_j - \Delta U_j) (\cos^2 \alpha - M / M_1) + 2M_2 (U_o - E) / M_1]^{\frac{1}{2}} \}^{\frac{1}{2}} \quad \text{B.5}$$

las expresiones para v_2^+ y v_4^+ son idénticas a v_1^+ y v_3^+ respectivamente, excepto por que hay que reemplazar todas las ΔU_j por $(-\Delta U_j)$.

Los límites de velocidades v_1^- , v_2^- , v_3^- y v_4^- para los fragmentos que se mueven hacia atrás en CM, se derivan de una manera similar y están relacionadas de la siguiente manera:

$$v_1^- = v_2^+, \quad v_2^- = v_1^+, \quad v_3^- = v_4^+ \quad \text{y} \quad v_4^- = v_3^+.$$

Reescribiendo las ecuaciones B.4 y B.5 mediante la sustitución de v en función de W a través de la ecuación 2.10.1, obtenemos:

$$W_1^+ = M_1 U_0 / M + (M_2 - M_1) (U_j - \frac{1}{2} \Delta U_j) / M - 2 (M_1 / M) (M_2 / M_1)^{\frac{1}{2}} X$$

$$\cdot [U_0 (U_j - \frac{1}{2} \Delta U_j) - (U_j - \frac{1}{2} \Delta U_j)^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$W_3^+ = M_1 U_0 / M - M_1 (U_j - \frac{1}{2} \Delta U_j) (2 \cos^2 \alpha - M / M_1) / M - 2 M_1 \cos \alpha / M X$$

$$(M_2 U_0 (U_j - \frac{1}{2} \Delta U_j) / M_1 + (\cos^2 \alpha - M / M_1) (U_j - \frac{1}{2} \Delta U_j)^2)^{\frac{1}{2}}.$$

GLOSARIO.

Notación

Variable física

B	Intensidad de campo magnético
CID	Disociación Inducida por Colisión
CM	Centro de Masa
DIM	Modelo diatómico de Moléculas
$d\Lambda$	Angulo sólido de aceptación
$\frac{d\sigma}{d\Lambda}$	Sección transversal diferencial en ángulo
$\frac{d\sigma}{dU}$	Sección transversal diferencial en energía
$\frac{d\sigma}{dU_{SL}}$	Distribución de energía fina (incrementos de energía pequeños) en el sistema de laboratorio
$\frac{d\sigma}{dU_{CM}}$	Distribución de energía en el sistema centro de masa
dN_f	Incertidumbre absoluta asociada al número de fragmentos detectados.
D_1	Límite de energía de disociación.
$\epsilon(V)$	Función de eficiencia del analizador.
E_1	Energía cinética del estado intermedio (estado excitado) del ion incidente
E	Intensidad de campo eléctrico.
e	Carga del electrón.
Φ	Angulo de dispersión en el sistema centro de masa
Y_n	Razón de masas del fragmento n.

Notación

Variable física

I_j	Número de partículas acumuladas en un intervalo de energía.
K	Constante de Boltzman
l	Longitud de la celda de reacción.
M	Masa del ion incidente.
M_n	Masa del fragmento n.
M_0	Masa del blanco.
N_0	Número de intervalos de una distribución de energías.
Θ_n	Angulo de dispersión del fragmento n en el sistema de laboratorio.
Θ_{max}	Angulo de máxima dispersión.
O_{SL}	Origen del sistema de laboratorio.
O_{CM}	Origen del sistema centro de masa.
P	Presión del gas utilizado como Blanco
ρ	Densidad del gas utilizado como blanco
Π	Espesor del blanco .
R	Separación internuclear
SL	Sistema de laboratorio.
$\sigma(V)$	Sección de excitación.
T	Temperatura.
t	Tiempo de acumulación del sistema de detección.
τ_{col}	Tiempo de colisión.
τ_{dis}	" " disociación.
τ_{rot}	" " rotación.

Notación

Variable física.

τ_{vib}

Tiempo de vibración.

U_0

Energía incidente del proyectil en SL.

U_f

Energía en el SL del fragmento de disociación.

U_{f_i}

Energías de mínima intensidad en las direcciones hacia atrás y hacia adelante.

ΔU

Cambio de energía interna del ion.

V_1

Velocidad del ion incidente en su estado excitado (SL).

V_0

Velocidad del ion incidente en el SL.

v

" del fragmento detectado en CM

v_n

Velocidad del fragmento n en CM.

Δv_j

Incremento de velocidad en SL.

Δv_j

" " " " CM.

$v_n^+ v_n^-$

Ventanas cinemáticas en CM

ΔU_j

Incremento de energía en SL.

v

Nivel vibracional.

W

Energía cinética liberada en el CM.

W_{max}

Máxima energía cinética liberada en CM.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Fedorenko, N.V. Zh. Tekh. Fiz. 24, 769 (1954)
- 2.- Afrosimov, V.V., Il'in, R.N. and Fedorenko, N.V. Soviet Phys. JEPT 7, 968 (1958)
- 3.- Kupriyanov, S.E., Perov, A.A. and Tunitakii, N.N. Soviet Phys. JEPT 16, 539 (1963)
- 4.- Barnett, C.F., Rankin, M. and Ray, J.A. 6 th Int. Conf. Ioniz. Phen. in Gases. Paris, Vol. 1,63. (1963)
- 5.- McClure, G.W., Phys. Rev. 130, 1852 (1963)
- 6.- Williams, J.F. and Dunbar, D.N.F., Phys Rev. 149, 62. (1966)
- 7.- Chambers, E.S., Phys. Rev. 139, A1068. (1965)
- 8.- Bobashev, S.V., Ankudinov, V.A. and Andreev, E.P. Soviet Phys. JEPT 21, 554. (1965)
- 9.- Hughes, R.H., Kay, D.B., Stigers, C.A. and Stokes, E.D. Phys. Rev. 167, 26. (1968)
- 10.- Solov'ev, E.S., Il'in, R.N., Oparin, V.A. and Fedorenko, N.V. Soviet Phys. JEPT 26, 1097 (1968)
- 11.- Ford, J.C., CoCoy, F.M., Conrads, R.J. and Thomas, E.W., Phys Rev. A5, 1705 (1972)
- 12.- Conrads, R.J., Nichols, T.W., Ford, J.C. and Thomas, E.W. Phys. Rev. A7, 1928. (1973)
- 13.- Leventhal, J.J. and Friedman, L J. Chem. Phys. 48 1559 (1968)
- 14.- Harris, H.H., Crowley, M.G., Grossheim, T.R., Woessner, P.J. and Leventhal, J.J., J. Chem. Phys. 59, 6181 (1973)
- 15.- Huntress, W.T. Jr. and Bowers, M.T. Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys 12, 1. (1973)
- 16.- Bowers, M.T., Chesnavich, W.J. and Huntress, W.T., Jr., Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys. 12, 357. (1973)

- 17.- Leventhal, J.J. and Friedman L., J. Chem. Phys. 50, 2928. (1969)
- 18.- Peart, B. and Dolder, K.T., J. Phys. B: Atom Molec. Phys. 7, 1567. (1974)
- 19.- Smith, D.L. and Putrell, J.H., J. Phys. B: Atom Molec. Phys. 8, 803. (1975)
- 20.- Gaillard, M.J., Gemmell, D.S., Goldring, G., Levine, I., Pietsch, W.J., Poizat, J.C., Ratkowski, R.J., Remillieux, J., Vager, Z. and Zabransky, B.J. Phys. Rev. A17, 1797 (1978)
- 21.- Gemmell, D.S., Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. (Netherlands), 191, 425. (1981)
- 22.- Carney, G.T., Mol. Phys. 39, 923. (1980)
- 23.- Petty, F. and Moran, T.F., Chem. Phys. Lett. 5, 64. (1970)
- 24.- Carney, G.D., J. Chem. Phys. 71, 1036 (1979)
- 25.- Carney, G.D. and Porter, R.N., J. Chem. Phys. 60, 4251. (1974); 65, 3547 (1976); Chem. Phys. Lett. 50, 327. (1977)
- 26.- Oka, T., Phys. Rev. Lett. 45, 531. (1980)
- 27.- Sky, J. T., Farley, J.W., Lamb, W.E., Jr. and Wing, W.H., Phys. Rev. Lett. 45, 535 (1980)
- 28.- Carney, G.D. and Porter, R.N., Phys. Rev. Lett. 45, 537. (1980)
- 29.- Carrington, A., Buttenshaw, J. and Kennedy, R.A. Molec. Phys. 45, 753 (1982)
- 30.- Cooks, R.G. and Beynon, J.H., Chem. Commun. 1282 (1971)
- 31.- Beynon, J.H., Cooks, R.G. and Caprioli, R.M. Proc. R. Soc. Lond. A. 327, 1. (1972)
- 32.- Lange, G., Huber, B. and Wiesemann, K., Z. Phys A 281, 21 (1977)
- 33.- Nir, D., Rosner, B., Mann, A. and Kantor, J. Phys. Rev. A18, 156 (1978)

- 34.- I. Alvarez, Cisneros C., Barnett C.F. and Ray J.A
Phys. Rev A 14, 602. (1976)
- 35.- Cisneros C., Alvarez I., Garcia R., Barnett C.F.,
Ray J.A., and Russek A., Phys Rev A 19, 631 (1979)
- 36.- Cisneros C., Alvarez I. Garcia R., Barnett C.F.,
Ray J.A. and Russek A., Phys Rev A 19, 631 (1979)
- 37.- Goh S.C. and Swan J.B., Phys. Rev A 24, 1624. (1981)
- 38.- Montgomery D.L. and Jaecks D.H., Phys. Rev.
Letters 51, 1862 (1983)
- 39.- Cisneros, I. Alvarez, J. de Urquijo y T. Morgan
Phys. Rev. Lett. 57, 7, 740 (1984)
- 40.- Peterson J. R. and Bae Y.K., Phys Rev A, 30, 2807 (1984)
- 41.- Hirschfelder, J., Eyring, H. and Rosen, R., J.Chem.
Phys. 4, 130. (1936)
- 42.- Hirschfelder, J., Diamond, H. and Eyring, H. J. Chem.
Phys. 5, 695. (1937)
- 43.- Stevenson, D. and Hirschelder, K., J. Chem Phys. 5,
933 (1937)
- 44.- Hirschelder, J., J. Chem. Phys. 6, 795 (1938)
- 45.- Cristoffersen, R.E., Hagstrom, S. and Prosser, F.
J. Chem. Phys. 40, 236. (1964)
- 46.- Christoffersen, R.E., J. Chem. Phys. 41, 960 (1964)
- 47.- Lester, W.A., Jr. and Krauss, M., J. Chem. Phys. 44,
207. (1966)
- 48.- Kutselnigg, W., Ahlrichs, R., Labib-Iskander, I.
and Bingel, W.A., Chem. Phys. Lett. 1, 447. (1967)
- 49.- Anderson, J.B., J. Chem. Phys. 63. 1449. (1975)
- 50.- Meyer, W., J. Chem. Phys. 64, 2901. (1976)
- 51.- Dykstra, C.E., Schaefer, H.F. III and Meyer, W.
J. Chem. Phys. 65, 2740. (1976)
- 52.- Dykstra, C.E. and Swope, W.C., J. Chem. Phys. 70,
1. (1979)

- 53.- Carney, G.D., Chem. Phys. 54, 103. (1980)
- 54.- Schinke, S. Dupnis, M. and Lester, W.A. Jr., J. Chem. Phys. 72, 3909. (1980)
- 55.- Schinke, S., J. Chem. Phys 72. 3916. (1980)
- 56.- Preiskorn, A. and Woznicki, W., Chem. Phys. Lett. 86, 369. (1982)
- 57.- Ellison, F.O., J. Am. Chem. Soc. 85, 3540. (1963)
- 58.- Kulander, K.C. and Bottcher, C., Chem. Phys, 29, 141. (1978)
- 59.- Kulander, K.C. and Heller, E.J., J. Chem. Phys. 69, 2439 (1978)
- 60.- Nussbaum, A., "Applied Group Theory for Chemist, Physicists and Engineers", Se. 2.8, p.105 Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs., New Jersey.(1971)
- 61.- Schwartz, M.E. and Schaad, L.J., J. Chem. Phys. 47, 5325. (1967)
- 62.- Wu, A. and Ellison, F.O., J. Chem. Phys 48, 1491 (1968); 48,5032 (1968)
- 63.- Kawaoka, K. and Borkman, R.F., J. Chem. Phys. 54, 4234 (1971)
- 64.- Schaad, L. J. and Hicks, W.V., J. Chem. Phys. 61, 1934. (1974)
- 65.- Ahlrichs, R., Votava, C. and Zirz, C., J. Chem. Phys. 66, 2771. (1977)
- 66.- Gentry, W.R. and Ringer, G., J. Chem. Phys. 67, 5398. (1977)
- 67.- Feagin J.M., J. Phys B: At Mol. Phys 17, L 245 (1984)
- 68.- Durup, J. Fournier, P.G. y Pham, D., Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 2, 311 (1969)
- 69.- McClure y Peek "Dissociation in Heavy Particle Collisions" (Wiley-interscience). 1972

- 70.- Anderson, S.J., J. Chem. Phys. 60, 3278 (1974)
- 71.- Goh S.C., Aust. J. Phys. 34,43 (1981)
- 72.- Gibson D.K. y Los J., Physica 35, 258 (1967)
- 73.- Mass, J. G., Van Asselt, N.P.F.B., y Los J.
Chem. Phys 8, 37 (1975)
- 74.- Price, R.I., Chem. Phys. 31, 309 (1978)
- 75.- Price, R.I., Coates, M.J., Swan, J.B., Int. J.
Mass Spectrom Ion Phys. 28, 153 (1978)
- 76.- Mellissinos. Experiments in Modern Physics. Academic
Press 1966
- 77.- Utterback N.G. y Griffith T., Jr. Rev. Sci Instr.
37, 866 (1966)
- 78.- Brenton A.G., Fournler P.G., Govers B.L., Richard E.G.
y Beynon J.H., Proc. Soc. Lond. A 395, 111 (1984).
- 79.- Vogler M. y Meirjohann, J. Chem. Phys. 69, 2461 (1978)
- 80.- Payne M.F. y Riviere A.C., J. Phys D 5, 69 (1972)
- 81.- Berkner K.H., Morgan T.J., Phle R.V. y Stearns J.W.
Phys. Rev. A8, 2870 (1973)
- 82.- Chambers E.S., Phys. Rev 139, A 1068 (1965);
Rev. Sci. Instrum. 36, 41 (1965)
- 83.- Conroy H., J. Chem. Phys. 40, 603 (1964)
- 84.- Bauschlicher C.W., Jr., O'Neil S.V.,
Preston R.K., Schaeferjii H. F. y
Bender C.F., J. Chem. Phys 59, 1286 (1973)
- 85.- Hiskes J.R. y Karo A.M., J. of Phys. D.
- 86.- Harrowe G.A., Rev.Sci. Instr. 26, 850, (1955)
- 87.- A. Amaya-Tapia. Comunicación personal.
- 88.- Russek. A. Physica 48, 165 (1970).
- 89.- I.Alvarez, C. Cisneros, A. Morales, J. de Urquijo,
C.F. Barnett y A. Russek Enviado a Phys. Rev.

90.- Amarjit Sen y J.B.A. Mitchell J. Phys. B:
At. Mol. Phys. 19, L547-L549 (1986)