

PS

MARTA MENENDEZ CARBAJOSA

BIBLIOTECA UCM



3

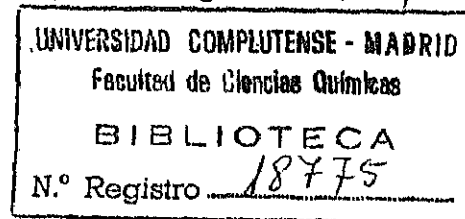
T 544
MEN

EXPERIMENTOS CON HACES
MOLECULARES DE ESPECIES EXCITADAS
ESTUDIO DINAMICO DE LA REACCION
 $\text{Ca}^* + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A,B}) + \text{H}$

DIRECTOR: ANGEL GONZALEZ UREÑA

CATEDRATICO DE QUIMICA FISICA

X-53-080970-1



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA
MADRID, SEPTIEMBRE 1992

A mis padres y a Salvador

Este trabajo, que hoy se presenta como Tesis Doctoral, es el resultado del esfuerzo y colaboración de muchas personas, sin cuya ayuda no habría sido posible terminarlo. Me gustaría agradecer a todas estas personas la ayuda prestada, y entre todas ellas, dar un agradecimiento muy especial a las siguientes:

A Angel González Ureña, Director de esta Tesis, por su apoyo incondicional y su completa dedicación, por su estímulo y confianza, con quien he compartido muchas horas de trabajo y que siempre me dedicó toda su atención y ayuda.

A Enrique Verdasco y Luis Bañares, que iniciaron mis pasos en el laboratorio y con quienes he compartido todos los problemas, por su amistad y compañerismo, por los buenos momentos que hemos pasado juntos y los no tan buenos.

A Macarena Garay, con quien he realizado muchos experimentos, cuya ayuda ha sido decisiva en la etapa final de realización de este trabajo.

A Quique, Luis, Jorge, Cristina, Stefan y Macarena, con quienes he compartido todo en el laboratorio, por su ayuda desinteresada en todo momento y por el ánimo y apoyo que me han brindado siempre, y especialmente, por su paciencia para soportar mi mal humor con gran cariño por su parte.

A mis compañeros del Departamento, en especial a Elena, Antonio, Arturo y Valentín.

A todos los miembros del Taller Mecánico, muy especialmente a Jesus Herrero, por el esfuerzo demostrado, y a los miembros del Taller de Vidrio, Taller de Electrónica y Servicio de Nitrógeno Líquido, quienes me han atendido siempre, por la dedicación que ha hecho posible la realización de este trabajo.

A Angel González González, quien dibujó todas la figuras de esta Tesis.

A los Oficiales de Laboratorio, Antonio Nuñez y Luis Dominguez, con quienes he podido contar siempre para todo, incluso a ultima hora y con prisas.

Por último, a mis padres, a quienes debo todo lo que soy, para los que las palabras de agradecimiento quedarían escasas, a Salvador, por su apoyo en todo y por su paciencia y capacidad para conseguir animarme y seguir adelante en los malos momentos, a mis hermanos, David, Laura y Beatriz, que han seguido con gran interés las evoluciones de este trabajo, por realizar mis "tareas" domésticas durante los meses de elaboración del mismo, y a todos mis amigos, que han hecho más amenos todos estos años.

Deseo también agradecer a la Universidad Complutense de Madrid el disfrute de una Beca de F.P.I. durante el periodo comprendido entre el 1 de Junio de 1988 y el 31 de Diciembre de 1991, y al Ministerio de Educación y Ciencia por la Acción Integrada Hispano-Británica durante los cursos 86/87 y 89/90.

Este trabajo ha sido financiado por la C.I.C.Y.T., proyectos PB85/007 y PB88/146, por la C.E.E, proyecto coordinado EEC SC1-0006-C, y por el Programa de Investigación de la Comunidad Autónoma de Madrid.

INDICE

1	INTRODUCCION	1
2	SISTEMA EXPERIMENTAL	9
2.1	MAQUINA DE HACES MOLECULARES	10
2.2	TIPOS DE EXPERIMENTOS REALIZADOS	21
2.3	FORMACION DE LOS REACTIVOS	22
2.3.1	Haces moleculares supersónicos	22
2.3.2	Haces excitados electrónicamente	28
2.3.3	Célula de reacción. Experimentos haz-gas	38
2.4	DETECTORES	41
2.4.1	Detector por impacto electrónico. Espectrómetro de masas . . .	41
2.4.2	Telescopio-Fotomultiplicador	44
2.4.3	Detector óptico multicanal. DOMC	47
2.5	CARACTERIZACION DE LOS REACTIVOS	53
2.5.1	Haces moleculares supersónicos	53
2.5.2	Haces excitados electrónicamente	63
2.5.2.1	Caracterización de la descarga	64
2.6	DETECCION DE LOS PRODUCTOS	64
2.6.1	Quimiluminiscencia haz-gas	64
2.6.2	Quimiluminiscencia haz-haz	68
2.7	DESCRIPCION DE LOS EXPERIMENTOS TIPICOS	69
2.7.1	Preparación del experimento	69

2.7.2	Realización del experimento	75
3	RESULTADOS	76
3.1	CARACTERIZACION DE LOS REACTIVOS	77
3.1.1	Haces supersónicos	77
3.1.1.1	Densidades de los haces	81
3.1.1.2	Distribuciones de velocidad	82
3.1.2	Haces excitados electrónicamente	87
3.1.2.1	Caracterización de la descarga	87
3.1.2.2	Intensidad de los haces	87
3.1.2.3	Distribuciones de velocidad	94
3.1.3	Densidad y velocidad del gas	98
3.2	CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS. SISTEMA $\text{Ca}(^1\text{D}_2) +$ $\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A,B}) + \text{H}$	102
3.2.1	Quimiluminiscencia haz-gas: Espectros de emisión y secciones eficaces quimiluminiscentes	102
3.2.2	Polarización de la Quimiluminiscencia haz-gas	111
3.2.3	Quimiluminiscencia haz-haz	115
4	ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS	149
4.1	Correlaciones adiabáticas para el sistema $\text{Ca} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl} + \text{H}$. . .	150
4.2	Quimiluminiscencia haz-gas	161
4.2.1	Espectros de quimiluminiscencia haz-gas	161
4.2.2	Secciones eficaces reactivas en valores absolutos	164
4.2.3	Cociente de secciones reactivas: reparto entre los productos CaCl $(\text{A } ^2\Pi)$ y $\text{CaCl} (\text{B } ^2\Sigma^+)$	166
4.3	Polarización de la Quimiluminiscencia haz-gas	168
4.3.1	Del grado de polarización al parámetro de alineamiento rotacio- nal de los productos	171
4.3.1.1	Cálculo de $\langle P_2(\hat{k} \cdot \hat{z}) \rangle$	175

4.4	Quimiluminiscencia haz-haz	189
4.4.1	Función de excitación	189
4.4.1.1	Descripción general de la forma	189
4.4.1.2	Umbral para el canal reactivo $\text{Ca}(^1\text{P}_1) + \text{HCl}$	190
4.4.1.3	Máximo en la función de excitación	192
4.4.1.4	Mínimo en la función de excitación. Cálculo de la energía de disociación del CaCl	192
4.4.1.5	Máximos y Oscilaciones en la sección reactiva total . .	200
4.4.2	Probabilidad de reacción. Comparación con la reacción de van der Waals	208
5	RESUMEN Y CONCLUSIONES	221
6	APENDICE A: TECNICA DE TIEMPO DE VUELO	227
7	APENDICE B: FUNCION DE DISTRIBUCION DE DENSIDAD DE UN HAZ DE ATOMOS METAESTABLES	234
8	BIBLIOGRAFIA	237

INDICE DE FIGURAS

2.1	Esquema del alzado de la Máquina de Haces Moleculares	11
2.2	Esquema de la planta de la Máquina de Haces Moleculares	13
2.3	Esquema del interior de la Máquina de Haces Moleculares	15
2.4	Esquema de horno de expansión hidrodinámica, horno <i>nozzle</i>	23
2.5	Esquema de la línea de inyección de gases al horno <i>nozzle</i>	26
2.6	Esquema del horno de alta temperatura	29
2.7	Esquema de la descarga para la producción de haces metaestables . . .	34
2.8	Diagrama de los primeros niveles energéticos del átomo de Calcio . . .	36
2.9	Esquema del sistema experimental para la medida de quimiluminiscencia haz-gas	42
2.10	Esquema del espectrómetro de masas cuadrupolar	45
2.11	Esquema del telescopio	48
2.12	Esquema de un Detector óptico multicanal	51
2.13	Esquema del circuito de referencia y del disco modulador	55
2.14	Disposición electrónica para la medida de densidad del haz supersónico	57
2.15	Disposición electrónica para la medida de tiempos de vuelo	59
2.16	Forma total de la onda obtenida con el <i>chopper</i> correspondiente a un haz de HCl/He. Frecuencia 225 Hz	61
2.17	Esquema de un experimento de quimiluminiscencia haz-gas	66
2.18	Esquema de un experimento de quimiluminiscencia haz-haz mediante la técnica de tiempo de vuelo en cruce de haces moleculares	70

2.19 Disposición electrónica para la medida de quimiluminiscencia en experimentos haz-haz	72
3.1 Tiempo de vuelo de un haz de HCl/He	85
3.2 Respuesta espectral del sistema de detección utilizado en la caracterización de la descarga del haz de Ca*	88
3.3 Espectro de la descarga del haz de Ca	90
3.4 Diagrama de niveles energéticos del átomo de Ca	92
3.5 Variación de la densidad de los metaestables 3P_1 y 1D_2 del átomo de Ca en función de la potencia de la descarga	95
3.6 Tiempos de vuelo de los dos estados metaestables del átomo de Ca, para un pulso de descarga de $18 \mu s$	99
3.7 Espectro de quimiluminiscencia haz-gas en el intervalo de longitudes de onda de 400-750 nm para la reacción $Ca(^1D_2) + HCl \rightarrow CaCl(A,B) + H$	105
3.8 Respuesta espectral del sistema de detección óptico utilizado en los experimentos haz-gas	107
3.9 Espectros de quimiluminiscencia has-gas para la reacción $Ca(^1D_2) + HCl \rightarrow CaCl(A,B) + H$	109
3.10 Espectros de polarización de la quimiluminiscencia	113
3.11 Representación del <i>modelo de dos estados reactivos</i> para la reacción $Ca(^3P_1, ^1D_2) + HCl \rightarrow CaCl(A,B) + H$	118
3.12 Diagrama energético de la reacción $Ca + HCl$	120
3.13 Perfil temporal de la señal de $Ca(^1D_2)$ para un pulso de descarga de $30 \mu s$, a un ángulo de colisión de 60°	124
3.14 Perfil temporal de la señal de $CaCl(A^2\Pi)$ para un pulso de descarga de $30 \mu s$, a un ángulo de colisión de 60°	126
3.15 Perfil temporal de la señal de $Ca(^1D_2)$ para un pulso de descarga de $30 \mu s$, a un ángulo de colisión de 90°	128

3.16	Perfil temporal de la señal de $\text{CaCl}(A^2\Pi)$ para un pulso de descarga de $30\mu\text{s}$, a un ángulo de colisión de 90°	130
3.17	Variación de la velocidad relativa media de la colisión en función del tiempo	133
3.18	Función de excitación para la reacción $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(A) + \text{H}$, para un ángulo de colisión de 60° , en el intervalo de energías de 190 a 360 meV	136
3.19	Función de excitación para la reacción $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(A) + \text{H}$, para un ángulo de colisión de 90° , en el intervalo de energías de 360 a 600 meV	138
3.20	Función de excitación para la reacción $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(A) + \text{H}$, en el intervalo de energías de 190 a 600 meV	140
3.21	Representación del producto $\sigma_R \cdot \bar{v}_R$ frente a la energía de colisión . . .	143
3.22	Función de excitación para la reacción $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(A) + \text{H}$, en el intervalo de energías de 190 a 600 meV con errores	147
4.1	Diagrama de correlación de las configuraciones electrónicas del sistema $\text{Ca}^* + \text{HCl}$	153
4.2	Diagramas de correlaciones adiabáticas entre los potenciales covalentes e iónicos del sistema $\text{Ca} + \text{HCl}$	156
4.3	Comparación de los espectros de quimiluminiscencia haz-gas experimental y simulado	162
4.4	Descripción esquemática del sistema estudiado, $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(B) + \text{H}$, antes y después de la colisión	169
4.5	Disposición relativa de los vectores \vec{v} , \vec{J}' y \vec{z}	173
4.6	Variación del parámetro cinemático $\langle P_2(\hat{k} \cdot \hat{z}) \rangle$, obtenido por el método de Monte Carlo, en función del parámetro universal ρ	177
4.7	Representación gráfica del límite cinemático	181

4.8	Representación gráfica de la conservación del momento angular en reacciones restringidas cinemáticamente	183
4.9	Variación del parámetro de alineamiento $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle$ con la energía colisión para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{B}) + \text{H}$	186
4.10	Funciones de excitación en el intervalo de energías de colisión de 400-600 meV para la reacción $\text{Ca}^* + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$	194
4.11	Esquema del diagrama energético de la reacción $\text{Ca} + \text{HCl}$	197
4.12	Representación del ln de la señal de $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ y de $\text{CaCl}(\text{A}^2\text{II})$ en función del tiempo, para un ángulo de colisión de 60°	201
4.13	Representación del ln de la señal de $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ y de $\text{CaCl}(\text{A}^2\text{II})$ en función del tiempo, para un ángulo de colisión de 90°	203
4.14	Oscilaciones en la sección eficaz reactiva en la zona de baja energía de colisión	206
4.15	Probabilidad de reacción en función de la energía total disponible para el sistema $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$	210
4.16	Probabilidad de reacción en función de la energía radial a distintos parámetros de impacto	213
4.17	Espectro de acción del complejo de van der Waals Ca-HCl	215
4.18	Comparación de la probabilidad de reacción para el sistema $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$ y el espaciado rotacional de la molécula de HCl .	218
A.1	Distribución de tiempos de un haz de fotones. Determinación del desfase geométrico	232

INDICE DE TABLAS

2.1	Evolución temporal de la presión en el interior de la máquina de haces moleculares durante un experimento típico	20
2.2	Propiedades de los primeros estados electrónicos del átomo de Ca . . .	33
2.3	Condiciones experimentales típicas para la formación de haces metaestables de Ca	65
3.1	Características de un haz supersónico de HCl	81
3.2	Condiciones típicas de operación para la medida de densidades y distribuciones de velocidad de los haces supersónicos	83
3.3	Condiciones típicas de operación para la medida de densidades y distribuciones de velocidad de los haces excitados electrónicamente	97
3.4	Parámetros de las distribuciones de velocidad de los estados metaestables 3P_1 y 1D_2 del átomo de Ca	98
3.5	Condiciones típicas de medida en los experimentos haz-gas	104
3.6	Secciones eficaces reactivas quimiluminiscentes para la reacción $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(A,B) + \text{H}$	111
3.7	Condiciones típicas de medida en los experimentos haz-haz	116
3.8	Resultados del <i>modelo de dos estados reactivos</i> para la reacción $\text{Ca}(^3P_1, ^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(A,B) + \text{H}$	117
3.9	Condiciones típicas de medida en los experimentos de quimiluminiscencia haz-haz por la técnica de tiempo de vuelo	123

4.1	Estados originados a partir de las configuraciones de reactivos y productos para el sistema $\text{Ca} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl} + \text{H}$	151
4.2	Valores de los radios de cruce y de las secciones eficaces reactivas para los mecanismos de transferencia electrónica interno y externo	155
4.3	Parámetros para la simulación del espectro de quimiluminiscencia	164
4.4	Secciones reactivas quimiluminiscentes para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{B}) + \text{H}$	165
4.5	Valores del cociente de secciones reactivas quimiluminiscentes, Γ , para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{B}) + \text{H}$	167
4.6	Resultados obtenidos en la determinación del parámetro de alineamiento rotacional a partir de la medida experimental de la polarización de la quimiluminiscencia	176
4.7	Valores experimentales del parámetro de alineamiento $\langle P_2(\hat{j} \cdot \hat{k}) \rangle$ para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{B}) + \text{H}$	185
4.8	Energías de disociación del CaCl	199

INDICE DE FOTOGRAFIAS

2.1	Vista General de la Máquina de Haces Moleculares	18
2.2	Vista lateral de un haz de Ca metaestable	39

CAPITULO 1

INTRODUCCION

Desde antiguo, se ha sabido que las reacciones químicas se producen mediante colisiones entre los átomos y/o las moléculas que participan en las reacciones [1]-[4].

La Dinámica Molecular es la parte de la Cinética Química que estudia estos procesos elementales, y cuyo objetivo es precisamente el análisis del comportamiento dinámico a nivel molecular, determinándose los detalles microscópicos de los procesos reactivos y la superficie de energía potencial en la que tienen lugar. Es a partir de los años cincuenta, como consecuencia del gran avance tecnológico, especialmente en electrónica, técnicas de alto vacío y láseres, cuando se ha podido abordar el estudio de reacciones químicas mediante las técnicas de haces moleculares y láseres [5], [6].

Existen numerosos estudios teóricos y experimentales en este campo de la ciencia cuyo desarrollo a lo largo de los últimos años ha dado lugar a un gran número de trabajos y monografías sobre el tema [7]-[52].

Actualmente, la técnica de haces moleculares, con la ayuda de los láseres, se ha diversificado de tal manera [28], [32], [43], que hoy día pueden producirse reactivos en estados específicos: excitados translacional [41], [42], [47], [53]-[85], vibracional y/o electrónicamente, [35], [43], [84]-[104], con una determinada orientación en el momento de la colisión [82], [105]-[112], con alineamiento electrónico orbital [113]-[116] o rotacional [117], [118], y realizar diversos tipos de análisis de los productos: distribuciones angulares [45], [46], [63]-[80], [119], distribuciones de energía translacional [45], [46], [53], [111], [119], e interna (vibracional [97]-[99], [111], [120], [121], rotacional [89], [111], [121], [122] y electrónica [84], [96]-[99], [102]) así como el grado de polarización [82], [123].

En nuestro laboratorio de haces moleculares de la Facultad de Química se lleva trabajando desde finales de la década de los 70 en el estudio de la Dinámica Molecular de Reacciones Químicas elementales por la técnica de Haces Moleculares cruzados, determinándose la variación de la sección eficaz reactiva con la energía de colisión [65]-[70], [124], en la familia de reacciones $M + RX \rightarrow MX + R$ ($M = K, Na, Cs$; $X = I, Br$; $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$) [47], [59]-[60], [63], [71]-[80], [125]-[128]. En estos sistemas, se han determinado las energías umbrales [66], [67], y se ha estudiado el

efecto del grupo radical [74], [75], [80], [129], del halógeno [74], [75], [130] y del átomo atacante [131].

Estos estudios también se han llevado a cabo con especies excitadas electrónicamente mediante descargas eléctricas [132]-[135], o por medio de láseres [124], [136]-[139]. Así, se han estudiado las reacciones del Ca^* con SF_6 y Cl_4C en condiciones haz-gas [102], [140] y haz-haz [84], modificando la energía de colisión del experimento por las técnicas de *sembrado* y de *variación del ángulo de cruce* [84], [141], y con N_2O [142]-[144] mediante la técnica de tiempo de vuelo en cruce de haces moleculares. La técnica de fluorescencia inducida por láser en haz molecular, ha permitido estudiar la espectroscopía del radical CaCl , determinándose su tiempo de vida medio [145]

Recientemente, estos estudios se han extendido a procesos de quimiionización [146], determinándose la función de excitación del sistema $\text{Ba} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BaCl}^+ + \text{Cl}^-$ con una elevada resolución en la energía de colisión, y quimiionización con excitación láser en el sistema $\text{Na}(^3\text{P}_{1/2,3/2}) + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{I}_2^-$, obteniéndose espectros de quimiionización del producto Na^+ y de fluorescencia inducida por láser del haz de Na^* , así como la variación de la sección eficaz reactiva con la energía de colisión para ambos estados electrónicos excitados del átomo de Na, determinándose la energía umbral de la reacción y la electroafinidad de la molécula de I_2 [124], [138], [139].

Estos estudios se han basado principalmente en la medida de magnitudes escalares, como secciones de colisión y distribuciones energéticas de los productos, resultados que han permitido conocer aspectos como la selectividad la reacción, secciones estado a estado, etc., a partir de la conservación de la energía de colisión [5], [6], [18], [47].

Un aspecto importante que no se había cubierto hasta ahora en nuestros estudios de dinámica molecular es el papel que juega en dicha dinámica la cinemática de la reacción, es decir, la combinación de masas de los átomos que participan en la reacción química.

En este sentido, particular interés muestran las denominadas **reacciones cinemáticamente restringidas** [147]-[150], del tipo $\text{H} + \text{H}'\text{L} \rightarrow \text{HH}' + \text{L}$, donde H y H'

denotan átomos pesados con respecto a L, átomo ligero, y donde además, el producto HH' se forma excitado electrónicamente, de modo que la reacción es quimiluminiscente.

La conservación del momento angular en toda colisión reactiva del tipo $A + BC \rightarrow AB + C$, establece que

$$\vec{L} + \vec{J} = \vec{L}' + \vec{J}'$$

siendo \vec{L} y \vec{L}' el momento angular orbital y \vec{J} y \vec{J}' el momento angular rotacional, de reactivos y productos, respectivamente. Puesto que la dirección de \vec{L} en el laboratorio es perpendicular a la velocidad relativa, \vec{v} , mientras que \vec{J} está sin correlacionar, existe una tendencia para la resultante $\vec{L} + \vec{J}$ a alinearse perpendicular a \vec{v} , [151]-[153].

En estas reacciones cinemáticamente restringidas, debido a la pequeña masa del fragmento L y puesto que generalmente $\vec{J} \ll \vec{L}$, es decir, la mayor parte del momento angular de los reactivos es orbital, y aparece como rotacional de los productos, es decir, $\vec{J}' \gg \vec{L}'$. Entonces, el momento angular rotacional del producto HH' estará alineado, y en el límite, perpendicular a \vec{v} . Por tanto, debido a la combinación de masas de los átomos implicados en la reacción, la correlación angular entre el vector momento rotacional de los productos y el vector velocidad relativa de los reactivos, es decir, el **grado de alineamiento rotacional** de los productos está restringido, y de ahí que estos sistemas se denominen cinemáticamente impedidos o restringidos rotacionalmente, [151]-[155].

La conservación del momento angular representa pues un marco adecuado para el estudio de propiedades vectoriales o direccionales de las reacciones químicas [156], [157]. Como tal se define la distribución angular de los productos, en la cual se ha mostrado principal interés en el análisis de la correlación del momento orbital con la velocidad relativa de los reactivos. La correlación del momento rotacional de los productos con la velocidad relativa representa una vía interesante para el estudio de lo que se denomina Dinámica Estereoquímica [158].

La transferencia del momento angular orbital de los reactivos en rotacional de los productos da lugar a la polarización de la quimiluminiscencia molecular, de modo que el grado de polarización de la quimiluminiscencia refleja el alineamiento molecular,

es decir, el alineamiento del vector \vec{J}' en el espacio.

Esta transferencia de momentos en reacciones cinemáticamente restringidas permite obtener también la distribución rotacional de los productos en función de la velocidad relativa de los reactivos, y a partir de ella la distribución de parámetros de impacto que conducen a reacción en un determinado nivel vibracional, esto es, la **función opacidad específica**, ya que $|L| = \mu \bar{v}_R b \approx |J'|$ siendo μ la masa reducida de los reactivos, \bar{v}_R la velocidad relativa y b el parámetro de impacto. La **función opacidad total** es la suma de todas las específicas, de modo que la distribución vibracional de los productos se obtiene directamente integrando en torno a todas las energías rotacionales. La forma de la función opacidad determina la dependencia de las distribuciones finales de los productos con la geometría inicial de los reactivos, y en general, a partir de esta dependencia puede inferirse la geometría del estado de transición de la reacción. Finalmente, la función opacidad está directamente relacionada con la sección eficaz reactiva total a cada energía de colisión, es decir, con la **función de excitación** [6], [47], [150].

Una reacción perteneciente al tipo $H + H'L \rightarrow HH' + L$ es la del $Ca^* + HCl \rightarrow CaCl^* + H$, estudiada en el presente trabajo.

Este sistema ha sido estudiado previamente por Telle *et al.*, [159], [161], [162] en condiciones haz-gas, obteniendo espectros de quimiluminiscencia para las dos bandas $A(^2\Pi)$ y $B(^2\Sigma^+)$ del $CaCl^*$, así como las secciones eficaces reactivas en valores absolutos a 0.1 eV de energía de colisión. Zare *et al.*, [113], [163], han estudiado el efecto del alineamiento inicial de los reactivos en la reactividad del sistema $Ca(^1P_1) + HCl \rightarrow CaCl(A,B) + H$, observando una dependencia del reparto de la energía electrónica con el alineamiento inicial del orbital atómico del $Ca(^1P_1)$, y han determinado el parámetro de alineamiento rotacional a 0.17 eV en la reacción $Ca(^1D_2) + HCl \rightarrow CaCl(B) + H$ [154]. Recientemente, Soep *et al.* [164]-[166] han estudiado la superficie de energía potencial del sistema mediante la excitación electrónica del complejo de van der Waals $Ca-HCl$ concluyendo la existencia de varios estados electrónicos en dicho complejo. La evolución del complejo da lugar a la formación de los productos quimiluminiscentes

CaCl(A, $^2\Pi$) y CaCl(B, $^2\Sigma^+$), observando una variación en el reparto de la energía electrónica entre ambos estados dependiendo de que estado electrónico del complejo haya sido excitado.

En este trabajo se ha estudiado esta reacción en condiciones haz-gas y haz-haz. Uno de los objetivos ha sido obtener información sobre la estereodinámica de la reacción, a partir del grado de polarización de la quimiluminiscencia, y principalmente, sobre la reactividad del sistema en función de la energía de colisión. La excitación electrónica junto con la translacional no sólo modifica la energía de la colisión reactiva, sino también la dinámica de la reacción química pudiendo aparecer nuevos canales en el sistema [167], [168], es decir, superficies por las cuales tiene lugar el proceso químico. Por otra parte, la combinación de masas de los átomos implicados, y por tanto, la restricción rotacional puede dar lugar a la aparición de efectos no clásicos en la variación de la sección eficaz reactiva con la energía de colisión. Todos estos efectos, que en definitiva representan la dinámica colisional del estado de transición de la reacción, pueden ser abordados y explicados en el presente trabajo.

Para ello, se han puesto a punto diversas técnicas experimentales para la medida de la quimiluminiscencia producida en la reacción, que han servido para llevar a cabo las medidas y obtener los resultados que se presentan. En líneas generales, éstas son:

- (a) Medidas de quimiluminiscencia y polarización en condiciones haz-gas.
- (b) Medidas de quimiluminiscencia en condiciones haz-haz, modificando la energía de colisión mediante las técnicas de variación del ángulo de cruce y de tiempo de vuelo en cruce de haces moleculares, puesta a punto en nuestro laboratorio [132], [144] para especies excitadas. Esta técnica nos ha permitido efectuar medidas de reactividad con una gran resolución en la energía de colisión, al utilizar un haz supersónico de HCl con muy poca dispersión en velocidades y un haz de Ca* con una distribución ancha de velocidades resuelta en tiempos.

La puesta a punto de estas técnicas nos ha permitido medir:

1.- La quimiluminiscencia haz-gas para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A,B}) + \text{H}$, determinándose las secciones eficaces reactivas en valores absolutos para las dos bandas $\text{A}(^2\Pi)$ y $\text{B}(^2\Sigma^+)$ del CaCl , y el alineamiento rotacional a 0.1 eV de energía media de colisión. Estas medidas se han comparado con las ya existentes en la bibliografía, analizándose las diferencias en cada caso, y sobre todo, con modelos dinámicos de conservación del momento angular, que nos han permitido analizar la estereodinámica química de esta reacción.

2.- La quimiluminiscencia haz-haz por la técnica de tiempo de vuelo para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$, determinándose la función de excitación a dos ángulos de colisión, obteniéndose información sobre la reactividad del sistema en un amplio intervalo de energías de colisión. Estos resultados constituyen el primer estudio de la reactividad de este sistema en función de la energía de colisión.

En el Capítulo 2 se describe el sistema experimental: máquina de haces moleculares, hornos para la producción de los haces atómico-moleculares, célula de gas, detectores y los métodos y técnicas de formación y caracterización de los reactivos y de medida de los productos de reacción. En el Capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos y se discuten a continuación en el Capítulo 4. Finalmente, en el Capítulo 5 se hace un breve resumen y se exponen las conclusiones más importantes de este trabajo.

A modo de anticipación, entre los resultados más importantes del presente trabajo merece la pena destacar algunas conclusiones o aspectos más sobresalientes de los estudios realizados. En este sentido, destacaríamos los siguientes:

Se han obtenido las secciones eficaces reactivas quimiluminiscentes en valores absolutos, para los dos estados $\text{A}(^2\Pi)$ y $\text{B}(^2\Sigma^+)$ del CaCl , a una energía de colisión media de 0.1 eV. La medida de la polarización de la transición molecular del CaCl^* , $\text{B}(^2\Sigma^+) \rightarrow \text{X}(^2\Sigma^+)$, nos ha permitido obtener el grado de alineamiento rotacional de los productos, observándose una fuerte polarización debido a restricciones cinemáticas

y una desviación con respecto al valor esperado en reacciones restringidas rotacionalmente, justificándose gracias a la contribución del momento rotacional de los reactivos.

Se ha estudiado la influencia de la energía de colisión en la reactividad, obteniéndose la función de excitación del sistema en el intervalo de energías de colisión de 190-600 meV. Las diferentes características de la función de excitación obtenida se han explicado por la aparición de nuevos canales al aumentar la energía de colisión [167], [168]. El comportamiento oscilatorio observado en la variación de la sección eficaz reactiva con la energía de colisión podría estar relacionado con la presencia de efectos no clásicos en el sistema, asociados a la estructura vibro-rotacional del estado de transición.

CAPITULO 2

SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1 MAQUINA DE HACES MOLECULARES

Todos los experimentos realizados en este trabajo se han llevado a cabo en una máquina de haces moleculares. Dicha máquina fué diseñada y puesta a punto en nuestro laboratorio, y construida en los talleres mecánicos de la Universidad Complutense.

En las figuras 2.1 y 2.2 pueden verse esquemas del alzado y de la planta de la máquina. Consta de cuatro cámaras de acero inoxidable intercomunicadas entre sí y aisladas del exterior mediante bridas de acero y duraluminio, produciéndose el sellaje a vacío, tanto entre las cámaras como entre las cámaras y las bridas mediante juntas tóricas de vitón.

Cada una de las cámaras tiene una función específica y en su interior se forman y se cruzan dos haces atómico-moleculares, se producen las colisiones reactivas y se detectan los haces y los productos de reacción. Cada cámara tiene a su vez una serie de compuertas y pasamuros para comunicar entre sí, para poder llevar a cabo el bombeo y para comunicar con el exterior y tener acceso a su interior. Todas ellas se cierran con bridas y pasamuros adecuados, provistos de juntas tóricas de vitón para el cierre hermético.

El ángulo de cruce entre los dos haces puede ser 60, 90 ó 150°. En la figura 2.3 se representa un esquema del interior de la máquina de haces moleculares (no a escala), donde se muestra el camino de los haces, y en el que aparecen los distintos dispositivos e instrumentos que se utilizan para la realización de los experimentos y que serán descritos con detalle más adelante.

El vacío en las diferentes cámaras de la máquina se consigue mediante dos bombas rotatorias (Leybold-Heraeus, mod. D60-A), con velocidad nominal de bombeo de $60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en la zona de 760 a 100 torr, y con cuatro bombas difusoras de aceite, una por cada cámara, dos de ellas con velocidad nominal de bombeo de $1000 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ a 10^{-5} torr (Leybold-Heraeus, mod. Leybodiff 1000) y otras dos con velocidad nominal de bombeo de $2000 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ a partir de 10^{-3} torr (Varian, mod. VHS-6).

Además del bombeo mecánico y por difusión conseguido con todas las bombas

FIGURA 2.1: Esquema del alzado de la Máquina de Haces Moleculares

C-I : Cámara de formación de los haces supersónicos. En su interior se encuentra el horno de expansión hidrodinámica, horno *nozzle*.

C-II : Cámara central. En su interior se encuentra el horno de alta temperatura y el telescopio, siendo su centro el punto de colisión de los dos haces.

C-III : Cámara donde se realizan los experimentos haz-gas. Está situada detrás de la cámara C-II en la figura. En su interior se encuentra la célula de reacción.

C-IV : Cámara de caracterización de los haces supersónicos. En su interior se encuentra el detector universal.

Las bridas se muestran separadas de la máquina para mayor claridad del dibujo. Además, en las bridas superiores pueden apreciarse las trampas de nitrógeno líquido. En la parte inferior de cada cámara se representa la conexión con la bomba difusora correspondiente, indicando la marca y la velocidad nominal de bombeo.

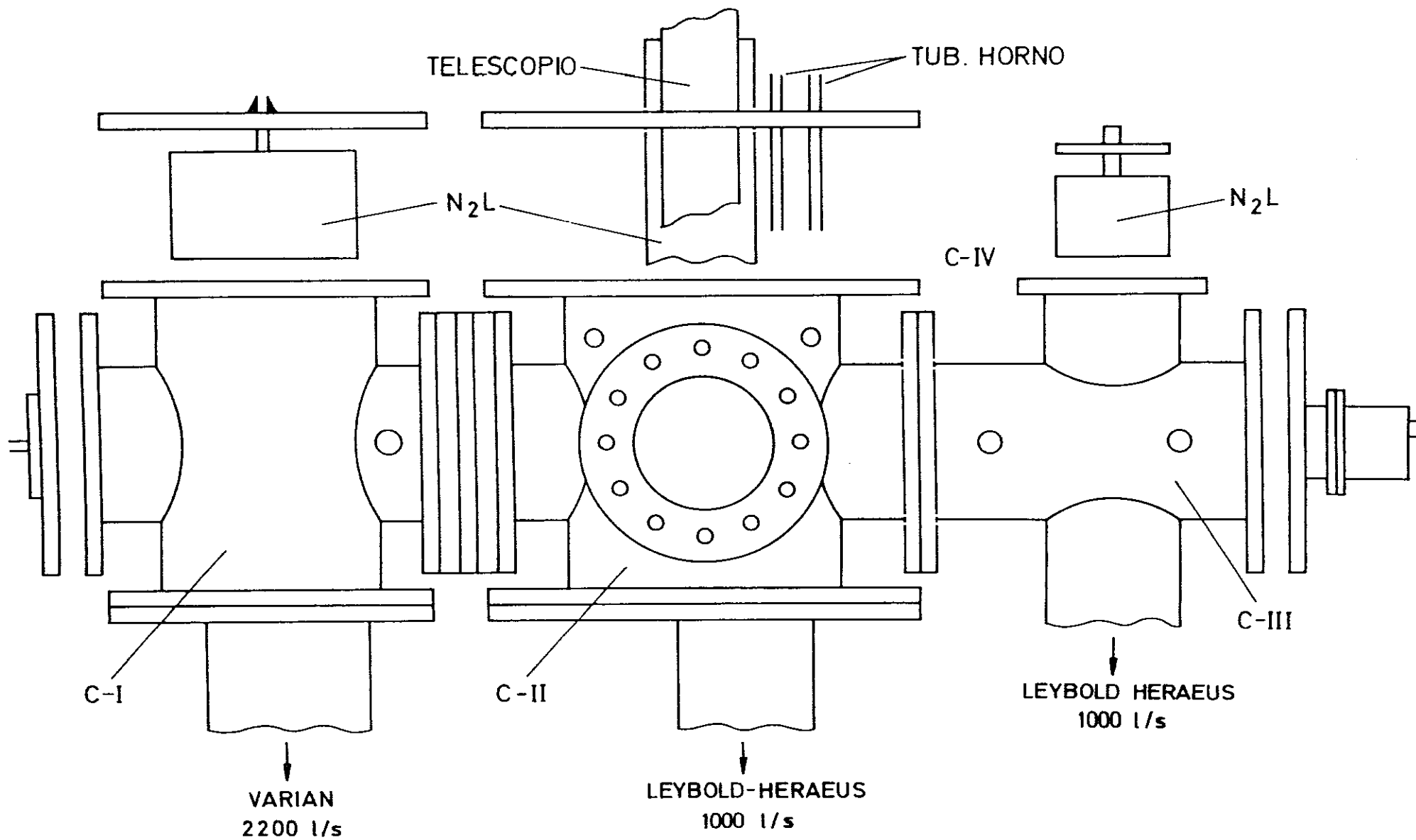


FIGURA 2.2: Esquema de la planta de la Máquina de Haces Moleculares

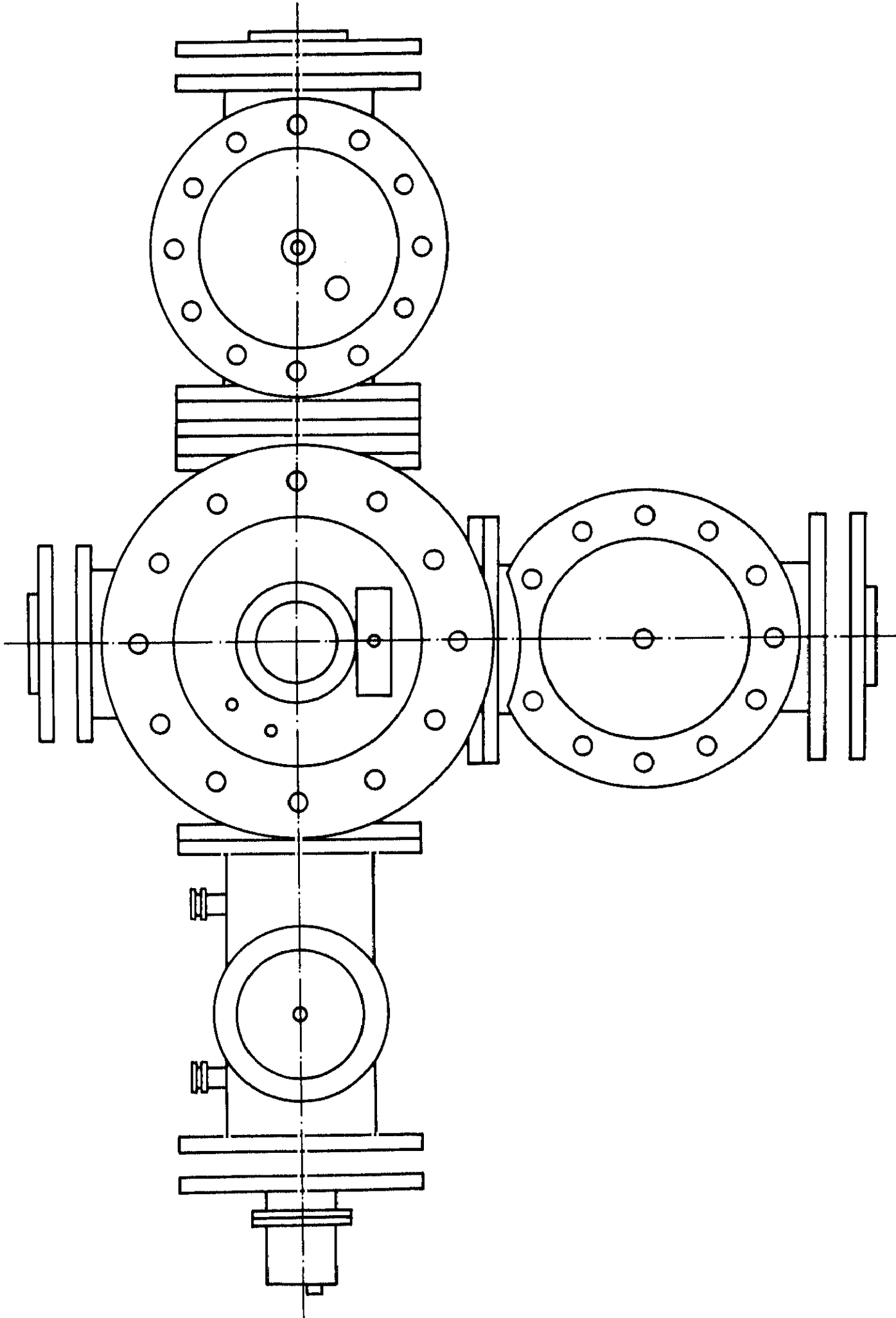


FIGURA 2.3: Esquema del interior de la Máquina de Haces Moleculares

HN : Horno de expansión hidrodinámica, horno *nozzle*.

HT : Horno de alta temperatura.

S : Colimador cónico, *skimmer*.

C1, C2, C3, C4 : Colimadores circulares.

DM : Disco modulador, *chopper*.

M : Motor del disco modulador.

IH : Interruptor del haz supersónico.

I : Ionizador por impacto electrónico.

CUAD : Cuadrupolo.

TH : Telescopio haz-haz.

FM : Fotomultiplicador.

MC : Manómetro de capacitancia.

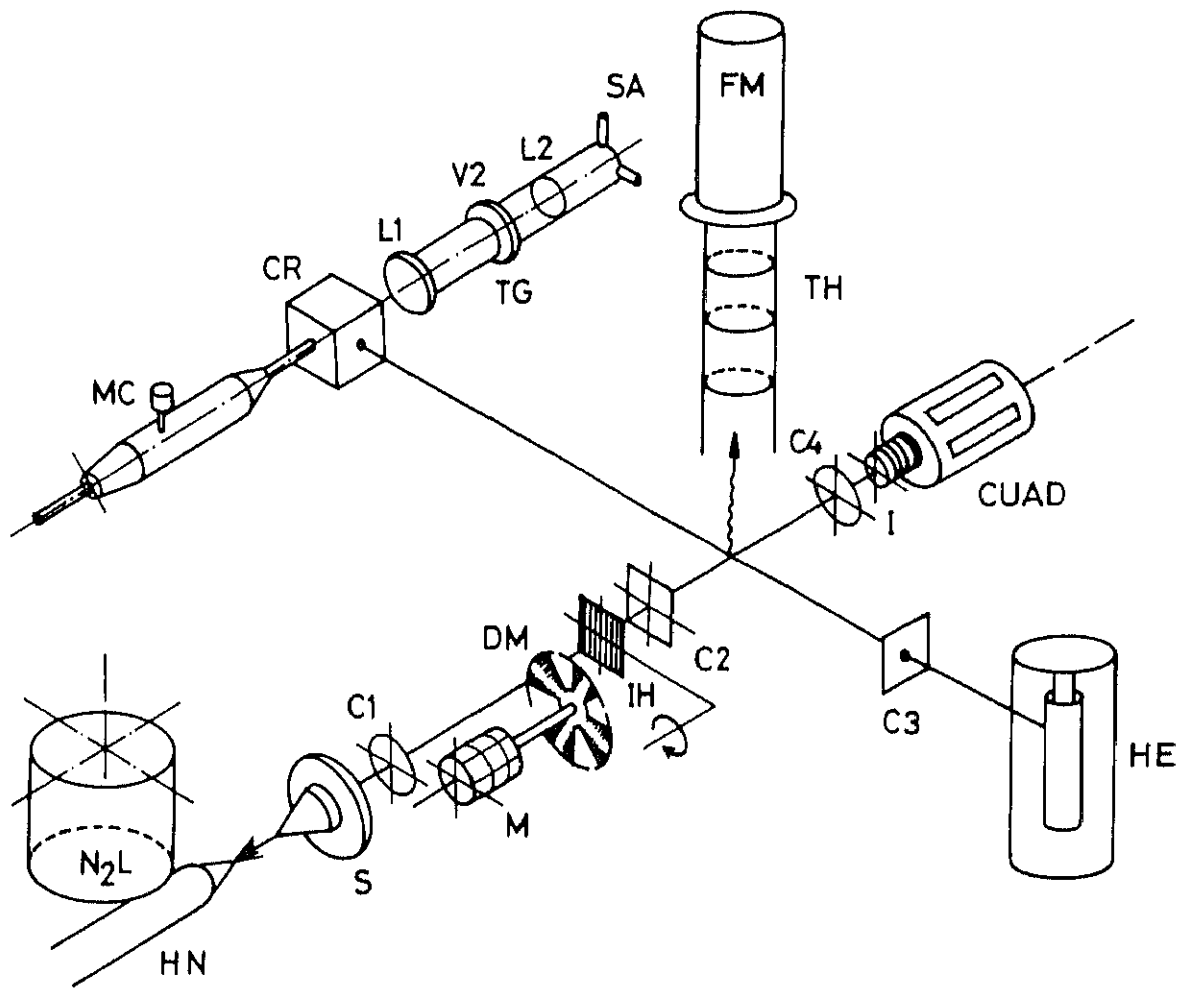
CR : Célula de reacción.

TG : Telescopio haz-gas:

L1, L2: Lentes biconvexas.

V2: Ventana de vidrio.

SA1 : Sistema de alineación XYZ.



descritas, existe un sistema de criobombeo mediante un conjunto de trampas de N_2 líquido, una por cada cámara y una por cada bomba rotatoria. En total, existen seis trampas de N_2 líquido que permiten mejorar el vacío considerablemente, ya que en general se trabaja con sustancias fácilmente condensables.

Para la medida de la presión se utilizan dos clases de manómetros. En la zona de 760 a 10^{-3} torr se emplean manómetros de tipo *Pirani* [169] (Leybold-Heraeus, mod. Thermorac TM 202), uno por cada bomba rotatoria, basados en la conductividad térmica de un filamento de resistencia constante. Las cabezas lectoras están conectadas a un selector de puntos de medida (Leybold-Heraeus, mod. SM-16) que permite la lectura simultánea de seis puntos de medida. En la zona de alto vacío se han utilizado tubos de ionización del tipo Bayard-Alper (Leybold-Heraeus, mod. IM-20, con cabezas medidoras IR-20 y IE-20) [170], cuyo fundamento físico se basa en la ionización de las moléculas ambiente debida al bombardeo electrónico producido por un filamento incandescente, con capacidad de medida en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-9} torr. Existen en total cuatro tubos de ionización en la máquina de haces moleculares, uno por cada cámara.

La máquina está conectada a un detector de fugas calibrado para He^3 y He^4 (Leybold-Heraeus, mod. Ultratest-M) con el que pueden determinarse en cualquier momento las fugas del sistema en la zona de 10^{-6} a 10^{-9} torr·l·s⁻¹.

En la fotografía 2.1 se muestra una vista general de la máquina de haces moleculares y parte de los accesorios y electrónica utilizados.

En la tabla 2.1 se presenta la evolución temporal de la presión en el interior de la máquina durante un experimento típico.

FOTOGRAFIA 2.1: Vista general de la Máquina de Haces Moleculares

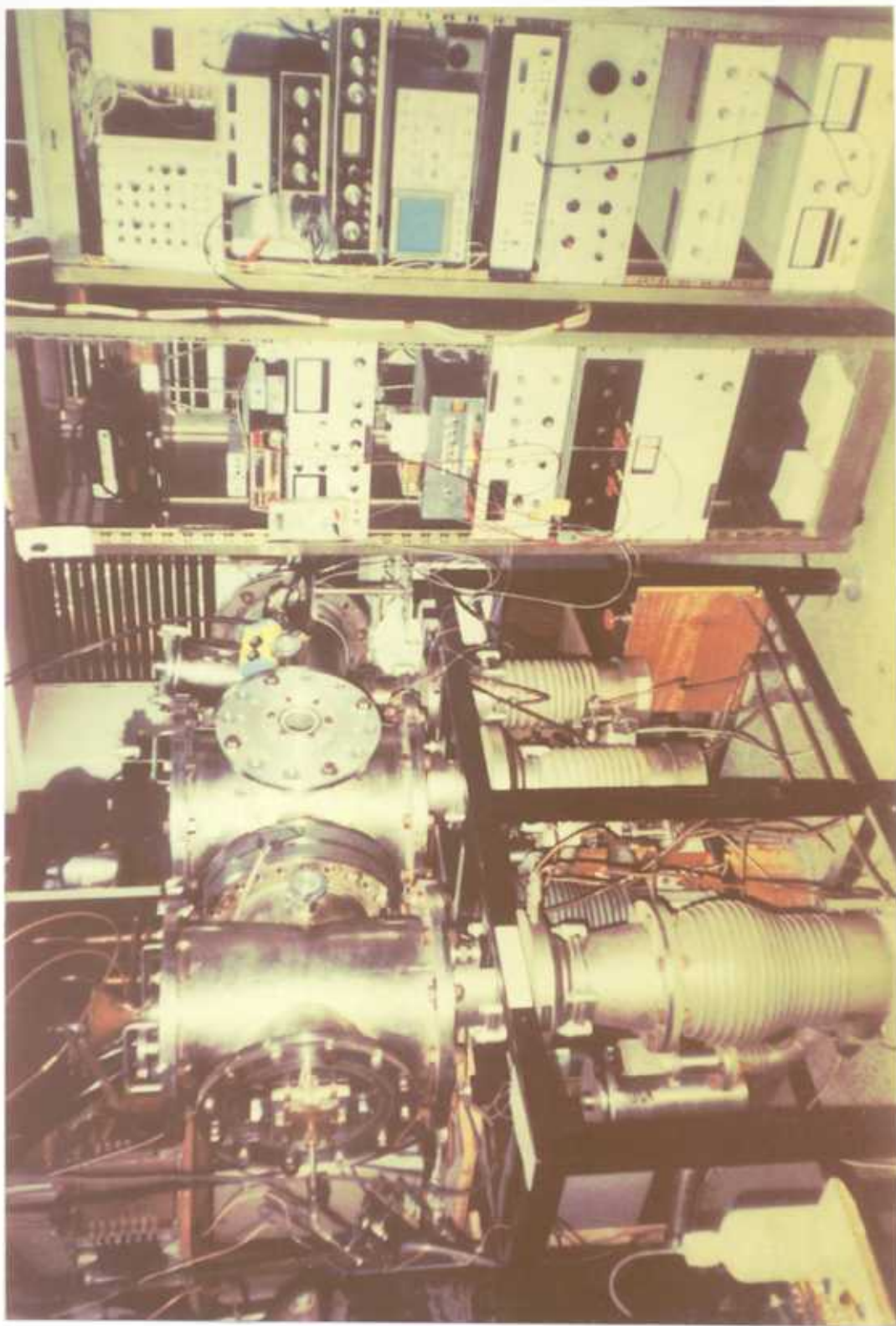


TABLA 2.1: Evolución temporal de la presión en el interior de la máquina de haces moleculares durante un experimento típico

OPERACION	TIEMPO	P_{C-I} / torr	P_{C-II} / torr	P_{C-IV} / torr
Encendido de bombas rotatorias	0	Atmosférica	Atmosférica	Atmosférica
Encendido de bombas difusoras	10 min	$4-5 \times 10^{-2}$	$4-5 \times 10^{-2}$	$4-5 \times 10^{-2}$
Llenado de las trampas N_2 (1)	90 min	1×10^{-5}	2×10^{-5}	2×10^{-5}
Encendido del horno de Ca	120 min	3×10^{-6}	3×10^{-6}	3×10^{-6}
Horno de Ca a $1000^\circ C$	150 min	3×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-5}
Introducción del haz supersónico		$1-3 \times 10^{-4}$	$\leq 10^{-5}$	$\leq 10^{-5}$
Fin experimento: hornos apagados	12-16 h	$1-2 \times 10^{-6}$	$1-3 \times 10^{-6}$	$1-3 \times 10^{-6}$

La evolución de la presión en la cámara C-III, cámara donde se realizan los experimentos haz-gas, es análoga a la de la cámara C-II. En estos experimentos, la introducción del haz supersónico se sustituye por la inyección del gas.

2.2 TIPOS DE EXPERIMENTOS REALIZADOS

Durante este trabajo se ha llevado a cabo un estudio dinámico del sistema $\text{Ca}^* + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}^* + \text{H}$. Para ello, se han realizado una serie de experimentos, que a modo de síntesis, se describen brevemente a continuación.

En primer lugar, se llevó a cabo la producción y caracterización de los reactivos utilizados, los haces atómico-moleculares de Ca y HCl, respectivamente, y para ello se realizaron los siguientes experimentos:

- 1.- Formación de un haz de átomos de Ca excitados electrónicamente.
- 2.- Formación de un haz supersónico de HCl.
- 3.- Medidas de intensidad de cada estado metaestable del haz atómico de Ca.
- 4.- Medidas de densidad del haz supersónico de HCl.
- 5.- Medidas de tiempo de vuelo, a partir de las cuales se obtuvieron las distribuciones de velocidad de ambos haces.

Una vez caracterizados los reactivos, se procedió a la medida de los productos de reacción, llevando a cabo los siguientes experimentos:

- 1.- Medidas de quimiluminiscencia en experimentos haz-gas, para la obtención de las secciones eficaces de quimiluminiscencia en valores absolutos de las bandas A($^2\Pi$) y B($^2\Sigma^+$) del CaCl^* .
- 2.- Medidas de polarización de la quimiluminiscencia en experimentos haz-gas, para la determinación del grado de alineamiento rotacional de los productos.
- 3.- Medidas de quimiluminiscencia en experimentos haz-haz, para determinar cual de los dos estados metaestables del átomo de Ca es el responsable de la reacción.
- 4.- Medidas de quimiluminiscencia en experimentos haz-haz por la técnica de tiempo de vuelo en cruce de haces, para la obtención de la función de excitación de la banda A($^2\Pi$) del CaCl^* , con gran resolución en la energía de colisión. Estos experimentos se han llevado a cabo a dos ángulos de colisión distintos, lo que nos ha permitido obtener información sobre la reactividad del sistema en un amplio intervalo de energías de colisión.

2.3 FORMACION DE LOS REACTIVOS

2.3.1 Haces moleculares supersónicos

Los haces supersónicos utilizados en nuestros experimentos se forman en la cámara C-I de la máquina de haces moleculares (véanse figuras 2.1 y 2.2), en un horno de expansión hidrodinámica, horno *nozzle*, que consiste en un tubo de vidrio de 6 mm de diámetro con un orificio en uno de sus extremos de 0.15 mm de diámetro, donde se produce la expansión. En la figura 2.4 puede verse un esquema del mismo. El otro extremo está conectado, a través de una unión recta comercial (CAJON, mod. SS-6-HRCG-4), a un tubo de acero inoxidable que se comunica, mediante otra unión recta comercial (Swagelok, mod. SS-10MO-6-6), con una línea de vidrio situada en el exterior.

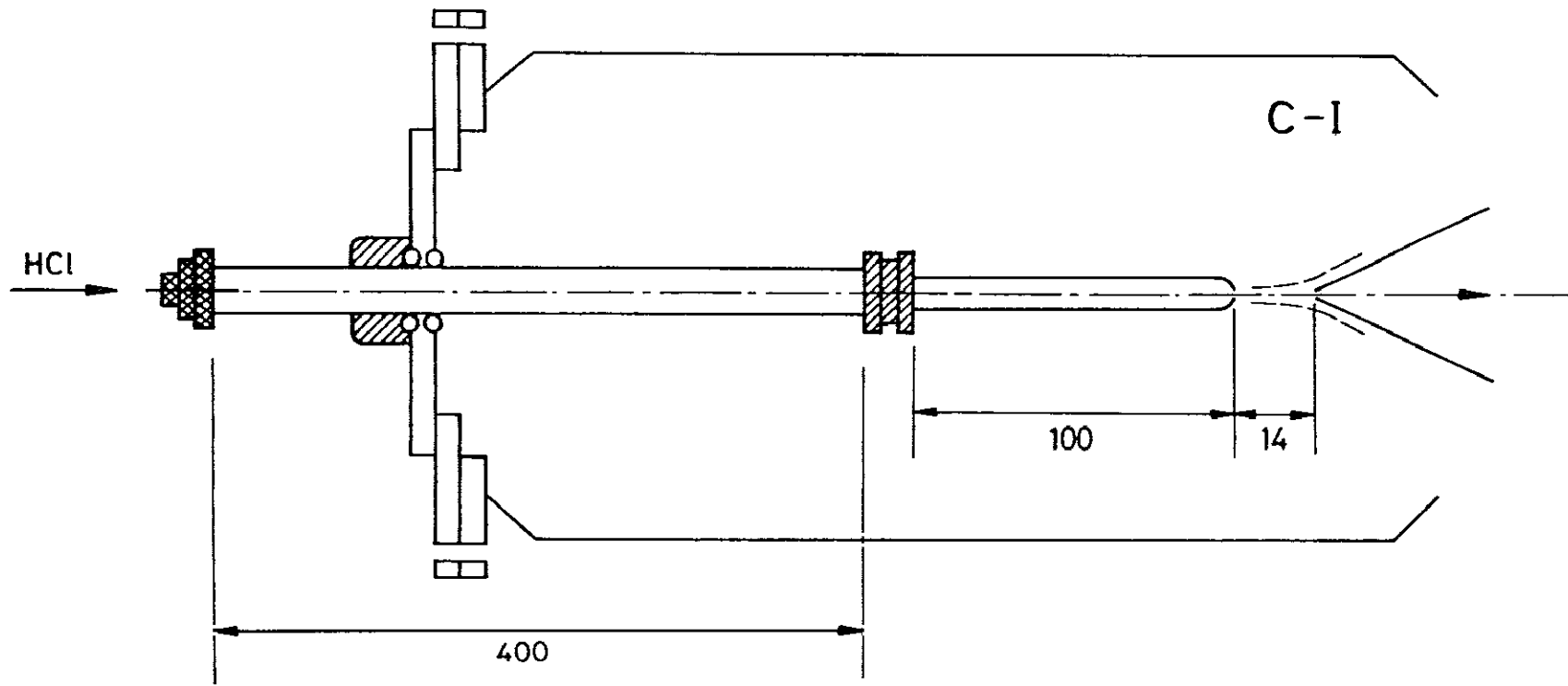
La longitud total del tubo es de 50 cm y va acoplado en una brida de metalato en la que además se dispone de un sistema de alineación en el plano XY, lo que permite optimizar la intensidad del haz en todo momento del experimento.

Para evitar la condensación de sustancias poco volátiles cuando éstas se utilizan, el conjunto del horno se puede calentar hasta una temperatura de 110°C mediante una resistencia de hilo de nicrom aislada con una camisa de tela de vidrio, enrollada sobre él. La calefacción se consigue mediante una fuente de alimentación estabilizada de corriente alterna de 0-75 V. La medida de la temperatura se realiza con un termopar de cromel-alumel, situado en las proximidades del orificio de salida, y conectado a un termómetro digital (Digitec Instruments, mod. 590 KC tipo K). Es posible efectuar lecturas de varios termopares diferentes mediante un selector de puntos de medida (Digitec Instruments, mod. 639).

La presión total en el interior del *nozzle* puede variarse de forma controlada en el intervalo de unas pocas decenas a varios centenares de torr. Al atravesar los gases el orificio de salida y pasar al interior de la cámara C-I, donde la presión no supera nunca el valor de $5 \cdot 10^{-3}$ torr, se produce un estrangulamiento del flujo y la expansión hidrodinámica [171]-[173], que da lugar a la formación de un haz molecular

FIGURA 2.4: Esquema de horno de expansión hidrodinámica, horno *nozzle*

Las longitudes y distancias señaladas están dadas en mm.



supersónico [174], [175].

A 14 mm del orificio de salida del horno, existe un colimador cónico, *skimmer*, con un agujero de 0.3 mm de diámetro en su vertice. La misión del *skimmer* es extraer una pequeña fracción de las moléculas procedentes de la expansión y reflejar el resto para que sean bombeadas, es decir, seleccionar aquellas moléculas con mayor grado de axialidad con respecto a la dirección orificio de salida del horno-*skimmer*. En la zona entre el horno y el *skimmer* las moléculas van sufriendo cada vez menos colisiones hasta que éste es atravesado y el haz pasa a la cámara central, cámara C-II, donde queda definitivamente formado.

Las sustancias que van a ser expandidas se introducen en el *nozzle* mediante una línea de vidrio exterior a la máquina y comunicada con ella a través de una tubería de cobre de 8 mm de diámetro. En la figura 2.5 se muestra un esquema de esta línea con todos los elementos que la componen. Este sistema de inyección permite la mezcla controlada de la sustancia deseada con un gas transportador (He, N-48 S.E.O.).

La presión parcial de He, procedente de la botella, se controla con una llave de aguja fina (Whitey, mod. B-22RS4), mientras que la presión parcial del reactivo se regula con una llave de aguja media (Nupro, mod. SS-2MG) y una bomba peristáltica (Maxterflex Cole-Palmer Instrument Co., mod. 7545) que permite variar controladamente el flujo de bombeo, midiéndose la presión parcial de cada componente en un manómetro de mercurio. Para evitar condensaciones, toda la línea de conducción de gases se calienta a una temperatura aproximada de 60°C mediante una resistencia de nicrom, aislada con una camisa de tela de vidrio, enrollada a la línea y conectada a un autotransformador de tensión regulable.

Esta línea permite variar la fracción molar de la mezcla gas ligero/gas pesado, y de este modo, variar la velocidad del haz resultante y por tanto la energía de colisión del experimento.

Toda la línea se bombea mediante una bomba rotatoria (Leybold-Heraeus, mod. D2-A) con velocidad nominal de bombeo de $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en el intervalo de presiones de 760 a 100 torr.

FIGURA 2.5: Esquema de la línea de inyección de gases al horno *nozzle*

BR : Bomba rotatoria.

M-1, M-2 : Matraces para líquidos.

LA : Llave angular.

LT : Llave de teflón.

LR : Llave recta.

LV : Llave de vidrio.

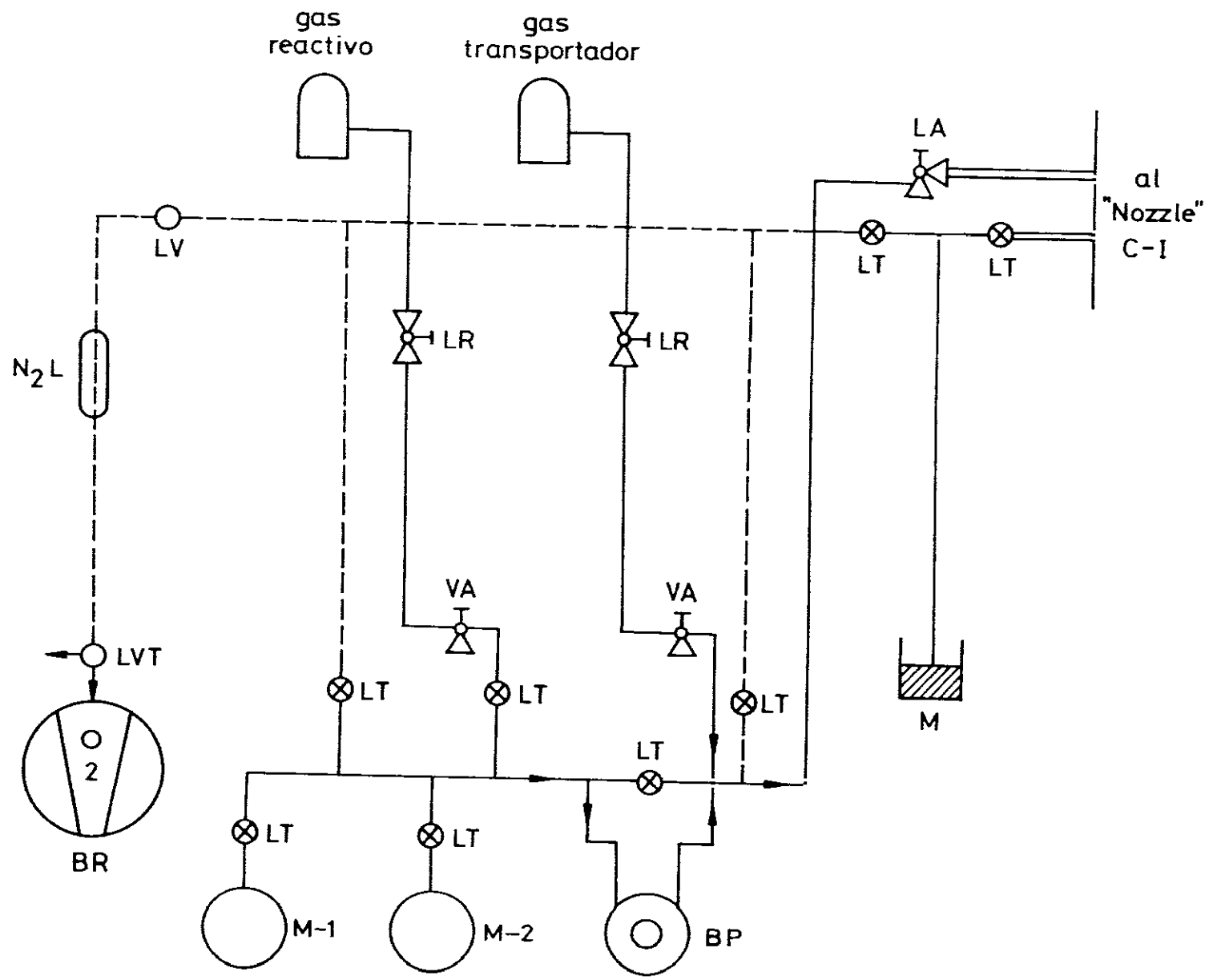
LVT : Llave de vidrio de tres pasos.

VA : Válvula de aguja.

M : Manómetro.

BP : Bomba peristáltica.

N₂L : Trampa de nitrógeno líquido.



En el caso de los haces de HCl, se ha utilizado una mezcla comercial en He al 5% (HCl, ARGON UN 1050). Para la formación de estos haces no se utiliza la línea de vidrio anteriormente mencionada. La botella en cuestión se comunica directamente con el *nozzle*, mediante tubo de teflón de 6 mm de diámetro y uniones rectas de acero inoxidable (Swagelok, mod. SS-6MO-6), intercalando entre la botella y el *nozzle* una llave de aguja fina de acero inoxidable (Whitey, mod. SS-22RS6MM) para controlar el caudal.

2.3.2 Haces excitados electrónicamente

Los haces excitados electrónicamente se producen en horno de alta temperatura, diseñado y puesto a punto en nuestro laboratorio [132], [133]. En la figura 2.6 puede verse un esquema del mismo.

Este horno puede instalarse alternativamente en la brida superior de la cámara C-II o en la brida superior de la cámara C-III, dependiendo de que la configuración del experimento a llevar a cabo sea haz-haz o haz-gas, respectivamente.

El horno, de forma cilíndrica, consta de cuatro elementos, concéntricos entre sí: carcasa refrigeradora, elemento radiador, elemento calefactor y crisol.

La carcasa refrigeradora es de cobre y en ella se halla enrollada y soldada una tubería de cobre de 6 mm de diámetro por donde circula el agua de refrigeración. En su interior se encuentra un tubo de acero inoxidable de 50 mm de diámetro, 1 mm de espesor y 100 mm de longitud, que constituye el elemento radiador e impide que la radiación se disipe hacia el exterior.

El elemento calefactor es de acero refractario (AISI-310), con un diámetro interior de 35 mm, una longitud de 175 mm y un espesor de 0.18 mm en la parte superior y 0.30 mm en la parte inferior.

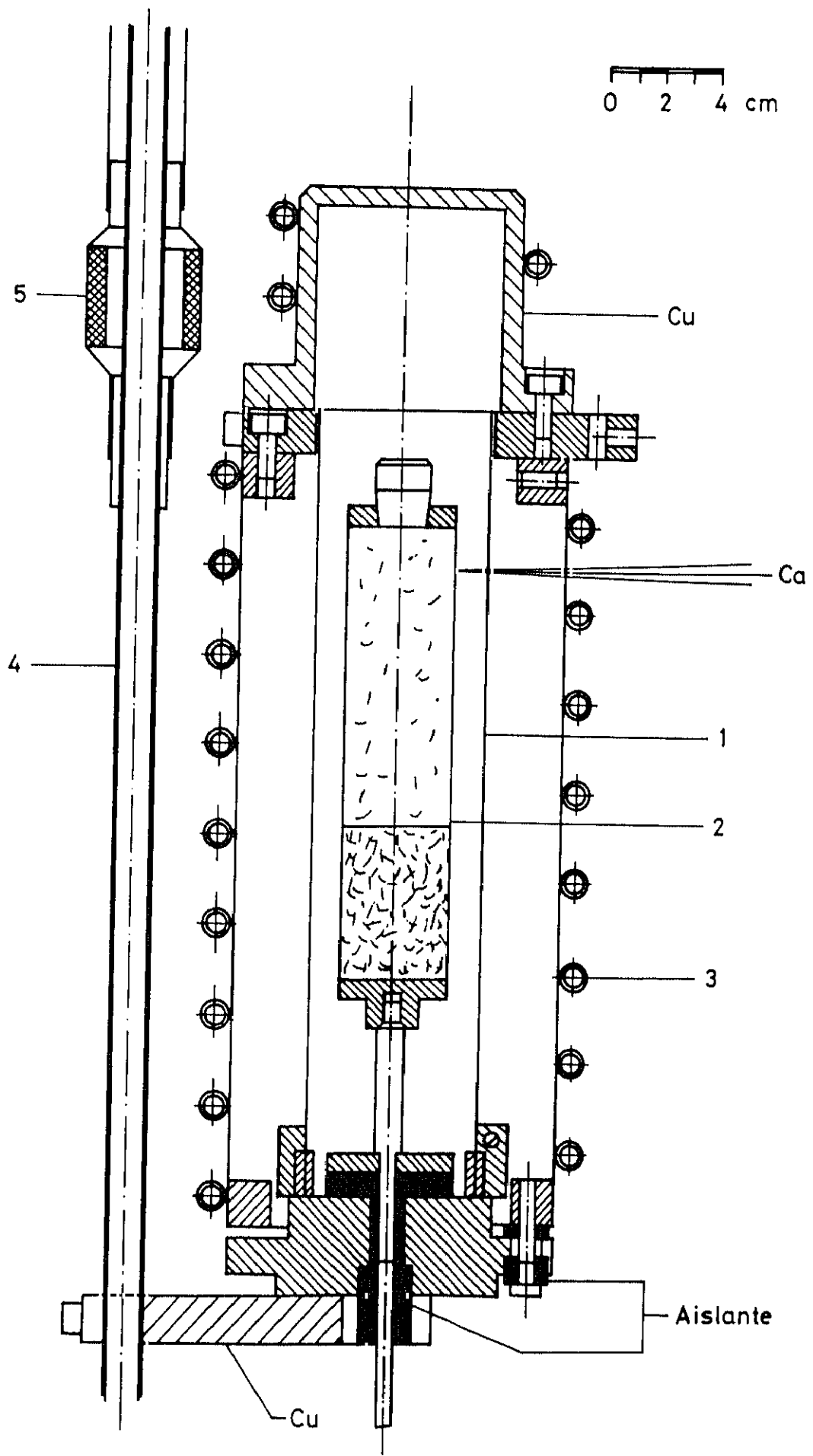
Esta diferencia de espesores origina un gradiente de temperaturas en el crisol y un elevado efecto termoiónico en la parte superior del elemento calefactor.

En un principio, el elemento calefactor era de acero eustenítico (Sandvik 253-

FIGURA 2.6: Esquema del horno de alta temperatura

- 1 : Elemento calefactor.
- 2 : Crisol.
- 3 : Carcasa de cobre con circuito de refrigeración por agua.
- 4 : Tuberías de entrada de agua y corriente para el circuito de refrigeración y calefacción, respectivamente.
- 5 : Piezas de sujeción del horno a la brida.

Se ha omitido el elemento radiador, situado entre 1 y 3 para mayor claridad del dibujo.



MA) [132], cuya resistencia a la temperatura es muy elevada. Este acero dejó de fabricarse y fue sustituido por acero refractario (AISI-310). Pese a la similitud en la composición de ambos aceros, su resistencia mecánica y térmica es muy diferente. Por ello, fue necesario modificar completamente el diseño, tanto del elemento calefactor como de la pieza que lo soporta en el interior del horno. Estas modificaciones, lejos de ser triviales, constituyeron un gran esfuerzo en la puesta a punto del horno de alta temperatura.

El crisol, de acero refractario (Uginox, mod. 30/20 Mo), está formado por un recipiente de 25 mm de diámetro, 0.5 mm de espesor y 110 mm de longitud, donde se deposita la sustancia que se desea vaporizar. El cierre hermético del recipiente se consigue con un tapón troncocónico del mismo material que encaja perfectamente en la parte superior del mismo. A 27 mm desde la parte superior, lleva un orificio de 0.5 mm de diámetro, por donde sale el haz. El recipiente se encuentra suspendido en el espacio mediante una varilla roscada M-4 de acero inoxidable en cuyo extremo se halla soldada una arandela de 28 mm de diámetro y 3 mm de espesor, que impide balanceos indeseables del crisol y lo mantiene completamente vertical.

La alineación de los colimadores de los elementos que componen el horno y el orificio del crisol es muy importante, ya que durante el experimento, van a producirse dilataciones tanto en el elemento calefactor como en el crisol, debido a la elevada temperatura de trabajo necesaria para producir el haz.

Los colimadores de la carcasa y del elemento radiador son iguales y ambos deben alinearse cuidadosamente con el centro de colisión. Para tener en cuenta la dilatación del elemento calefactor, su colimador es ovalado y la parte superior del mismo debe coincidir con los colimadores de la carcasa y del radiador. Finalmente, se alinea el orificio del crisol, en la dirección del eje vertical, y para tener en cuenta su dilatación, se sitúa a la altura del borde inferior de los colimadores de la carcasa y del radiador. Durante el experimento, se produce la dilatación quedando los cuatro elementos perfectamente colineales entre sí y con el centro de colisión.

Todos los elementos del horno se hallan eléctricamente aislados entre sí me-

dian­te arandelas y piezas de material aislante (Dupont, mod. Vespel SP RES5565) requisito indispensable para que pueda producirse la descarga.

El elemento calefactor se une a unas tuberías de cobre, paralelas entre sí, de 20 mm de diámetro, por donde circula el agua de refrigeración y la corriente de calefacción, mediante unas bridas de cobre, y en torno a él se disponen los restantes elementos tal y como se muestra en la figura 2.6. Estas tuberías a su vez se unen a la brida superior de la cámara correspondiente¹ (aisladas de la misma mediante unas piezas de teflón, para impedir el cortocircuito) y mantienen el horno suspendido en el espacio en posición vertical. Mediante tubo de teflón de 6 mm de diámetro y conectores rectos comerciales (Swagelok, mod. B-6MO-6), estas tuberías se unen a la carcasa, cerrándose así el circuito de refrigeración e impidiendo el cortocircuito del sistema de calefacción.

Con esta disposición, se consigue un horno de alta temperatura de gran capacidad y rápida calefacción, y un crisol con una buena cámara de vapor que impide proyecciones de líquido indeseables en la formación del haz.

La corriente de calefacción procede de un transformador de bajo voltaje y alta intensidad, alimentado por un reostato Variac, con salida regulable entre 0 y 250 V, lo que permite modificar la temperatura del horno al variar el voltaje de calefacción.

La temperatura se mide con un pirómetro óptico (Leeds & Northrup, mod. 8627-6) en el intervalo de 800 a 1300°C, a través de una ventana de metacrilato que existe en la brida lateral de cierre de la cámara. La lectura se corrige con la emisión del cuerpo negro y con el efecto de la ventana antes referida.

Una vez obtenido el haz en estado fundamental, se excita con una descarga de bajo voltaje, mediante una fuente de alimentación estabilizada de corriente continua contruida en nuestro laboratorio ² (0-100 V y 0-4 A ó 0-50 V y 0-8 A), produciéndose

¹C-II si el experimento es haz-haz o C-III si el experimento es haz-gas

²Deseo expresar mi agradecimiento a J. Castaño Aspas, quien diseñó y construyó la fuente de alimentación a la que se hace referencia

la descarga entre el crisol y el elemento calefactor o bien entre el crisol y la carcasa. El efecto termoiónico anteriormente mencionado inicia la descarga, por sucesivas colisiones entre los átomos de calcio y los electrones emitidos por el elemento calefactor incandescente, estableciéndose una corriente constante a través del haz, que cierra el circuito, produciéndose así el haz excitado electrónicamente. Para eliminar los iones que pudieran producirse, el crisol se conecta siempre al polo negativo del circuito de la descarga, cuyo esquema se muestra en en la figura 2.7.

De esta manera, se han formado haces atómicos estables e intensos de Ca metaestable. En la figura 2.8 se muestra el diagrama energético de los primeros estados del átomo de Ca, de los cuales, los estados $^3P_{0,1,2}$ y 1D_2 son metaestables y con tiempos de vida del orden del milisegundo (véase tabla 2.2).

TABLA 2.2: Propiedades de los primeros estados electrónicos metaestables del átomo de Ca.

Estado	Energía /eV	τ /ms [176]	A_{mn} / s ⁻¹ †
4^1S_0	0.00	—	—
4^3P_1	1.88	0.34 ± 0.02	2898.5
3^1D_2	2.71	1.51 ± 0.13	40.0

† El tiempo de vida de un estado excitado se define como $\tau = \frac{1}{\sum A_{mn}}$, siendo $\sum A_{mn}$ la suma de los coeficientes de Einstein de todas las transiciones posibles a partir de dicho estado excitado.

Entonces, los átomos pueden viajar el el interior de la máquina de haces moleculares una distancia considerable antes de emitir por término medio un fotón y

FIGURA 2.7: Esquema de la descarga para la producción de haces metaestables

~ : Alimentación de la red.

V : Autotransformador de tensión regulable.

T : Transformador de bajo voltaje y alta intensidad.

C : Crisol.

H : Elemento calefactor.

S : Elemento radiador.

R : Conjunto de resistencias de nicrom de 3, 6 y 12 Ω , respectivamente.

P : Fuente de alimentación estabilizada o generador de pulsos.

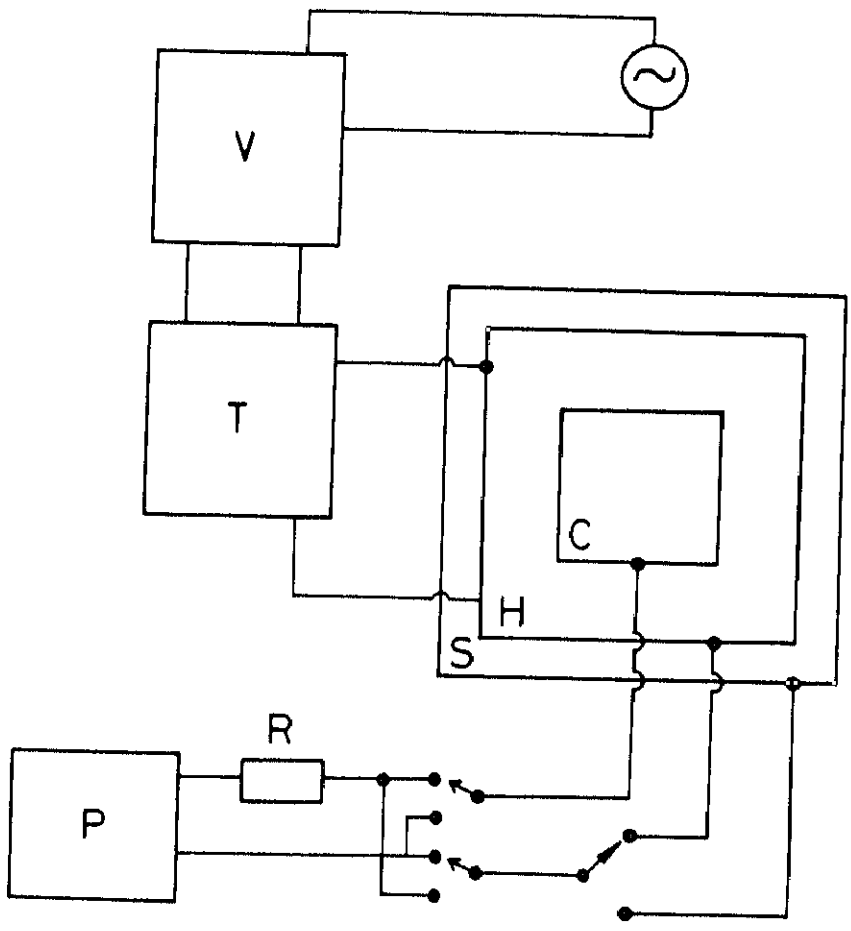
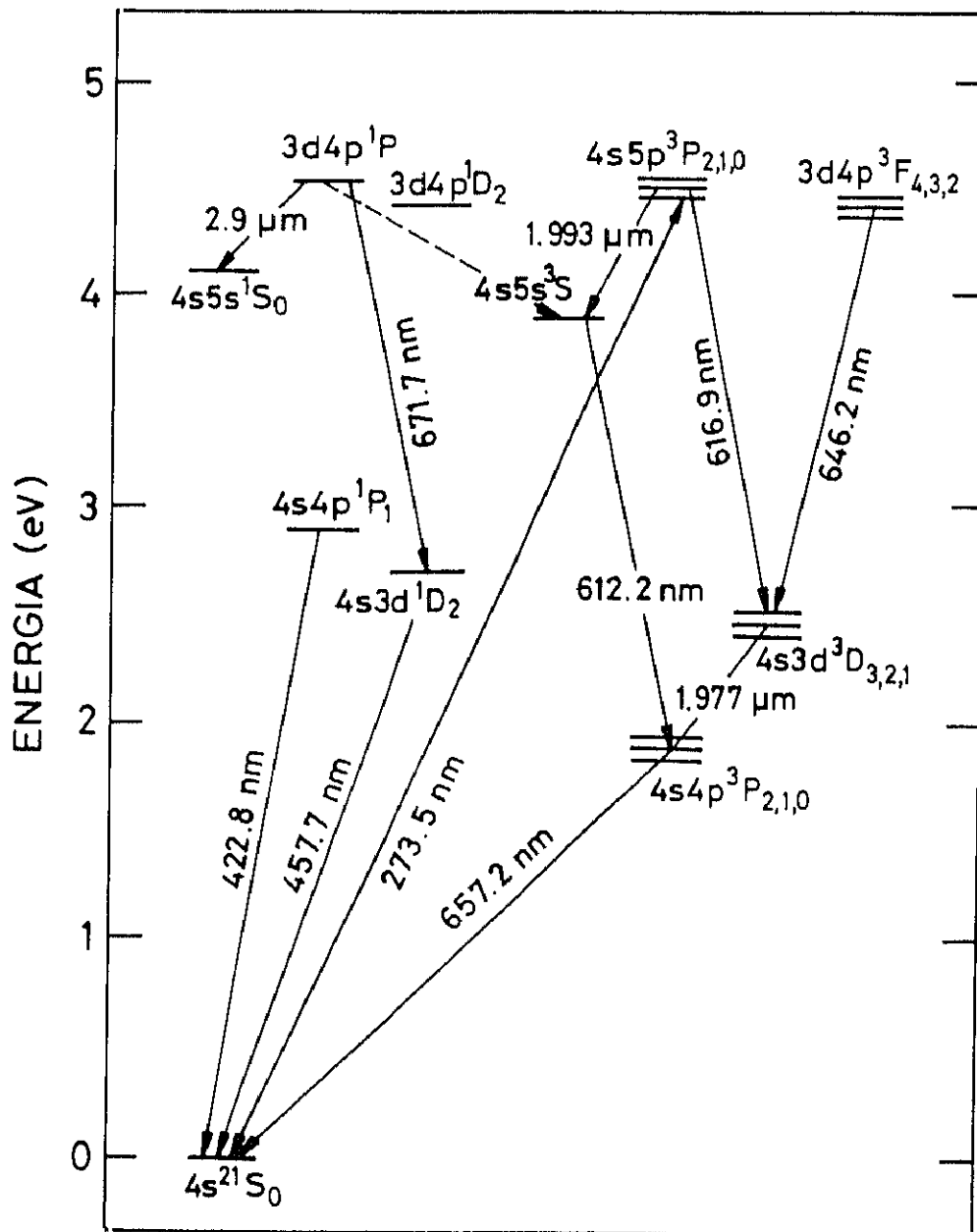


FIGURA 2.8: Diagrama de los primeros niveles energéticos del átomo de Calcio



regresar al estado fundamental, lo que permite medir la intensidad y la reactividad de cada uno de ellos.

En la fotografía 2.2 puede verse un haz de Ca viajando en el interior de la máquina de haces moleculares.

2.3.3 Célula de reacción. Experimentos haz-gas

Los experimentos haz-gas se han realizado en la cámara C-III de la máquina de haces moleculares.

En el interior de la cámara se encuentra el horno de alta temperatura descrito en el apartado anterior, situándose la célula de reacción a 10 cm en la dirección perpendicular al haz.

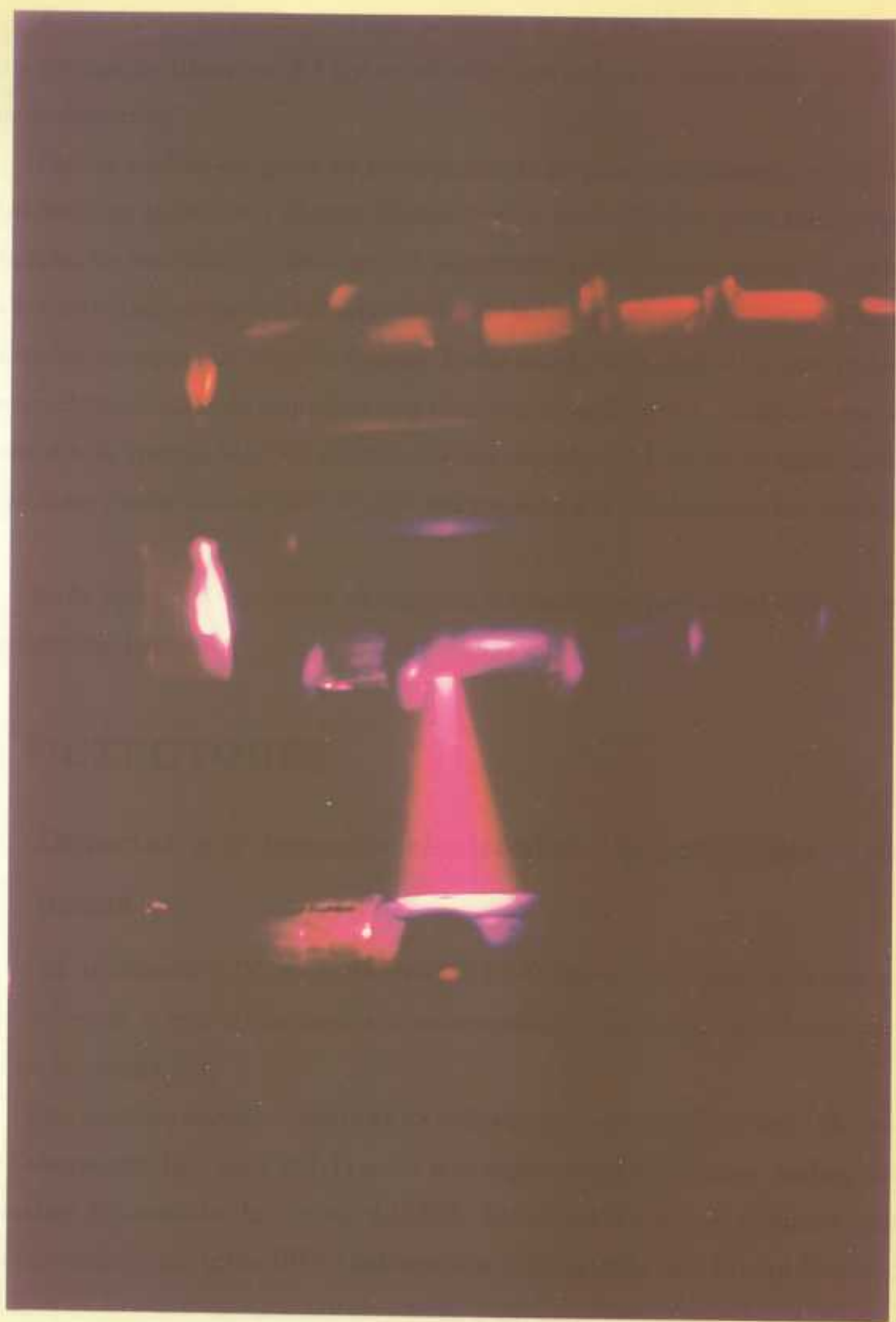
La célula de reacción, de acero inoxidable, es de forma cúbica con unas dimensiones de 6 x 6 x 6 cm. Esta célula se mantiene en el espacio sujeta por un soporte unido a una tuerca de un tornillo fijo en la cámara, sistema que permite variar la altura para su alineación con el haz de Ca.

La célula está unida a un tubo de acero inoxidable mediante una unión comercial también de acero inoxidable (CAJON SS-4-UT-6), que comunica con el exterior a través de un pasamuros comercial y que permite el acceso del gas a la zona de reacción.

La presión del gas, procedente de la botella de HCl se controla con una llave de aguja fina y se mide con un manómetro de capacitancia (Edwards, mod. Barocel 600) con capacidad de medida en el intervalo de 0 a 10 torr, conectado a una unidad de lectura digital (Edwards Type, mod. 1500).

La célula tiene dos agujeros circulares de 4 mm de diámetro por donde entra y sale el haz atómico de Ca. También lleva incorporada una ventana de vidrio situada a 90 mm de un pequeño telescopio que enfoca la luz en el exterior de la máquina. Este telescopio está formado por dos lentes biconvexas ($f = 30$ mm) que colectan y enfocan la luz en una fibra óptica de cuarzo (PCS 1000 W) de 1 mm de diámetro, acoplada en un sistema de alineación XYZ.

FOTOGRAFIA 2.2: Vista lateral de un haz de Ca metaestable



El otro extremo de la fibra esta acoplado en un sistema óptico, compuesto por otro sistema de alineación XYZ y un objetivo que enfoca la señal luminosa en el sistema de detección.

Para la medida del grado de polarización de la quimiluminiscencia molecular se ha utilizado un polarizador (Ealing Electro Optics, mod. 23-5671 B49) intercalado entre la zona de reacción y el detector. El polarizador presenta una absorción preferencial por un estado de polarización particular de la luz que se desea detectar, siendo esencialmente transparente para los demas. Dicho estado de polarización tendrá una orientación determinada con respecto a una dirección específica del polarizador, que se denomina eje de transmisión. En nuestro sistema experimental, el eje de transmisión del polarizador puede variarse entre 0 y 90° con respecto a la dirección del haz atómico de Ca.

En la figura 2.9 se muestra un esquema del sistema experimental utilizado en los experimentos haz-gas.

2.4 DETECTORES

2.4.1 Detector por impacto electrónico. Espectrómetro de masas

En la cámara C-IV, en la dirección del haz supersónico, está instalado un detector universal, que se utiliza para la caracterización de los haces supersónicos producidos en la cámara C-I.

Este detector universal consta de un ionizador por impacto electrónico (Extranuclear Laboratories Inc., mod. 091-1) unido a un espectrómetro de masas cuadrupolar (Extranuclear Laboratories Inc., mod. 4-162-8). Los cables de control de ambos aparatos se conectan a una brida UIIV (Extranuclear Laboratories Inc. Flange Mounted Mass Filter) montada a su vez sobre otra brida mayor de acero inoxidable que cierra la cámara aislandola del exterior.

FIGURA 2.9: Esquema del sistema experimental para la medida de quimiluminiscencia haz-gas

CR: Célula de reacción.

DM: Manómetro de capacitancia.

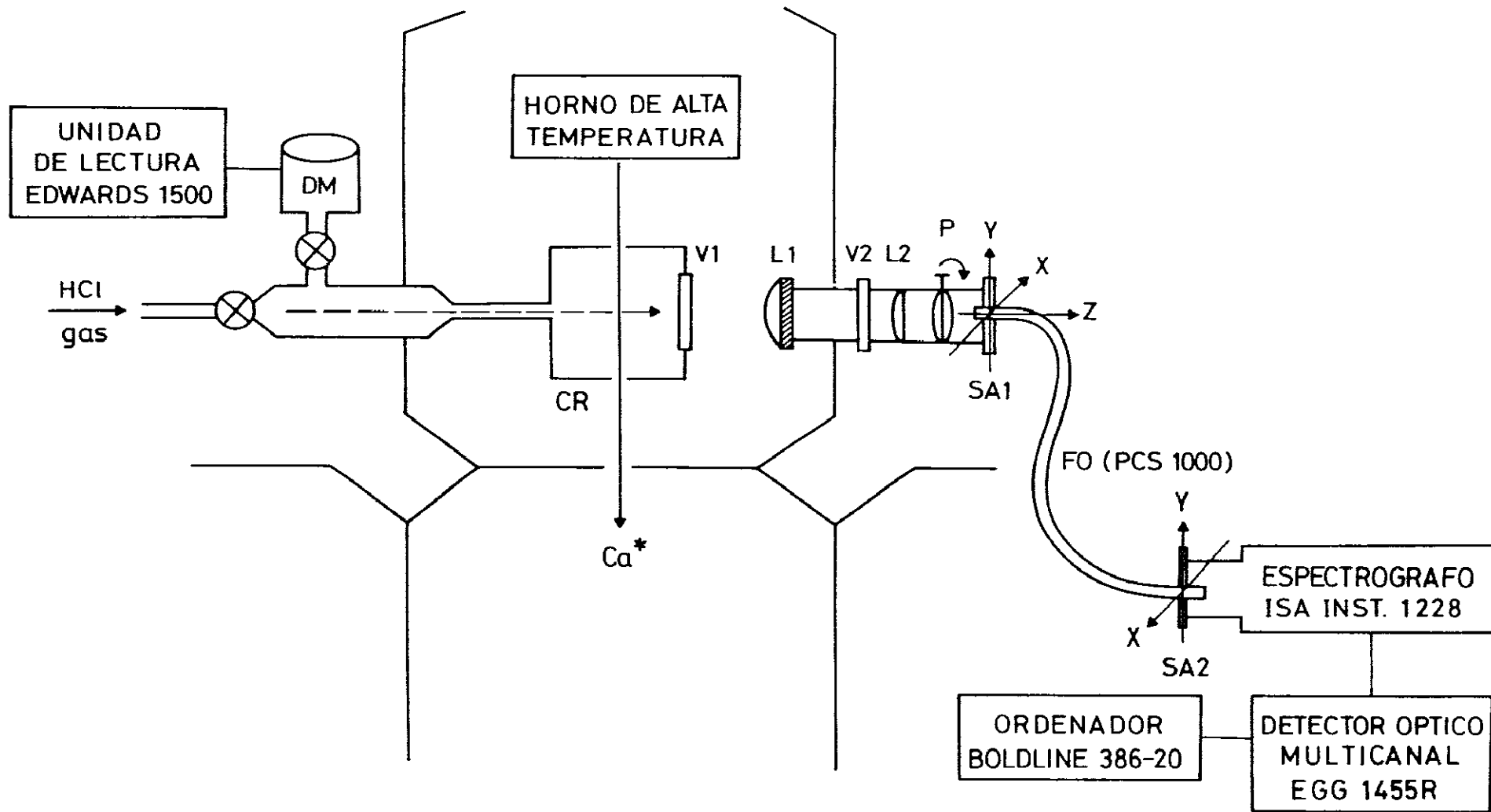
L1, L2: Lentes biconvexas.

V1, V2: Ventanas de vidrio.

P: Polarizador.

SA1, SA2: Sistemas de alineación XYZ.

FO: Fibra óptica de cuarzo.



Estos cables se conectan a los controles del ionizador (Extranuclear Laboratories Inc. Ionizer Control, mod. 020-2) y del cuadrupolo (Extranuclear Laboratories Inc. Quadrupole Power Supply Model QPS con High Q-Head, mod. 012-15). El control del cuadrupolo va conectado a la fuente de alimentación RF/DC (Extranuclear Laboratories Inc., mod 450) para una corriente máxima de 300 mA. La alimentación eléctrica de todos los sistemas se realiza mediante un transformador-estabilizador de corriente (Extranuclear Laboratories Inc. 4 x 115 V).

Los iones producidos por impacto electrónico son extraídos mediante un extractor eléctrico y un sistema analizador de triple filtro, que focaliza los iones en el sistema cuadrupolar de selección de masas. Esta selección va de 1 a 300 u.m.a. El detector es dual, incluyendo un multiplicador de electrones y un detector de Faraday convencional.

Un esquema del espectrómetro de masas puede verse en la figura 2.10.

2.4.2 Telescopio-Fotomultiplicador

El telescopio está instalado en la brida superior de la cámara C-II, paralelo al horno de alta temperatura, y acoplado a un fotomultiplicador, se utiliza para la caracterización del haz de Ca^* y para la detección de los productos en los experimentos haz-haz.

El telescopio está formado por tres lentes biconvexas (SPINDLER & HOYER BK7) de distancias focales $f_1 = 30$ mm, $f_2 = 100$ mm y $f_3 = 50$ mm, situadas a 40, 190 y 450 mm respectivamente, del centro de colisión, y está acoplado, como ya se ha mencionado, a un fotomultiplicador de 11 etapas (RCA, mod. C31034), alimentado por una fuente de alimentación estabilizada de alto voltaje (Stanford, mod. PS350/5000 V-25 W).

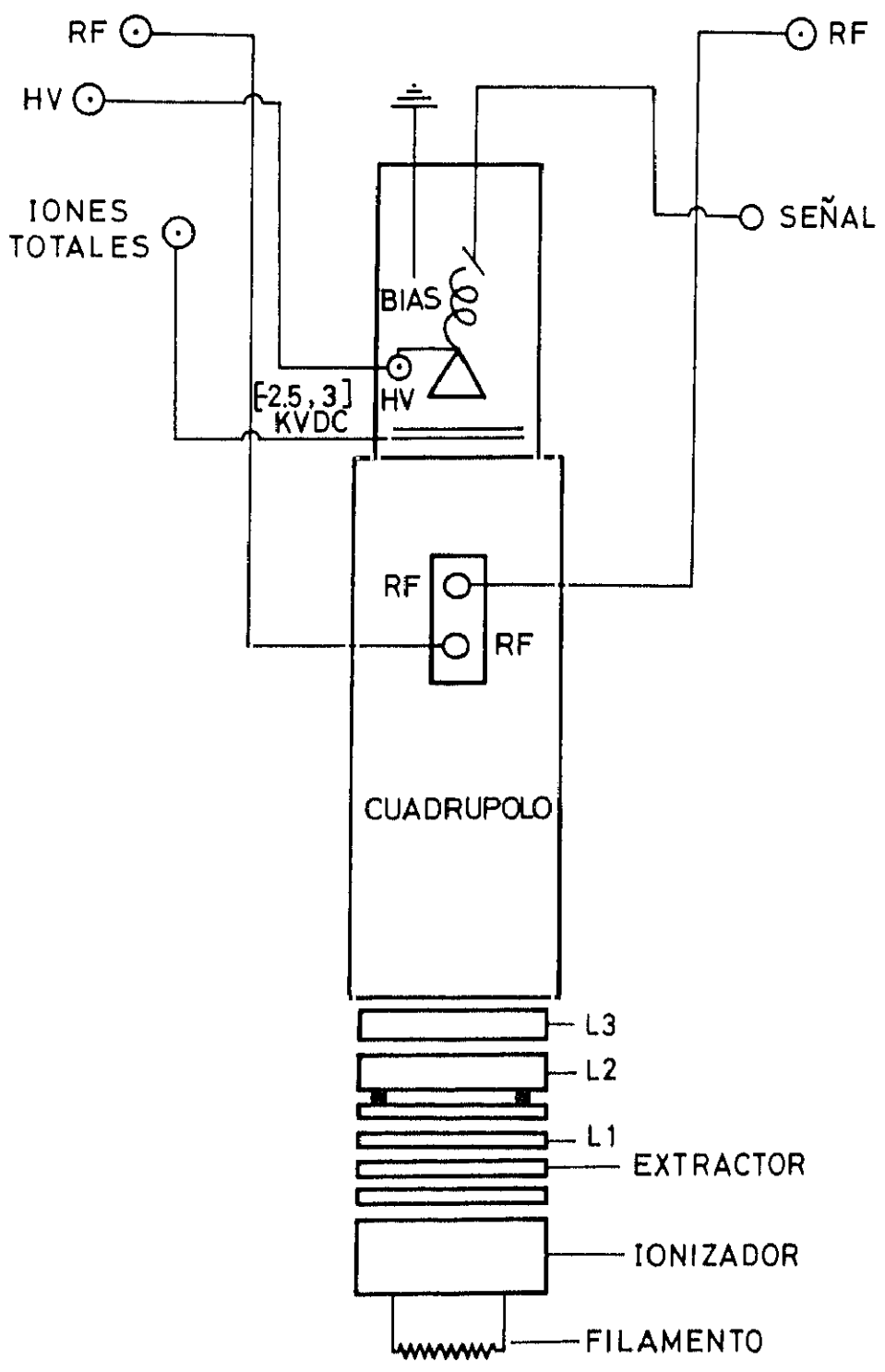
Para aislar la luz que se desea detectar, se utilizan filtros interferenciales apropiados, intercalados entre el telescopio y el fotomultiplicador. También puede intercalarse, entre el filtro y el fotomultiplicador, un polarizador si se desea estudiar la polarización de la luz emitida por los productos de reacción.

FIGURA 2.10: Esquema del espectrómetro de masas cuadrupolar

HV: Conexiones a la fuente de alimentación de alto voltaje.

RF: Conexiones a la fuente de alimentación de radiofrecuencias.

L1, L2, L3: Sistema analizador de triple filtro.



En la figura 2.11 puede verse un esquema del telescopio al que se hace referencia.

2.4.3 Detector óptico multicanal. DOMC

El sistema de detección utilizado en los experimentos de quimiluminiscencia haz-gas es un analizador óptico multicanal (EG&G, Princenton Applied Reseach, OMA-III) constituido por un detector óptico multicanal de 1024 fotodiodos (mod. 1455R-700-G) y un modulo de detección (mod. 1462), acoplados a un generador de impulsos (mod. 1303) y un amplificador de impulsos (mod. 1304). Todo el sistema se halla a su vez acoplado a un monocromador (mod. 1228) y controlado por un ordenador (Boldline, mod. 386-20) a través de una interfase (mod. 1461) y una tarjeta de comunicación GPIB (mod. GP488B).

Los detectores ópticos multicanales (DOMC) son circuitos integrados compuestos por una matriz de hasta 10^3 fotodiodos que actúan como detectores, con resolución espacial [17].

El DOMC posee, acoplado a la red de fotodiodos mediante una fibra óptica, un amplificador de imagen constituido por un multiplicador de electrones de panel microcanal. El amplificador está formado por un fotocátodo semitransparente, que emite electrones cuando sobre él inciden fotones. Los electrones emitidos son acelerados por el potencial existente entre el fotocátodo y el multiplicador de electrones, y atraviesan esta zona. La mayor parte de estos electrones entran en una placa constituida por un conjunto de capilares de vidrio (canales) de paredes parcialmente conductoras. La diferencia de potencial existente entre las paredes de panel multicanal acelera los electrones a través de los canales, produciendo así numerosas colisiones y multiplicando los electrones liberados en cada una de ellas.

El paquete de electrones que sale de la placa se acelera de nuevo hacia una pantalla de fosforo mediante un voltaje de 5 kV. Al incidir los electrones sobre la pantalla se produce la emisión de fotones desde ésta. La luz emitida por la pantalla

FIGURA 2.11: Esquema del telescopio

La dimensión horizontal está aumentada respecto a la vertical.

1 : Colimador.

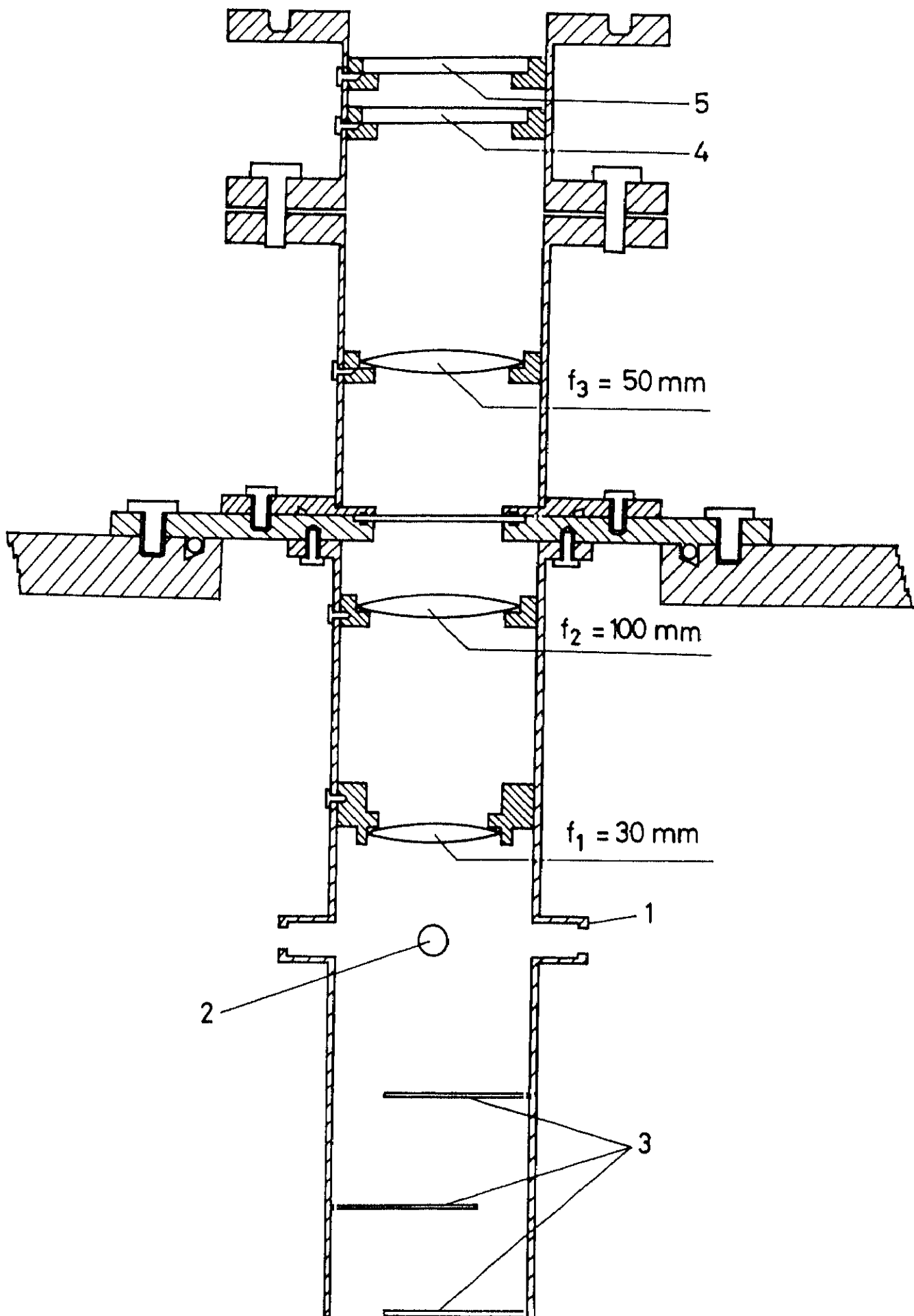
2 : Colimador haz supersónico.

3 : Amortiguadores ópticos que impiden el paso de luz al telescopio pero permiten el bombeo de la zona de colisión.

4 : Filtro interferencial.

5 : Polarizador.

Se ha omitido el colimador del haz de Ca^* para mayor claridad del dibujo.



incide en la red de fotodiodos de silicio mediante la fibra óptica.

Antes de que llegue luz a los fotodiodos, estos están cargados, actuando así como condensadores cargados. Cuando incide la luz sobre uno de estos fotodiodos se liberan electrones, quedando por tanto, parcialmente descargado. Todos los fotodiodos en la red están, en principio, igualmente cargados. Durante el tiempo de exposición, se produce en cada uno una descarga proporcional a la cantidad de luz que incide sobre él. La lectura sucesiva de cada fotodiodo produce una señal, que tras ser amplificada, se envía a un controlador para su digitalización. Cada fotodiodo es cargado inmediatamente tras ser leído.

En la figura 2.12 se muestra un esquema del DOMC descrito, junto con un diagrama del circuito de detección.

Las principales ventajas de los DOMC con respecto a los fotomultiplicadores convencionales son las siguientes:

- 1.- Los DOMC almacenan señales luminosas y permiten la integración en un amplio intervalo de tiempo, mientras que los fotomultiplicadores responden únicamente cuando la radiación incide en el cátodo.
- 2.- Todos los canales del sistema son irradiados simultáneamente. Acoplados detrás de un espectrógrafo, pueden medir un amplio intervalo de longitudes de onda, mientras que los fotomultiplicadores acoplados a un monocromador detectan únicamente la radiación que pasa a través de la rendija de salida, que define la resolución. En nuestro sistema, con una resolución espacial de 1200 líneas por mm y una dispersión lineal del monocromador de $25 \text{ \AA}/\text{mm}$, la resolución espectral es 0.40 \AA . La longitud del DOMC es 17.5 mm y puede detectar simultáneamente un intervalo de longitudes de onda de 44 nm.
- 3.- En nuestro sistema, la señal eléctrica se transforma automáticamente en forma digital. Esto permite almacenarla en el ordenador para su posterior análisis. La corriente oscura del DOMC y la radiación de fondo superimpuesta en la señal incidente se restan automáticamente.

FIGURA 2.12: Esquema de un Detector óptico multicanal

(a) DOMC

(b) Diagrama del circuito de detección.

FC: Fotocátodo de cuarzo.

EP: Entrada de la puerta.

ME: Multiplicador de electrones. Intensificador.

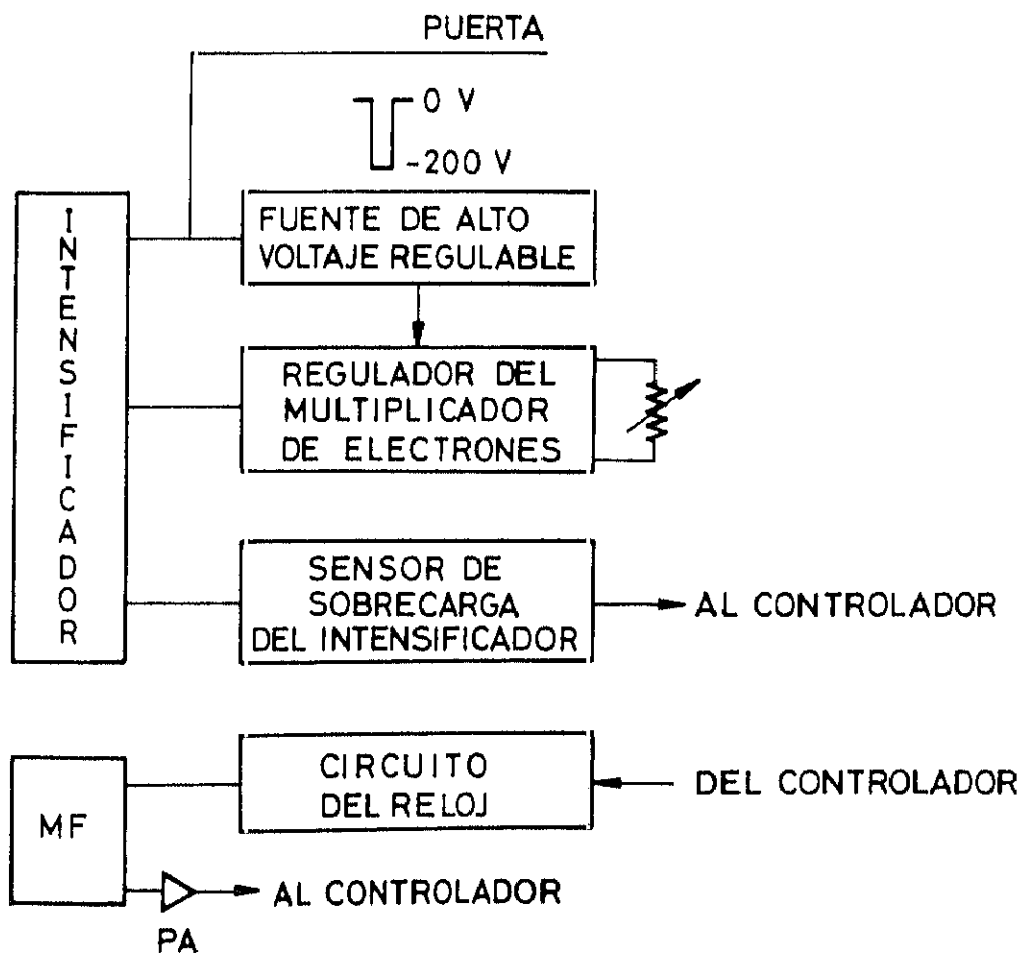
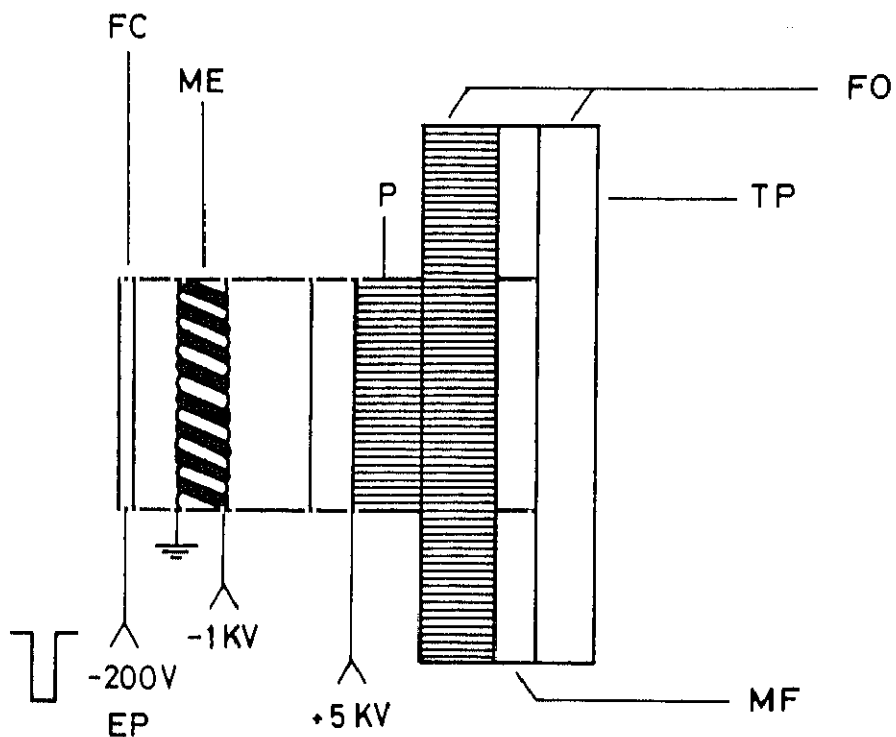
P: Pantalla de fosforo.

FO: Fibras ópticas.

MF: Matriz de fotodiodos.

TP: Enfriador por efecto Peltier.

PA: Preamplificador.



- 4.- Los DOMC también pueden trabajar con radiación modulada, lo que permite detectar señales con una elevada resolución temporal.

Por tanto, los DOMC combinan las ventajas de alta sensibilidad, detección simultánea de amplios intervalos espectrales y resolución temporal.

2.5 CARACTERIZACION DE LOS REACTIVOS

2.5.1 Haces moleculares supersónicos

La caracterización del haz supersónico consiste en la medida de su densidad y velocidad. Para ambas medidas se ha utilizado el espectrómetro de masas cuadrupolar descrito en el apartado 2.4.1.

Para detectar estos haces es necesario modularlos, lo que aumenta la relación señal/ruido y emplear detección amplificada en fase a la frecuencia de modulación, debido a la baja eficiencia de los detectores universales y a la distancia que debe recorrer el haz supersónico desde que se forma en la cámara C-I, atravesando la cámara C-II y llegando a la cámara C-IV donde se encuentra el detector.

El sistema de modulación consiste en un disco rotatorio, *chopper*, con dos tipos de ranuras. Las más estrechas se utilizan para la referencia y las medidas de las velocidades de los haces, y las más anchas para las medidas de las densidades y de dispersión reactiva.

El movimiento del disco se consigue mediante un motor de corriente continua (Maxon DC, mod. 2023.912) alimentado por una fuente estabilizada de corriente continua (Lambda mod., L.P. 530-FM-W) que permite variar la frecuencia de giro en el intervalo de 0 a 250 Hz.

La frecuencia de referencia se consigue con una bombilla y un fotodiodo. El haz de luz es cortado periódicamente y a la misma frecuencia que el haz supersónico, consiguiéndose así que la frecuencia del haz y de la referencia sean idénticas. En la figura 2.13 aparece un esquema del disco modulador y del circuito de referencia

utilizado.

Para la medida de la densidad, la señal procedente del detector se lleva a un amplificador de corriente (Keithley Instrument, mod. 427) y de éste a un amplificador de fase (Keithley Instrument Lock-in Autolock, mod. 840) que filtra la señal exclusivamente a la frecuencia de referencia. En la figura 2.14 puede verse un esquema de la disposición electrónica para la realización de estas medidas.

La medida de la distribución de velocidades del haz se lleva a cabo mediante la técnica de tiempo de vuelo [11], [177], que consiste en medir el tiempo que un pulso de moléculas tarda en recorrer una distancia conocida, que se denomina *distancia de vuelo*. Ahora, se emplean las ranuras estrechas del *chopper*, y éste debe girar tan rápido como sea posible con el fin de obtener un pulso de moléculas lo más estrecho posible y confinar al máximo la incertidumbre en la escala temporal. La señal procedente del espectrómetro de masas se lleva en este caso, después de ser amplificada, a un educador (P.A.R., mod. TDH-9) y la salida de éste a un ordenador (Inves, mod. PC-640 A Turbo II), a través de un convertidor analógico-digital (Stanford, mod. SR245), donde se almacena para su posterior análisis. En la figura 2.15 puede verse la disposición electrónica para la realización de estas medidas.

Como ya se ha mencionado, la utilización de un *chopper* con ranuras anchas y estrechas alternadas permite realizar simultáneamente medidas de densidad y tiempo de vuelo. La forma de la onda total obtenida con este *chopper* consistirá en una serie de picos anchos y estrechos alternados. Los picos estrechos, situados a unos pocos microsegundos del pulso de referencia y procedentes de las ranuras estrechas ($\Delta d = 1$ mm) permiten medir la distribución de tiempos de vuelo. Los otros picos, mucho más anchos y más intensos, situados lejos en la escala temporal y procedentes de las ranuras anchas ($\Delta d = 40$ mm) permiten medir la densidad del haz. En la figura 2.16 aparecen estas dos señales para un haz de HCl/He (HCl en He al 5%).

FIGURA 2.13: Esquema del circuito de referencia y del disco modulator

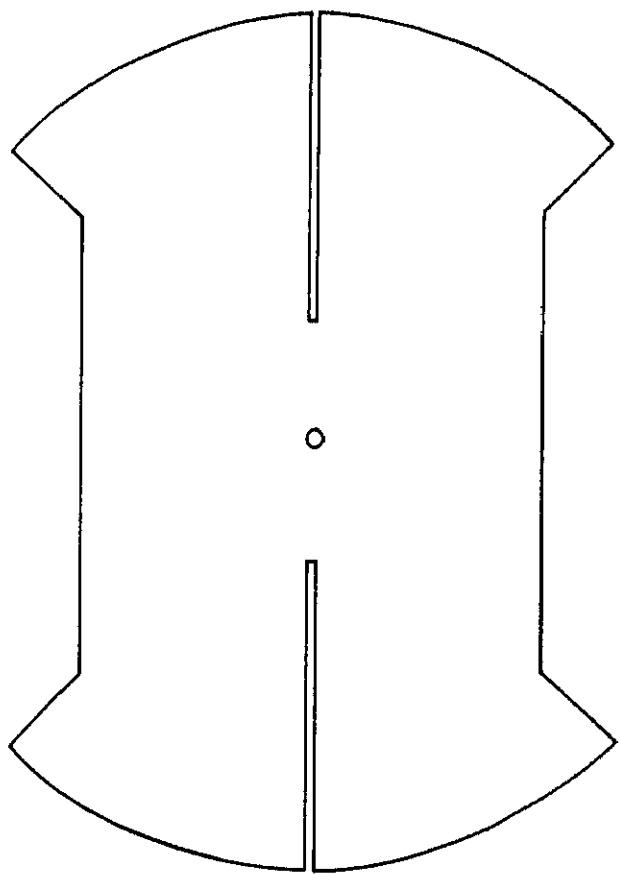
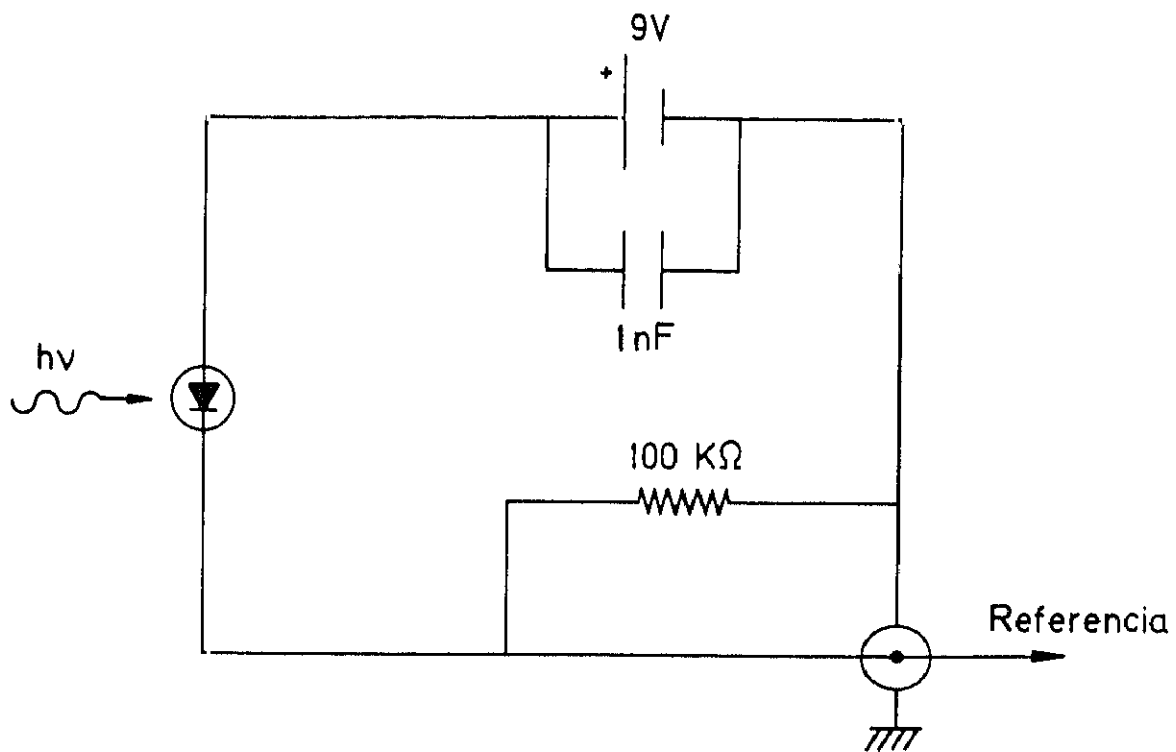


FIGURA 2.14: Disposición electrónica para la medida de densidad del haz supersónico

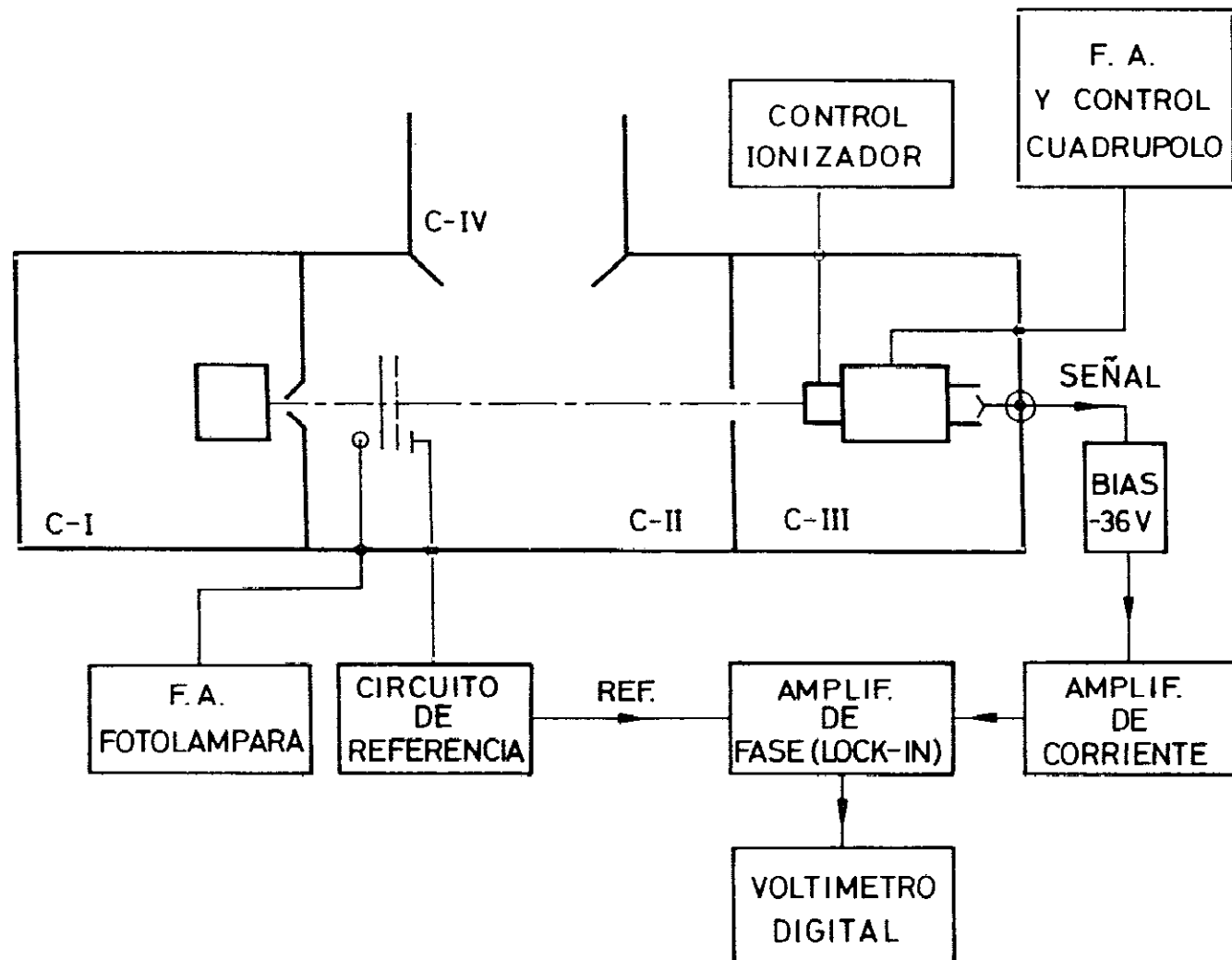


FIGURA 2.15: Disposición electrónica para la medida de tiempos de vuelo

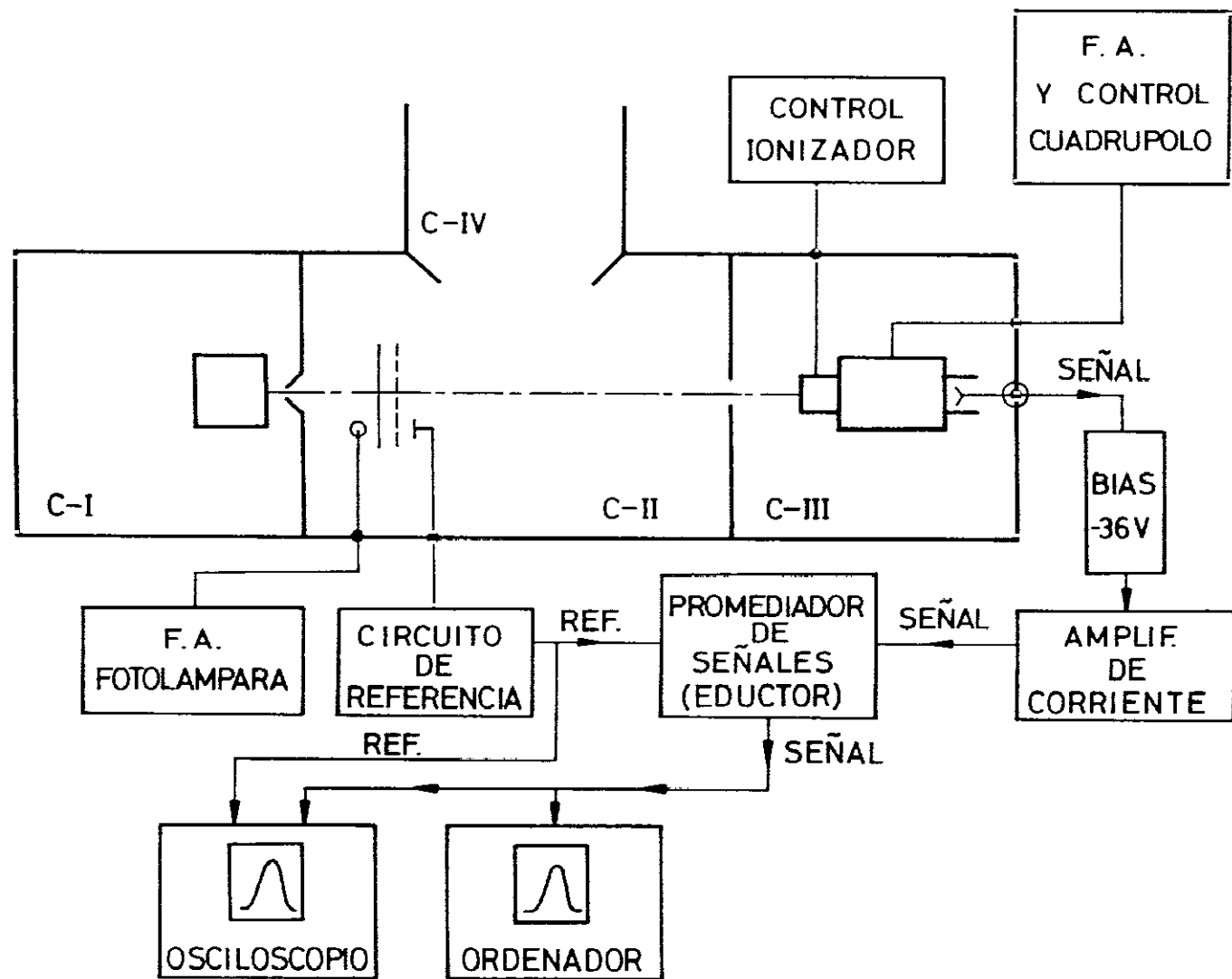
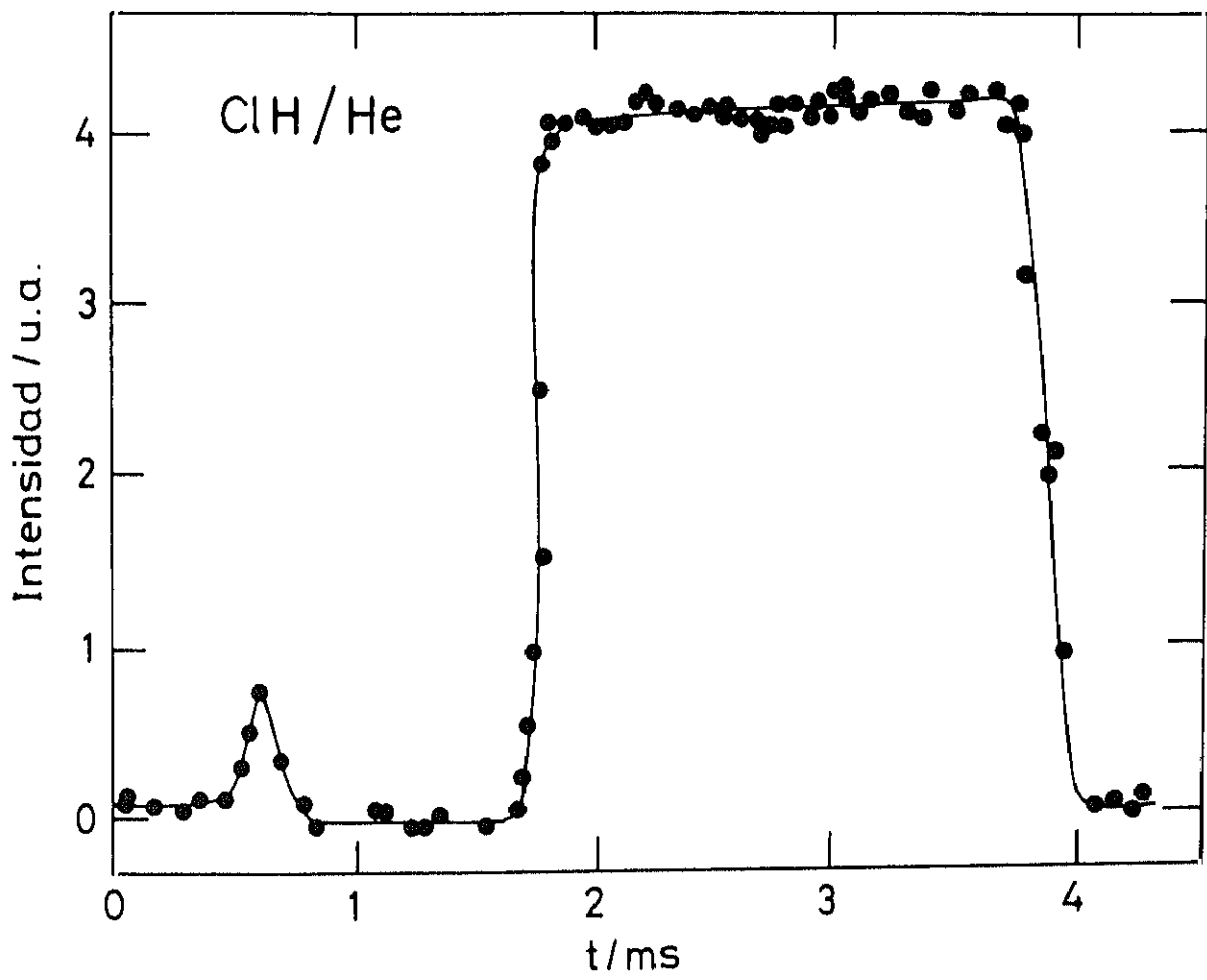


FIGURA 2.16: Forma total de la onda obtenida con el *chopper* correspondiente a un haz de HCl/He. Frecuencia 225 Hz



2.5.2 Haces excitados electrónicamente

La caracterización de estos haces consiste en la medida de su intensidad y velocidad. Debido a la excitación electrónica producida por la descarga, en el centro de colisión habrá, además de Ca en estado fundamental, átomos de Ca en los estados electrónicos metaestables (3P_1) y (1D_2).

La medida de la intensidad se lleva a cabo, por tanto, colectando la emisión correspondiente a las transiciones $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ y $^1D_2 \rightarrow ^1S_0$, centradas a 657.2 y 457.7 nm, respectivamente.

La señal de cada metaestable se recoge en el centro de colisión mediante el sistema de detección descrito en el apartado 2.4.2.

Para aislar la luz procedente de cada metaestable se utilizan filtros interferenciales apropiados (Melles Griot mod. 03 FIV 048 para el Ca(3P_1) y mod. 03 FIV 004 para el Ca(1D_2), con anchuras de 40 y 10 nm, respectivamente).

La señal procedente del fotomultiplicador se amplifica debidamente con el mismo amplificador de corriente utilizado para la caracterización del haz supersónico, y se lleva al voltímetro para su lectura.

Alternativamente, también pueden producirse descargas pulsadas, en cuyo caso, la fuente de alimentación estabilizada se sustituye por un generador de pulsos (Lyons Instrument mod. PG-75 A) con anchura de pulso variable desde nanosegundos hasta el continuo. La señal modulada se recoge de igual modo que en la descarga continua, pero ahora, después del amplificador de corriente, se lleva al amplificador de fase que filtra la señal a la frecuencia de trabajo, frecuencia de la descarga, y de éste se lleva nuevamente al voltímetro para su lectura.

La intensidad de estos haces puede variarse modificando ligeramente la temperatura del horno, o bien modificando las condiciones de la descarga, esto es, intensidad y voltaje.

Para la medida de la velocidad, se utiliza una descarga pulsada. La función de distribución de velocidades se determina mediante la técnica de tiempo de vuelo,

análogamente a como se ha descrito en el apartado anterior.

En la Tabla 2.3 se resumen las condiciones experimentales de formación de estos haces.

2.5.2.1 Caracterización de la descarga

Para la caracterización de la descarga se ha recogido un espectro de emisión en la zona de 400-700 nm. Para ello, la luz producida por la descarga se enfoca mediante una lente ($f = 10$ mm) en una fibra óptica (SK-80) de 2 mm de diámetro, cuyo extremo se comunica con el sistema de detección.

El sistema de detección es un detector óptico multicanal (Spex, Quikscan PDA System mod. REV.0) acoplado a un monocromador (Spex, 1681 Minimate mod. 340-E) controlado por un ordenador (Inves AT mod. 500-R).

Para recoger todo el intervalo de longitudes de onda, se han realizado barridos sucesivos de 25 nm.

2.6 DETECCION DE LOS PRODUCTOS

2.6.1 Quimiluminiscencia haz-gas

En la figura 2.17 se muestra un esquema de un experimento de quimiluminiscencia haz-gas.

El haz de Ca^* reacciona con el HCl contenido en la célula de reacción y la luz emitida por los productos de reacción formados después de la colisión es detectada por el sistema óptico descrito en el apartado 2.3.3. Este sistema óptico está diseñado para enfocar la luz en la línea que define el haz atómico de Ca, zona de reacción, obteniéndose así el máximo rendimiento de los fotones emitidos que pasan al monocromador, donde se selecciona la longitud de onda y alcanzan el DOMC, descrito en el apartado 2.4.3.

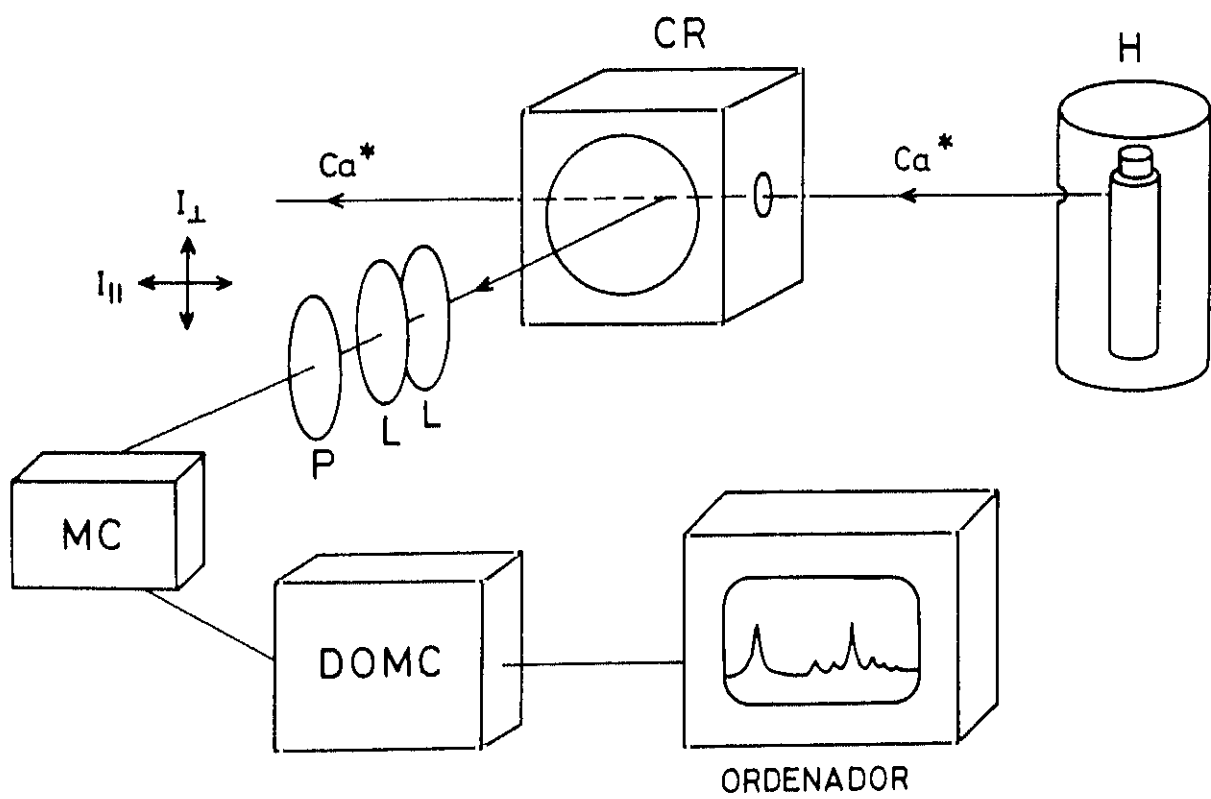
De esta manera, se han obtenido espectros en el intervalo de 400-700 nm, a diversas presiones de HCl en la célula. A partir de estos espectros se obtiene la

TABLA 2.3: Condiciones experimentales típicas para la formación de haces metaestables de Ca

HORNO	
Voltaje / V	3
Intensidad / A	300
Temperatura / K	1250-1400
DESCARGA CONTINUA	
Voltaje / V	50-100
Intensidad / A	1.0-3.0
DESCARGA PULSADA	
Voltaje / V	35-50
Intensidad media / A	0.7-0.9
Anchura del pulso / μ s	5-30
Frecuencia / Hz	2500

FIGURA 2.17: Esquema de un experimento de quimiluminiscencia haz-gas

H: Horno de alta temperatura.
CR: Célula de reacción.
L: Lentes biconvexas.
P: Polarizador.
MC: Monocromador.
DOMC: Detector óptico multicanal.



información sobre la intensidad de los dos estados metaestables del átomo de Ca y de los estados quimiluminiscentes producidos en la reacción, esto es, las bandas A($^2\Pi$) y B($^2\Sigma^+$) del CaCl*.

Análogamente, se realizan las medidas de polarización de la quimiluminiscencia, obteniéndose, a partir de los espectros, la variación en la intensidad de los estados quimiluminiscentes al variar el eje de transmisión del polarizador, que se halla situado entre la zona de reacción y el detector.

2.6.2 Quimiluminiscencia haz-haz

En estos experimentos, el sistema de detección es el mismo que el utilizado para la medida de la intensidad del haz de Ca*, descrito en el apartado 2.4.2 y cuyo esquema se muestra en la figura 2.11.

La luz procedente de cada banda quimiluminiscente se aísla mediante filtros interferenciales apropiados (ORIEL, mod. 59410 para la banda A($^2\Pi$) y mod. 59395 para la banda B($^2\Sigma^+$), con anchuras de 40 y 10 nm, respectivamente), intercalados entre el telescopio y el fotomultiplicador.

En estos experimentos, es imprescindible la modulación, ya que la señal es mucho más pequeña que el ruido DC procedente del fotomultiplicador, debido principalmente al gran número de fotones emitidos por el Ca(3P_1) y a la radiación de fondo infrarroja del horno.

La modulación se consigue pulsando el haz supersónico de HCl con el *chopper*, tal y como se ha descrito anteriormente. Las moléculas formadas en la colisión aparecerán únicamente a la frecuencia de modulación. La señal procedente del fotomultiplicador se lleva al amplificador de corriente y de éste a un amplificador de fase, que filtra la señal exclusivamente a la frecuencia de modulación, y es leída en un voltímetro digital.

Por otra parte, en los experimentos de tiempo de vuelo en cruce de haces moleculares, el haz modulado es el de Ca*, ya que su distribución de velocidades es

mucho más ancha que la del haz de HCl. La modulación se consigue, como ya se ha mencionado, con un generador de pulsos. Como referencia, se utiliza el mismo pulso de la descarga y a la misma frecuencia.

En la figura 2.18 se muestra de manera esquemática un experimento de tiempo de vuelo en cruce de haces moleculares. El haz pulsado de Ca^* choca con el haz supersónico continuo de HCl. La emisión espontánea del CaCl^* formado en la colisión se colecta y se analiza en función del tiempo de llegada de los átomos del haz de Ca^* . La resolución en tiempos del haz de Ca y el confinamiento en velocidades del haz supersónico permite alcanzar gran resolución en la energía translacional.

Ahora, la señal procedente del fotomultiplicador se lleva al ordenador a través de un convertidor analógico digital (RC Electronics, mod. ISC-16E-F) de 14 bits de resolución y 16 canales, que permite promediar la señal durante el experimento hasta 10^4 veces, y almacenarla para su posterior análisis.

En la figura 2.19 se muestra un esquema de la disposición de la electrónica para la realización de estas medidas.

2.7 DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS TÍPICOS

Durante el curso de este trabajo se han llevado a cabo diversos tipos de experimentos, pero todos dentro de un esquema común. A continuación se describe brevemente en que consiste un experimento típico.

En general, podemos dividir el experimento en dos fases: la primera es la preparación y la segunda la realización del experimento propiamente dicho.

2.7.1 Preparación del experimento

En este tipo de máquinas, la preparación del experimento, es decir, el trabajo previo a la realización del mismo, es de vital importancia. Cualquier fallo en alguno de

FIGURA 2.18: Esquema de un experimento de quimiluminiscencia haz-haz mediante la técnica de tiempo de vuelo en cruce de haces moleculares

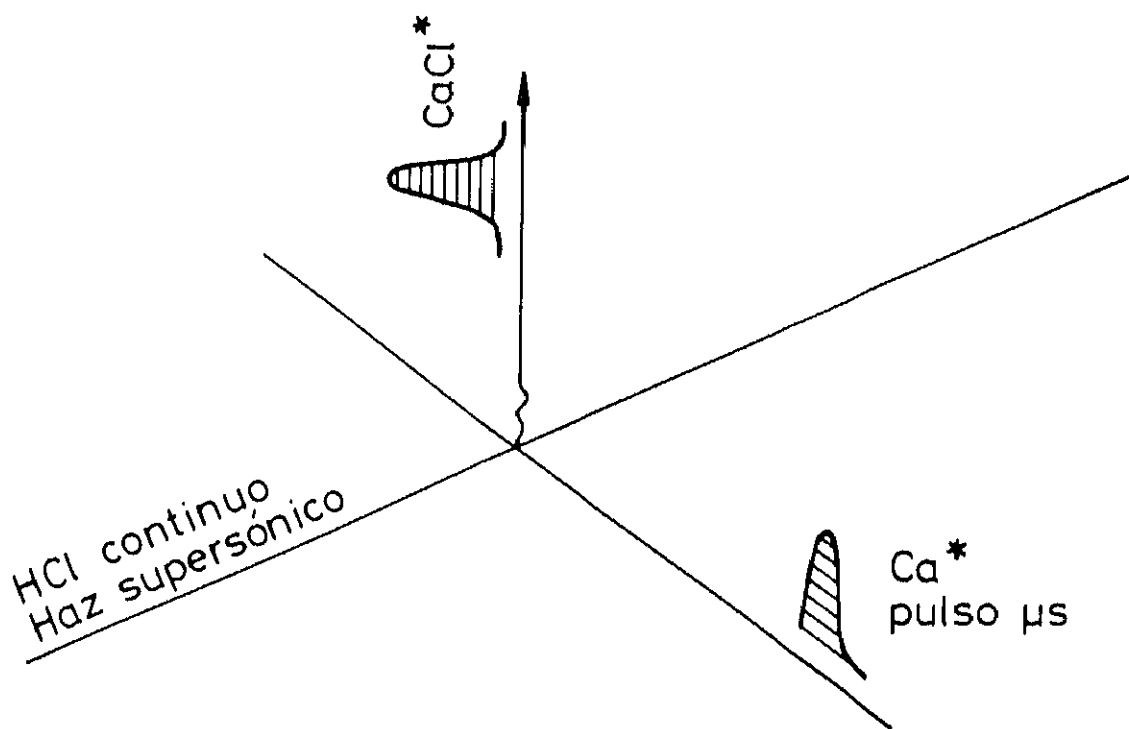
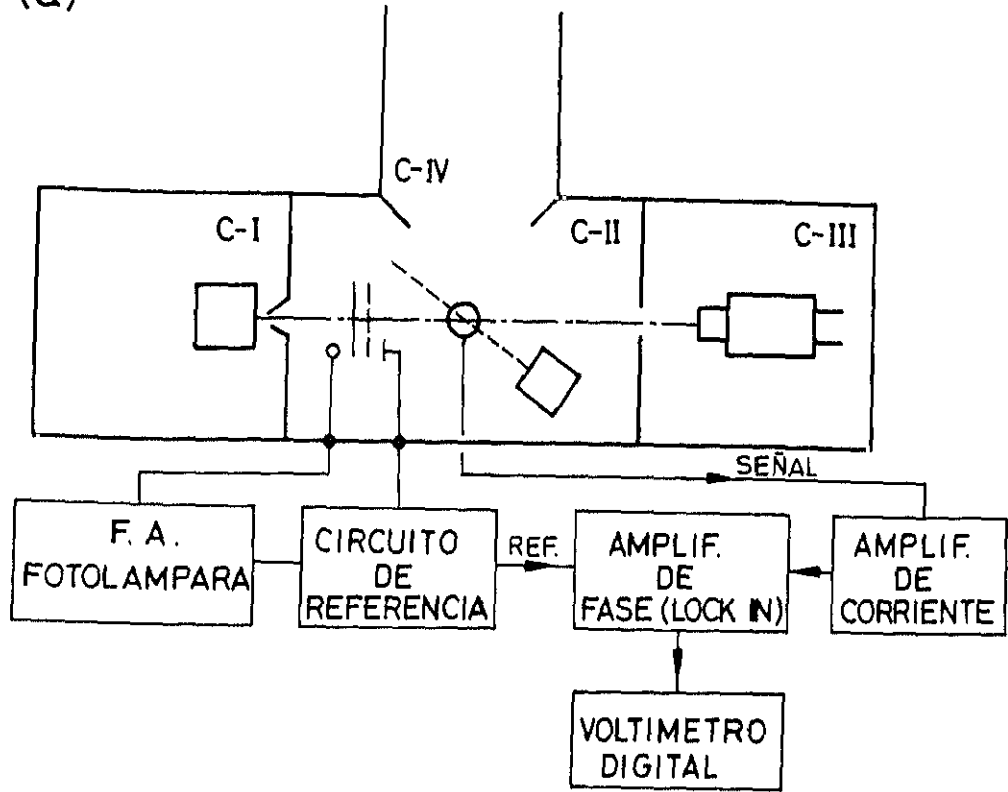


FIGURA 2.19: Disposición electrónica para la medida de quimiluminiscencia en experimentos haz-haz

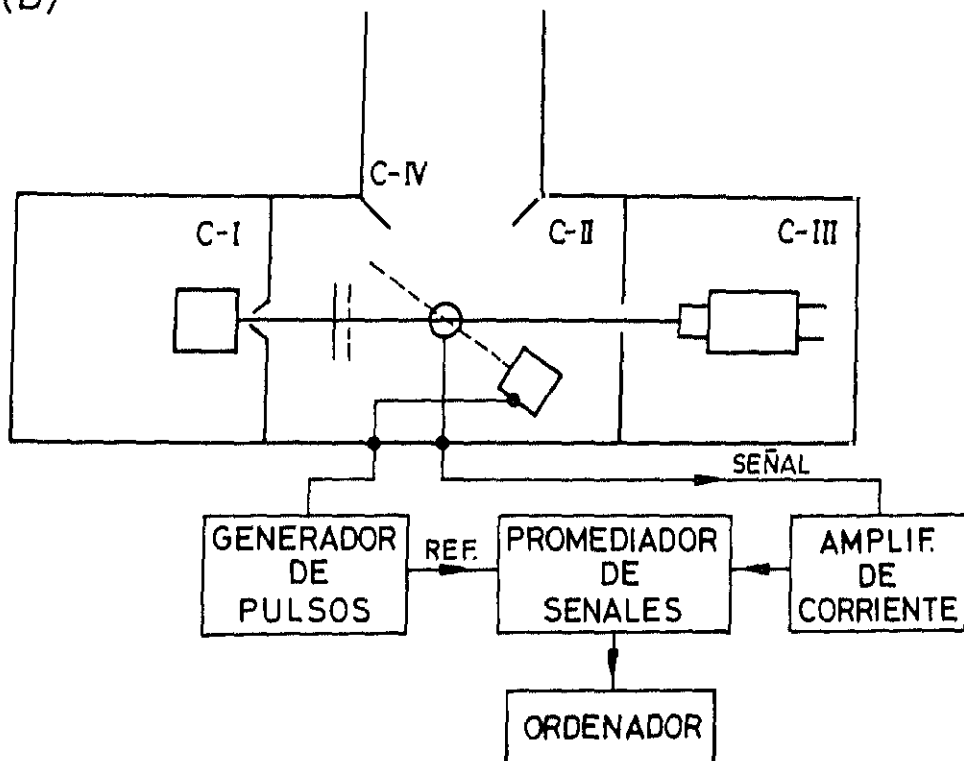
(a) Disposición de la electrónica cuando el haz pulsado es el haz supersónico de HCl. La modulación se consigue con el *chopper*.

(b) Disposición de la electrónica en los experimentos de tiempo de vuelo. El haz pulsado es el haz de Ca^* . La modulación procede del generador de pulsos (véase texto).

(a)



(b)



los sistemas o dispositivos que se encuentran en el interior de la máquina, una vez que se tiene en la misma alto vacío, puede hacer fracasar el experimento, con la pérdida de varias horas hasta que la máquina pueda abrirse de nuevo para reparar la avería. Por tanto, antes de cerrar la máquina hay que comprobar todos y cada uno de los elementos que van a utilizarse durante el experimento (hornos, detectores, *chopper*, etc.).

Una vez realizadas todas las comprobaciones, se procede a la alineación de los hornos que van a utilizarse. Si se va a realizar cruce de haces, se comienza por alinear el haz supersónico, utilizando para ello un láser de He-Ne (Spectra Physics mod. 156), ya que debido a la geometría de la máquina es el de menor libertad de alineación. Si el experimento es haz-gas, primero se alinea la célula de reacción con el sistema óptico. Ahora, la luz del láser de He-Ne se dispersa adecuadamente en el interior de la célula y se utiliza para la optimización del sistema de detección.

Posteriormente, se procede al montaje del horno de alta temperatura ³ y una vez que se ha cargado el crisol, se introduce en la máquina, comprobándose a continuación la alineación de este haz con el otro, o bien con la célula de reacción.

Una vez terminados los trabajos de alineación se comprueba el buen funcionamiento del *chopper* y su referencia. También se comprueban todas las conexiones eléctricas del horno que posteriormente se utilizarán para producir la descarga.

A continuación se cierra la máquina completamente y una vez encendidas las bombas rotatorias se comprueba que la presión desciende normalmente a 2×10^{-2} torr. En este momento se realizan las últimas comprobaciones: se comprueba que no hay fuga de agua en el circuito de refrigeración del horno de alta temperatura y que funcionan los sistemas de calefacción de los hornos y el termopar del horno *nozzle*.

³En general, después de cada experimento, es necesario desmontar y limpiar todas las piezas que componen el horno de alta temperatura. Además, nosotros hemos comprobado que el lijado de las superficies que van a actuar de electrodos de la descarga de bajo voltaje (pared interior del elemento calefactor y exterior del crisol, ambas en sus proximidades al orificio de salida del haz) favorece considerablemente la formación de la descarga, y por tanto, esta operación se repite en cada experimento.

2.7.2 Realización del experimento

Esta segunda etapa comienza con el encendido de las bombas difusoras. Estas bombas hacen descender la presión en la máquina hasta un valor de aproximadamente 1×10^{-5} torr en unos 60 minutos.

Alcanzada esta presión se llenan las trampas con N_2 líquido, con lo que se consiguen presiones del orden de 10^{-6} torr en todas las cámaras; las trampas deben permanecer llenas durante todo el experimento.

Si se va a realizar cruce de haces, se introduce el haz supersónico y se enciende el sistema ionizador-cuadrupolo para la optimización del haz, tal y como se ha descrito en el apartado 2.5.1. Una vez optimizado el haz, puede apagarse el sistema de detección.

El paso siguiente consiste en encender el horno de alta temperatura y producir la descarga de átomos metaestables, proceso que dura entre 45 y 60 minutos, hasta la completa estabilización del mismo.

Si el experimento es haz-gas, primero se produce la descarga de Ca^* , y una vez estabilizada se introduce el HCl en la célula de reacción.

Una vez optimizados los dos haces o el haz y el gas, se realizan las medidas: espectros de quimiluminiscencia, medidas de polarización, espectros de tiempo de vuelo, etc. Durante el experimento se llevan a cabo las modificaciones necesarias (variación de la temperatura del haz de Ca^* , presión en la célula de reacción, variación del eje de transmisión del polarizador, variación en la anchura del pulso de descarga, etc.) dependiendo del experimento y de la magnitud que se desee determinar.

Una vez que se han realizado las medidas que se deseaban, o se ha consumido el metal en el crisol de alta temperatura (la intensidad cae rápidamente en pocos minutos al consumirse la carga del crisol) puede darse por finalizado el experimento. Habrán transcurrido desde el principio entre 10 y 12 horas, dependiendo del tipo de experimento que se haya realizado.

CAPITULO 3

RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACION DE LOS REACTIVOS

En nuestros experimentos pueden utilizarse, en general, dos tipos de haces atómico-moleculares: efusivos y supersónicos. La diferencia entre ambos está relacionada con el número de colisiones que sufren las partículas al atravesar el orificio de salida en el horno correspondiente, donde la presión es mucho más alta que en la cámara donde se encuentran.

Este tipo de sistemas puede operar bajo dos regímenes diferentes: efusión molecular para los haces efusivos y flujo hidrodinámico para los haces supersónicos. El carácter efusivo o hidrodinámico viene dado por el número de Knudsen [170], K_n , definido por

$$K_n = \frac{\lambda}{D} \quad (3.1)$$

donde λ representa el recorrido libre medio y D el diámetro del orificio de salida del horno.

De acuerdo con el valor de K_n , se presentan los siguientes casos

$K_n > 3$ flujo molecular o efusivo

$K_n < 0.1$ flujo hidrodinámico

Entre ambos, $0.1 < K_n < 3$, existe una zona intermedia denominada de flujo de transición, en la cual, las propiedades varían progresivamente de un caso a otro.

En primer lugar, por tanto, se ha llevado a cabo la caracterización de los distintos haces atómico-moleculares utilizados en nuestros experimentos.

3.1.1 Haces supersónicos

Los haces supersónicos se producen por expansión hidrodinámica de un gas a través de un pequeño orificio, pasando a una zona de presión mucho más baja ($K_n < 0.1$).

En una expansión de este tipo, se seleccionan exclusivamente las velocidades de las moléculas que se mueven en la dirección del flujo. Las moléculas cuyas ve-

locidades están orientadas en otra dirección no serán capaces de atravesar el orificio hasta que por sucesivas colisiones con las paredes o con otras moléculas adquieran la dirección de velocidad adecuada. Este fenómeno altera drásticamente la distribución de velocidades que poseían las moléculas en el interior del horno antes de la expansión (maxwelliana a la temperatura del horno). La relación entre la velocidad en la dirección de la expansión y la velocidad *al azar* restante de la distribución de velocidades antes de la expansión, se refleja en el número de Mach

$$M = \frac{v}{\alpha} \quad (3.2)$$

donde v es la velocidad en la dirección de la expansión y α es la velocidad local del sonido. La velocidad del sonido en un gas es la velocidad con que se propagan en él las pequeñas perturbaciones de la presión, que constituyen las ondas sonoras, y que puede expresarse como

$$\alpha = \left(\frac{\gamma P}{\rho} \right)^{1/2} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

donde γ es el cociente de calores específicos, C_P/C_V , ρ es la densidad y P la presión, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y m la masa de las partículas del gas (se ha supuesto $PV = nRT$, que es bastante cierto a las presiones y temperaturas a las que trabajamos). Así pues, la velocidad del sonido α es una medida de la temperatura y, por tanto, de la energía cinética *al azar* de las moléculas. Cuanto mayor sea el número de Mach de un flujo hidrodinámico, más estrecha será la distribución de velocidades de las moléculas que lo componen. Se dice que un flujo es supersónico cuando $M > 1$.

Una vez terminada la expansión a través del orificio y alcanzada la zona de presión muy baja, las colisiones entre las moléculas del gas se van haciendo cada vez más escasas, hasta que cesan por completo, momento en el cual el haz molecular queda definitivamente formado. A partir de aquí, la distribución de velocidades no varía. El *skimmer* contribuye de modo decisivo a eliminar las moléculas que no vayan

en la dirección adecuada (axial); si las colisiones entre las moléculas del gas no han desaparecido al llegar al *skimmer*, lo hacen a partir de él.

La teoría de acción para este tipo de haces supone que la expansión hidrodinámica es isentrópica, adiabática y sin fricción. El incremento de la velocidad en la dirección del haz se debe a una reducción en la entalpia local del gas. El descenso de la temperatura desde T_i a T_f que acompaña a la expansión, viene dado por [11]

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{-1} \quad (3.4)$$

El enfriamiento en los grados de libertad, tanto translacionales como internos, puede dar lugar a la formación de dímeros o agregados de van der Waals de orden superior [28], [178].

La velocidad final alcanzada en la expansión en el caso ideal viene dada por [179]

$$v = \left[\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{kT}{m} \left(1 - \frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

Puesto que la presión en la cámara es muy pequeña ($P_1 \simeq 0$), la expresión anterior queda reducida a

$$v = \left(\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{kT}{m} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

La ecuación 3.6 da la velocidad final máxima alcanzada en una expansión hidrodinámica. Esta es sensiblemente mayor que la obtenida en un haz térmico a la misma temperatura T del horno. Pero puesto que la expansión no es perfecta, se obtiene una distribución de velocidades más o menos estrecha según la bondad de la expansión, centrada en un valor que tiende al dado por la ecuación 3.6.

La distribución de velocidades en densidad de un haz supersónico viene dada por

$$f(v) dv = N \frac{v^2}{\alpha_s^3} \exp \left[-(v - v_{mp})^2 / \alpha_s^2 \right] dv \quad (3.7)$$

donde N es la constante de normalización, v_{mp} es la velocidad más probable y α_s la

anchura media de la distribución, dada por

$$\alpha_s = (2/\gamma)^{1/2} \frac{\overline{v_{mp}}}{M} \quad (3.8)$$

La distribución de velocidades dada por 3.7 es mucho más estrecha que una distribución de velocidades maxwelliana a la misma temperatura del horno. Los haces supersónicos presentan pues notables ventajas frente a los haces térmicos, como son intensidades bastante mayores, distribuciones angulares y de velocidad mucho más estrechas y posibilidad de alcanzar energías de colisión superiores [172].

Si se produce una expansión de una mezcla de gases, la velocidad podrá variar-se entre unos límites muy amplios, ya que la velocidad final dependerá de la proporción de la mezcla. Mezclando cantidades relativamente pequeñas de una sustancia reactiva de elevado peso molecular, con cantidades variables de un gas transportador inerte en la reacción a estudiar y de bajo peso molecular (He, H₂, etc.), pueden alcanzarse velocidades finales considerables. Esta manera de variar la velocidad del haz supersónico, y por ello, la energía cinética del experimento, se conoce con el nombre de técnica de sembrado o *seeding* [57]-[60], [63], [64], [180].

Sustituyendo en la ecuación 3.6 m por \overline{m} y γ por $\overline{\gamma}$, donde \overline{m} y $\overline{\gamma}$ representan los valores medios de la masa y del cociente de las capacidades caloríficas de la mezcla en cuestión, se obtiene

$$v = \left(\frac{2\overline{\gamma}}{\overline{\gamma} - 1} \frac{kT}{\overline{m}} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

donde $\overline{\gamma}$ y \overline{m} se calculan a partir de

$$\overline{\gamma} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \gamma_1 + \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} \gamma_2 \quad (3.10)$$

y

$$\overline{m} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} m_1 + \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} m_2 \quad (3.11)$$

siendo Q_i , γ_i y m_i el flujo, el cociente de capacidades caloríficas y la masa molecular de la sustancia i en la mezcla. Q_i puede suponerse aproximadamente como [59], [60]

$$Q_i \propto P_i m_i^{1/2} \quad (3.12)$$

donde P_i es la presión parcial del componente i en la mezcla.

3.1.1.1 Densidades de los haces

La densidad de los haces supersónicos se mide con el espectrómetro de masas descrito en el apartado 2.4.1.

Los iones positivos formados en el ionizador son proporcionales a la densidad del haz. Puesto que la eficiencia de ionización en el detector por impacto electrónico no puede determinarse con exactitud, sólo es posible hacer una estimación de la densidad absoluta de estos haces por comparación con las fórmulas teóricas.

La intensidad de un haz supersónico es entre 100 y 1000 veces mayor que la de un haz efusivo. La relación de intensidades a la velocidad más probable viene dada por [11]

$$\frac{I_s}{I_e} = \frac{n_{s0}}{n_{e0}} f(M, \gamma) \quad (3.13)$$

donde los subíndices s y e denotan supersónico y efusivo, respectivamente, n_0 es la densidad de moléculas en el haz y $f(M, \gamma)$ una función que depende del número de Mach que se alcance en la expansión y del cociente de capacidades caloríficas, siendo su valor $\simeq \frac{80}{M^2}$ para moléculas diatómicas y $M > 5$.

En la tabla 3.1 se resumen las características de los haces de HCl utilizados.

TABLA 3.1: Características de un haz supersónico de HCl.

Señal en el ionizador	$3 \cdot 10^{-10}$ A
Densidad en el CD †	10^{12} cm ⁻³
Numero de Mach	7.2
Temperatura translacional	20 K
Velocidad más probable	$1.5 \cdot 10^3$ m·s ⁻¹
Anchura del haz	$2.0 \cdot 10^2$ m·s ⁻¹

† CD: Centro de colisión

Las magnitudes absolutas de densidad se han estimado suponiendo una eficiencia de ionización de 10^{-3} .

En la tabla 3.2 se describen las condiciones típicas de la electrónica utilizada en estas medidas.

Teniendo en cuenta el descenso en la temperatura translacional, la energía interna del haz de HCl resultó ser $E_{\text{int}} = 27.5$ meV.

3.1.1.2 Distribuciones de velocidad

Las medidas de las distribuciones de velocidad de los haces supersónicos se realizan mediante la técnica de tiempo de vuelo, cuyo procedimiento experimental ha sido descrito en el apartado 2.5.1. En la tabla 3.2 se resumen las condiciones experimentales para la realización de estas medidas.

El resultado experimental obtenido para un haz es una distribución de tiempos de llegada de las moléculas, distorsionada por el efecto combinado de varios factores, como son el tiempo finito de apertura de la puerta generada por las rendijas estrechas del *chopper*, el desfase geométrico, etc. En el Apéndice A se describe como se tienen en cuenta todos estos factores que afectan a la distribución de tiempos, así como la transformación de la misma a una distribución de velocidades del haz, que es el resultado que realmente nos interesa.

En la figura 3.1 se muestra una distribución de tiempos de llegada correspondiente a un haz supersónico de HCl/He, tal y como se recoge en el ordenador. La línea sólida corresponde al ajuste realizado con el programa TOF al que se hace referencia en el Apéndice A, teniendo en cuenta todos los factores que distorsionan la distribución experimental de tiempos de llegada. La distribución se ha ajustado a una distribución de velocidades gaussiana (ec. 3.7), siendo los parámetros de la distribución $v_{\text{mp}} = 1.5 \cdot 10^3$ m·s⁻¹ y $\alpha_s = 2.0 \cdot 10^2$ m·s⁻¹.

TABLA 3.2: Condiciones típicas de operación para la medida de densidades y distribuciones de velocidad de los haces supersónicos

IONIZADOR	DENSIDADES ^a
Energía de los electrones / eV	35.3
Emisión / mA	3.0
Energía de los iones / eV	31.6
Extractor / V	14.2
Lente 1 / V	0.0
Lente 2 / V	-395.5
Lente 3 / V	3.5
CUADRUPOLO	
Oscilador	Variable
Zona de frecuencias	3
Selector	17.32 (1.25 MHz)
Cal. Masas altas	8.05
Cal. Masas bajas	0.00
Selección manual de masas	1.9
Resolución	3.0
ΔM	0.0

^aEstas condiciones son análogas a las utilizadas en las medidas de tiempos de vuelo

TABLA 3.2. Continuación

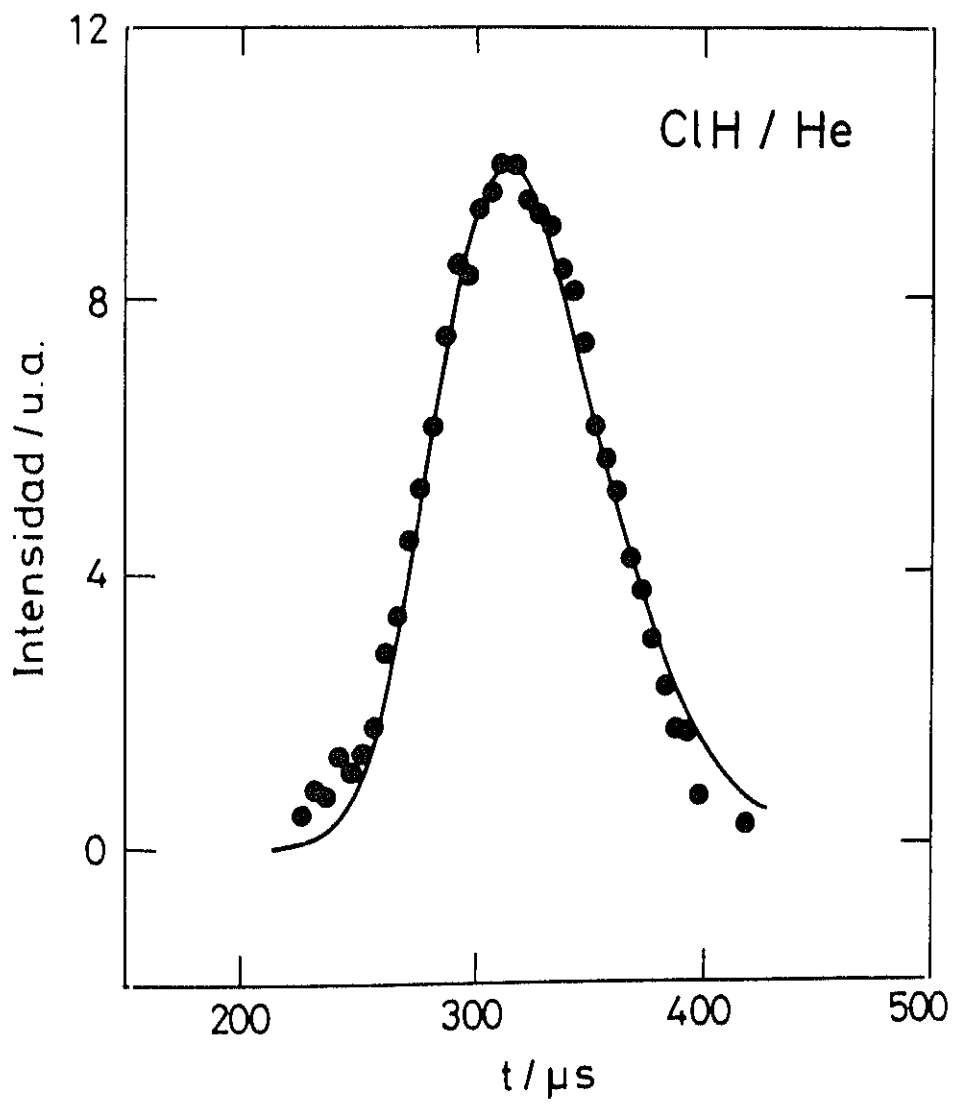
AMPLIFICADOR	DENSIDADES	TDV ^a
Ganancia / $V \cdot A^{-1}$	10^9	
Tiempo de subida / ms	0.1	0.01
AMPLIFICADOR DE FASE		
Sensibilidad	10×100	
Constante de tiempo / s	3	
Frecuencia de modulación / Hz	125	250
Fase / grados	130	
PROMEDIADOR DE ONDAS		
Ganancia		$\times 20$
Barrido / μs		500-700

^aMedidas de tiempos de vuelo

FIGURA 3.1: Tiempo de vuelo de un haz de HCl/He

Los puntos representan los resultados experimentales y la línea continua el resultado de la convolución.

La señal está normalizada a 10 en el máximo.



3.1.2 Haces excitados electrónicamente

3.1.2.1 Caracterización de la descarga

La caracterización de la descarga se lleva a cabo por el procedimiento descrito en el apartado 2.5.2.1.

En la figura 3.2 se muestra la la curva correspondiente a la respuesta espectral del sistema de detección. Esta curva se ha obtenido teniendo en cuenta todos los elementos que componen el sistema, es decir, la lente, la fibra óptica, el monocromador y el DOMC.

Para asignar todas las líneas observadas, es necesario calibrar en longitudes de onda los fotodiodos del DOMC. La curva de calibrado se ha obtenido a partir de las diferentes líneas de un láser de Ar^+ (Coherent, mod. INNova 90-3) en el intervalo de longitudes de onda de 457.9 a 514.5 nm.

En la figura 3.3 se muestra el espectro de la descarga, sin normalizar con la respuesta espectral, en la que se incluye la asignación de las líneas observadas.

En la figura 3.4 se muestra el diagrama de niveles energéticos del átomo de Ca, en el que se han indicado mediante flechas entre los estados electrónicos correspondientes las transiciones observadas en el espectro experimental.

De todos los estados electrónicos producidos en la descarga, únicamente viajan en el haz átomos de Ca en los dos estados metaestables $^3\text{P}_1$ y $^1\text{D}_2$, alcanzando el centro de colisión, donde puede medirse su intensidad y su reactividad.

3.1.2.2 Intensidad de los haces

La intensidad de emisión I_{M^*} de un átomo metaestable M^* esta relacionada con la velocidad de emisión R_{M^*} por [133], [96].

$$I_{M^*} = \frac{R_{M^*} V f \Omega}{4 \pi} \quad (3.14)$$

donde V es el volumen de emisión, Ω el ángulo sólido de detección y f el factor total de respuesta del detector, es decir, el factor de respuesta espectral.

FIGURA 3.2: Respuesta espectral del sistema de detección utilizado en la caracterización de la descarga del haz de Ca^*

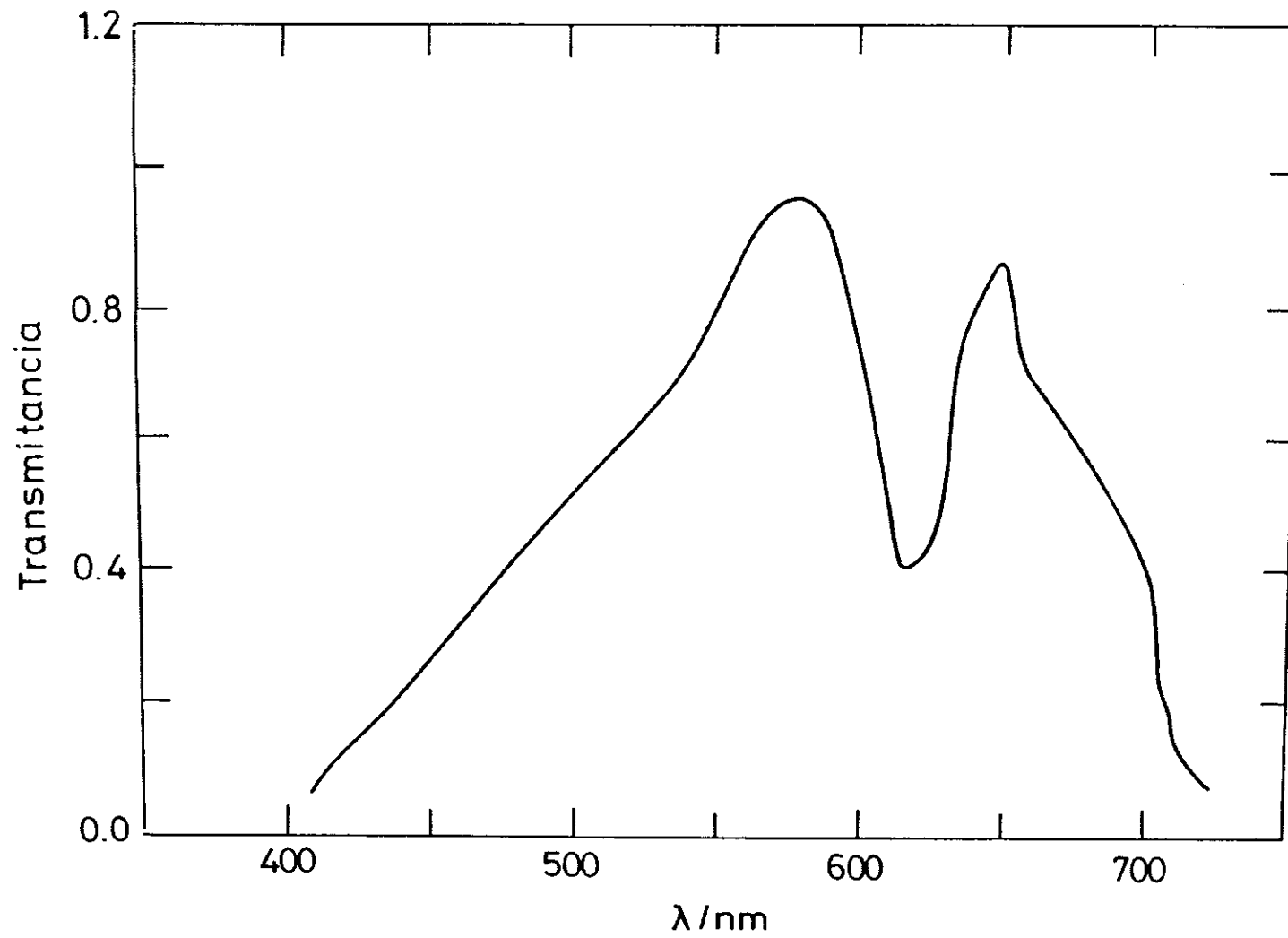


FIGURA 3.3: Espectro de la descarga del haz de Ca

- (a) Posible contribución del dímero de Ca_2 , transición a 527.3 nm [209], correspondiente a la transición $A, {}^1\Sigma_u^+ \rightarrow X, {}^1\Sigma_g^+$.
- (b) Asignación de banda verde de arco (542-563 nm) del CaO [144], $D {}^1\Delta, d {}^3\Delta \rightarrow a' {}^3\Pi, A' {}^1\Pi$ [96], [132], debido a la existencia de una presión residual del O_2 del orden de $2 \cdot 10^{-6}$ torr.

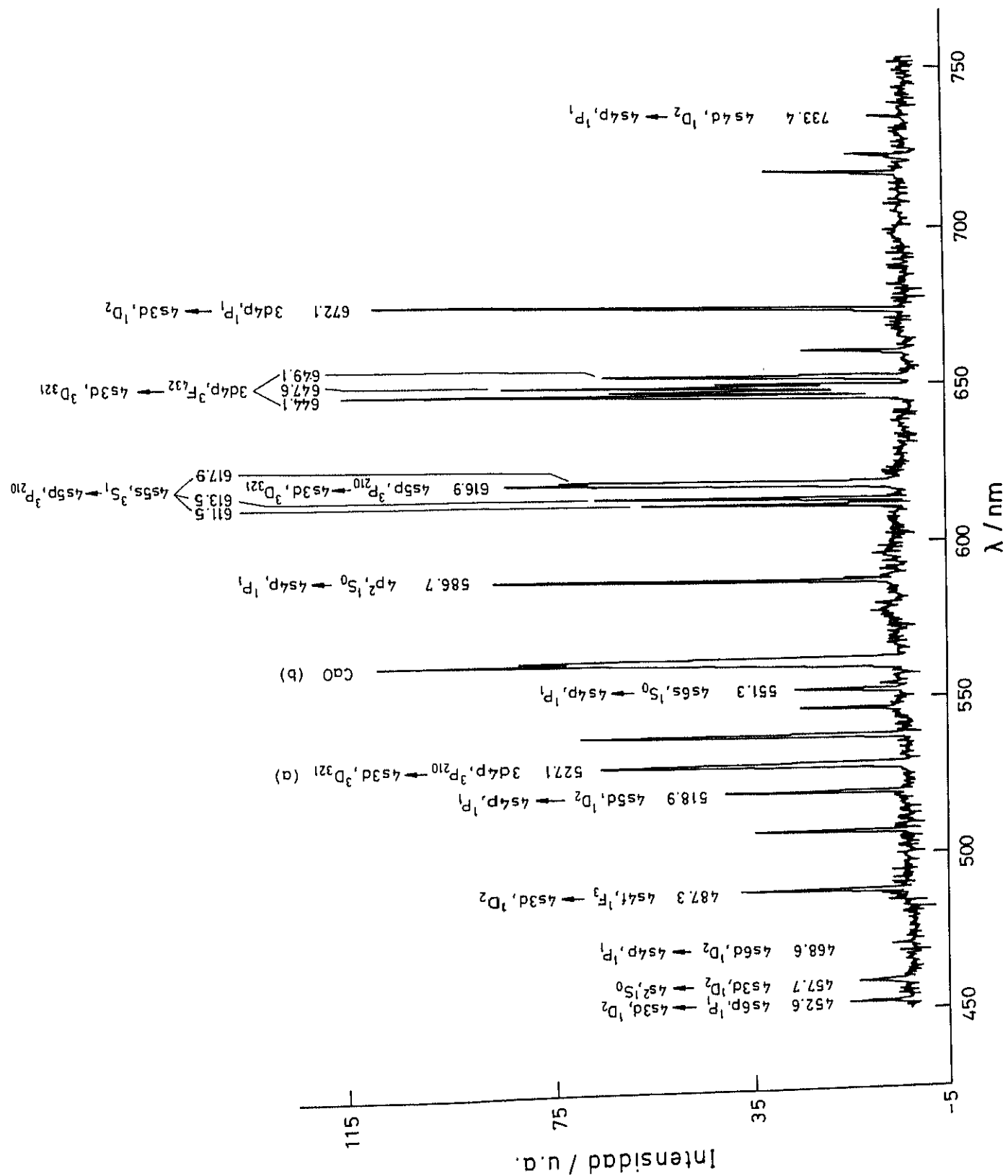
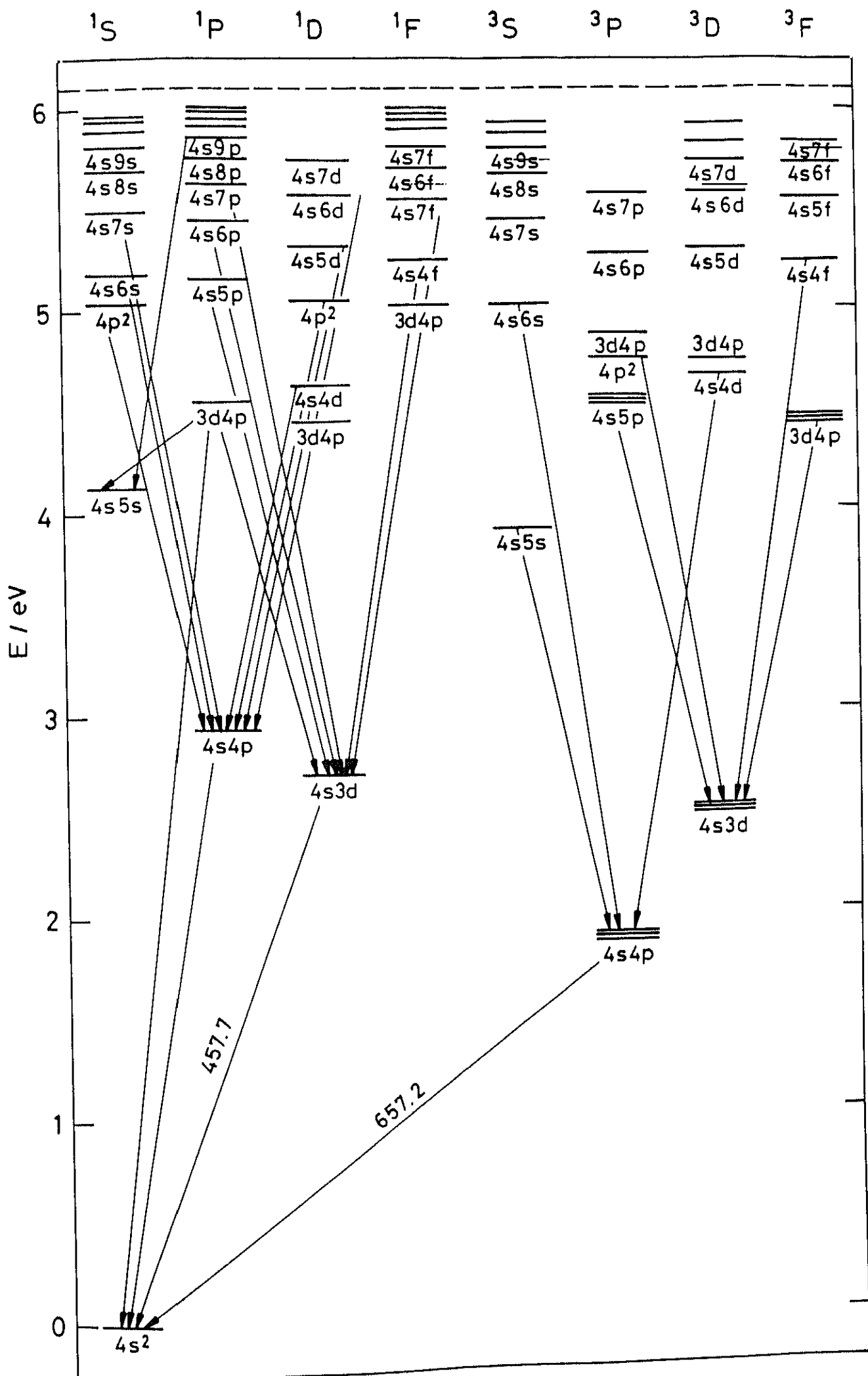


FIGURA 3.4: Diagrama de niveles energéticos del átomo de Ca

La separación entre las componentes de los primeros tripletes se ha exagerado para mayor claridad del dibujo.

Las flechas indican las transiciones de las líneas observadas en el espectro de emisión de la descarga.



Puesto que

$$R_{M^*} = n_{M^*} A_{mn} F_J \quad (3.15)$$

donde n_{M^*} es la densidad de M^* y A_{mn} y F_J representan el coeficiente de Einstein de la transición correspondiente y el factor de población relativa del nivel J implicado, tenemos que la densidad de átomos metaestables viene dada por

$$n_{M^*} = \frac{4\pi}{Vf\Omega} \frac{I_{M^*}}{A_{mn} F_J} \quad (3.16)$$

Para el estado 3P_1 del átomo de Ca, únicamente es posible la transición $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$, mientras que el estado 1D_2 puede desactivarse por varias transiciones distintas (véase fig. 3.4) simultáneamente. En nuestros experimentos, la densidad de $\text{Ca}(^1D_2)$ en el haz se ha medido monitorizando la transición $^1D_2 \rightarrow ^1S_0$, y por tanto, hemos utilizado únicamente el coeficiente de Einstein de dicha transición, $A_{mn} = 40 \text{ s}^{-1}$ (véase tabla 2.2).

La intensidad de cada metaestable se mide según se indicó en el apartado 2.5.2. Esta puede variarse, como ya se ha mencionado, modificando la temperatura del horno o bien las condiciones de la descarga, esto es, intensidad y voltaje. En la figura 3.5 se muestra la variación de los dos metaestables 3P_1 y 1D_2 en función de la potencia de la descarga.

En la tabla 3.3 se resumen las condiciones experimentales en la realización de estas medidas.

3.1.2.3 Distribuciones de velocidad

La distribución de velocidades en la fuente para este tipo de haces es maxwelliana modificada, y viene dada por la ecuación (3.7).

Las medidas de las distribuciones de velocidad de cada estado metaestable del haz de Ca se realizan también mediante la técnica de tiempo de vuelo, descrita en el Apéndice A, tal y como se describe en el apartado 2.5.2.

FIGURA 3.5: Variación de la densidad de los metaestables 3P_1 y 1D_2 del átomo de Ca en función de la potencia de la descarga

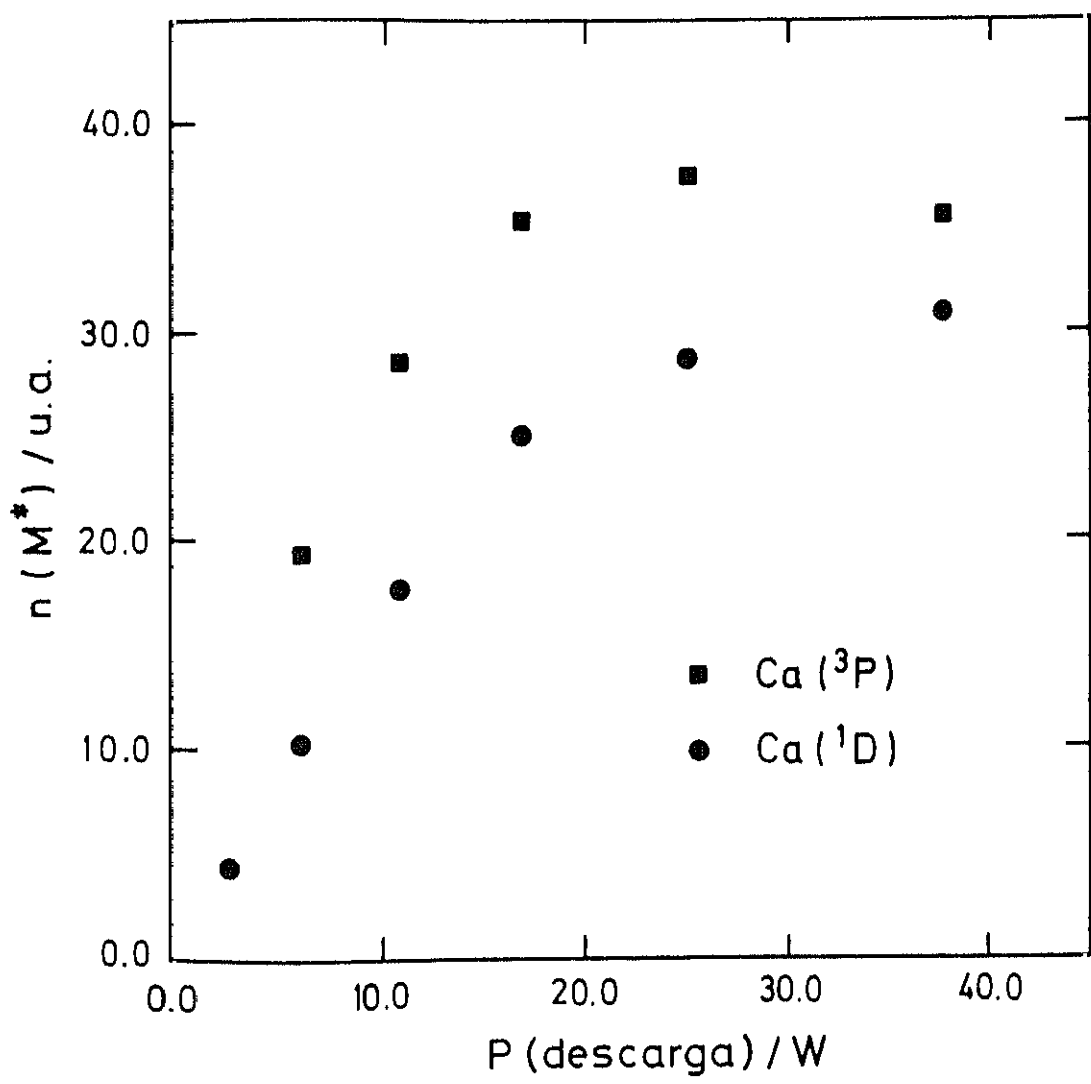


TABLA 3.3: Condiciones típicas de operación para la medida de densidades y distribuciones de velocidad de los haces excitados electrónicamente

Distancia de vuelo / cm	11
Volumen de colisión / mm ³	2.5
$\Omega/4\pi$	0.05
Voltaje del fotomultiplicador / V	2000
Factor de respuesta Ca(³ P ₁)	0.013
Factor de respuesta Ca(¹ D ₂)	0.340
Ganancia del amplificador / V·A ⁻¹	10 ⁷
DISTRIBUCIONES DE VELOCIDAD	
Pulso de descarga / μ s	5-30
Frecuencia de modulación / Hz	2500
<u>Promediador de ondas</u>	
Ganancia	x 20
Barrido / μ s	300-400

En la figura 3.6 se presentan los tiempos de vuelo de los dos estados metaestables (3P_1 , 1D_2) del Ca para un pulso de descarga de $18 \mu\text{s}$.

En los dos casos, la línea continua representa el resultado de la convolución, es decir, con la distorsión de la anchura del pulso y del tiempo de respuesta electrónico, y teniendo en cuenta el tiempo de vida del estado metaestable correspondiente. Los parámetros de la distribución de velocidades que mejor ajustan los datos experimentales, correspondientes a la línea sólida de la figura (3.6), se recogen en la tabla 3.4.

TABLA 3.4: Parámetros de las distribuciones de velocidad de los estados metaestables 3P_1 y 1D_2 del átomo de Ca.

Metaestable	$v_{mp} / 10^3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha_s / 10^2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
3P_1	1.03	4.1
1D_2	0.96	4.0

3.1.3 Densidad y velocidad del gas

La presión del gas se mide con el manómetro de capacitancia descrito en el apartado 2.3.3. La lectura del manómetro debe corregirse con la fracción molar de HCl (gas reactivo) en la mezcla utilizada (HCl/He al 5%), para obtener la presión parcial de HCl en la célula de reacción, que es el valor que realmente nos interesa para calcular la densidad.

La densidad de HCl en la célula de reacción viene dada por

$$N = \frac{P}{kT} \quad (3.17)$$

siendo k la constante de Boltzmann y T y P la temperatura y la presión respectivamente, de HCl en la célula.

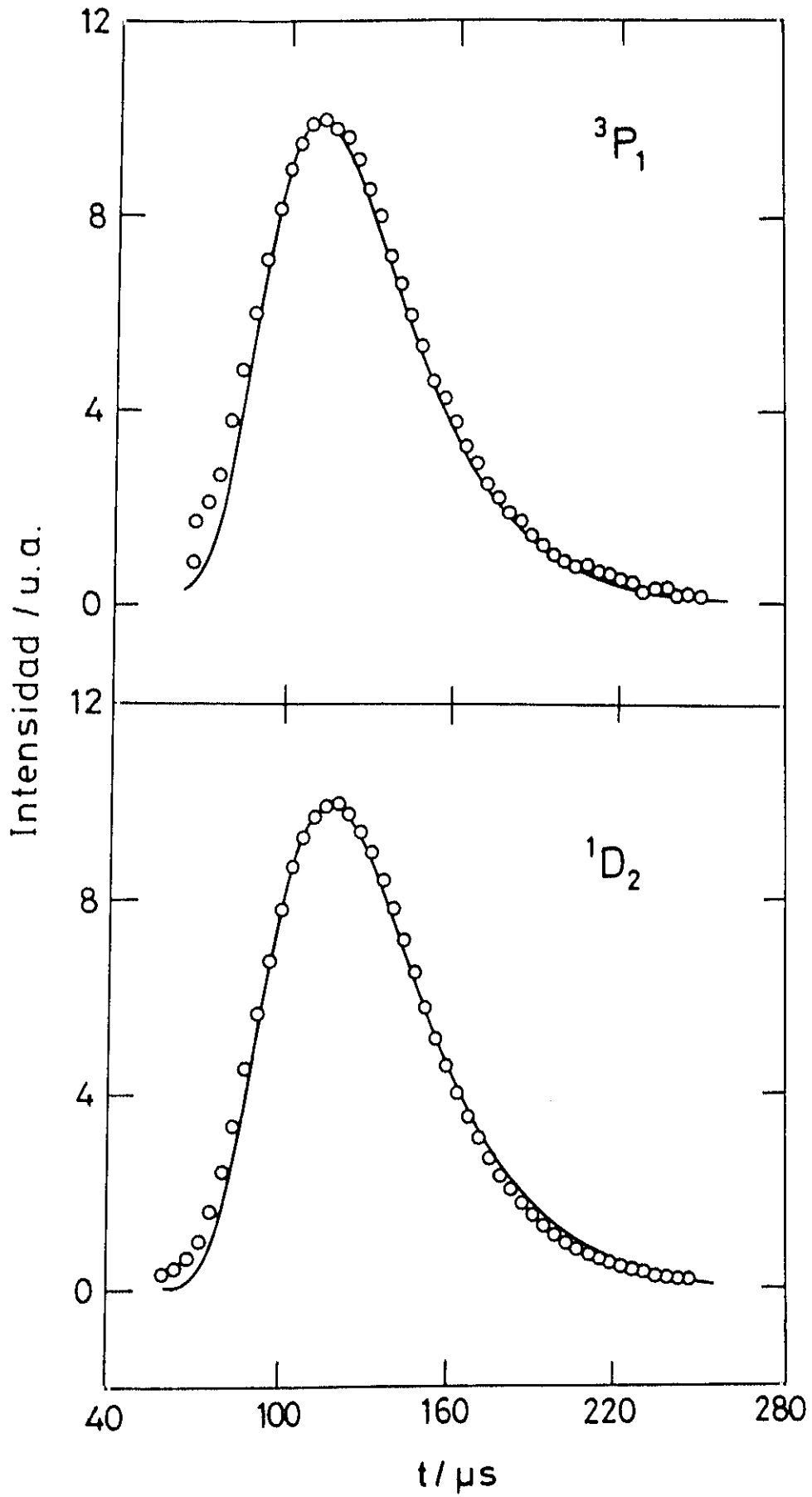
FIGURA 3.6: Tiempos de vuelo de los dos estados metaestables del átomo de Ca, para un pulso de descarga de $18 \mu s$

Parte superior: $\text{Ca}(^3\text{P}_1)$

Parte inferior: $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$

En los dos casos, la señal está normalizada a 10 en el máximo.

Los puntos representan los resultados experimentales y la línea continua el resultado de la convolución. Los parámetros que mejor ajustan los datos experimentales se recogen en la tabla 3.4.



La distribución de velocidades del gas se ha considerado en todos los casos maxwelliana, dada por

$$f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv \quad (3.18)$$

3.2 CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS.

SISTEMA $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A,B}) + \text{H}$

3.2.1 Quimiluminiscencia haz-gas: Espectros de emisión y secciones eficaces quimiluminiscentes

En general, para una reacción bimolecular, la sección eficaz reactiva viene dada por

$$\sigma_{\text{R}} = \frac{F}{n_1 n_2 \Delta V \bar{v}_{\text{R}}} \quad (3.19)$$

donde F representa el flujo total de moléculas de producto dispersado, n_1 y n_2 las densidades de cada uno de los reactivos, ΔV el volumen de colisión y \bar{v}_{R} la velocidad relativa media de la colisión.

En experimentos de quimiluminiscencia haz-gas, es posible determinar la sección reactiva quimiluminiscente, σ_{Q} en magnitudes absolutas. Así, para nuestro sistema $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A,B}) + \text{H}$, para cada banda quimiluminiscente, σ_{Q} viene dada por [96], [102]

$$\sigma_{\text{Q}} = \frac{I_{\text{CaCl}^*}}{\Delta V n_{\text{HCl}} n_{\text{Ca}(^1\text{D}_2)} \bar{v}_{\text{R}}} \quad (3.20)$$

siendo I_{CaCl^*} la intensidad de CaCl^* formado, ΔV el volumen de colisión, n_{HCl} la densidad de HCl en la célula de reacción, $n_{\text{Ca}(^1\text{D}_2)}$ la densidad de Ca en el estado ($^1\text{D}_2$) y \bar{v}_{R} la velocidad relativa media de la colisión.

Tanto la intensidad de productos como la de $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ se obtienen por integración de la banda correspondiente en el espectro de emisión, normalizando la señal con la respuesta espectral del sistema.

En la figura 3.7 se muestra un espectro completo tal y como se recoge en el

ordenador durante el experimento, en el que aparecen, además de las bandas moleculares, las transiciones atómicas $^1D_2 \rightarrow ^1S_0$ y $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$, centradas a 457.7 y 657.2 nm, respectivamente. Este espectro de quimiluminiscencia se ha obtenido en las condiciones señaladas en la tabla 3.5. Conviene señalar que la baja resolución de los espectros obtenidos es debida no solamente a la técnica instrumental, sino también a la baja concentración de especies excitadas, dado que nos encontramos en condiciones haz-gas. Es importante destacar también que cuando la descarga se apaga (reacción desde el estado fundamental del Ca) no hay ninguna quimiluminiscencia.

En la figura 3.8 se muestra la curva correspondiente a la respuesta espectral de nuestro sistema de detección.

Operando del modo descrito en el apartado 2.6.1, se han recogido los espectros de quimiluminiscencia en la zona de 400-750 nm para varias presiones de HCl en la célula.

En la figura 3.9 se muestran dos de los espectros obtenidos (sin normalizar con la respuesta espectral), para presiones de HCl en la célula de 2.75 y 5.35 mtorr respectivamente, en el intervalo de longitudes de onda de 580-640 nm, donde aparecen las dos bandas quimiluminiscentes $B(^2\Sigma^+)$ y $A(^2\Pi)$ del CaCl^* . Como puede observarse, al aumentar la presión de HCl en la célula, aumenta la intensidad de quimiluminiscencia, pero no varía la forma de los espectros por lo que nos encontramos en condiciones de colisión única.

En la configuración haz-gas, la energía media de la colisión viene dada por [181]

$$\bar{E} = \int_0^\infty E P(E) dE = \frac{3}{2} E_\alpha \quad (3.21)$$

siendo $P(E)$ la función de distribución de energías, dada por

$$P(E) = 2 \left(\frac{E}{\pi E_\alpha^3} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-E}{E_\alpha} \right) \quad (3.22)$$

donde E_α viene dada por

$$E_\alpha = \frac{1}{2} \mu (\alpha_g^2 + \alpha_{Ca}^2) \quad (3.23)$$

TABLA 3.5: Condiciones típicas de medida en los experimentos haz-gas

REACTIVOS	
Temperatura horno Ca* / K	1250-1450
Presión del gas / mtorr	2-6
DESCARGA	
Voltaje / V	30-60
Corriente / A	1-2
MONOCROMADOR	
Rendija / μm	100
Intervalo λ / nm	400-750
Resolución / nm	4
DOMC	
Temperatura / $^{\circ}\text{C}$	5
Ganancia / cuentas·fotón ⁻¹	1.3
ESPECTROS	
Tiempo de integración / s	5
Número de muestras	100

FIGURA 3.7: Espectro de quimiluminiscencia has-gas en el intervalo de longitudes de onda de 400-750 nm para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A,B}) + \text{H}$

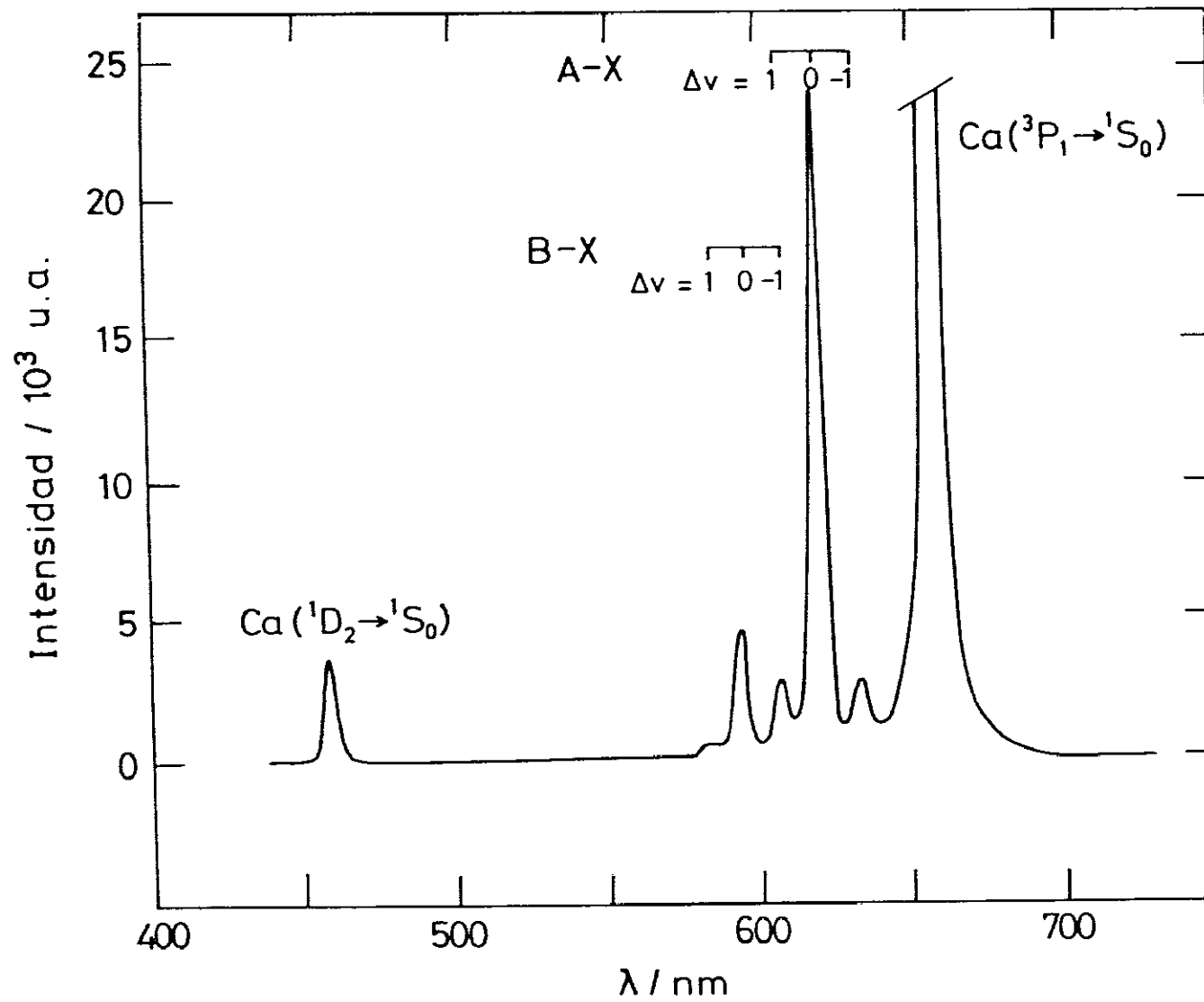


FIGURA 3.8: Respuesta espectral del sistema de detección óptico utilizado en los experimentos haz-gas

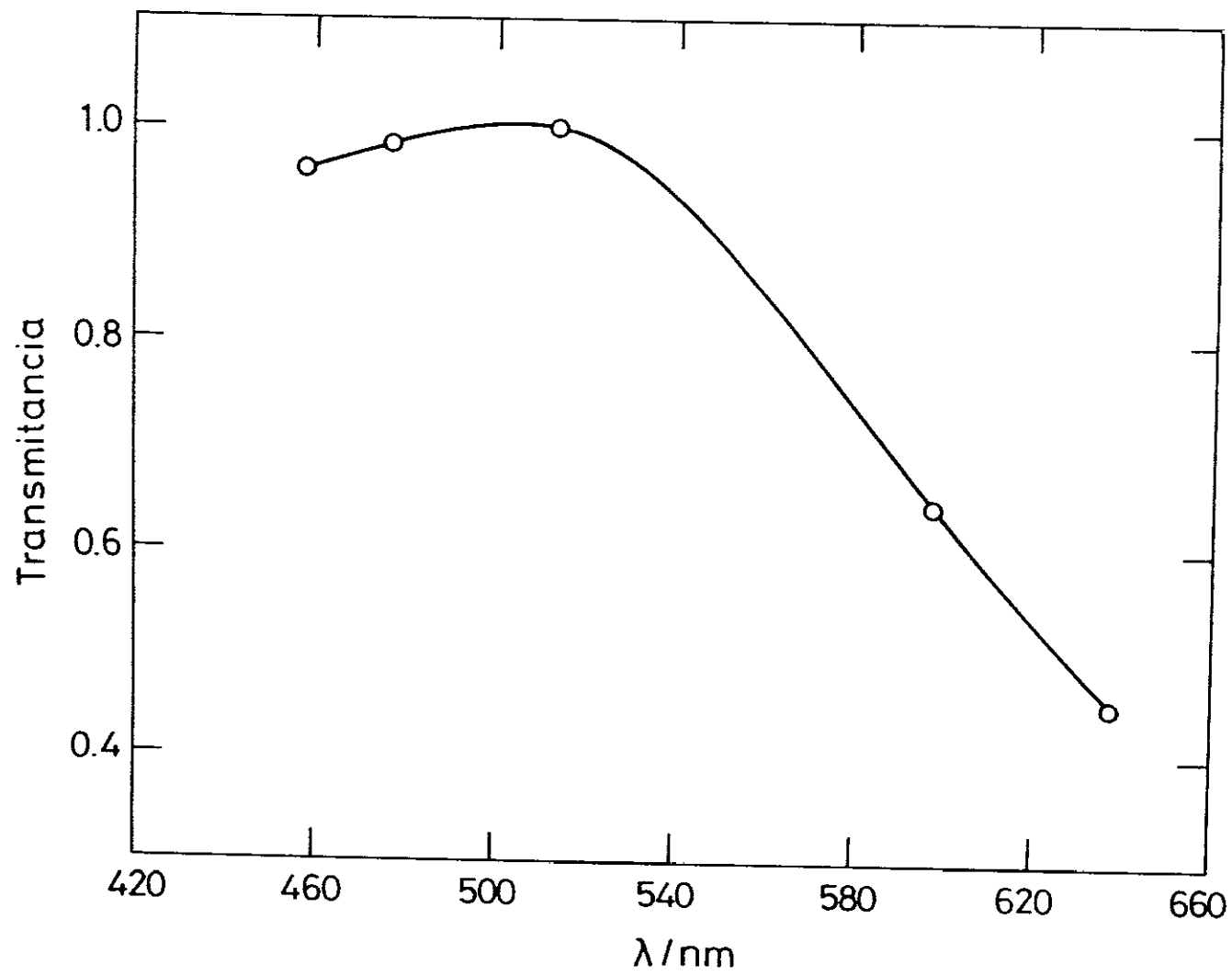
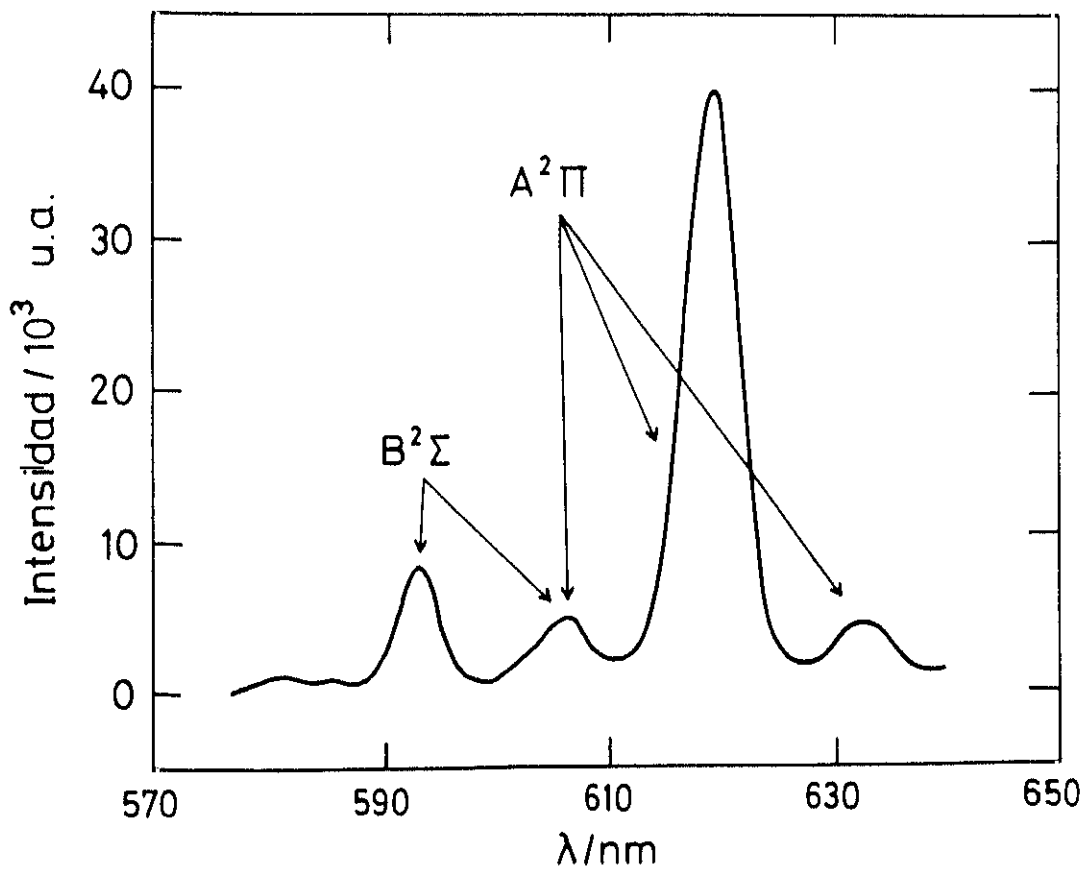
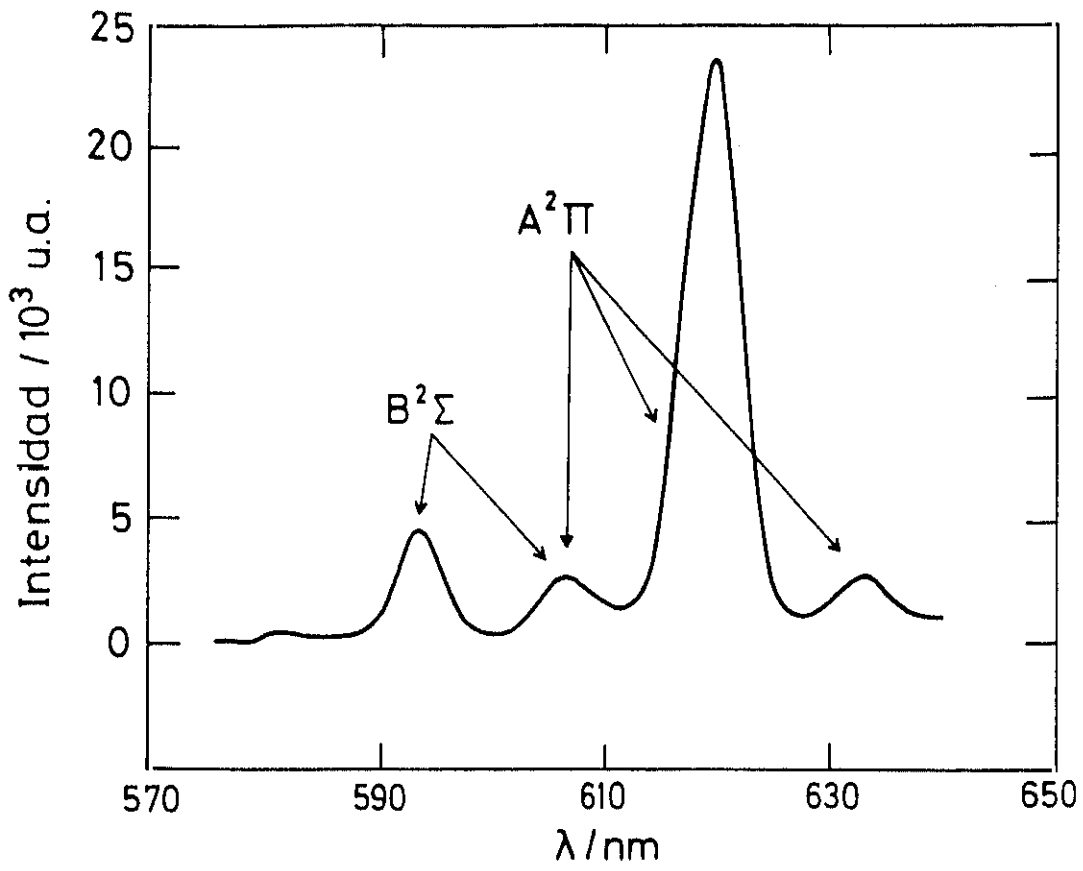


FIGURA 3.9: Espectros de quimiluminiscencia has-gas para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A,B}) + \text{H}$

La diferencia entre ambos es únicamente la presión de HCl en la célula de reacción:

(a) Figura superior: $P_{\text{HCl}} = 2.75$ mtorr.

(b) Figura inferior: $P_{\text{HCl}} = 5.35$ mtorr.



siendo μ la masa reducida del sistema, definida por

$$\mu = \frac{m_g \cdot m_{Ca}}{m_g + m_{Ca}} \quad (3.24)$$

y α_g y α_{Ca} las velocidades más probables del gas en la célula de reacción y del haz atómico de Ca, respectivamente, dadas por

$$\alpha_i = \left(\frac{2kT_i}{m_i} \right)^{1/2} \quad (3.25)$$

siendo m_i la masa correspondiente, T_i la temperatura y k la constante de Boltzmann.

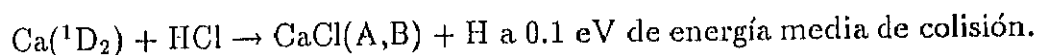
La velocidad relativa media de la colisión viene dada por

$$\bar{v}_R = \left(\frac{8}{\pi\mu} E_\alpha \right)^{1/2} \quad (3.26)$$

En nuestros experimentos, la energía media de colisión resultó ser 0.1 eV.

En la tabla 3.6 se resumen los resultados obtenidos.

TABLA 3.6. Secciones reactivas quimiluminiscentes para la reacción



Banda CaCl	$\sigma_Q / \text{\AA}^2$
A($^2\Pi$)	1.04 ± 0.17
B($^2\Sigma^+$)	0.14 ± 0.02

3.2.2 Polarización de la Quimiluminiscencia haz-gas

El sistema experimental para la medida de la polarización de la quimiluminiscencia en condiciones haz-gas ha sido descrito en el apartado 2.3.3.

La polarización se mide con respecto a la dirección del vector velocidad relativa de la colisión, \vec{v} , que en condiciones haz-gas es siempre la dirección del haz (eje z) (véase fig. 2.17).

Sean I_{\parallel} y I_{\perp} las intensidades de quimiluminiscencia medidas con el polarizador situado paralela y perpendicularmente al eje del haz de Ca^* . El grado de polarización P de la quimiluminiscencia viene dado por [5], [154]-[156], [183].

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (3.27)$$

El grado de polarización, P , está relacionado con la orientación del momento angular rotacional de los productos con respecto a la dirección del vector velocidad relativa \vec{v} , es decir, con el grado de alineación rotacional de los productos.

Para una molécula diatómica, las reglas de simetría permiten dos tipos de transiciones electrónicas [182]:

- $\Delta\Lambda = 0$. Transiciones paralelas, $\Sigma \rightarrow \Sigma$. En el límite clásico, aparecen únicamente las ramas P y R.
- $\Delta\Lambda = \pm 1$. Transiciones perpendiculares, $\Sigma \rightarrow \Pi$. Ahora, aparecen las tres ramas P, Q y R.

Por tanto, las transiciones paralelas simplifican considerablemente la determinación de la alineación rotacional de los productos a partir de las medidas de la polarización de la quimiluminiscencia, y por ello, hemos considerado únicamente la polarización de la banda B del CaCl^* , esto es, la transición paralela $B(^2\Sigma^+) \rightarrow X(^2\Sigma^+)$.

En la figura 3.10 se muestran los espectros de quimiluminiscencia obtenidos con el polarizador situado paralela y perpendicularmente al haz de Ca^* , para una presión de HCl en la célula de 5.0 mtorr. Como en el apartado anterior, las intensidades I_{\parallel} y I_{\perp} se obtienen integrando la banda correspondiente en el espectro de emisión.

El valor obtenido para la polarización de la quimiluminiscencia, a partir de la expresión (3.27) es $P = 0.21 \pm 0.01$.

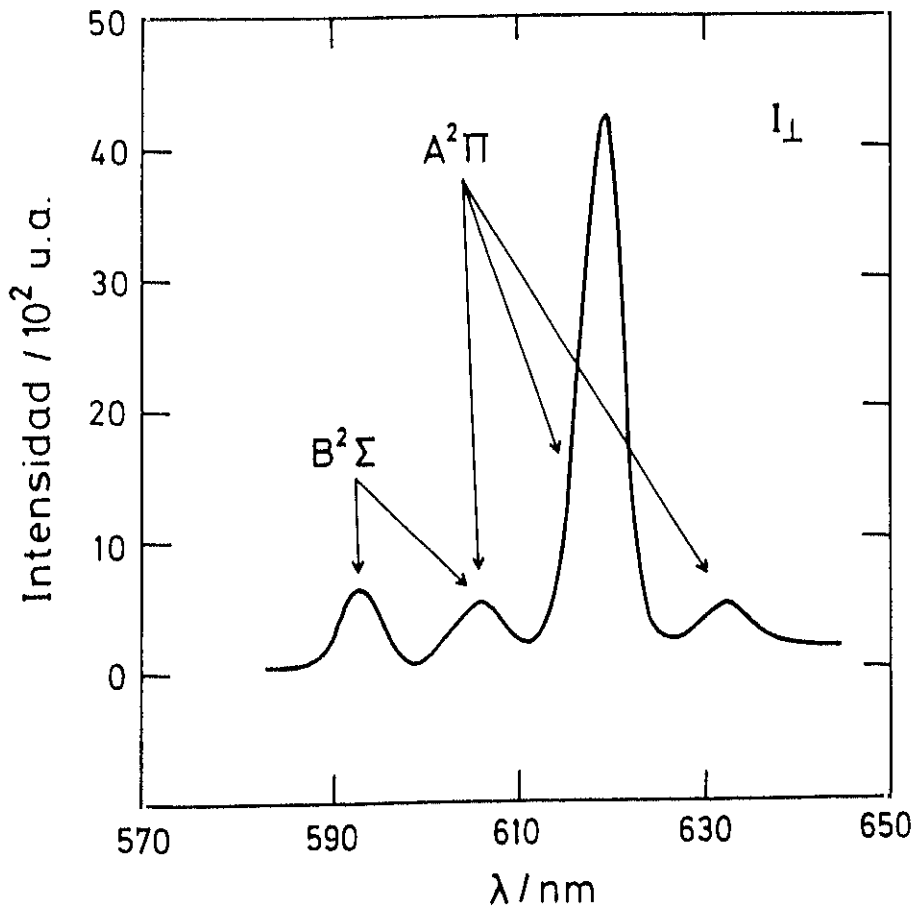
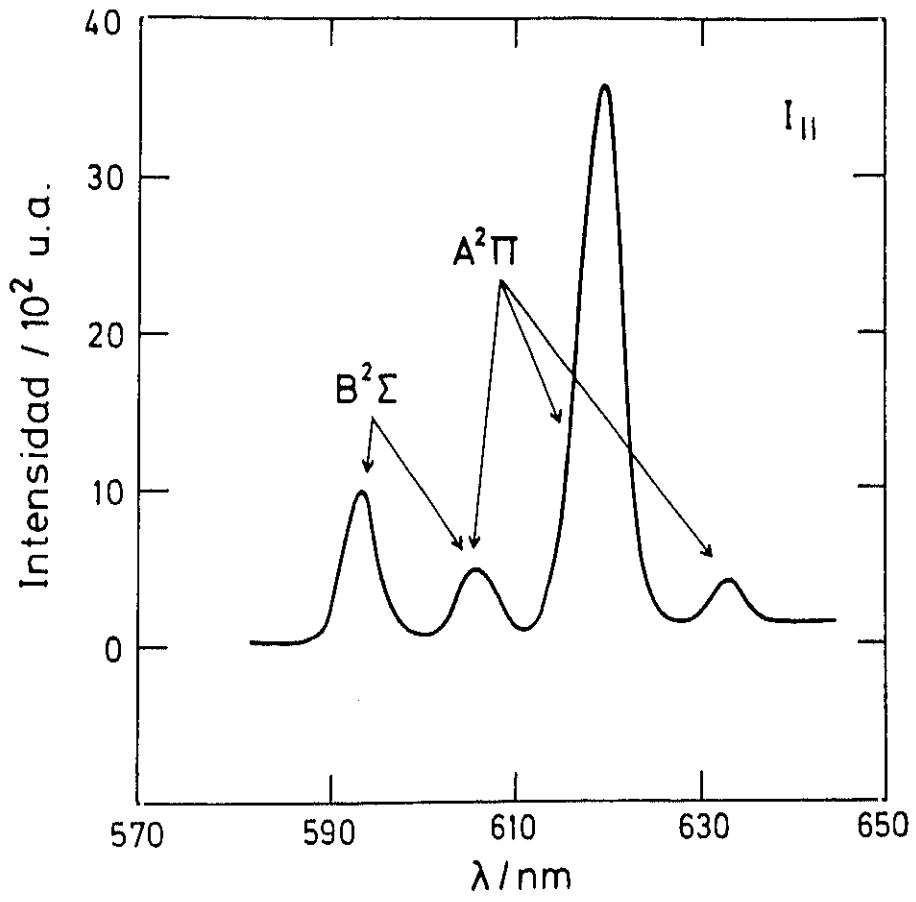
FIGURA 3.10: Espectros de polarización de la quimiluminiscencia

La presión de HCl en la célula de reacción fue en ambos casos 5.0 mtorr.

La diferencia entre ambos es únicamente la posición del eje de transmisión del polarizador con respecto a la dirección del haz de Ca^* :

(a) Figura superior: I_{\parallel} .

(b) Figura inferior: I_{\perp} .



3.2.3 Quimiluminiscencia haz-haz

En los experimentos haz-haz, la energía media de la colisión es mayor que en la configuración haz-gas, ya que la velocidad del haz supersónico (ec. 3.6) es sensiblemente mayor que la del gas, maxwelliana a la temperatura de trabajo. Ahora, nos encontramos frente a un sistema en el que debemos considerar la posibilidad de que los dos estados metaestables del átomo de Ca sean reactivos.

Por tanto, la primera cuestión por resolver es determinar cuál de los dos estados electrónicos del átomo de Ca, (3P_1 , 1D_2) es el responsable de la reacción. Para ello, se ha aplicado el *modelo de dos estados reactivos* [84], suponiendo que ambos estados metaestables contribuyen a la quimiluminiscencia.

De acuerdo con esto, para cada velocidad relativa de colisión, la intensidad de la luz emitida por el producto de reacción (CaCl^*) viene dada por

$$I_{\text{CaCl}^*} = n_{\text{HCl}} \Delta V \bar{v}_R (n_{^3P} \sigma_{^3P} + n_{^1D} \sigma_{^1D}) \quad (3.28)$$

donde n_{HCl} es la densidad del haz de HCl, ΔV el volumen de colisión, \bar{v}_R la velocidad relativa de la colisión y $n_{^3P}$, $n_{^1D}$, $\sigma_{^3P}$ y $\sigma_{^1D}$ son respectivamente la densidad [véase ec. (3.16)] y la sección eficaz reactiva de los estados 3P y 1D del átomo de Ca.

Dividiendo ambos miembros de la ecuación por $n_{\text{HCl}} \bar{v}_R n_{^3P}$ resulta

$$\frac{I_{\text{CaCl}^*}}{n_{\text{HCl}} \Delta V \bar{v}_R n_{^3P}} = \sigma_{^3P} + \frac{n_{^1D}}{n_{^3P}} \sigma_{^1D} \quad (3.29)$$

Por tanto, una representación lineal de $\frac{I_{\text{CaCl}^*}}{n_{\text{HCl}} \Delta V \bar{v}_R n_{^3P}}$ frente a $\frac{n_{^1D}}{n_{^3P}}$ permite obtener $\sigma_{^3P}$ y $\sigma_{^1D}$ para cada estado quimiluminiscente del CaCl^* .

Análogamente, dividiendo por $n_{^1D}$ y representando $\frac{I_{\text{CaCl}^*}}{n_{\text{HCl}} \Delta V \bar{v}_R n_{^1D}}$ frente a $\frac{n_{^3P}}{n_{^1D}}$ debe ser también una línea recta de cuyos parámetros se obtienen $\sigma_{^3P}$ y $\sigma_{^1D}$, valores que deben coincidir con los de la otra representación.

La relación $\frac{n_{^3P}}{n_{^1D}}$ y su inversa pueden variarse, como ya se ha mencionado, modificando la temperatura del horno o bien variando las condiciones de la descarga (véase

TABLA 3.7: Condiciones típicas de medida en los experimentos haz-haz

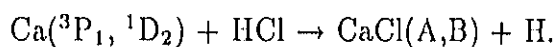
REACTIVOS	
Temperatura horno Ca^* / K	1250-1450
Temperatura horno <i>nozzle</i> / K	298
DESCARGA	
Voltaje / V	30-60
Corriente / A	1-2
DETECTOR	
Voltaje fotomultiplicdor / V	2000
ELECTRONICA	
<u>Amplificador</u>	
Ganancia / $V \cdot A^{-1}$	10^7
Tiempo de subida / ms	0.1
<u>Amplificador de fase</u>	
Sensibilidad / mV	10×10
Constante de tiempo /s	3-10
Frecuencia de modulación / Hz	125
Fase / grados	130

fig. 3.5). En la tabla 3.7 se resumen las condiciones experimentales en la realización de estas medidas.

En la figura 3.11 se muestra un resultado típico de este análisis, para las bandas A($^2\Pi$) y B($^2\Sigma^+$) del CaCl* a una energía de colisión media de 0.35 eV, y en la tabla 3.8 se resumen los resultados obtenidos.

En la figura 3.12 se muestra el diagrama energético de la reacción Ca + HCl. Como puede observarse, la reacción $\text{Ca}(^3P_1) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(A,B) + \text{H}$ es endotérmica en $\Delta E \approx 0.4$ eV. La energía de colisión del experimento no es suficiente para acceder a los estados A($^2\Pi$) y B($^2\Sigma^+$) del CaCl* desde el estado 3P_1 del Ca, y de ahí que no se observe ninguna quimiluminiscencia con este reactivo, hecho que justifica los valores de σ_{3P} obtenidos, que a pesar de ser negativos, son mucho más pequeños que los valores de σ_{1D} y comparables con el error experimental. Por tanto, estos resultados indican una reactividad prácticamente nula para el estado 3P_1 en el intervalo de energías de colisión del experimento, siendo el estado 1D_2 el único precursor de la reacción, o lo que es lo mismo, la quimiluminiscencia observada es debida únicamente a la reacción $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(A,B) + \text{H}$.

TABLA 3.8: Resultados del *modelo de dos estados reactivos* para la reacción



Banda CaCl*	$\sigma_{3P} / 10^{-2}$ u.a.	$\sigma_{1D} /$ u.a.
A $^2\Pi$	-9.1 ± 8.6	8.2 ± 0.3
B $^2\Sigma^+$	-9.1 ± 12.3	2.4 ± 0.6

FIGURA 3.11: Representación del *modelo de dos estados reactivos* para la reacción $\text{Ca}(^3\text{P}_1, ^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A,B}) + \text{H}$

Los puntos representan los resultados experimentales y la línea continua el ajuste lineal a través de los puntos

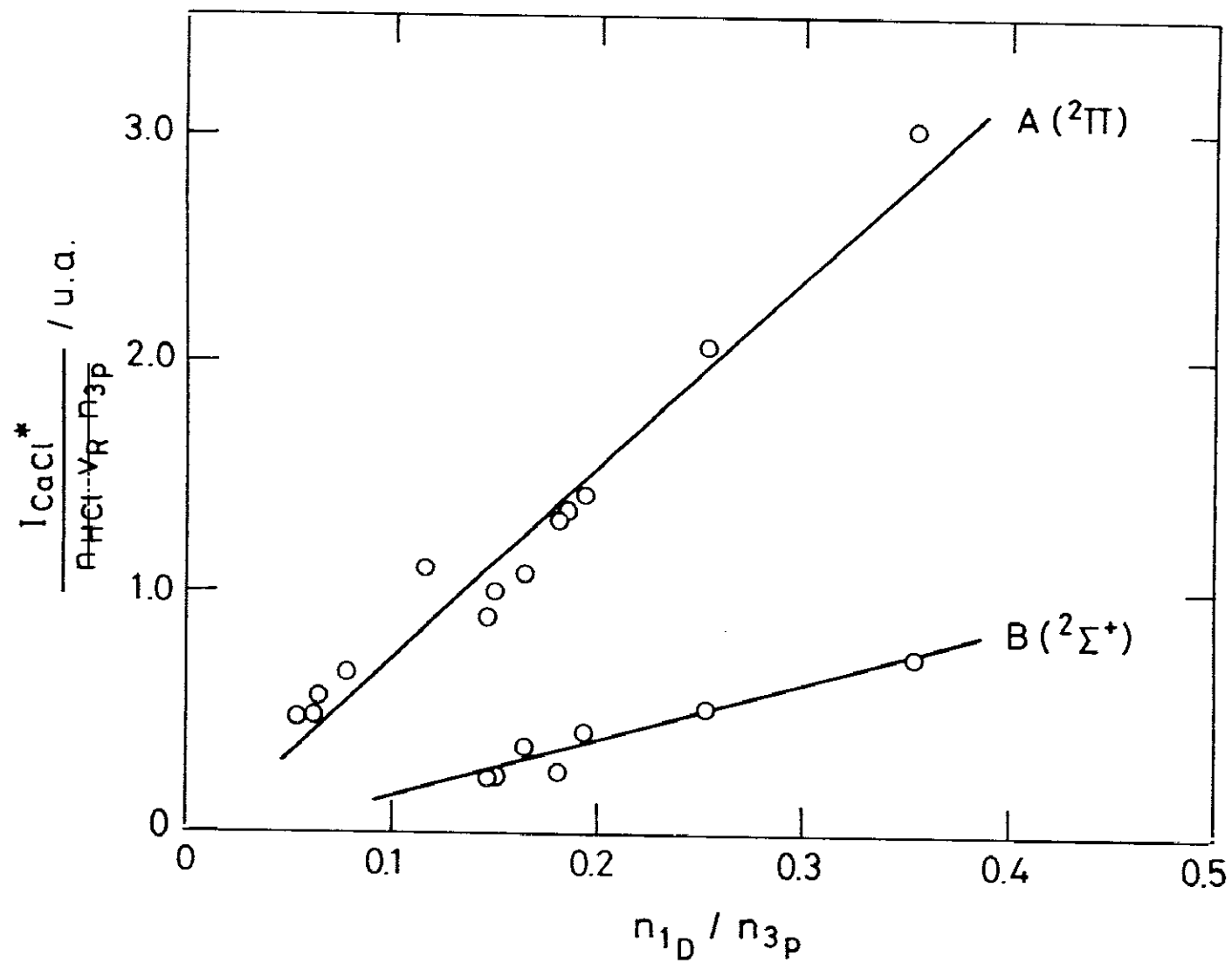
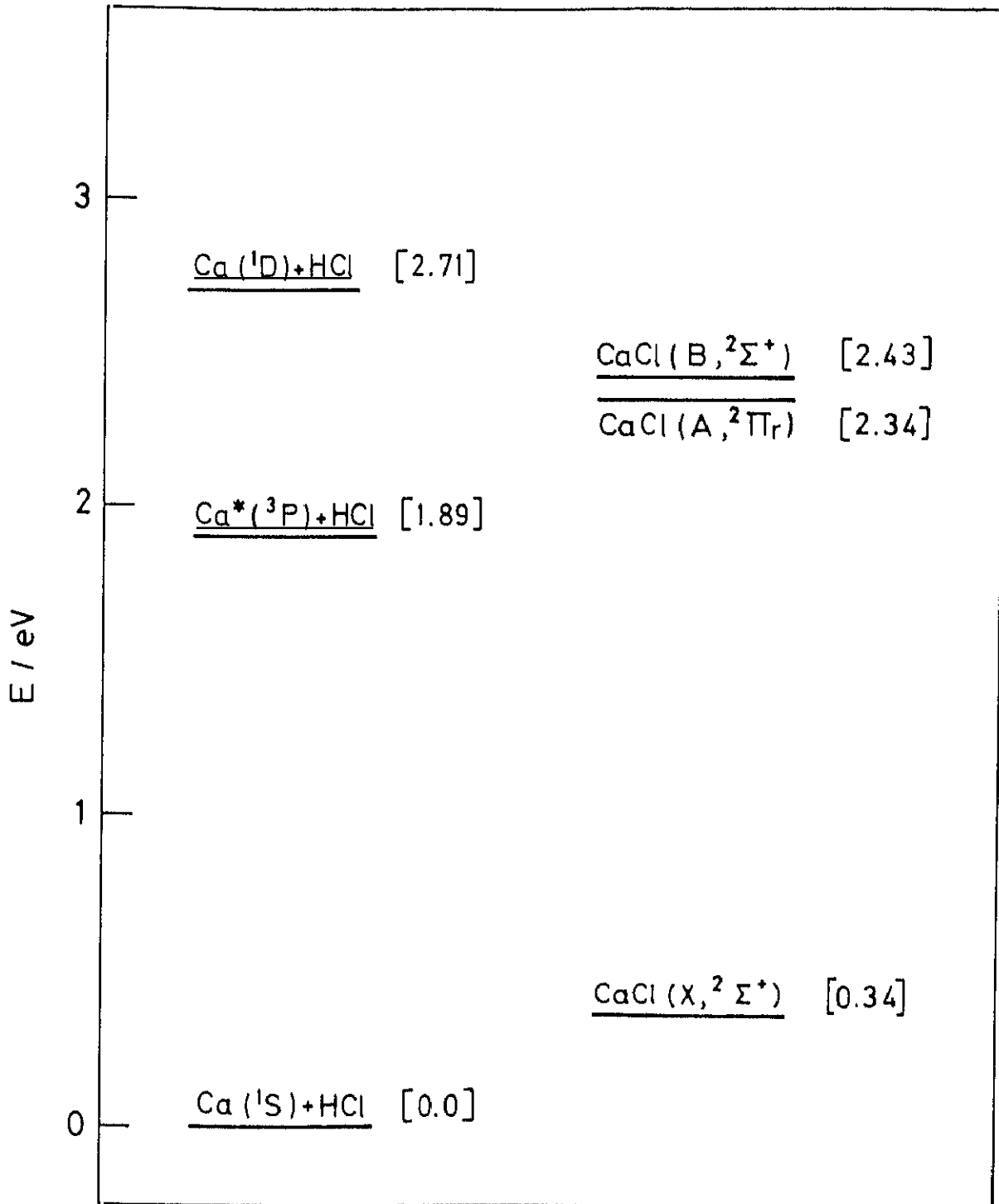


FIGURA 3.12: Diagrama energético de la reacción $\text{Ca} + \text{HCl}$

Todas las energías están en eV.

Los números entre corchetes indican la energía del estado correspondiente.

Los valores han sido calculados a partir de las referencias [209] y [210].



El siguiente paso en nuestros experimentos consistió en determinar la función de excitación, esto es, la variación de la sección eficaz reactiva con la energía de colisión para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A,B}) + \text{H}$, ya que de acuerdo con los resultados obtenidos al aplicar el *modelo de dos estados reactivos*, el estado $^3\text{P}_1$ del átomo de Ca no participa en la reacción.

Existen varios métodos alternativos para variar la energía de colisión del experimento. Nosotros hemos utilizado simultáneamente las técnicas de variación del ángulo de cruce [84], [141] y de tiempo de vuelo en cruce de haces moleculares [132], [142]-[144].

Así, para cada ángulo de cruce, se recoge la evolución temporal de la señal (tanto de reactivos como de productos), magnitud relacionada con la sección eficaz reactiva a cada energía de colisión.

En la tabla 3.9 se resumen las condiciones de medida en estos experimentos.

Con este fin, se produce una descarga pulsada de Ca. A medida que los átomos de Ca van alcanzando el volumen de colisión (en primer lugar, los átomos más veloces, y por tanto, los de mayor energía de colisión) se produce la reacción con el haz supersónico de HCl (que en estos experimentos se mantiene continuo) y se mide la cantidad de producto quimiluminiscente formado (véase fig. 2.18). De acuerdo con la expresión (3.28), podemos escribir para cada tiempo y para cada banda del CaCl^*

$$I_{\text{CaCl}^*}(t) = n_{\text{HCl}} \Delta V \bar{v}_R(t) n_{^1\text{D}}(t) \sigma_{\text{D}}(t) \quad (3.30)$$

donde $\bar{v}_R(t)$ es la velocidad relativa media de la colisión en el tiempo t .

Nuestras medidas se han realizado a dos ángulos de colisión distintos, esto es, 60 y 90°, tomando como origen la dirección del haz supersónico de HCl.

En las figuras 3.13 y 3.14 se muestra el tiempo de vuelo del estado metaestable $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ y el perfil temporal de la señal de quimiluminiscencia correspondiente a la banda $\Lambda(^2\Pi)$ del CaCl^* , respectivamente, para un pulso de descarga de 30 μs , a un ángulo de colisión de 60°.

En las figuras 3.15 y 3.16 se presentan los mismos resultados a un ángulo de colisión de 90°.

TABLA 3.9: Condiciones típicas de medida en los experimentos de quimiluminiscencia haz-haz por la técnica de tiempo de vuelo

REACTIVOS	
Temperatura horno Ca* / K	1250-1450
Temperatura horno <i>nozzle</i> / K	298
Angulo de colisión / grados	60, 90
DESCARGA MODULADA	
Frecuencia / Hz	2500
Anchura del pulso / μs	15-30
Voltaje / V	35-50
Corriente promedio / A	0.7-0.9
DETECTOR	
Voltaje fotomultiplicdor / V	2000
ELECTRONICA	
<u>Amplificador</u>	
Ganancia / $V \cdot A^{-1}$	10^7
Tiempo de subida / ms	0.01
<u>Promediador de ondas</u>	
Número de muestras	10^4
Tiempo de barrido / μs	250-300
Ganancia	x 20

FIGURA 3.13: Perfil temporal de la señal de $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ para un pulso de descarga de $30\mu\text{s}$, a un ángulo de colisión de 60°

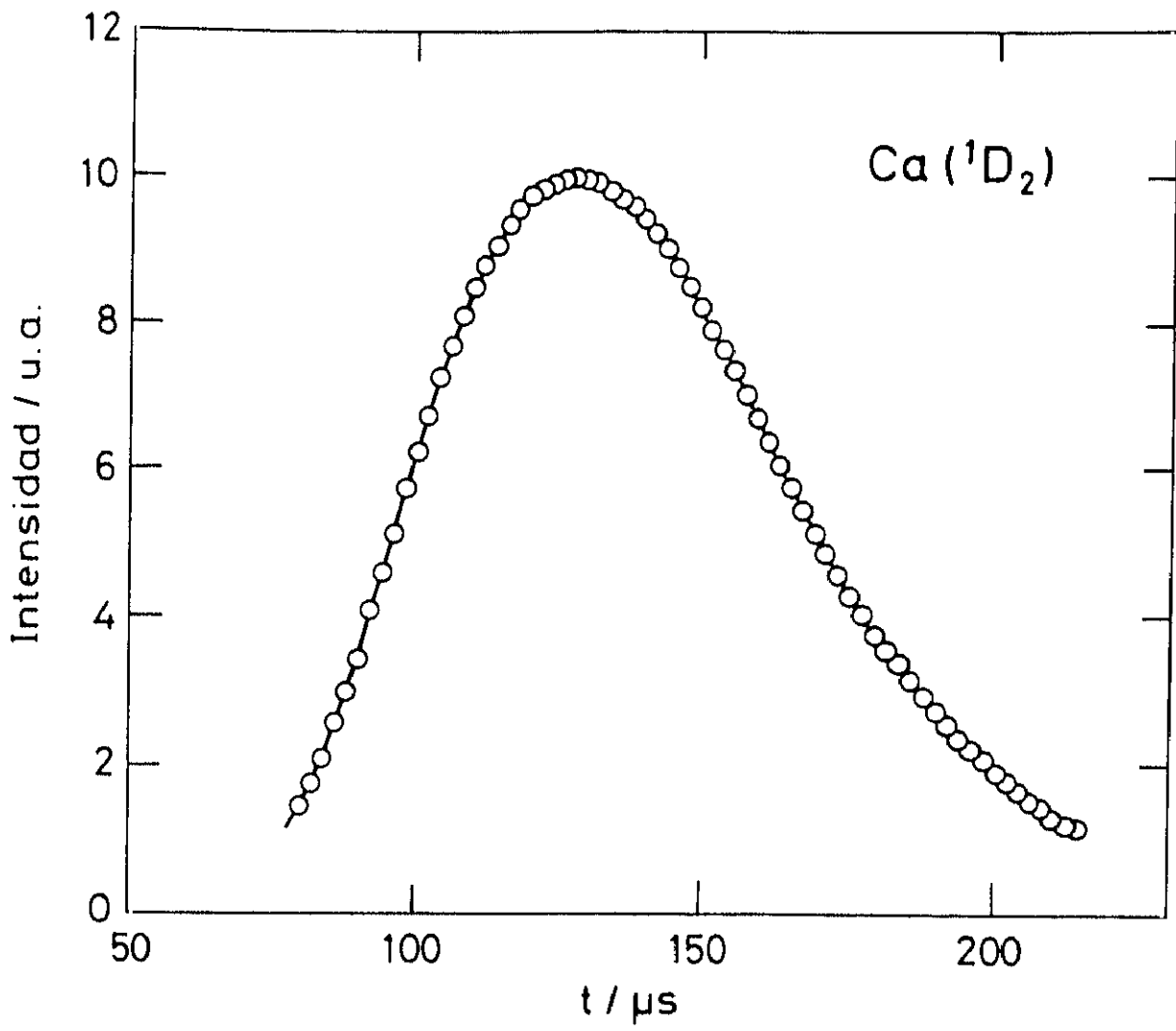


FIGURA 3.14: Perfil temporal de la señal de $\text{CaCl}(A^2\Pi)$ para un pulso de descarga de $30\mu\text{s}$, a un ángulo de colisión de 60°

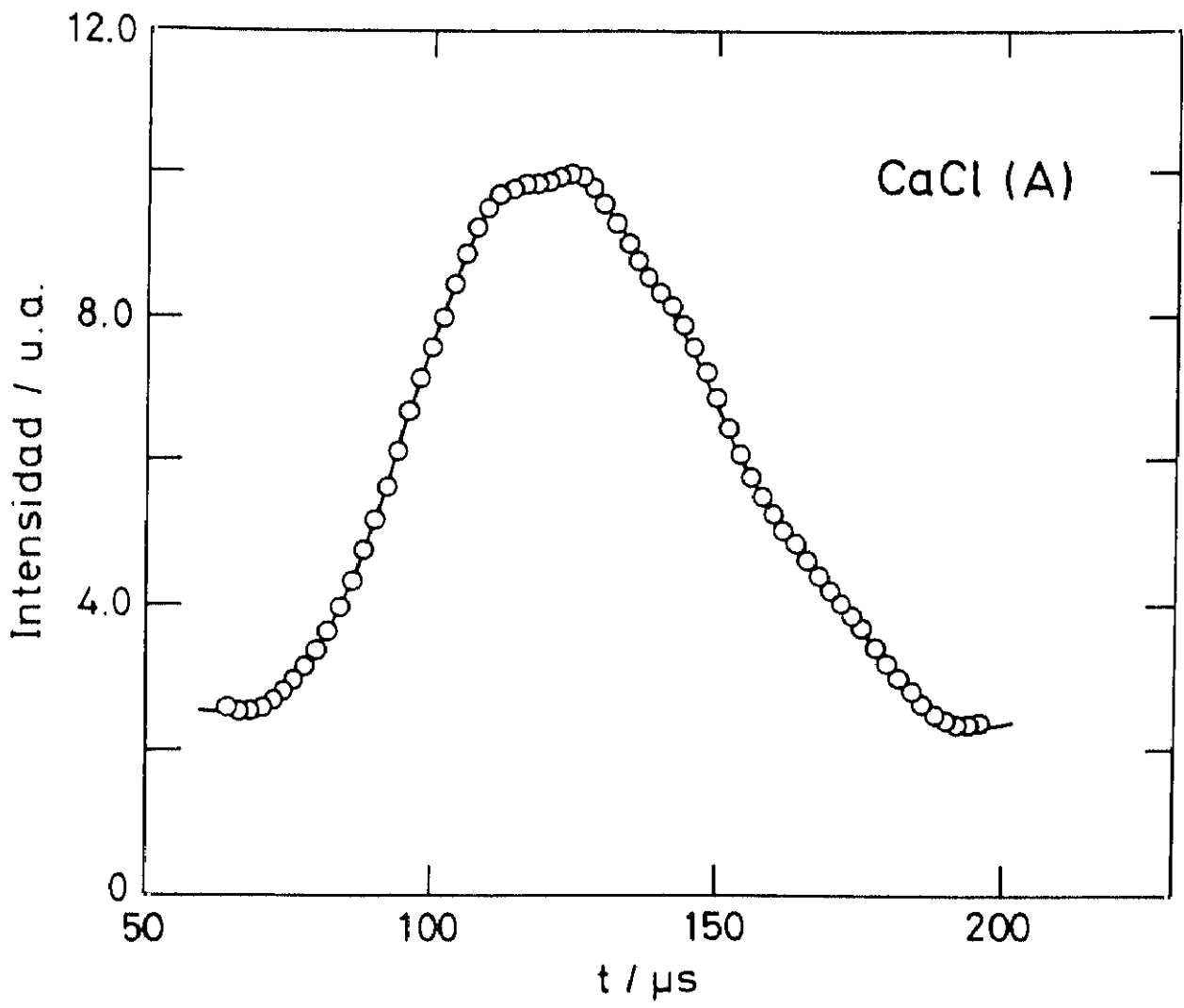


FIGURA 3.15: Perfil temporal de la señal de $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ para un pulso de descarga de $30\mu\text{s}$, a un ángulo de colisión de 90°

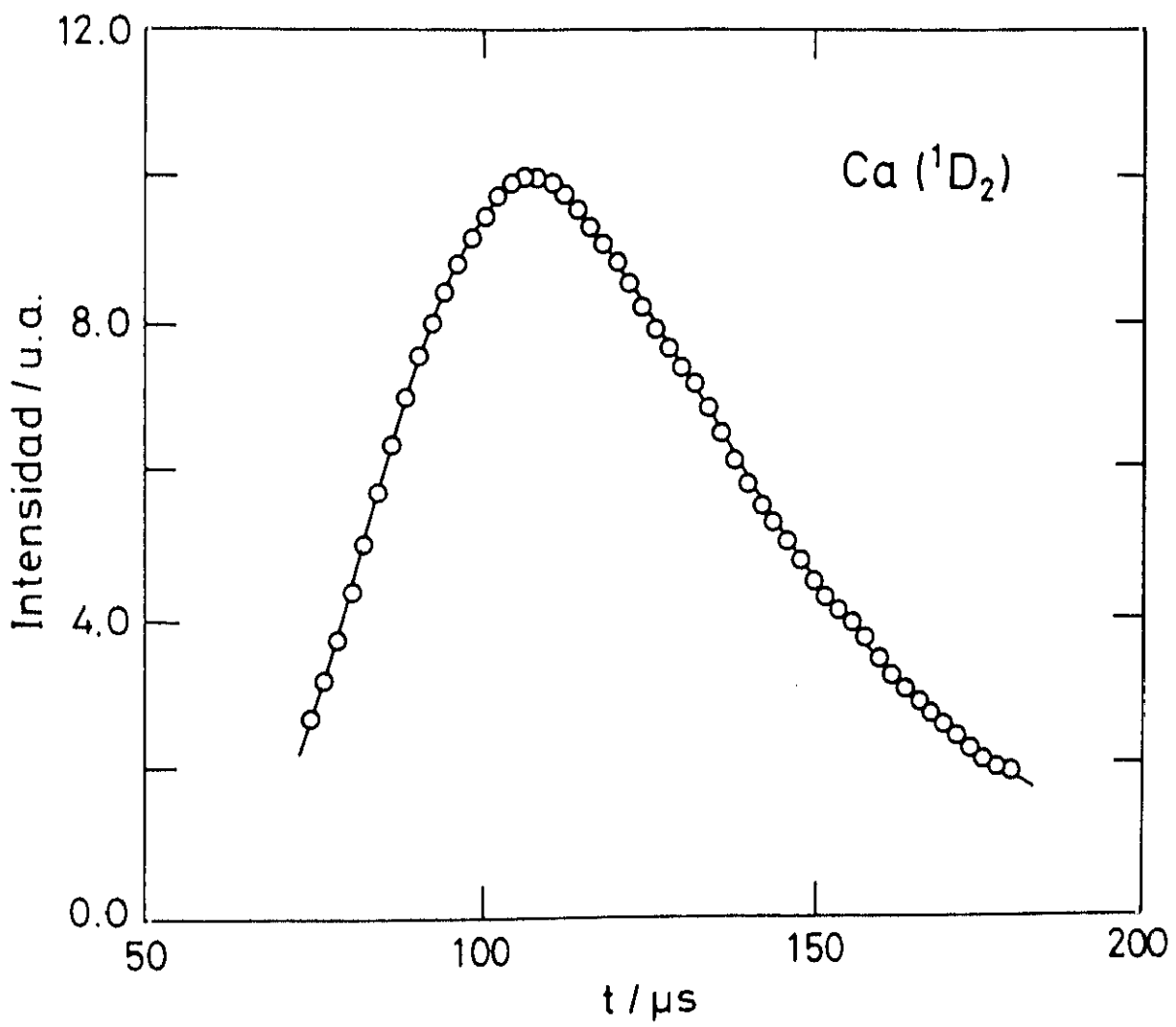
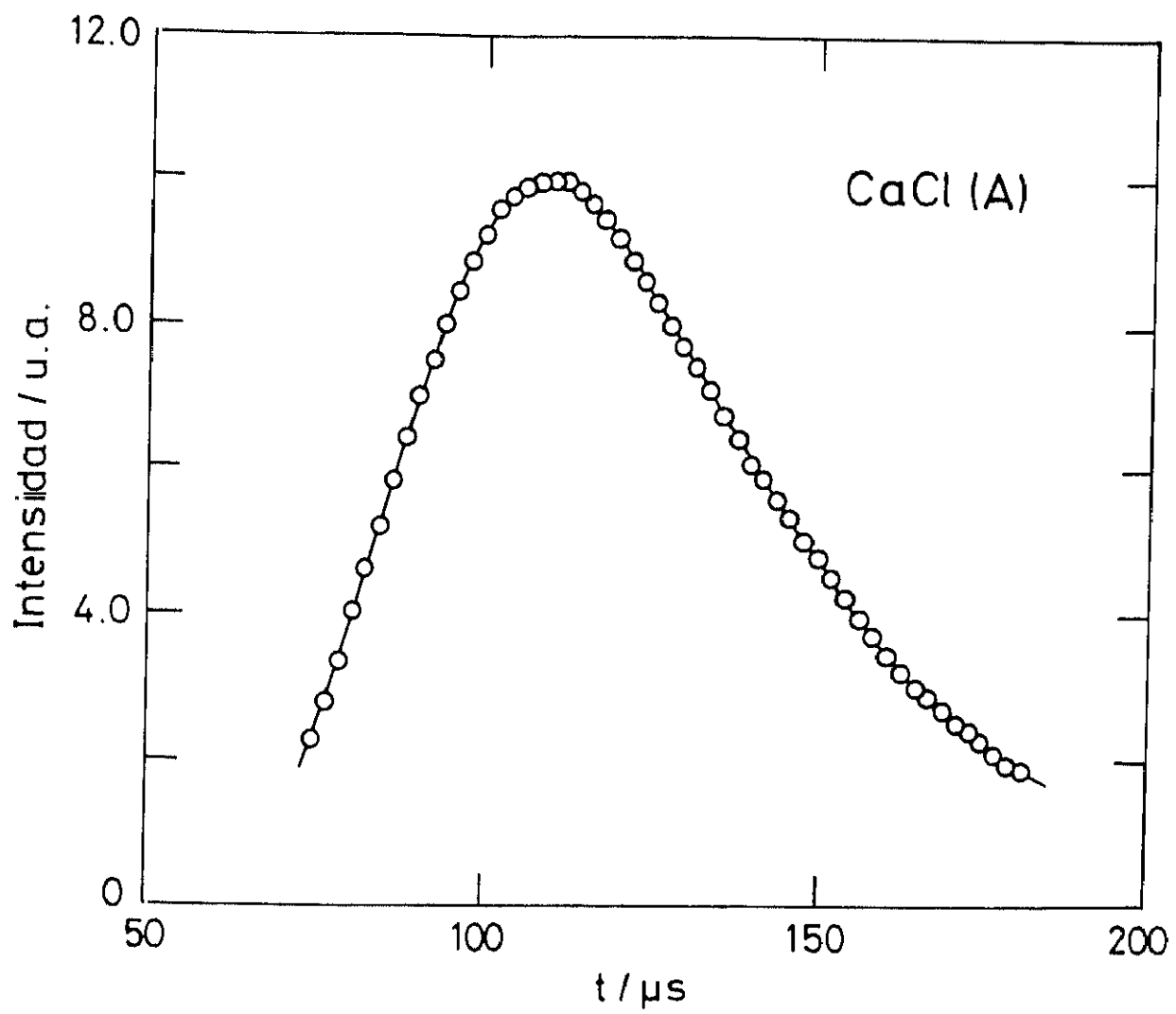


FIGURA 3.16: Perfil temporal de la señal de $\text{CaCl}(A^2\Pi)$ para un pulso de descarga de $30\mu\text{s}$, a un ángulo de colisión de 90°



La velocidad relativa media de la colisión viene dada por

$$\bar{v}_R(t) = \frac{\int_0^\infty v_R[v_{\text{HCl}}, v_{1\text{D}}(t)] f(v_{\text{HCl}}) dv_{\text{HCl}}}{\int_0^\infty f(v_{\text{HCl}}) dv_{\text{HCl}}} \quad (3.31)$$

donde $v_{1\text{D}}(t)$ es la velocidad de los átomos de $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ en el haz a cada tiempo, y $f(v_{\text{HCl}})$ la función de distribución de velocidades del haz supersónico de HCl,

$$v_R = [v_{\text{HCl}}^2 + v_{1\text{D}}(t)^2 - 2 v_{\text{HCl}} v_{1\text{D}}(t) \cos\psi]^{1/2} \quad (3.32)$$

siendo ψ el ángulo de colisión de los haces. En el cálculo de $\bar{v}_R(t)$ a partir de la expresión (3.31) se ha tenido en cuenta la distorsión que origina la anchura del pulso y el tiempo de respuesta electrónico, tal y como se describe en el Apéndice A.

En la figura 3.17 se presenta la variación de la velocidad relativa media en función del tiempo para los dos ángulos de colisión estudiados.

Para el cálculo de la sección reactiva a partir de la ecuación (3.30) es necesario conocer la función de distribución de densidad de los átomos de $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ en el haz, $n_{1\text{D}}(t)$.

En el Apéndice B se demuestra que, en nuestras condiciones experimentales, las intensidades medidas $I_{1\text{D}}(t)$ son directamente proporcionales a la función de distribución de densidad, $n_{1\text{D}}(t)$.

Entonces, a partir de las ecuaciones (3.30) y (3.31) resulta evidente que conocida la función de distribución de tiempos de llegada del producto CaCl^* y las funciones de distribución de densidad del $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ y del haz supersónico de HCl, podremos determinar, para cada ángulo, la variación de la sección eficaz reactiva con la energía de colisión, es decir, la función de excitación, ya que $\sigma_{1\text{D}}$, que viene dada por

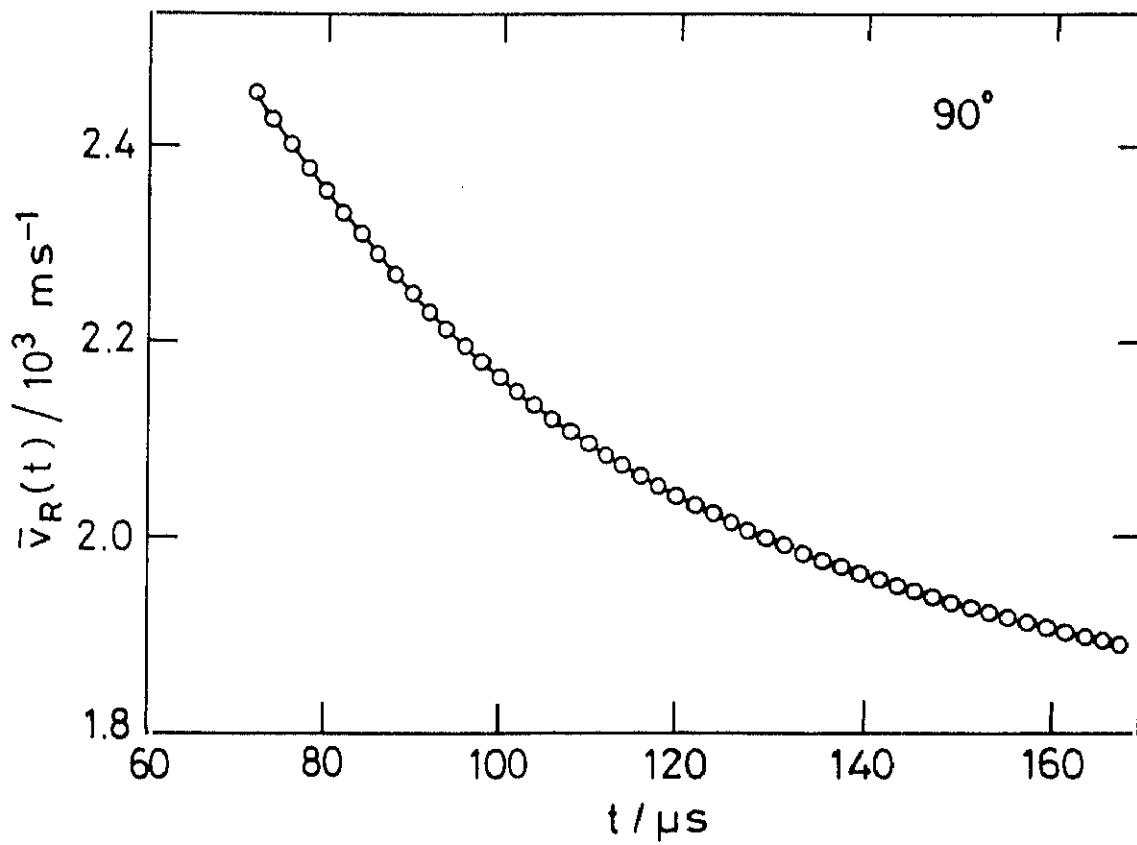
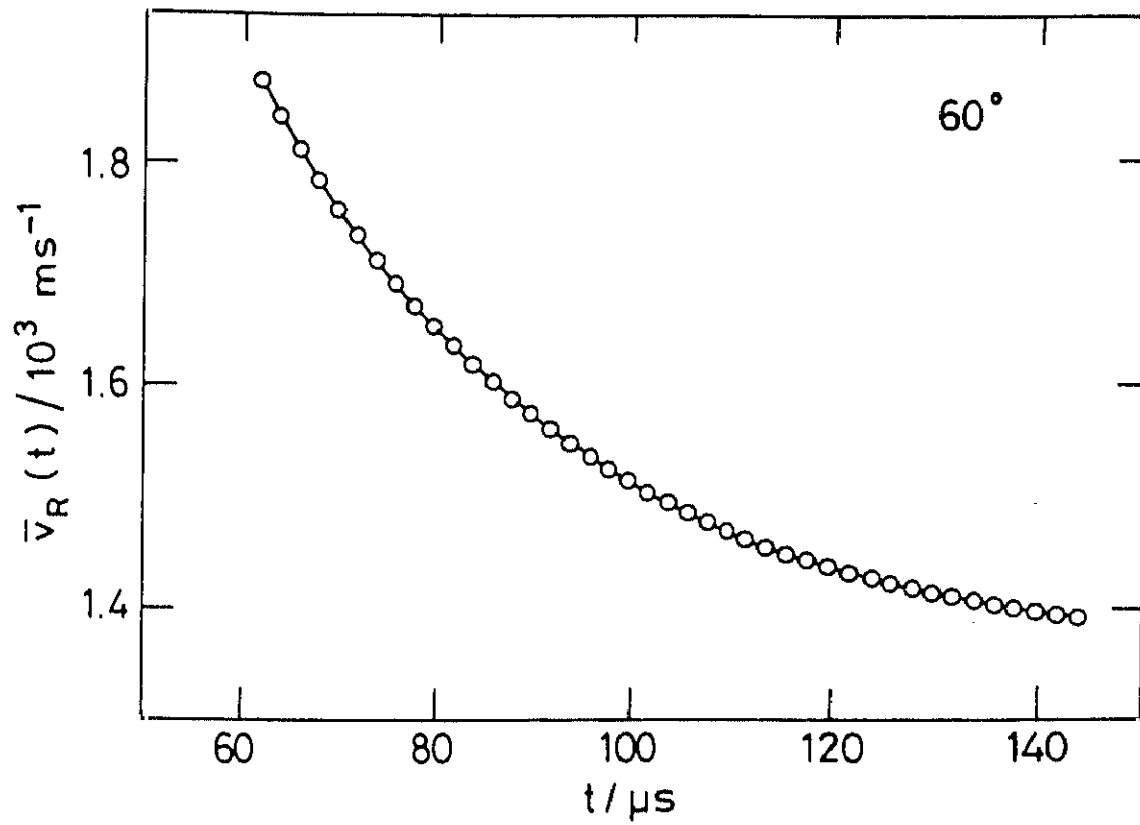
$$\sigma_{1\text{D}}(t) = \frac{1}{n_{\text{HCl}} \Delta V \bar{v}_R(t)} \frac{I_{\text{CaCl}^*}(t)}{I_{1\text{D}}(t)} \quad (3.33)$$

es lógicamente función del tiempo, y por tanto, de la energía de colisión. Conocida la energía de colisión para cada tiempo, podremos obtener la función de excitación, $\sigma_{1\text{D}}(\bar{E}_T)$, a partir de $\sigma_{1\text{D}}(t)$.

FIGURA 3.17: Variación de la velocidad relativa media de la colisión en función del tiempo

Parte superior: Angulo de colisión = 60°

Parte inferior: Angulo de colisión = 90°



En la figura 3.18 se muestra la función de excitación obtenida para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$, para un ángulo de colisión de 60° . Como puede observarse, la sección eficaz aumenta a medida que lo hace la energía de colisión. La función de excitación presenta pequeñas oscilaciones a bajas energías, tal y como se muestra en la ampliación incluida en la figura, en el intervalo de energías de 190-240 meV.

En la figura 3.19 se presenta la variación de la sección eficaz para la misma reacción, a un ángulo de colisión de 90° en el intervalo de energías de colisión de 360-600 meV. Ahora, la variación de la sección eficaz reactiva es al contrario, disminuyendo al aumentar la energía de colisión hasta un valor de aproximadamente 500 meV, a partir del cual se mantiene prácticamente constante hasta 530 meV, donde aparece un ligero aumento. En este caso, también aparecen oscilaciones, en el intervalo de energías de 350-390 meV, tal y como se muestra en el panel ampliado incluido en la figura.

Puesto que en las dos funciones de excitación existe un intervalo de energías de colisión común, y dado que la sección eficaz no puede tener valores distintos a una misma energía, se han normalizado los resultados con el fin de obtener la función de excitación total en el intervalo completo de energías estudiado.

En la figura 3.20 se muestra la función de excitación total del sistema $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$ en el intervalo de energías de colisión de 190 a 600 meV.

De acuerdo con la expresión (3.33), podemos escribir

$$\frac{I_{\text{CaCl}^*}(t)}{I_{\text{D}}(t)} = n_{\text{HCl}} \Delta V \bar{v}_{\text{R}}(t) \sigma_{\text{D}} \quad (3.34)$$

de modo que el cociente de las señales experimentales de CaCl^* y de $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ representa, a cada tiempo, el producto $\bar{v}_{\text{R}}(t) \sigma_{\text{D}}$, que equivale a la denominada constante específica $k(\bar{v}_{\text{R}})$ [5], [6], [47].

En la figura 3.21 se muestra la variación del producto $\bar{v}_{\text{R}}(t) \sigma_{\text{D}}$ frente a la energía de colisión, en la que se incluyen dos ampliaciones en los intervalos de energía indicados. Las barras en cada punto representan el error absoluto, estimado a partir del error experimental en las medidas de tiempo de vuelo a cada ángulo de colisión.

FIGURA 3.18: Función de excitación para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$, para un ángulo de colisión de 60° , en el intervalo de energías de 190 a 360 eV

La figura pequeña representa una ampliación de la sección reactiva en el intervalo de energías de colisión indicado.

En ambas figuras, los puntos son los resultados experimentales.

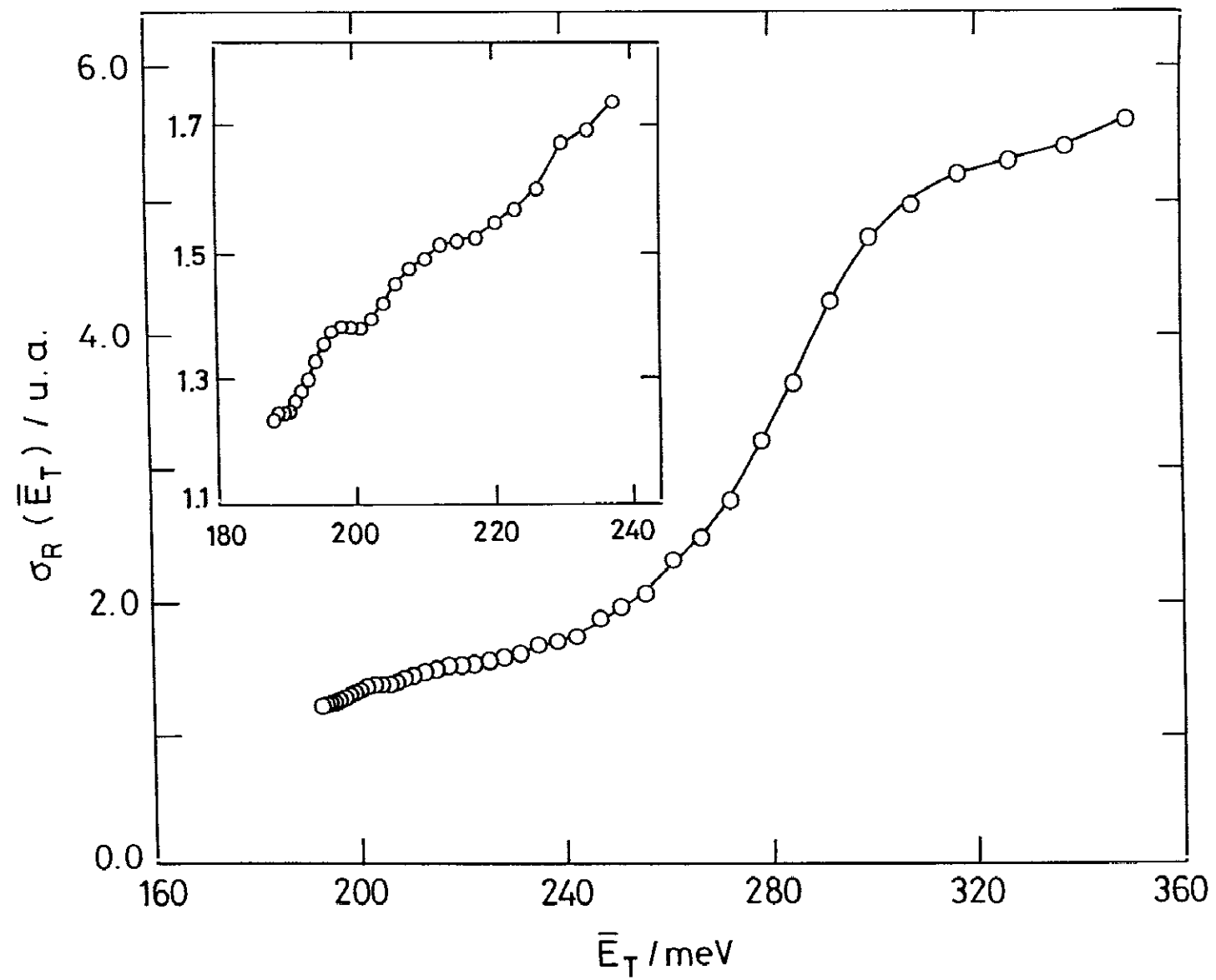


FIGURA 3.19: Función de excitación para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$, para un ángulo de colisión de 90° , en el intervalo de energías de 360 a 600 meV

La figura pequeña representa una ampliación de la sección reactiva en el intervalo de energías de colisión indicado.

En ambas figuras, los puntos son los resultados experimentales.

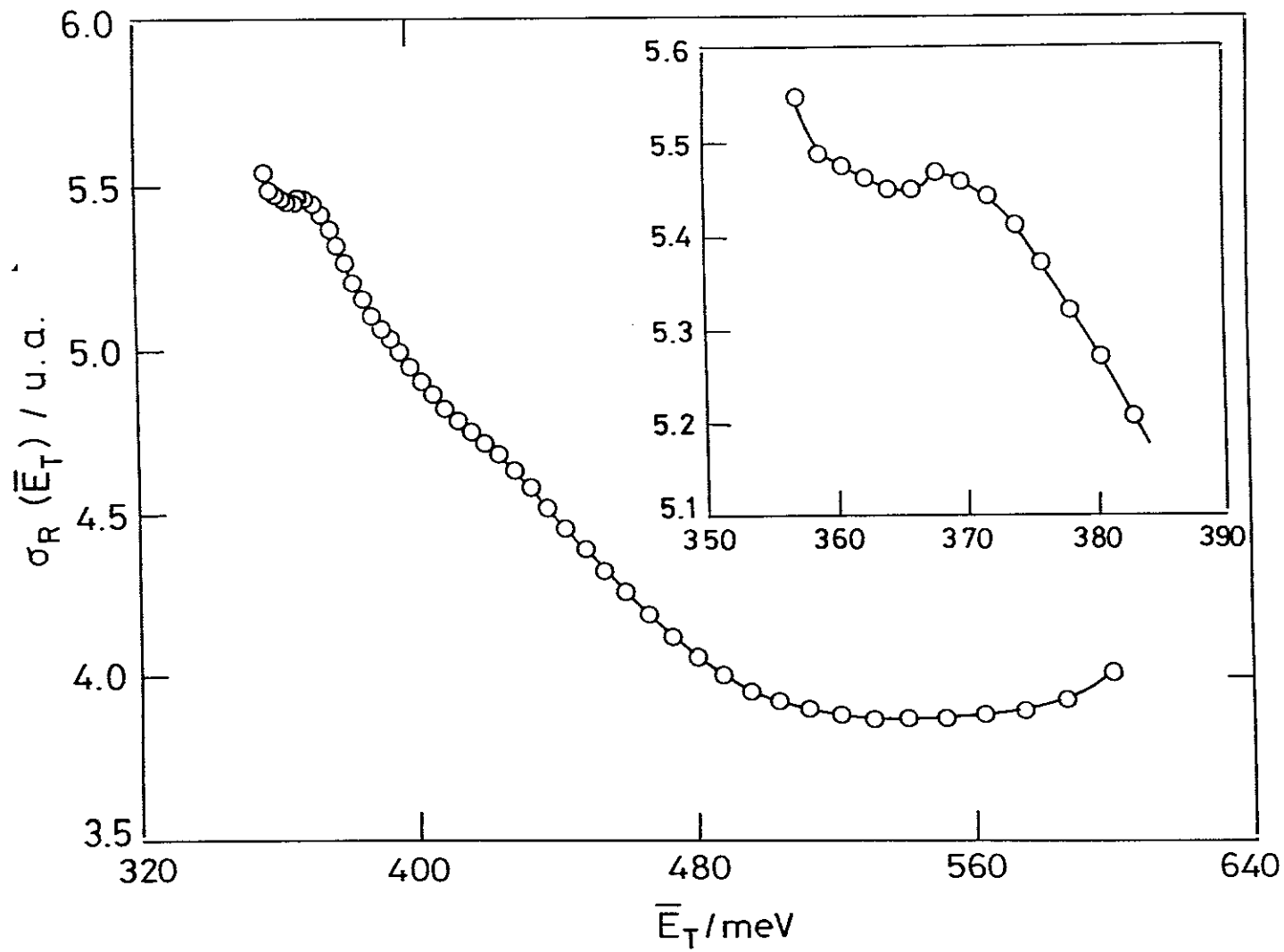
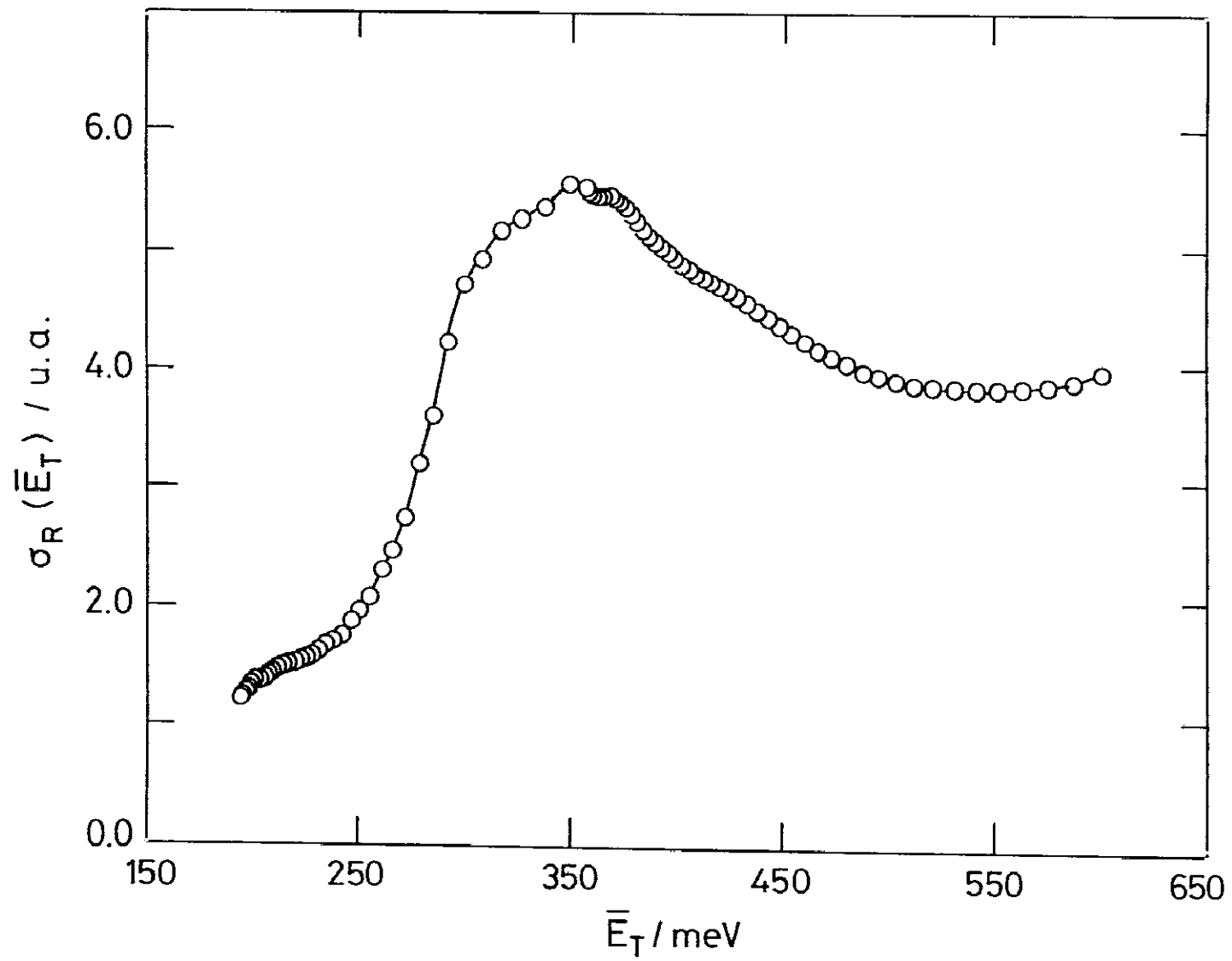


FIGURA 3.20: Función de excitación para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$, en el intervalo de energías de 190 a 600 meV

Los puntos representan los resultados experimentales.



Cada medida de tiempo de vuelo, tanto de $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ como de CaCl^* , es el resultado de promediar hasta 10^4 veces la señal correspondiente. Experimentalmente se comprueba que una vez promediadas 3000-4000 muestras, la señal ya no varía, y por tanto, después de 10000 muestras, el principal error aparece al tomar la línea base en cada espectro de tiempo de vuelo. Teniendo en cuenta la posible variación experimental de la línea base en cada caso, puede estimarse el error relativo en las distribuciones experimentales de tiempos de llegada. En nuestros experimentos, el error relativo del cociente $\frac{I_{\text{CaCl}^*}(t)}{I_{\text{D}}(t)}$ resultó ser no superior al 1 ó 2% para los dos ángulos de colisión estudiados, 60 y 90°, respectivamente.

Como puede observarse en la figura 3.21, las oscilaciones y/o máximos en el producto $\sigma_{\text{R}} \cdot \bar{v}_{\text{R}}$ anteriormente mencionadas, nunca son inferiores al error absoluto de dicho producto, sobre todo en el intervalo de energías de colisión de 190-250 meV.

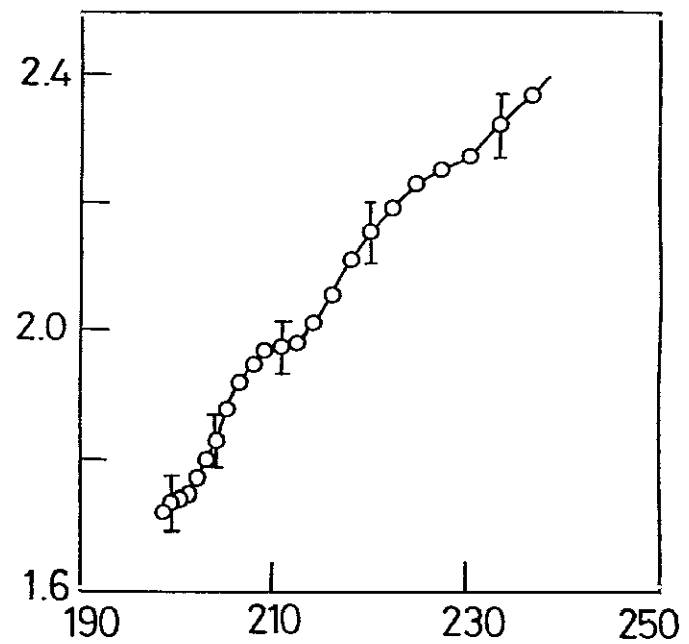
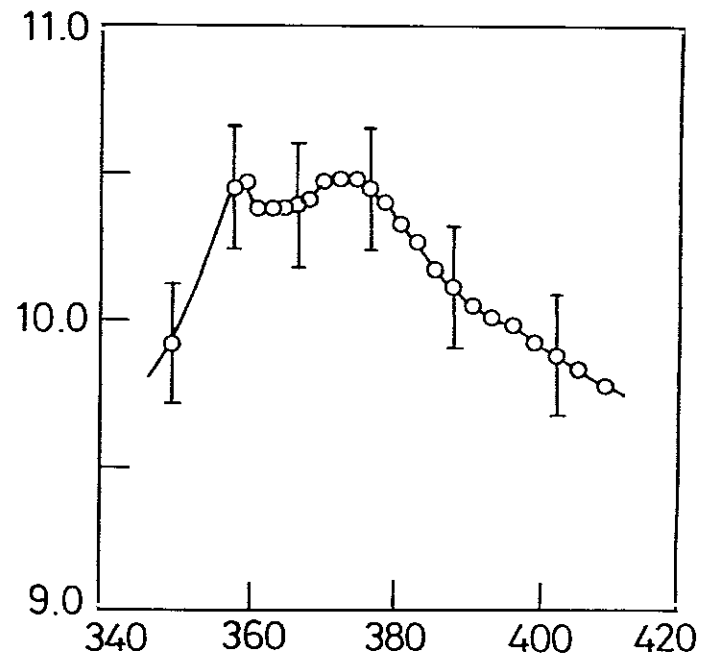
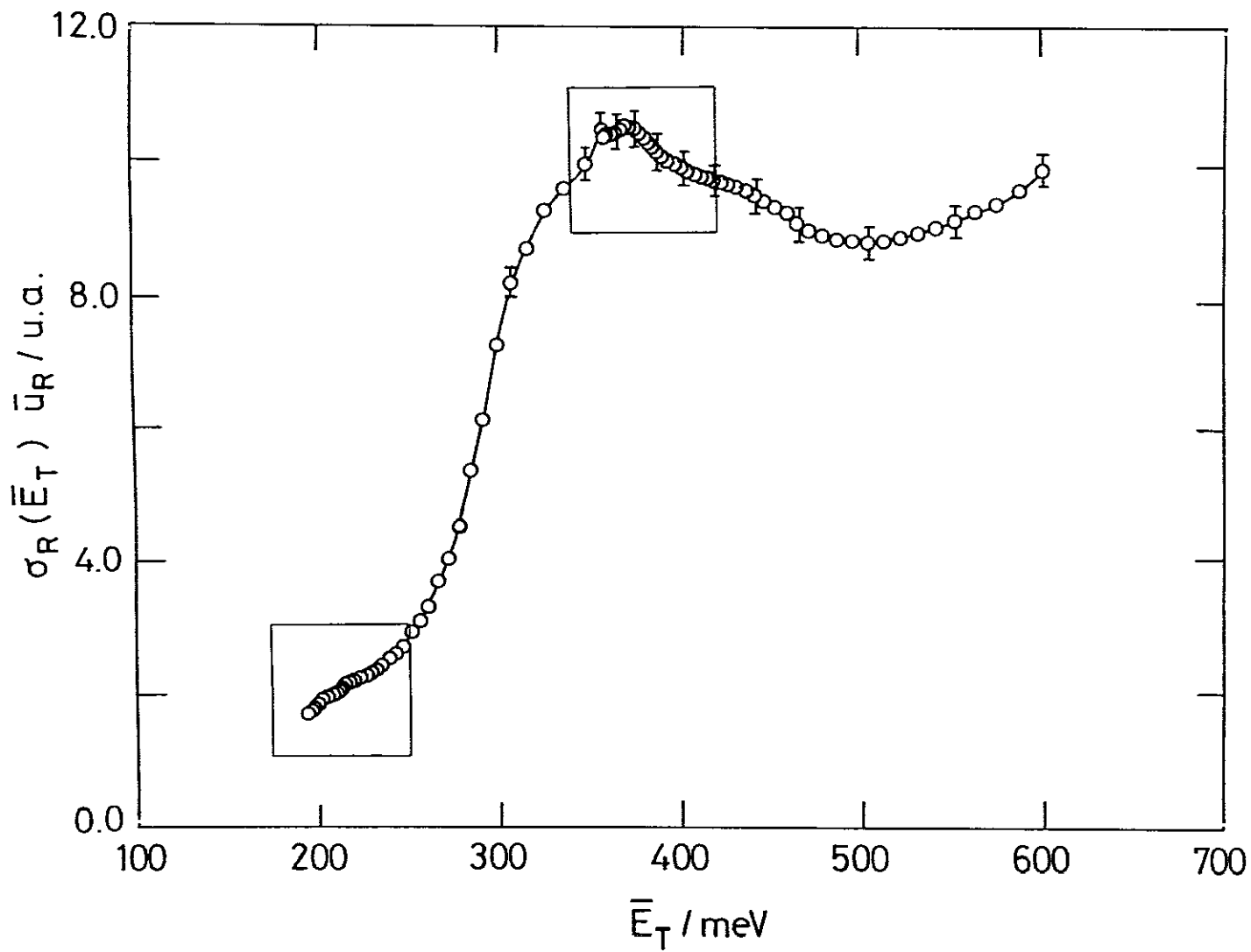
Ahora, para estimar el error en la sección eficaz, hay que tener en cuenta el error en la velocidad relativa. Este puede calcularse a partir del error relativo en la energía de colisión.

La energía de colisión del experimento es función del tiempo, y se puede expresar según

$$\bar{E}_{\text{T}}(t) = \frac{\mu}{2} \left(\frac{l^2}{t^2} + v_{\text{HCl}}^2 + 2 \frac{l}{t} v_{\text{HCl}} \cos \psi \right) \quad (3.35)$$

donde l y t son la distancia y el tiempo de vuelo de los átomos de $\text{Ca}(^1\text{D})$, respectivamente, v_{HCl} es la velocidad del haz de HCl (suponiendo por simplicidad que el haz es monoenergético), μ es la masa reducida de los reactivos y ψ el ángulo de cruce de los haces.

FIGURA 3.21: Representación del producto $\sigma_R \cdot \bar{v}_R$ frente a la energía de colisión



La resolución en la energía de colisión $\Sigma(\bar{E}_T)$ (varianza) viene dada por [144], [184], [185]

$$\begin{aligned} [\Sigma(\bar{E}_T)]^2 &= \left(\frac{\delta\bar{E}_T}{\delta l}\right)^2 \Sigma(l)^2 + \left(\frac{\delta\bar{E}_T}{\delta t}\right)^2 \Sigma(t)^2 \\ &+ \left(\frac{\delta\bar{E}_T}{\delta v_{\text{HCl}}}\right)^2 \Sigma(v_{\text{HCl}})^2 + \left(\frac{\delta\bar{E}_T}{\delta\psi}\right)^2 \Sigma(\psi)^2 \end{aligned} \quad (3.36)$$

Así pues, las fuentes de incertidumbre asociadas con la energía de colisión son la longitud de la zona de interacción, Δl , la anchura de la función puerta del pulso de $\text{Ca}(^1\text{D})$, Δt_p , la anchura de la distribución de velocidades del haz supersónico de HCl, Δv_{HCl} y la anchura de la puerta electrónica del sistema de adquisición de datos Δt_e . Utilizando las anchuras FWIIM (*Full Width at Half Maximum*) para todos los factores, las varianzas de los distintos componentes pueden expresarse según

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta\bar{E}_T}{\delta l}\right) \Sigma(l) &= \frac{\mu v_{\text{Ca}}}{t} \frac{\Delta l}{2} \\ \left(\frac{\delta\bar{E}_T}{\delta t}\right) \Sigma(t) &= \frac{\mu v_{\text{Ca}}^2}{t} \left[\left(\frac{\Delta t_e}{2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t_p}{2}\right)^2 \right]^{1/2} \\ \left(\frac{\delta\bar{E}_T}{\delta v_{\text{HCl}}}\right) \Sigma(v_{\text{HCl}}) &= \mu v_{\text{HCl}} \frac{\Delta v_{\text{HCl}}}{2} \\ \left(\frac{\delta\bar{E}_T}{\delta\psi}\right) \Sigma(\psi) &= \mu v_{\text{Ca}} \bar{v}_{\text{HCl}} \frac{\Delta\psi}{2} \end{aligned} \quad (3.37)$$

Esta resolución en la energía de colisión así definida representa una anchura HWIIM (*Half Width at Half Maximum*) en el espacio de energías de colisión. Dividiendo todas las ecuaciones por $(2 \ln 2)^{1/2}$, se obtienen directamente desviaciones estándar de estas magnitudes.

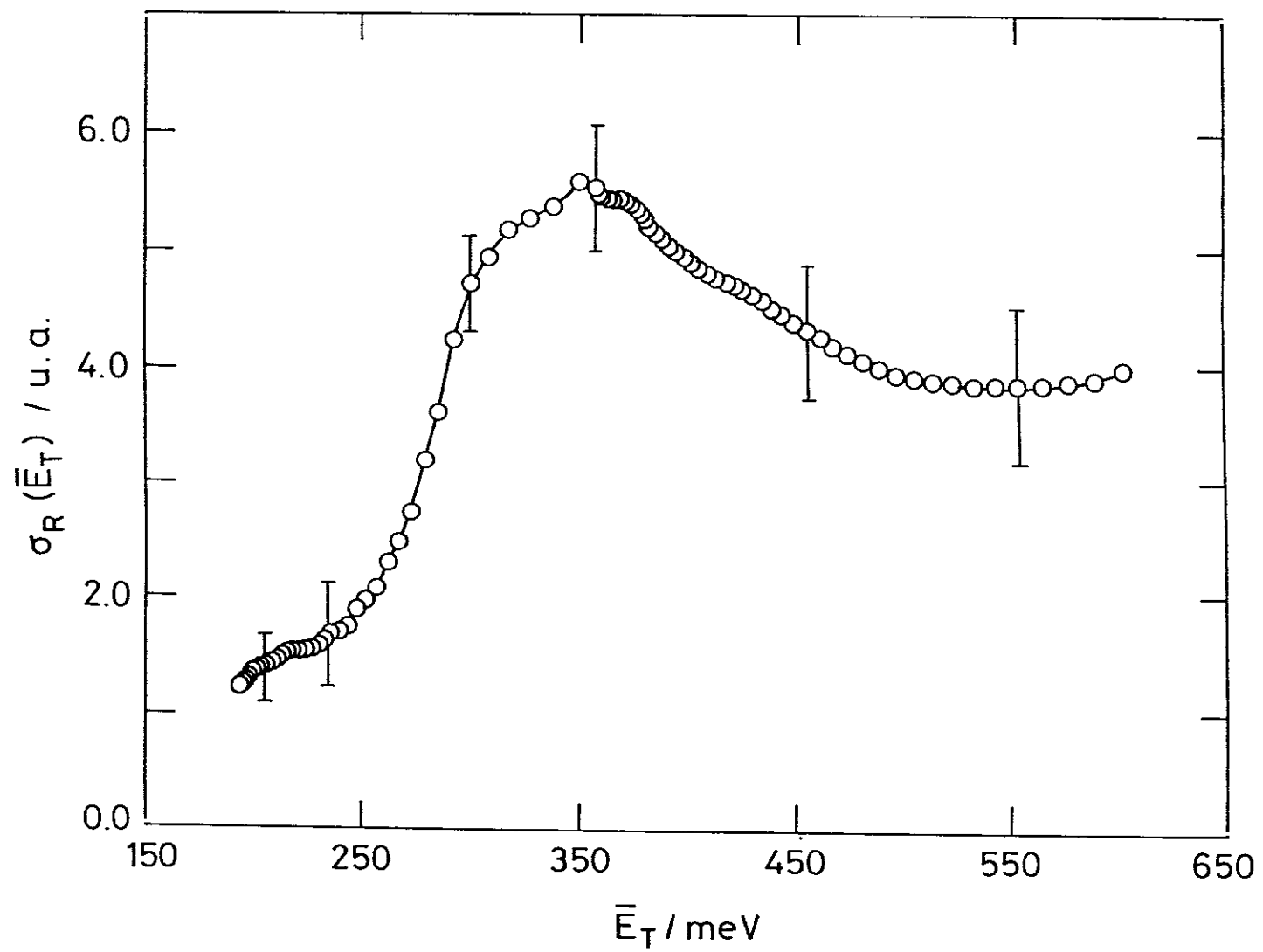
Típicamente, el error en la energía de colisión para todo nuestro intervalo es del orden de 25-40 meV.

Entonces, el error absoluto en la velocidad relativa se obtiene directamente y viene dado por

$$\Delta v_R = \frac{1}{2} \frac{\Delta\bar{E}_T}{\bar{E}_T} v_R \quad (3.38)$$

En la figura 3.22 se muestra de nuevo la función de excitación completa del sistema $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$ incluyendo ahora las barras de error correspondientes a las incertidumbres en los cocientes $\frac{I_{\text{CaCl}}(t)}{I_{\text{D}}(t)}$ y en la velocidad relativa. Nótese el aumento en el error absoluto de la sección eficaz reactiva, que oscila entre el 7 y el 15%.

FIGURA 3.22: Función de excitación para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$, en el intervalo de energías de 190 a 600 meV con errores



CAPITULO 4

ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En la figura 3.12 se muestra el diagrama de energías de la reacción $\text{Ca} + \text{HCl}$. Como puede observarse, es posible alcanzar los dos estados quimiluminiscentes (A,B) del CaCl^* a partir del estado metaestable $^1\text{D}_2$ del átomo de Ca, mientras que la reacción es endotérmica tanto a partir del estado $^3\text{P}_1$ como del fundamental $^1\text{S}_0$. Estos canales quedarían, en principio, abiertos si se aporta suficiente energía translacional a los reactivos.

Como ya se mencionó en el capítulo de resultados, concretamente en el apartado 3.2.1, no se observó ninguna quimiluminiscencia cuando la reacción se producía con Ca en estado fundamental (descarga apagada). Esto parece indicar una elevada selectividad de la energía electrónica frente a la translacional.

Sin embargo, el estado electrónico $^3\text{P}_1$ puede contribuir a la quimiluminiscencia cuando la energía translacional de los reactivos sea suficiente para vencer la endotermicidad inicial de la reacción $\text{Ca}(^3\text{P}_1) + \text{HCl}$.

4.1 Correlaciones adiabáticas para el sistema $\text{Ca} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl} + \text{H}$

La tabla 4.1 describe los estados del sistema $\text{Ca} + \text{HCl}$ correspondientes a los reactivos $\text{Ca} + \text{HCl}$ y productos $\text{CaCl} + \text{H}$. También se incluyen los de las especies iónicas $\text{Ca}^+ + \text{HCl}^-$ pues está admitida la relevancia de estas formas iónicas en el mecanismo de las reacciones que implican la formación de los productos $\text{CaCl} + \text{H}$ [186]-[188].

Como puede observarse en la tabla 4.1, tanto el Ca en estado fundamental como en sus estados metaestables $^3\text{P}_1$ y $^1\text{D}_2$ correlacionan adiabáticamente con las especies excitadas del CaCl. Puesto que estos metales son bivalentes pueden producirse, en principio, dos tipos de saltos electrónicos que condicionan el mecanismo molecular de la reacción. En general, se habla de dos transferencias electrónicas (*harpooning*) llamadas respectivamente **salto externo** e **interno** [187]. Para ilustrar esta doble

TABLA 4.1: Estados originados a partir de las configuraciones de reactivos y productos para el sistema $\text{Ca} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl} + \text{H}$

CONFIGURACIONES	C_s	$C_{\infty v}$
$\text{Ca}(^1\text{S}) + \text{HCl}(^1\Sigma^+)$	$^1\text{A}'$	$^1\Sigma$
$\text{Ca}(^3\text{P}) + \text{HCl}(^1\Sigma^+)$	$^3(2\text{A}' + \text{A}'')$	$^3(\Sigma + 2\Pi)$
$\text{Ca}(^1\text{D}) + \text{HCl}(^1\Sigma^+)$	$^1(3\text{A}' + 2\text{A}'')$	$^1(2\Sigma + 2\Pi + 2\Delta)$
$\text{Ca}(^1\text{P}) + \text{HCl}(^1\Sigma^+)$	$^1(2\text{A}' + \text{A}'')$	$^1(\Sigma + 2\Pi)$
$\text{Ca}^+(^2\text{S}) + \text{HCl}^-(^2\Sigma^+)$	$^{1,3}\text{A}'$	$^{1,3}\Sigma$
$\text{Ca}^+(^2\text{D}) + \text{HCl}^-(^2\Sigma^+)$	$^{1,3}(3\text{A}' + 2\text{A}'')$	$^{1,3}(\Sigma + 2\Pi + 2\Delta)$
$\text{CaCl}(\text{X}, ^2\Sigma^+) + \text{H}(^2\text{S})$	$^{1,3}(2\text{A}' + \text{A}'')$	$^{1,3}(\Sigma + 2\Pi)$
$\text{CaCl}(\text{A}', ^2\Delta) + \text{H}(^2\text{S})$	$^{1,3}(3\text{A}' + 3\text{A}'')$	$^{1,3}(2\Pi + 2\Delta + 2\Phi)$
$\text{CaCl}(\text{A}, ^2\Pi) + \text{H}(^2\text{S})$	$^{1,3}(3\text{A}' + 3\text{A}'')$	$^{1,3}(2\Sigma + 2\Pi + 2\Delta)$
$\text{CaCl}(\text{B}, ^2\Sigma^+) + \text{H}(^2\text{S})$	$^{1,3}(2\text{A}' + \text{A}'')$	$^{1,3}(\Sigma + 2\Pi)$
$\text{CaCl}^+(^1\Sigma^+) + \text{H}^-(^1\text{S})$	$^1\text{A}'$	$^1\Sigma$

posibilidad puede verse el diagrama esquemático señalado en la figura 4.1, donde se representan las dos curvas iónicas correspondientes a los estados $\text{Ca}^+(^2\text{S}) + \text{HCl}^-(^2\Sigma^+)$ y $\text{Ca}^+(^2\text{D}) + \text{HCl}^-(^2\Sigma^+)$ y las dos curvas covalentes correspondientes a los estados $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ y $\text{Ca}(^1\text{P}_1)$. Los cruces o pseudo-cruces si, como es el caso, las dos curvas de potencial son de la misma simetría, ocurren cuando la atracción culómbica iguala a la separación energética de los estados asintóticos, lo que nos permite poner [189], [190]

$$\frac{-e^2}{r_c} + \Delta E_0 \approx 0 \quad (4.1)$$

y despejar la distancia donde ello ocurre, llamada **radio de captura o cruce**

$$r_c = \frac{e^2}{\text{PI} - \text{EA}} \quad (4.2)$$

donde PI es el potencial de ionización y EA la electroafinidad de la molécula.

Esta expresión está basada en una simple aproximación consistente en ignorar la contribución covalente del potencial, y en general se usa para hacer estimaciones de primer orden o semicuantitativas. La naturaleza del salto electrónico es muy diferente según se trate del primer o segundo salto. Por ejemplo, en el potencial del ^1P , el primer salto electrónico implica el salto del electrón p quedando el ión Ca^+ con su electrón s. La alineación espacial que pudiera tener el orbital p semilleno desaparece, por tanto, al haberse quedado vacío por la transferencia electrónica. Por el contrario, el segundo salto o transferencia electrónica interna es en realidad un proceso que involucra dos cambios electrónicos, pues en este caso, ha de saltar el electrón s, y el electrón p restante se ha de acomodar en el orbital d. Si este proceso ocurriera para el átomo de Ca excitado en el estado ^1D , el primer salto involucra al electrón d y el segundo al s, por lo que resulta evidente que en igualdad de condiciones, el primer salto debe darse con mayor probabilidad, dado que el potencial de ionización del primer salto es inferior al del segundo. En la tabla 4.2 se han incluido los radios de cruce y las secciones correspondientes, estimadas a partir de $\sigma = \pi r_c^2$ para las transferencias internas y externas de los dos estados $^1\text{D}_2$ y $^1\text{P}_1$. Nótese la gran diferencia entre los dos valores para cada potencial.

FIGURA 4.1: Diagrama de correlación de las configuraciones electrónicas del sistema $\text{Ca}^* + \text{HCl}$

Se han considerado únicamente las superficies covalentes $\text{Ca}(^1\text{P}_1) + \text{HCl}(\text{X}, ^1\Sigma^+)$ y $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl}(\text{X}, ^1\Sigma^+)$, y las iónicas $\text{Ca}^+(^2\text{S}) + \text{HCl}^- (^2\Sigma^+)$ y $\text{Ca}^+(^2\text{D}) + \text{HCl}^- (^2\Sigma^+)$ para mayor claridad del dibujo.

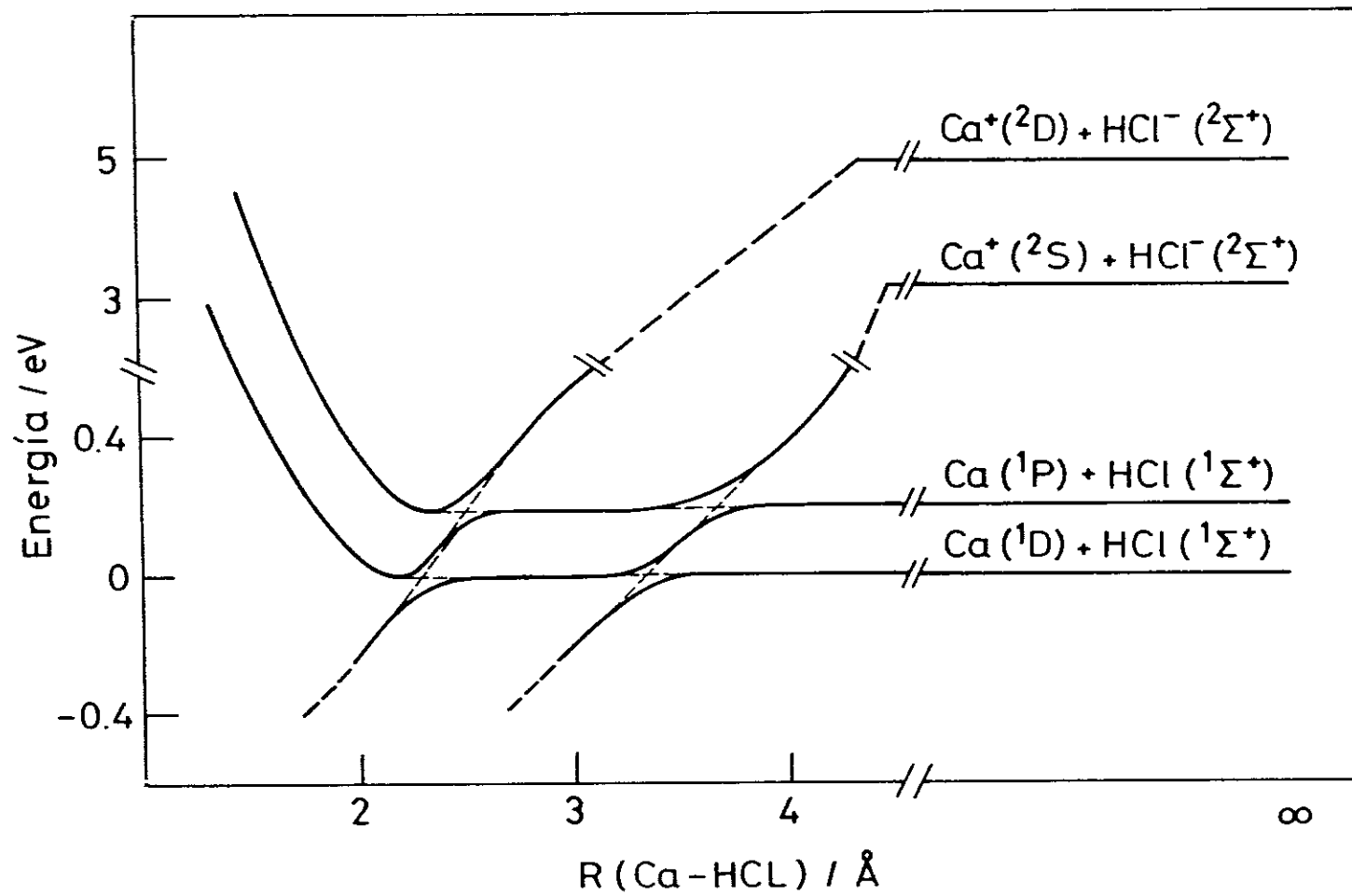


TABLA 4.2: Valores de los radios de cruce y de las secciones eficaces reactivas para los mecanismos de transferencia electrónica interno (R_i y σ_i) y externo (R_e y σ_e).

Estado	$R_e / \text{Å}$	$R_i / \text{Å}$	$\sigma_e / \text{Å}^2$	$\sigma_i / \text{Å}^2$
1D_2	3.25	2.35	33	17
1P_1	3.43	2.44	37	19

Conviene señalar que la interacción entre las formas covalentes e iónicas de estos sistemas es bastante más complicada de lo que se ha señalado en la figura 4.1. Ello es debido a toda una serie de factores entre los que podríamos destacar el hecho de que esta interacción ocurre a distancias cortas, donde precisamente la mezcla de estados y grado de interacción es considerable. Además, el alineamiento espacial de los tres orbitales p por un lado y de los cinco orbitales d por el otro, representa, no sólo una complicación sino la existencia de numerosas posibilidades de cruce o no, dependiendo del grupo de simetría que se considere y de los orbitales concretos escogidos.

A modo de ilustración y para ayuda de la discusión de resultados de los apartados siguientes referentes a la función de excitación, en la figura 4.2 se representan los diagramas de correlación entre estos dos potenciales covalentes y los iónicos, que correlacionan, bien con el estado fundamental de $\text{CaCl} + \text{H}$, siempre $^1,3\Sigma$, o con los estados excitados de los productos $\text{CaCl} + \text{H}$, $^1,3\Sigma$, $^1,3\Pi$ y $^1,3\Delta$. Se ha escogido el grupo de simetría $C_{\infty v}$ por ser el más intuitivo para seguir la simetría de aproximación del átomo al diátomo. Los resultados y los puntos básicos de la discusión son similares si se escoge el grupo de simetría C_s , estadísticamente más favorecido. En el grupo elegido, los tres orbitales p_x , p_y y p_z dan lugar a un estado Σ y dos Π (véase fig. 4.2). Por otra parte, los cinco orbitales d degenerados conducen a un estado Σ , dos Π y dos Δ .

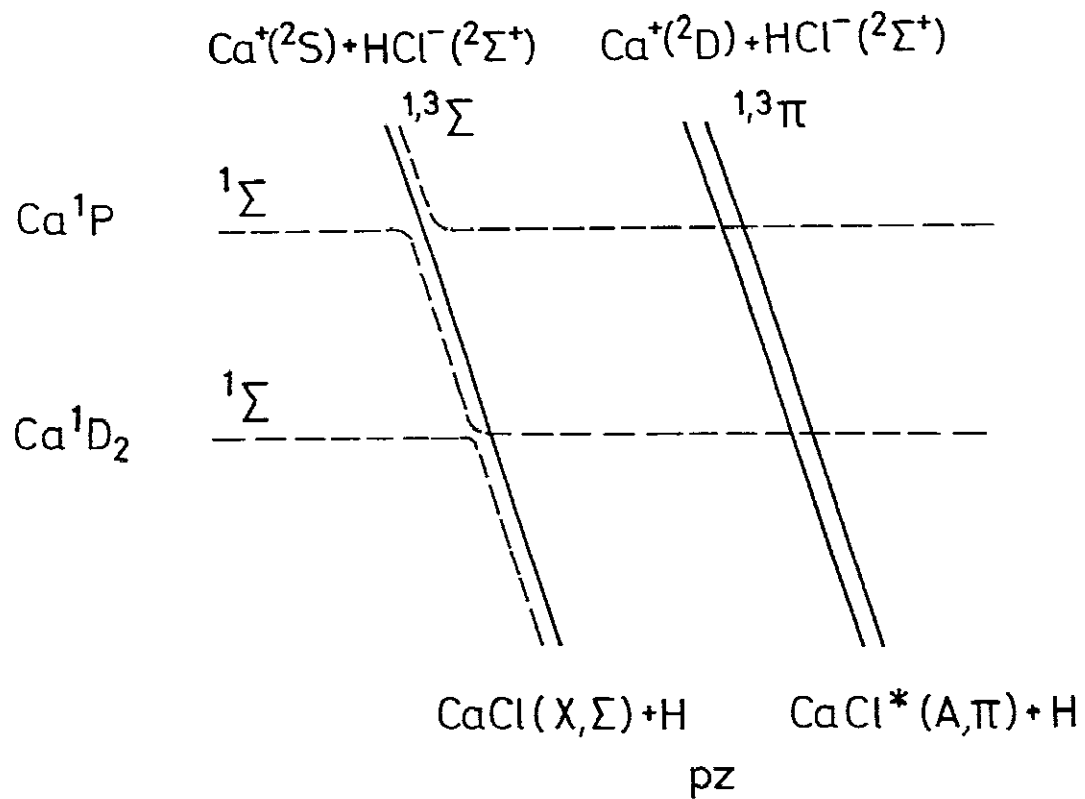
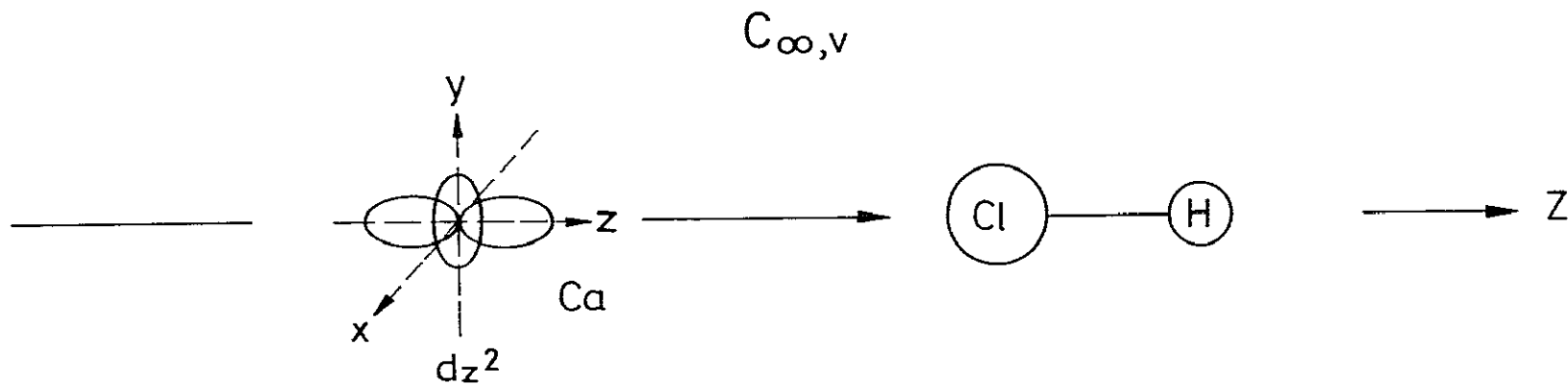
Puesto que en nuestro trabajo hemos medido fundamentalmente la función de excitación de la reacción que origina el estado Π del CaCl , para mayor sencillez, sólo hemos considerado este estado en los diagramas de correlación, dado que nuestro

FIGURA 4.2: Diagramas de correlaciones adiabáticas entre los potenciales covalentes e iónicos del sistema Ca + HCl

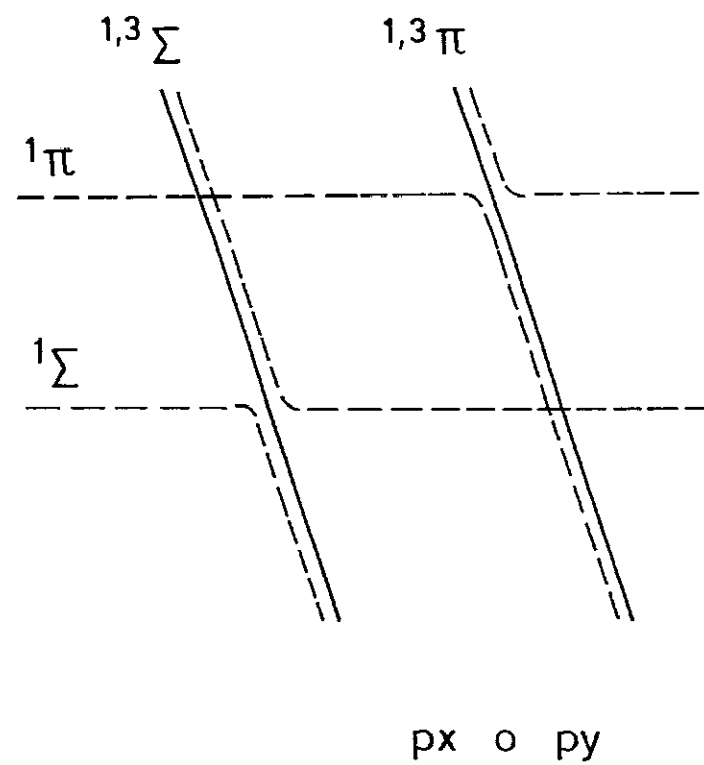
La correlación se ha llevado a cabo en el grupo de simetría $C_{\infty v}$.

Como eje de aproximación se ha considerado el eje z.

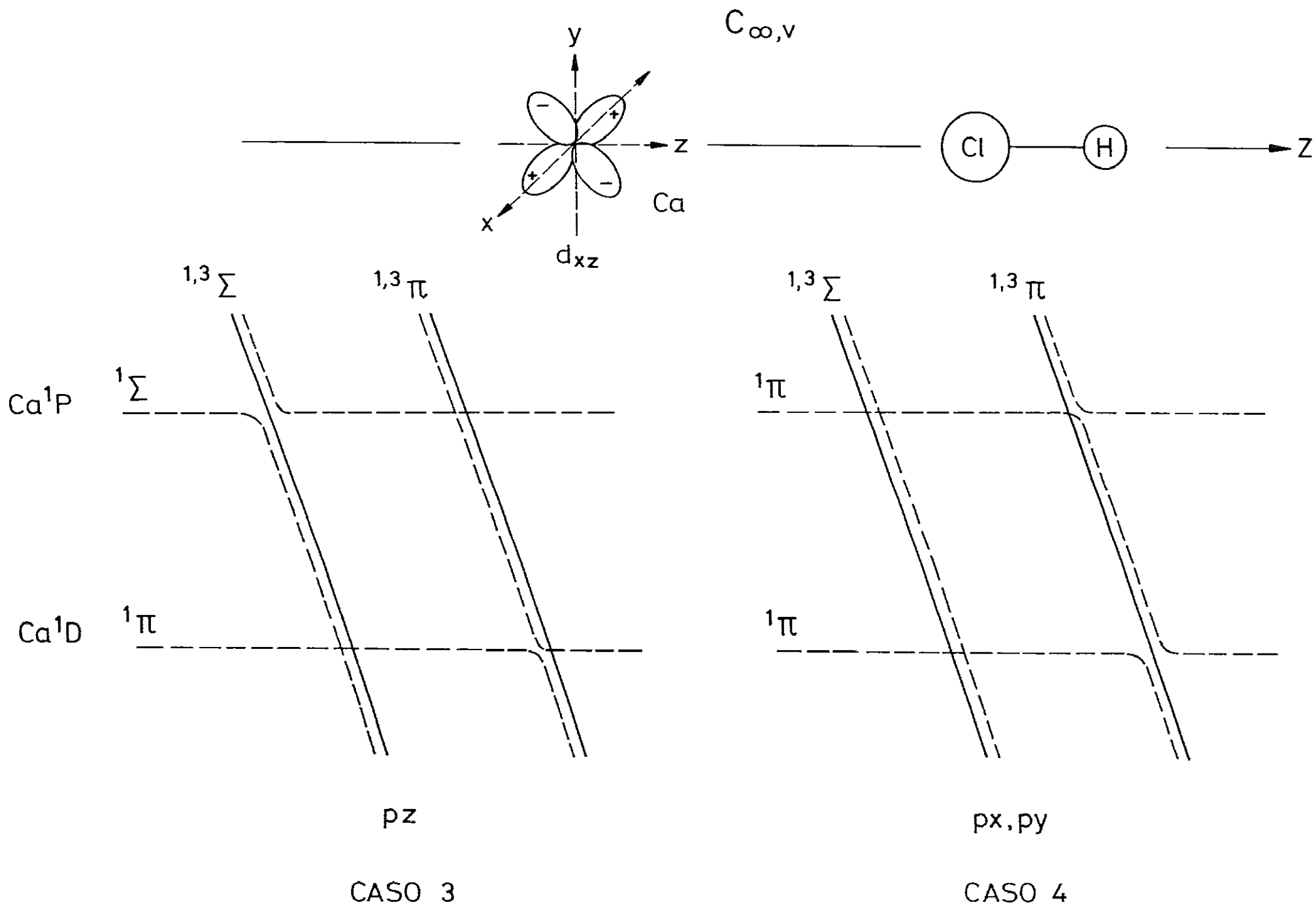
En todos los casos, las líneas sólidas representan superficies tripletes y las líneas a trazos superficies singletes.

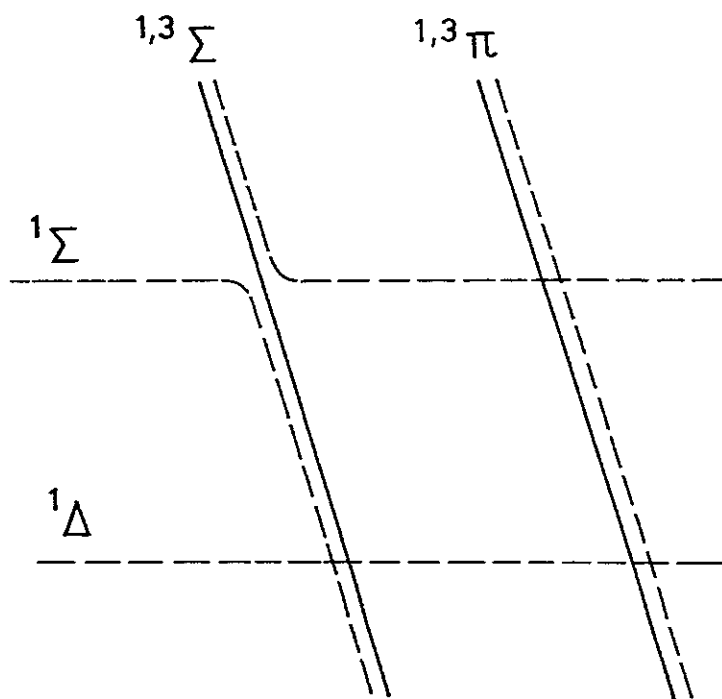
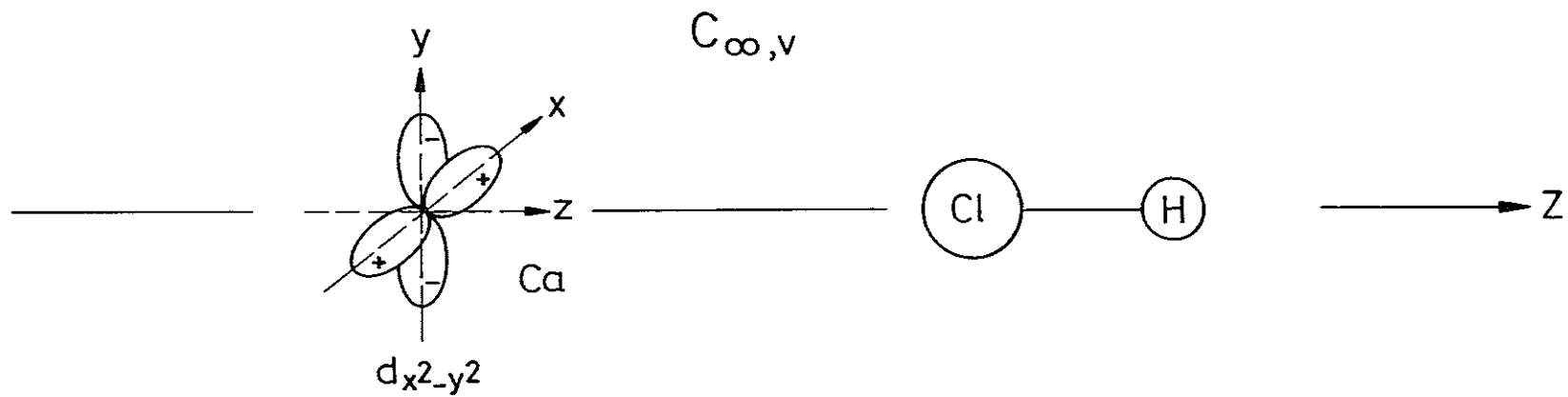


CASO 1



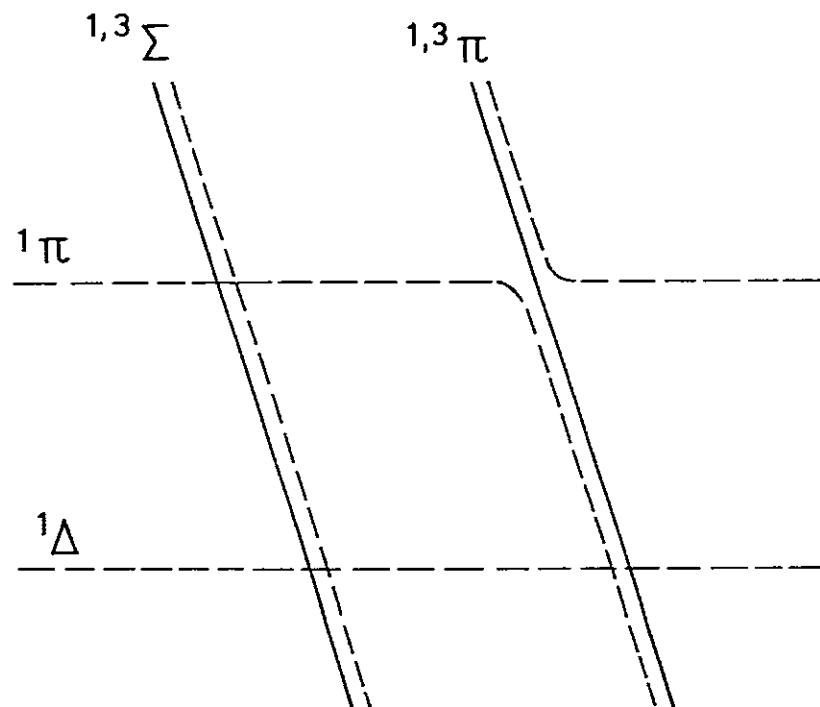
CASO 2





pz

CASO 5



px o py

CASO 6

interés básico es conocer que caminos producen adiabáticamente este estado excitado del diátomo.

Las diferentes posibilidades que se pueden presentar se han esquematizado en la figura 4.2. Como puede observarse, se han considerado seis casos distintos. Estos se originan al combinar dos casos diferentes para el orbital p, pues al tomar como eje de aproximación el eje z, los orbitales p_x y p_y originan dos estados Π degenerados. Con respecto a los cinco orbitales d, el d_{z^2} origina un estado Σ , los dos orbitales d_{xz} y d_{yz} (sólo se ha representado el d_{xz}) dan lugar a estados Π y, finalmente, los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ (sólo se ha representado el $d_{x^2-y^2}$) originan dos estados Δ . Las líneas sólidas representan superficies tripletes y las líneas a trazos singletes. Diagramas similares pueden construirse para otros estados Σ o Δ del producto CaCl, sin que ello altere significativamente las conclusiones que señalemos para el estado Π .

Nótese como en los casos 3 y 4, el $\text{Ca}(^1D_2)$ correlaciona con el estado Π del CaCl, mientras que en los casos 2 y 6 son los reactivos en el estado 1P_1 los que correlacionan con el estado Π del diátomo producto.

Todas las correlaciones adiabáticas mencionadas anteriormente implican un salto electrónico interno, es decir, el electrón que salta es el s. También puede formarse CaCl en estado excitado a través del estado fundamental de los productos iónicos, es decir, vía la primera transferencia electrónica a partir del 1D_2 , por ejemplo. Como la reacción es tan exotérmica, hay energía suficiente para formarse el producto excitado. En este caso, los estados del diátomo CaCl estarían mezclados, y si éste fuera el único mecanismo de formación de especies excitadas, el reparto entre los estados electrónicos A y B, los estados $^2\Pi$ y $^2\Sigma^+$ del CaCl, respectivamente, sería más estadístico. Por el contrario, cuanto más directa o específica sea la formación del estado excitado en cuestión, mayor desviación cabe esperar del reparto estadístico.

4.2 Quimiluminiscencia haz-gas

4.2.1 Espectros de quimiluminiscencia haz-gas

En los experimentos de quimiluminiscencia en condiciones haz-gas, la energía media de colisión es del orden de 0.1 eV, insuficiente para que el estado 3P_1 pueda ser reactivo. Por tanto, la quimiluminiscencia observada es debida únicamente a la reacción $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl}$, alcanzándose los dos estados quimiluminiscentes (A,B) del CaCl^* , tal y como se observa en los espectros obtenidos (véase fig 3.9).

La forma de estos espectros es independiente de la presión de HCl, en el intervalo de 2-6 mtorr, por lo que puede concluirse que nos encontramos en condiciones de colisión única. Esto significa que las moléculas del haz, en la zona de reacción, sólo sufren una o ninguna colisión con las moléculas del gas. Por tanto, la interpretación de los resultados queda libre de posibles complicaciones asociadas a otras colisiones subsiguientes de los productos primarios de la reacción.

En la figura 4.3 se muestra la simulación del espectro de quimiluminiscencia obtenido con el programa DOUBLET¹ junto con el obtenido experimentalmente para una presión de HCl de 5.35 mtorr.

En la tabla 4.3 se resumen los parámetros utilizados en la simulación. Se han supuesto distribuciones Maxwellianas para los grados de libertad vibro-rotacionales, no así para la energía electrónica, para la que se ha utilizado la relación 0.83/0.17 para los estados A y B del CaCl^* , respectivamente. Como puede observarse, la concordancia entre ambos es muy satisfactoria.

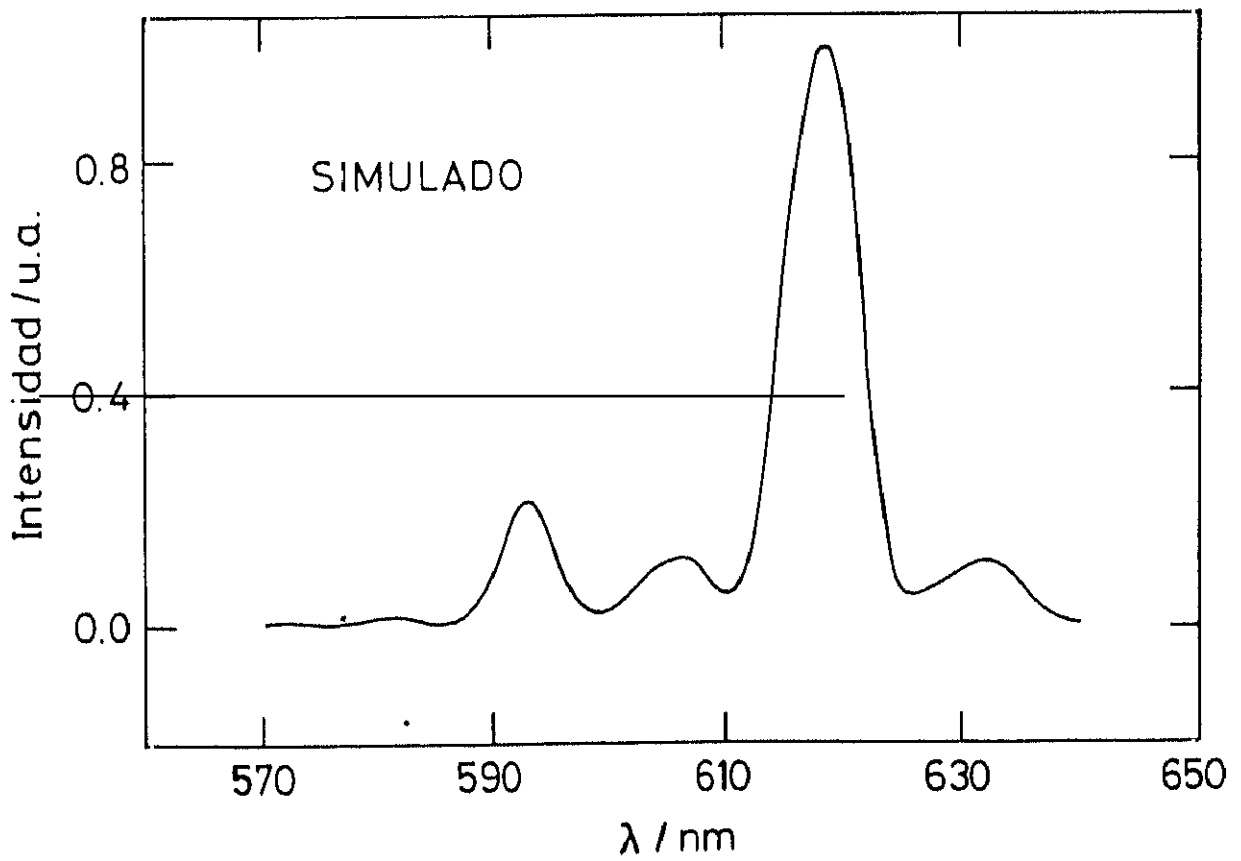
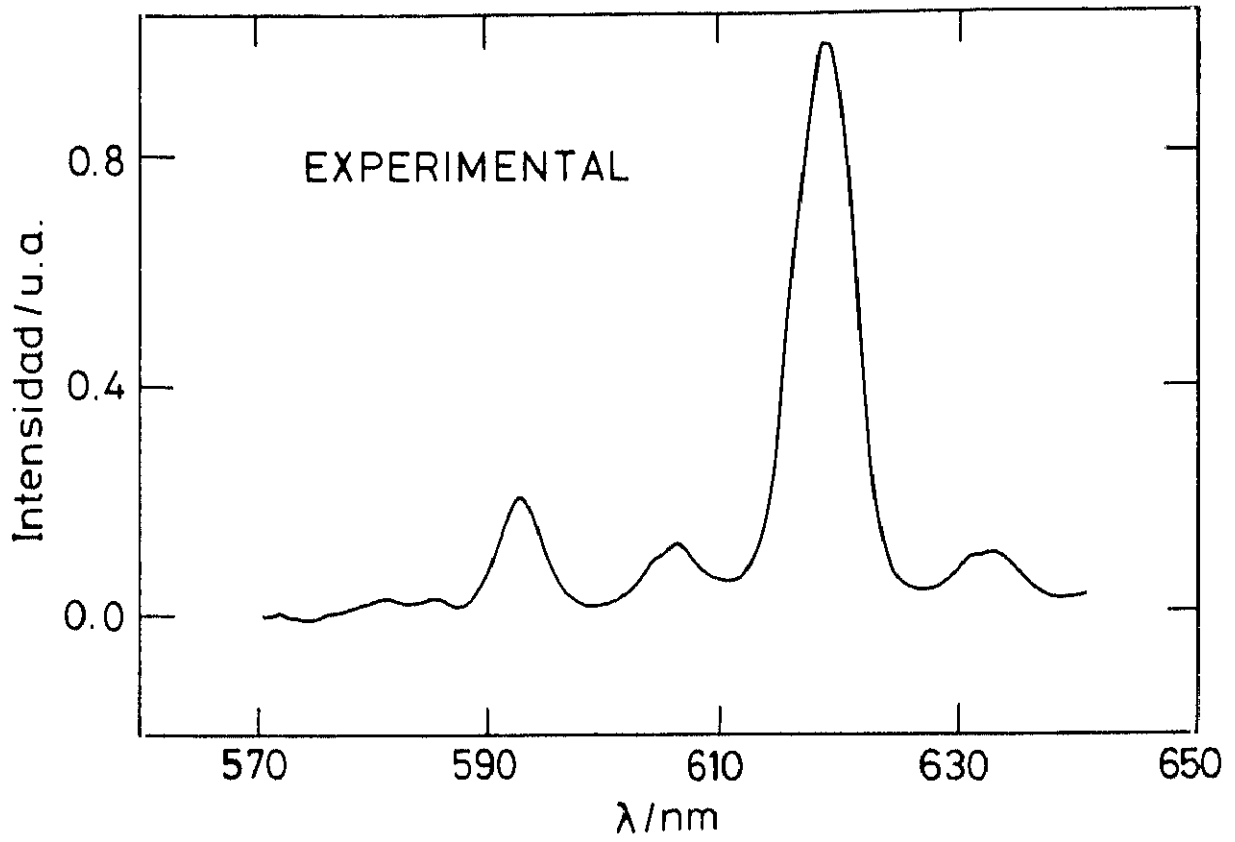
La distribución energética en los grados de libertad internos podría justificarse a través de un mecanismo en el cual, la formación de un complejo de larga vida favorece la distribución estadística de la energía vibro-rotacional. Sin embargo, la baja resolución de nuestro espectro, así como el predominio de los tránsitos $v = 0$

¹Programas de simulación de quimiluminiscencia y fluorescencia inducida por láser puestos a punto en colaboración con grupo del Dr. H. H. Telle. Departamento de Física (Swansea, Wales, UK).

FIGURA 4.3: Comparación de los espectros de quimiluminiscencia haz-gas experimental y simulado

Figura superior: Espectro experimental correspondiente a una presión de HCl de 5.35 mtorr.

Figura inferior: Espectro simulado con los parámetros dados en la tabla 4.3



favorecidos por los valores de los factores de Franck-Condon, no nos permiten concluir inequívocamente la presencia de tal mecanismo complejo. En este sentido, cabe señalar que el reparto entre los estados electrónicos A/B no es precisamente estadístico.

TABLA 4.3: Parámetros para la simulación del espectro de quimiluminiscencia.

Estado CaCl	$T_{\text{vib}} / \text{K}$	$T_{\text{rot}} / \text{K}$	T_e / cm^{-1}	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e \chi_e / \text{cm}^{-1}$	$R_e / \text{Å}$
X($^2\Sigma^+$)			0	370.20	1.373	2.437
A($^2\Pi$)	3500	2500	16130.8	373.15	1.406	2.422
B($^2\Sigma^+$)	2500	2000	16856.7	367.19	1.524	2.417

Las constantes espectroscópicas se han tomado de la bibliografía, [166], [209].

Estos espectros son muy similares a los obtenidos por Soep *et al.* a partir de la excitación con láser del complejo de van der Waals Ca-HCl [164]-[166], y son característicos de las transiciones A($^2\Pi$) \rightarrow X($^2\Sigma^+$) y B($^2\Sigma^+$) \rightarrow X($^2\Sigma^+$) del CaCl*. Constan de varias secuencias vibracionales en las cuales no es posible resolver la estructura rotacional ni la separación espín-orbital del estado A($^2\Pi$) (65 cm^{-1}), debido a la resolución espectral del sistema de detección.

La asignación de las bandas observadas se ha realizado a partir de las constantes moleculares bibliográficas [209] para los estados implicados, CaCl (X $^2\Sigma^+$), CaCl (A $^2\Pi$) y CaCl (B $^2\Sigma^+$).

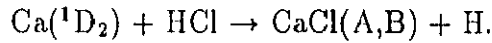
4.2.2 Secciones eficaces reactivas en valores absolutos

Como se ha descrito en el apartado 3.2.1, a partir de los espectros de quimiluminiscencia es posible obtener la sección reactiva quimiluminiscente en valores absolutos.

La reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A,B}) + \text{H}$ en condiciones haz-gas ha sido estudiada por Telle *et al.* [159]-[162], y por Zare *et al.* [154], [163]. Sin embargo, los únicos valores de la sección reactiva quimiluminiscente que aparecen en la bibliografía para este sistema son los obtenidos por Telle *et al.* [162].

En la tabla 4.4 se resumen los valores de las secciones de quimiluminiscencia obtenidas por Telle *et al.* junto con los obtenidos en el presente trabajo.

TABLA 4.4: Secciones reactivas quimiluminiscentes para la reacción



$\sigma_{\text{Q}} (\text{A}^2\Pi + \text{B}^2\Sigma^+) / \text{\AA}^2$	$\sigma_{\text{Q}} (\text{A}^2\Pi) / \text{\AA}^2$	$\sigma_{\text{Q}} (\text{B}^2\Sigma^+) / \text{\AA}^2$	Ref.
1.18 ± 0.3	1.04 ± 0.17	0.14 ± 0.02	(a)
25.2 ± 5.0	20.3 ± 4.0	5.0 ± 1.1	(b)

(a) Resultados del presente trabajo.

(b) Obtenidos de la referencia [162].

Como puede observarse, nuestros resultados difieren significativamente de los obtenidos por Telle *et al.*

Esta discrepancia es debida fundamentalmente a un error en el cálculo de la densidad de átomos de Ca en el estado electrónico metaestable $^1\text{D}_2$, responsable de la quimiluminiscencia. Al igual que en el presente trabajo, Telle *et al.* determinan la densidad de $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ a partir de la intensidad de la línea correspondiente a la transición $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{S}_0$ en el espectro de quimiluminiscencia, centrada a 457.5 nm. De acuerdo con la expresión (3.16), la densidad de átomos de $\text{Ca}(^1\text{D})$ puede expresarse como

$$n_{\text{Ca}(^1\text{D}_2)} \propto \frac{I_{\text{Ca}(^1\text{D}_2)}}{A_{^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{S}_0}} \quad (4.3)$$

siendo $A_{^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{S}_0}$ el coeficiente de Einstein de la transición $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{S}_0$

Sin embargo, Telle *et al.* calculan la densidad según

$$n_{\text{Ca}(^1\text{D}_2)} \propto I_{\text{Ca}(^1\text{D}_2)} \tau_{\text{Ca}(^1\text{D}_2)} \quad (4.4)$$

donde $\tau_{\text{Ca}(^1\text{D}_2)}$ es el tiempo de vida del estado $^1\text{D}_2$.

Este cálculo es incorrecto, ya que

$$\tau_{\text{Ca}(^1\text{D}_2)} \neq \frac{1}{A_{^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{S}_0}} \quad (4.5)$$

El estado $^1\text{D}_2$ del Ca puede desactivarse por emisión espontánea (véase fig. 2.8) via las siguientes transiciones

$$\begin{aligned} \text{Ca}(^1\text{D}_2) &\rightarrow \text{Ca}(^1\text{S}_0) & A_1 &= A_{^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{S}_0} \\ \text{Ca}(^1\text{D}_2) &\rightarrow \text{Ca}(^3\text{P}_1) & A_2 &= A_{^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{P}_1} \\ \text{Ca}(^1\text{D}_2) &\rightarrow \text{Ca}(^3\text{P}_2) & A_3 &= A_{^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{P}_2} \end{aligned}$$

siendo $\tau_{\text{Ca}(^1\text{D}_2)} = 1 / (A_1 + A_2 + A_3)$.

Puesto que $\tau_{\text{Ca}(^1\text{D}_2)} = 1.05 \text{ ms}$, mientras que $1 / A_{^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{S}_0} = 25 \text{ ms}$ [176], las densidades de $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ calculadas por Telle *et al.* resultan ser ≈ 25 veces menores que las reales y por ello, los valores de las secciones reactivas quimiluminiscentes son ≈ 25 veces mayores que las obtenidas en el presente trabajo.

Consideramos por tanto que nuestras medidas son mas correctas, ya que se han calculado teniendo en cuenta el coeficiente de Einstein de la transición estudiada, cuya inversa coincidiría con el tiempo de vida del estado excitado cuando únicamente existiera una posible via de desactivación, lo que no ocurre en el caso que estudiamos.

4.2.3 Cociente de secciones reactivas: reparto entre los productos $\text{CaCl}(\text{A } ^2\Pi)$ y $\text{CaCl}(\text{B } ^2\Sigma^+)$

La especificidad electrónica en la reacción estudiada puede estimarse a partir de la relación entre las secciones eficaces reactivas de los dos procesos competitivos, es decir, via el coeficiente de reparto definido como [191]

$$\Gamma = \sigma_A / \sigma_B \quad (4.6)$$

El reparto estadístico de la energía electrónica se ha calculado a partir del modelo RRHO (*Rigid Rotor Harmonic Oscillator*) [191]-[193], de acuerdo con la expresión

$$\Gamma = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} = \frac{g_A}{g_B} \left(\frac{E_{\text{Total}} - E_A}{E_{\text{Total}} - E_B} \right)^{5/2} \quad (4.7)$$

donde g_A (g_B) y E_A (E_B) representan la degeneración y la energía electrónica del estado A (B), respectivamente, y E_{Total} la energía total disponible en la colisión.

En la tabla 4.5 se resumen los valores de Γ recopilados de la bibliografía y completados con los obtenidos en el presente trabajo.

TABLA 4.5: Valores del cociente de secciones reactivas quimiluminiscentes, Γ , para la reacción $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(A,B) + \text{H}$.

Γ Experimental	Referencia
7 ± 2	(a)
4 ± 1	[162] (b)
4.4 ± 0.2	[163]
5.0 ± 1.0	[166]
Γ Modelo RRHO	Referencia
2.7	(c)

(a) Resultados del presente trabajo.

(b) Solamente se ha considerado la secuencia vibracional $\Delta v = 0$.

(c) Obtenido a partir de la expresión (4.7), con $g_A = 2$, $E_A = 2.0$ eV, $g_B = 1$, $E_B = 2.09$ eV y $E_{\text{Total}} = 2.85$ eV.

El valor estadístico de Γ obtenido en este trabajo se presenta a modo de referencia, pues como ya se puso de manifiesto en la simulación del espectro de quimiluminiscencia, el reparto de la energía electrónica entre los dos estados quimiluminiscentes no es estadístico. Los resultados recogidos en la tabla 4.3 presentan concordancia entre sí, pero no con el valor de Γ obtenido en el presente trabajo, que refleja una mayor especificidad entre los estados A y B del CaCl. El valor de Γ calculado a partir del espectro simulado es $\Gamma = 6.20$, que ya está más de acuerdo con el obtenido experimentalmente.

4.3 Polarización de la Quimiluminiscencia haz-gas

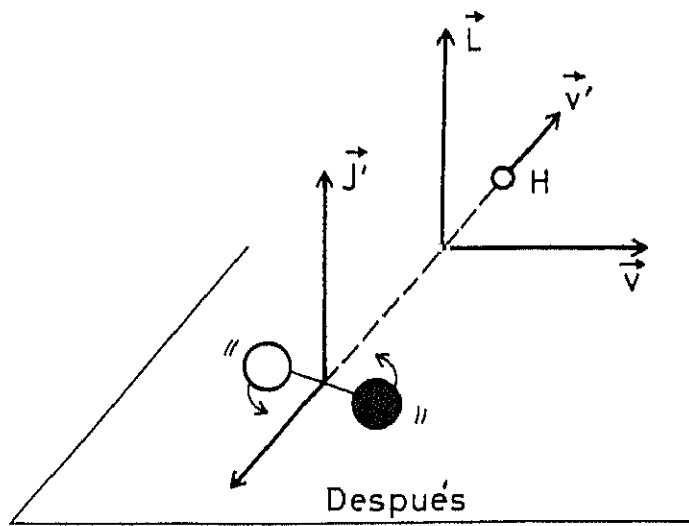
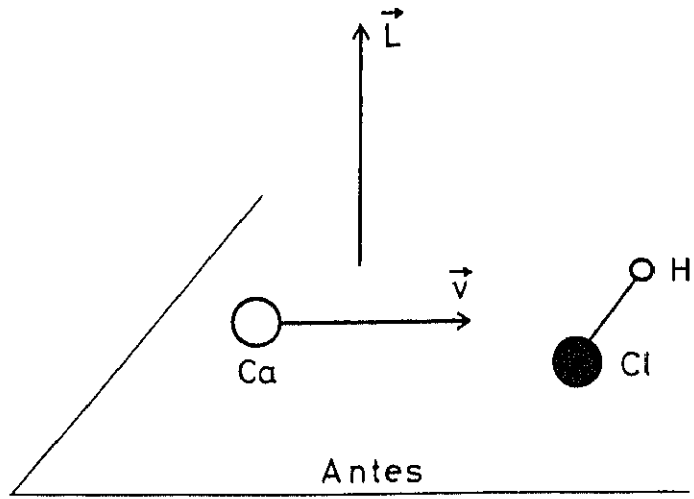
A partir de las medidas de polarización de la quimiluminiscencia haz-gas, puede obtenerse información sobre aspectos dinámicos y cinemáticos del sistema estudiado.

El valor del grado de polarización obtenido distinto de cero significa que la emisión de los productos recién formados en la colisión presenta características direccionales o propiedades vectoriales, y por tanto, las especies responsables de dicha emisión.

En efecto, como la especie que emite es el diátomo CaCl y la transición molecular $B \rightarrow X$ observada tiene su momento de transición paralelo al eje internuclear, puede concluirse que la reacción química estudiada forma el CaCl con su momento rotacional alineado preferentemente en la dirección normal al vector velocidad relativa, tal y como se esquematiza en la figura 4.4.

Una cuestión interesante está asociada a la compatibilidad de un mecanismo complejo con un elevado grado de polarización, como el observado en nuestro sistema. En el apartado 4.2.3 hemos visto que el reparto de la quimiluminiscencia entre los estados $A(^2\Pi)$ y $B(^2\Sigma^+)$ no es estadístico, mostrando una clara especificidad por el estado A frente al B. Ello indica que, si existe algún mecanismo complejo, estaría asociado a la liberación o reparto de energía vibro-rotacional para cada estado electrónico, y no

FIGURA 4.4: Descripción esquemática del sistema estudiado, $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{B}) + \text{H}$, antes y después de la colisión



entre los diversos canales electrónicos (A,B) accesibles energéticamente. La simulación espectral señalada en el apartado 4.2.1 así lo indica, aunque no hay suficiente evidencia para ello debido a la escasa resolución espectral de las medidas haz-gas. En cualquier caso, si dada la baja energía colisional ($\bar{E} = 0.1$ eV) hubiera alguna participación de un mecanismo complejo de larga vida, ello no estaría reñido con la presencia de un alto grado de polarización, al igual que ocurre en sistemas parecidos como $\text{Cs} + \text{HI} \rightarrow \text{CsI} + \text{H}$ [194].

Clásicamente, el grado de polarización P [véase ec. (3.27)] de una transición paralela, está relacionado con la orientación del momento angular rotacional de los productos, \vec{J}' , con respecto a la dirección del vector velocidad relativa de los reactivos \vec{v} , es decir, con el grado de alineamiento rotacional de los productos [154], [183], tal y como brevemente se esquematiza en el apartado siguiente.

4.3.1 Del grado de polarización al parámetro de alineamiento rotacional de los productos

En general, para poder estimar la orientación media de un vector respecto a una dirección definida, es preciso obtener primero su función de distribución angular. Puesto que en estos experimentos de quimiluminiscencia haz-gas, existe simetría cilíndrica en torno al eje del haz, la función de distribución angular del vector \vec{J}' puede obtenerse a partir de su desarrollo en términos de los polinomios de Legendre

$$f(\alpha, \phi) = \sum_l a_l P_l(\cos \alpha) \quad (4.8)$$

donde α y ϕ son los ángulos polar y azimutal que definen la orientación del vector \vec{J}' en torno a la dirección del haz, \vec{z} , y a_l son los coeficientes del desarrollo dados por

$$a_l = \frac{2l+1}{2} \langle P_l(\cos \alpha) \rangle \quad (4.9)$$

El alineamiento del momento rotacional \vec{J}' viene dado por el segundo momento

de la función de distribución angular [156], [157]

$$\langle P_2(\cos \alpha) \rangle = \int P_2(\cos \alpha) f(\cos \alpha) d(\cos \alpha) \quad (4.10)$$

La simetría cilíndrica de la distribución vectorial de \vec{J}' en torno al vector velocidad relativa de los reactivos \vec{v} , y de éste en torno a la dirección que define el haz, \vec{z} , permite expresar este segundo momento, **factor de alineamiento medio del momento rotacional de los productos en el laboratorio**, $\langle P_2(\cos \alpha) \rangle$, como producto de dos factores [154], [155]

$$\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{z}) \rangle = \langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle \langle P_2(\hat{k} \cdot \hat{z}) \rangle \quad (4.11)$$

donde \hat{k} es el vector unitario en la dirección del vector velocidad relativa antes de la colisión, \hat{j}' es el vector unitario en la dirección del momento rotacional de los productos de la colisión y \hat{z} es el vector unitario en la dirección definida por el haz de Ca^* , tal y como se muestra en la figura 4.5.

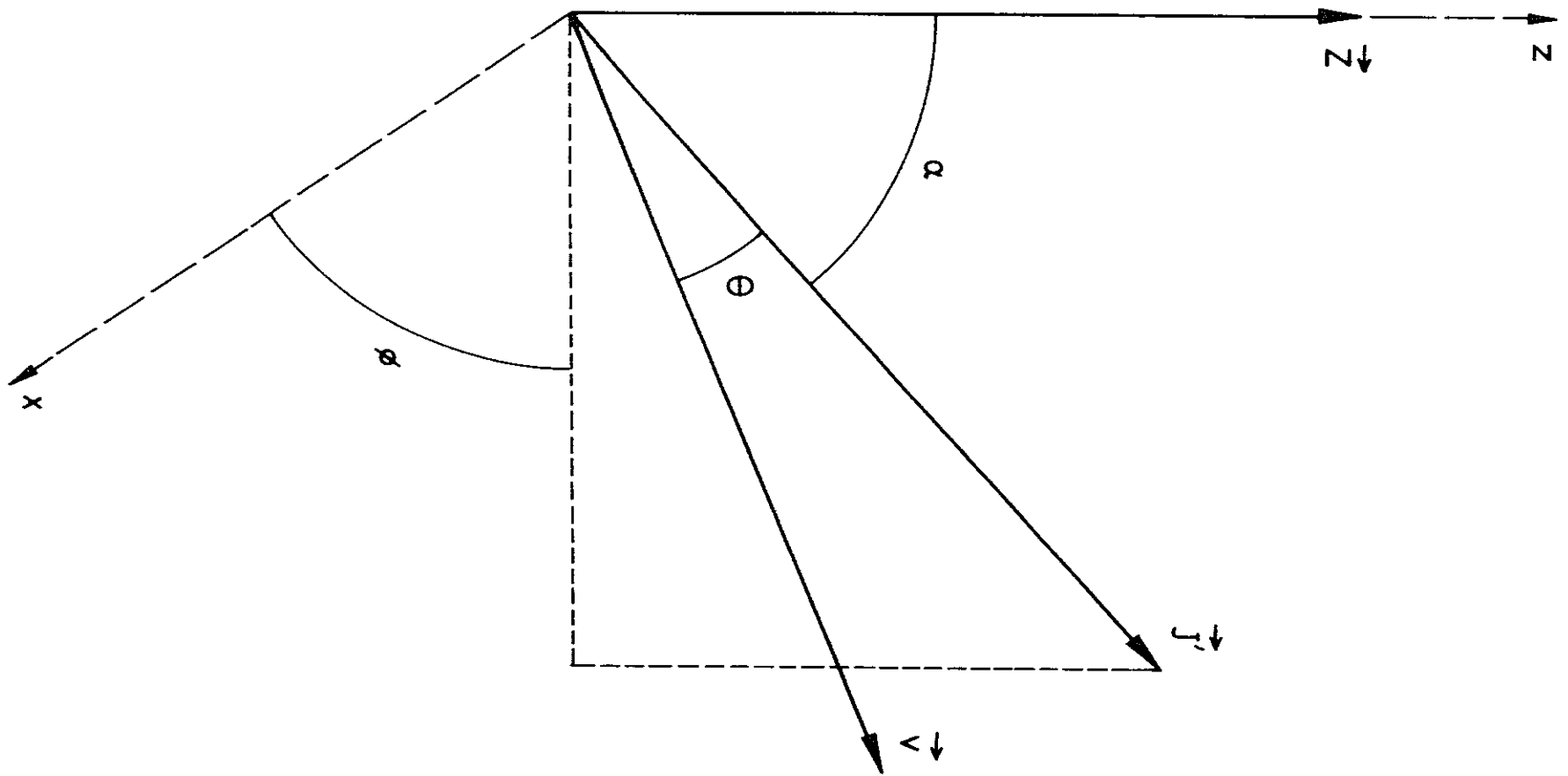
La expresión (4.11) representa un resultado importante que se interpreta del siguiente modo: el alineamiento medio que se obtiene en el laboratorio en la configuración haz-gas no es más que el correspondiente alineamiento en el centro de masas, $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle$, modificado por la dispersión que introduce la distribución de velocidades relativas en estos experimentos, $\langle P_2(\hat{k} \cdot \hat{z}) \rangle$. Este factor, denominado **factor cinemático**, tiene en cuenta como, para un único valor de la velocidad del haz de Ca^* , existe una distribución de velocidades relativas debido a la distribución vectorial de la velocidad del gas en torno a la del haz, que comprende tanto al modulo como a la orientación relativa de dichos vectores.

Para calcular el valor de $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{z}) \rangle$ a partir del grado de polarización de la quimiluminiscencia, se sustituyen las intensidades de emisión polarizadas en la dirección del vector unitario \hat{n} , perpendicular a la dirección de observación, por las expresiones [154], [183]

$$I_{\hat{n}} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [1 - (\hat{z} \cdot \hat{j}')^2] f(\alpha, \phi) \sin \alpha \, d\alpha \, d\phi \quad (4.12)$$

FIGURA 4.5: Disposición relativa de los vectores \vec{v} , \vec{J}' y \vec{z}

α y ϕ son los ángulos polar y azimutal del vector \vec{J}' en torno a la dirección del haz, \vec{z}



donde $f(\alpha, \phi)$ es la función de distribución de \hat{j}' en el sistema de referencia del laboratorio, obteniéndose [véase ec. (3.27)]

$$P = \frac{3 \langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{z}) \rangle}{\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{z}) \rangle - 4} \quad (4.13)$$

de donde se obtiene el valor del parámetro de alineamiento de \hat{j}' en el laboratorio.

Por tanto, conocido el factor cinemático $\langle P_2(\hat{k} \cdot \hat{z}) \rangle$, la información sobre la dinámica de la reacción, $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle$, se obtiene de forma inmediata [véase ec. (4.11)] a partir de las medidas de polarización de la quimiluminiscencia en un experimento haz-gas.

4.3.1.1 Cálculo de $\langle P_2(\hat{k} \cdot \hat{z}) \rangle$

El término cinemático tiene en cuenta la despolarización de la quimiluminiscencia debida a la distribución de velocidades en torno al eje que define el haz, factor que tendrá mayor o menor peso en los resultados medidos dependiendo de las condiciones en las que se realice el experimento (tipo de haz, efusivo o supersónico, temperatura y combinación de masas de los átomos implicados en la reacción). Se define por la expresión

$$\langle P_2(\hat{k} \cdot \hat{z}) \rangle = \int P_2(\hat{k} \cdot \hat{z}) g(\hat{k} \cdot \hat{z}) d(\hat{j}' \cdot \hat{z}) \quad (4.14)$$

y puede calcularse conocida la función de distribución $g(\hat{k} \cdot \hat{z})$.

Este cálculo puede simplificarse considerando un haz monoenergético y una distribución de velocidades Maxwelliana para el gas [94], pero en principio, nuestras condiciones experimentales no se acomodan a tal simplificación.

Analíticamente, el cálculo de $g(\hat{k} \cdot \hat{z})$ requiere la integración sobre todos los factores que afectan al producto escalar $\hat{k} \cdot \hat{z}$, que quedan determinados en el experimento. Estos factores son [154]: la distribución de velocidades del gas, la del haz y la distribución de velocidades relativas en la configuración experimental. Así, utilizando el método de Monte Carlo, es posible integrar $P(\gamma) \cdot P(\delta)$ sobre todo su intervalo para

cada $\hat{k} \cdot \hat{z}$. Se define γ como el cociente de velocidades $v_{\text{haz}} / v_{\text{gas}}$, y δ como el ángulo entre los vectores \vec{v}_{haz} y \vec{v}_{gas} . De esta manera, $P(\gamma)$ es la función de distribución del cociente de velocidades $v_{\text{haz}} / v_{\text{gas}}$ y $P(\delta)$ la función de distribución angular de \vec{v}_{gas} en torno a \vec{v}_{haz} .

Estimando ambas distribuciones [154], [183], se llega a expresar el factor cinemático $\langle P_2(\hat{k} \cdot \hat{z}) \rangle$ en función del **parámetro universal** ρ para cualquier configuración haz-gas que presente distribuciones de velocidad maxwellianas, dado por

$$\rho = \frac{T_{\text{gas}} M_{\text{haz}}}{T_{\text{haz}} M_{\text{gas}}} \quad (4.15)$$

siendo M la masa molecular y T la temperatura.

En la figura 4.6 se muestra la variación de $\langle P_2(\hat{k} \cdot \hat{z}) \rangle$ en función del parámetro ρ .

En la tabla 4.6 se resumen los resultados obtenidos en la determinación de $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{z}) \rangle$ para el sistema $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{B}) + \text{H}$ a una energía media de colisión de 0.1 eV.

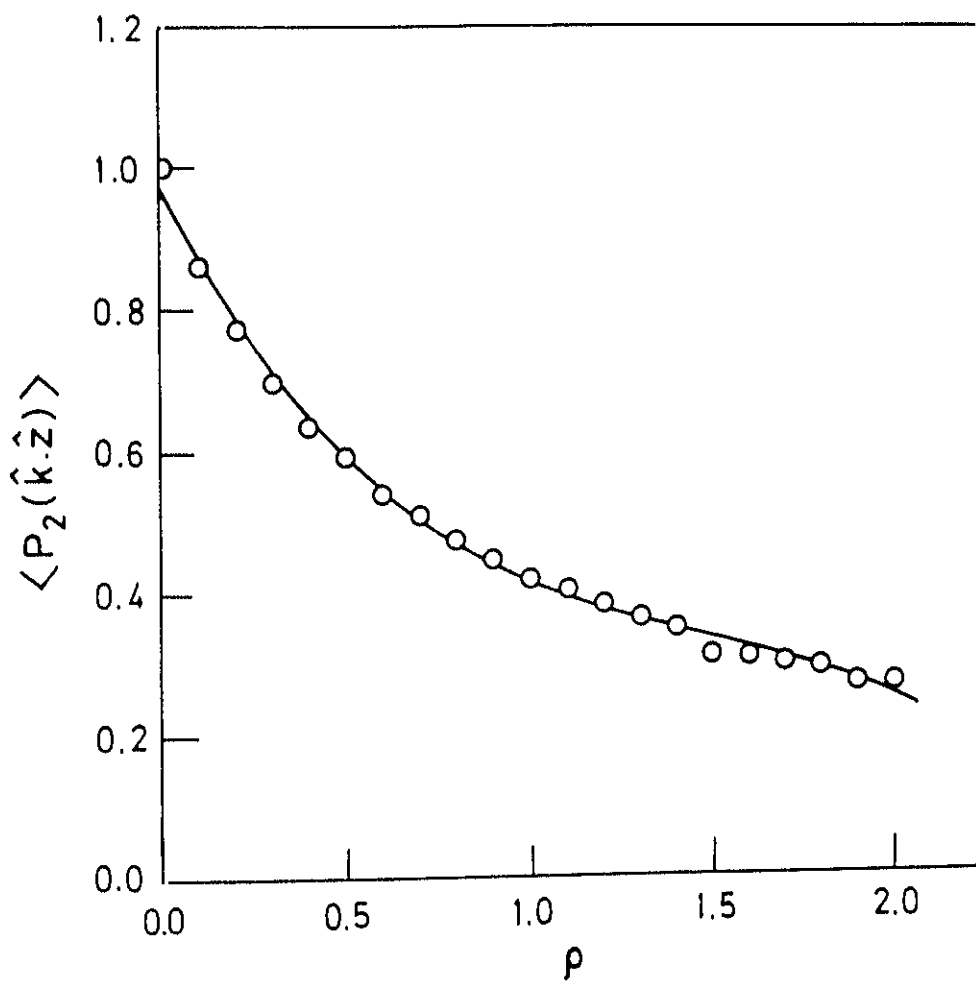
TABLA 4.6: Resultados obtenidos en la determinación del parámetro de alineamiento rotacional a partir de la medida experimental de la polarización de la quimiluminiscencia.

P	ρ	$\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{z}) \rangle$	$\langle P_2(\hat{k} \cdot \hat{z}) \rangle$	$\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle$
0.21	0.253	0.30 ± 0.02	0.734	-0.41 ± 0.02

El grado de alineamiento rotacional de los productos, es decir, la orientación de \vec{J}' con respecto a \vec{v} después de la colisión viene determinado por la cinemática de la reacción.

FIGURA 4.6: Variación del parámetro cinemático $\langle P_2(\hat{k} \cdot \hat{z}) \rangle$, obtenido por el método de Monte Carlo, en función del parámetro universal ρ

Adaptado de la referencia [163]



La conservación del momento angular total en toda colisión reactiva del tipo $A + BC \rightarrow AB + C$ establece que

$$\vec{K} = \vec{L} + \vec{J} = \vec{L}' + \vec{J}' \quad (4.16)$$

donde \vec{K} es el momento angular total del sistema, \vec{L} y \vec{L}' representan el momento angular orbital y \vec{J} y \vec{J}' el momento angular rotacional, de reactivos y productos, respectivamente.

Puesto que la dirección de \vec{L} en el laboratorio es perpendicular a \vec{v} , mientras que \vec{J} está sin correlacionar, es decir, distribuido al azar, existe una tendencia para $\vec{L}' + \vec{J}'$ a distribuirse perpendiculares \vec{v} , siempre y cuando $|\vec{J}| \ll |\vec{L}|$.

La máxima alineación rotacional de los productos ocurre cuando $|\vec{J}| \ll |\vec{L}|$ y $|\vec{J}'| \gg |\vec{L}'|$, es decir, $\vec{L} \simeq \vec{J}'$.

La combinación de masas de los átomos que participan en la reacción determina la relación entre el momento angular total de los reactivos y el de los productos, ya que [6], [195]

$$\begin{aligned} \vec{L}' &= \vec{L} \cos^2 \beta + \vec{J} \sin^2 \beta - \vec{d} \cos^2 \beta \\ \vec{J}' &= \vec{L} \sin^2 \beta + \vec{J} \cos^2 \beta + \vec{d} \cos^2 \beta \end{aligned} \quad (4.17)$$

siendo \vec{d} un vector que depende de la dinámica, y representa la contribución debida al desplazamiento del centro de masas durante la colisión, del reactivo BC al producto AB, y β es el denominado *skew angle* dado por

$$\beta = \arctan \left(\frac{m_A}{m_B} + \frac{m_B}{m_C} + \frac{m_B^2}{m_A m_C} \right)^{1/2} \quad (4.18)$$

Para reacciones cinemáticamente restringidas, del tipo $H' + HL \rightarrow H'H + L$ $\cos^2 \beta \rightarrow 0$, y $\vec{L} \simeq \vec{J}'$, es decir, todo el momento angular orbital de los reactivos aparece como momento angular rotacional de los productos.

De acuerdo con la expresión (4.10), el segundo momento de la función de

distribución angular de \vec{J}' con respecto a \vec{v} vendría dado por

$$\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle = \frac{1}{2} [3 \langle (\hat{j}' \cdot \hat{k})^2 \rangle - 1] = \frac{1}{2} [3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1] \quad (4.19)$$

y puesto que en este caso, \vec{J}' es perpendicular a \vec{v} , obtendríamos $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle = -\frac{1}{2}$.

Esta situación se conoce con el nombre de **límite cinemático** y se muestra esquemáticamente en la figura 4.7.

El valor $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle = -0.41$ obtenido para la reacción $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl(B)} + \text{H}$ equivale a $\langle (\hat{j}' \cdot \hat{k})^2 \rangle = 0.06$, es decir, el ángulo medio entre \vec{J}' y \vec{v} es 75.8° . Esto significa que el vector \vec{J}' está restringido a girar en un disco estrecho en torno al vector velocidad relativa de los reactivos, \vec{v} .

Para esta reacción, dada la combinación másica de los átomos implicados, cabría esperar un valor de $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle = -\frac{1}{2}$, ya que $\cos^2 \beta \rightarrow 0$ [véase ec. (4.18)], y $\vec{L} \simeq \vec{J}'$. Sin embargo, el valor $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle = -0.41$ refleja una desviación del límite cinemático, que se interpreta como una posible disposición del momento angular de los productos en momento angular orbital, L' .

Para explicar este hecho, se ha aplicado el **Modelo del Momento Angular Orbital de los Productos Constante** (*Constant Product Orbital Angular Momentum*, referido a partir de ahora como CPOAM) [152], que fué desarrollado para justificar tales desviaciones con respecto al límite cinemático anteriormente mencionado.

El modelo CPOAM amplía el **Modelo de Repulsión Constante de los Productos** (*Constant Product Repulsion*, CPR) [153] introduciendo las siguientes modificaciones:

- (1) El momento angular de los productos, L' , es constante.
- (2) La distribución de \vec{L}' en torno a \vec{L} es isotrópica.
- (3) Se supone una función del tipo escalón para la función opacidad, $P(b, E_T)$, en el intervalo $b = 0 \rightarrow b_{\max}$.

En la figura 4.8 se muestra de manera esquemática la conservación del momento angular total tras una reacción, suponiendo L constante y $L \gg J$.

FIGURA 4.7: Representación gráfica del límite cinemático

Parte superior: Diagrama vectorial de la transferencia de momento angular, \vec{L} , en rotacional, \vec{J}' , en reacciones restringidas cinemáticamente.

Parte inferior: Función de distribución $I(\theta)$ estimada para sistemas cinemáticamente restringidos.

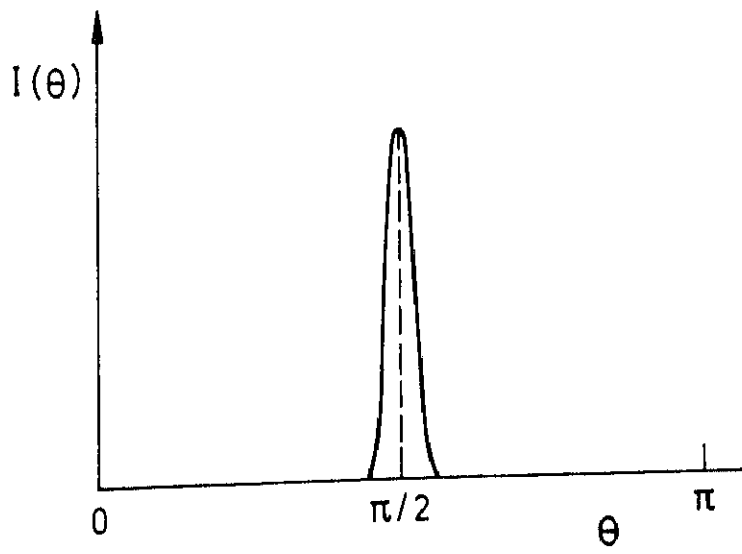
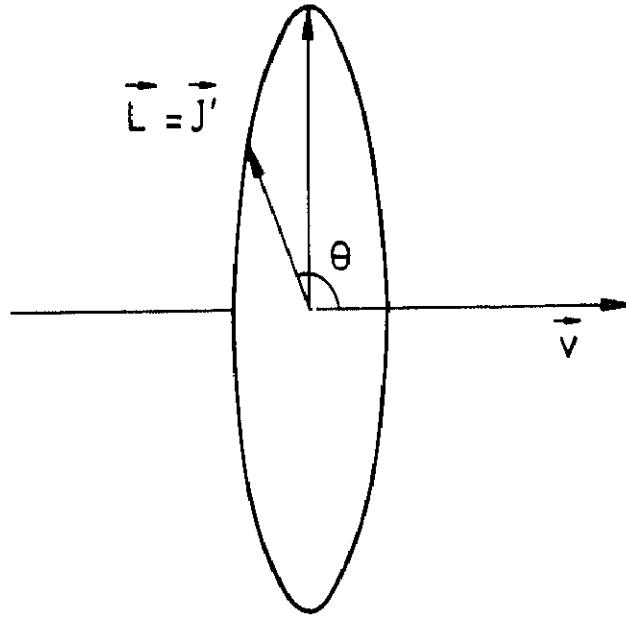
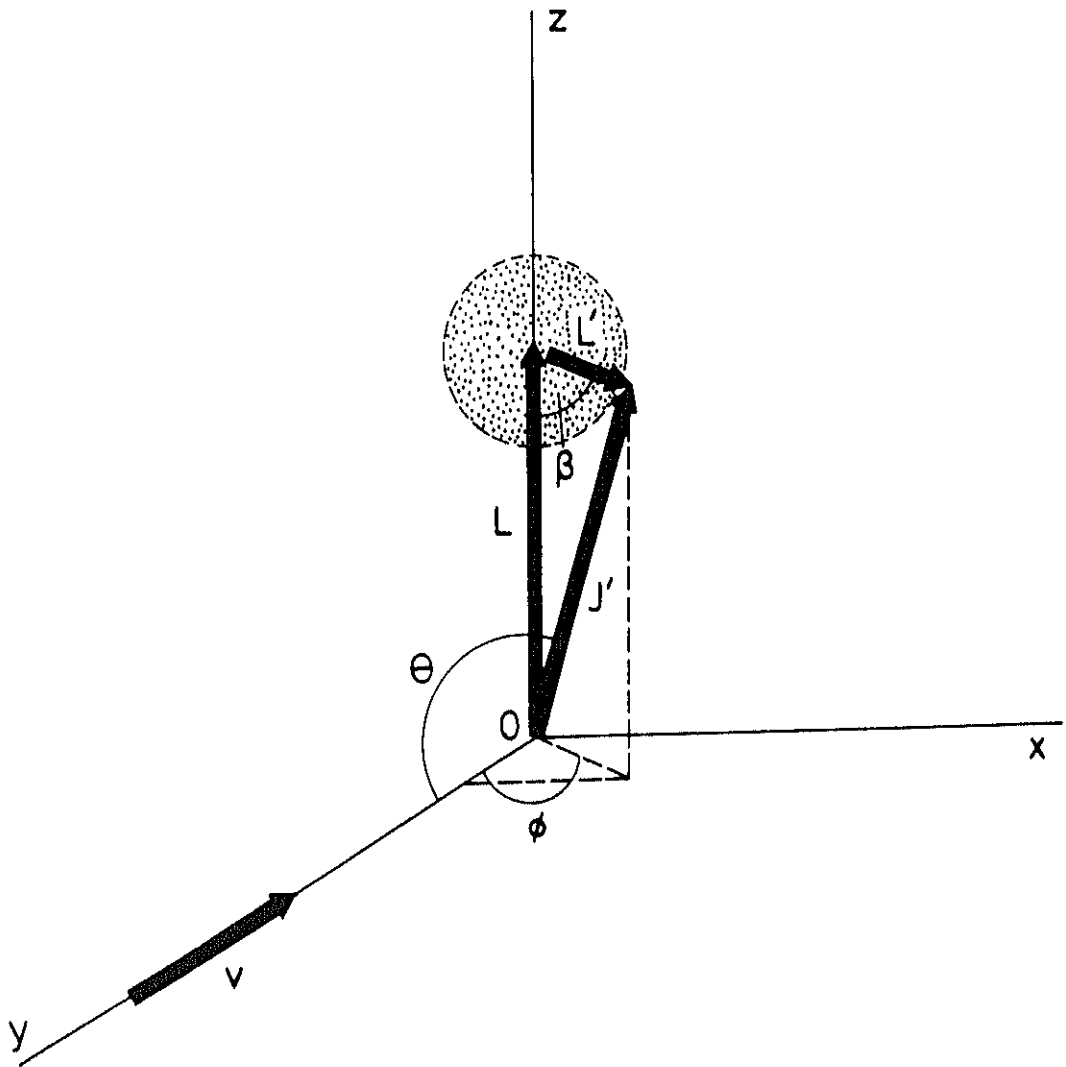


FIGURA 4.8: Representación gráfica de la conservación del momento angular en reacciones restringidas cinemáticamente

Adaptado de la referencia [152]



En este modelo, el parámetro de alineamiento rotacional de los productos viene dado por [152]

$$\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle = Z_m^2 \left(\frac{1}{3} - \ln Z_m \right) - \frac{1}{2} \quad (4.20)$$

donde

$$Z_m = \frac{L'}{L_m} = \frac{L'}{\mu v_R b_m} \quad (4.21)$$

siendo μ la masa reducida de los reactivos, v_R la velocidad relativa de la colisión y b_m el parámetro de impacto máximo.

En la expresión (4.20) queda reflejado el límite cinemático, ya que cuando $L' \ll L_m$, $Z_m \rightarrow 0$ y $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle \rightarrow -\frac{1}{2}$.

La expresión (4.20) nos permite obtener la variación del parámetro de alineamiento rotacional con la energía de colisión a través de la variable Z_m .

En la figura 4.9 se muestra el resultado de aplicar el modelo CPOAM al sistema $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{B}) + \text{H}$. La línea continua corresponde a un valor de $L' = 4.28\hbar$, estimado a partir del momento rotacional de los productos, J , para un parámetro de impacto máximo $b_m = 0.6 \text{ \AA}$, correspondiente a una sección eficaz de quimiluminiscencia $\sigma_Q = 1.18 \text{ \AA}^2$. Los puntos representan los resultados experimentales, cuyos valores se dan en la tabla 4.7. Como puede observarse, la concordancia del modelo con los resultados experimentales es muy buena, lo cual prueba como el modelo CPOAM es una evidente mejora con relación al límite cinemático.

TABLA 4.7: Valores experimentales del parámetro de alineamiento $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle$ para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{B}) + \text{H}$.

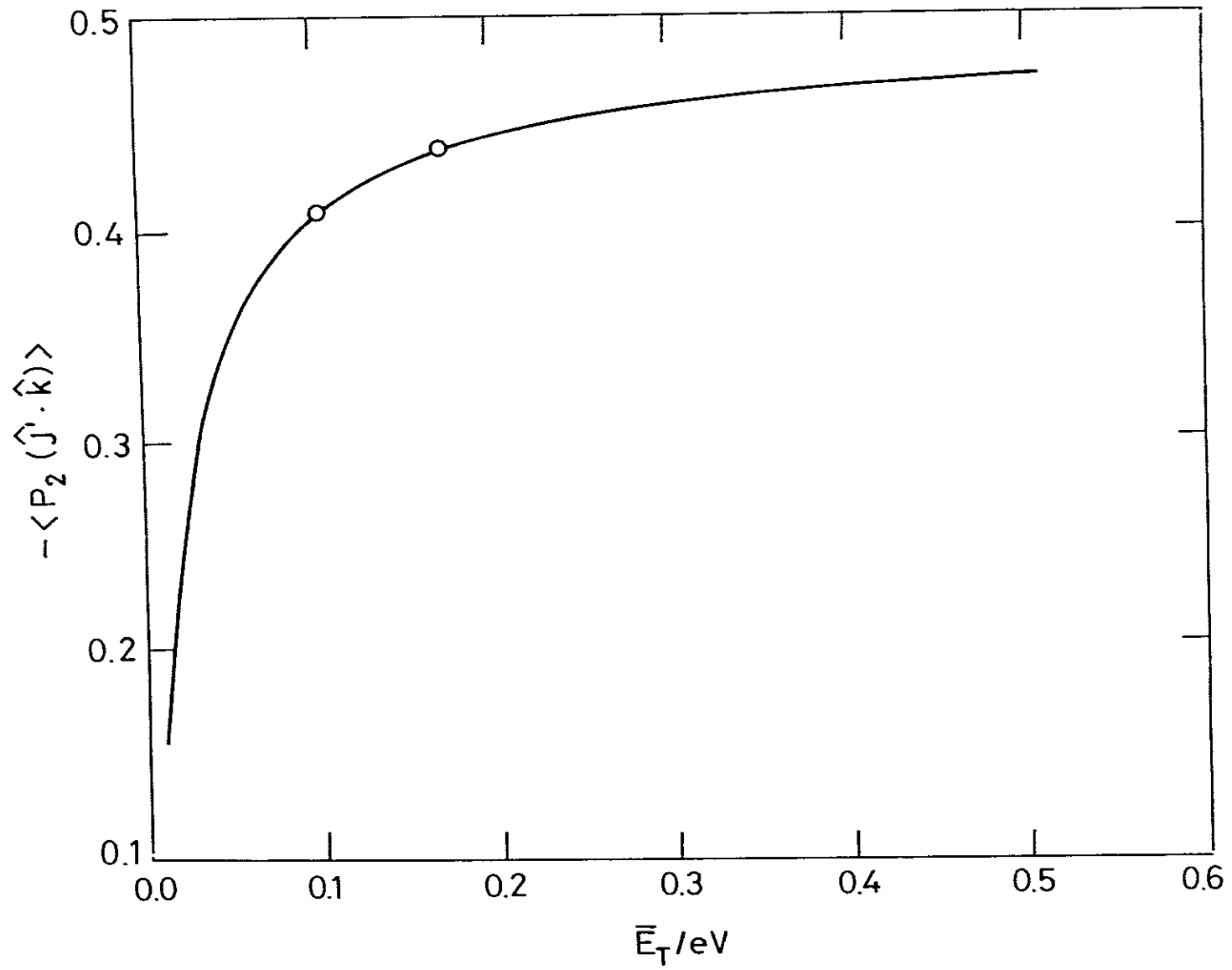
\bar{E}_T / eV	$\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle$	Ref.
0.10	-0.41	(a)
0.17	-0.44	(b)

(a) Obtenido en el presente trabajo.

(b) Obtenido de la referencia [154].

FIGURA 4.9: Variación del parámetro de alineamiento $\langle P_2(\hat{j} \cdot \hat{k}) \rangle$ con la energía de colisión para la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{B}) + \text{H}$

Los puntos representan los resultados experimentales, y la línea continua el resultado de aplicar el modelo CPOAM.



En el límite cinemático, se desprecian J y L' , y por tanto, $L = J'$. Sin embargo, los resultados obtenidos demuestran que un valor constante de $L' \neq 0$, tal y como considera el modelo CPOAM predice mejores resultados para el parámetro de alineamiento a bajas energías de colisión en reacciones restringidas cinemáticamente.

Una vez aplicado el modelo y comprobada su capacidad para explicar el comportamiento experimental, es interesante justificar más cuantitativamente las principales hipótesis de éste. En nuestros experimentos, se ha estimado un valor de $L = \mu b_m \bar{v}_R = 17.3\hbar$, vector perpendicular a la velocidad relativa de los reactivos, frente a un valor de $J = 4.4\hbar$, constante durante los experimentos y distribuido isotrópicamente, pues corresponde al valor medio de J del HCl a la temperatura del gas en la célula de reacción durante el experimento ($T = 300$ K). Entonces, el momento angular total disponible a la energía media de colisión de 0.1 eV estará comprendido entre los valores $L - J = 12.8\hbar \leq K \leq 21.7\hbar$, y será prácticamente paralelo al momento angular orbital, \vec{L} .

En el modelo, se define un valor constante y una orientación isotrópica de L' en todo el intervalo de energías de colisión. Esta hipótesis queda justificada a partir del valor de J estimado, constante con la energía de colisión y despreciable cuando ésta aumenta, situación en la que el modelo converge al límite cinemático.

4.4 Quimiluminiscencia haz-haz

4.4.1 Función de excitación

En la figura 3.20 se muestra la función de excitación obtenida para el sistema $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$, en el intervalo de energías de colisión de 190-600 meV.

4.4.1.1 Descripción general de la forma

Como puede observarse, la sección eficaz aumenta a medida que lo hace la energía de colisión, alcanzando un máximo a 350 meV, a partir del cual, disminuye hasta un valor de 500 meV, manteniéndose prácticamente constante hasta aproximadamente 530 meV, donde aparece un pequeño mínimo y un ligero aumento posterior con la energía de colisión.

En todo el intervalo de energías de colisión estudiado, aparecen oscilaciones y/o máximos tanto en la constante específica $k(\bar{v}_R)$ como en la sección eficaz reactiva. Como ya se mencionó en el capítulo anterior, dichas oscilaciones en la constante específica nunca son inferiores al error experimental.

De acuerdo con una reciente clasificación [47], la función de excitación de este sistema es de tipo +2 entre 190 y 500 meV, y de tipo -2 a partir de 500 meV. Ambos tipos corresponden a funciones de excitación bimodales, en las que aparece un máximo o un mínimo, respectivamente, en la variación de la sección eficaz reactiva con la energía de colisión.

Estas funciones de excitación bimodales han sido objeto de numerosos estudios, cuyo objetivo ha sido precisamente su justificación. Una de las posibles explicaciones es la apertura de nuevos canales a medida que aumenta la energía de colisión [167], [168].

4.4.1.2 Umbral para el canal reactivo $\text{Ca}(^1\text{P}_1) + \text{HCl}$

La explicación o justificación más razonable de la brusca subida de la quimiluminiscencia del $\text{CaCl}(\text{A}, ^2\Pi)$ en torno al valor $E_T = 190\text{-}200$ meV se basa en la aparición de un nuevo canal para dicha reacción. Es evidente que una explicación rigurosa y cuantitativa no es posible llevarla a cabo hasta tanto no se disponga de una buena superficie *ab initio* sobre la que realizar los cálculos dinámicos. Sin embargo, una explicación cualitativa puede basarse en la consideración de los diagramas de correlación mostrados en la figura 4.2.

Los casos 3 y 4 no serían los más adecuados puesto que el $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ se aproxima por la superficie $^1\Pi$ con una simetría adecuada que correlaciona directamente con los productos. Es poco probable que pueda, por este mecanismo, explicarse la subida brusca de la reactividad, puesto que, como se observa en los diagramas, a medida que aumenta la energía disponible en forma de energía colisional, no se abre precisamente ningún canal que conduzca al producto en su estado Π .

Por el contrario, si nos fijamos en los casos 2 y 6, ambos doblemente degenerados, se observa la aparición neta de un canal reactivo, la superficie $^1\Pi$ correspondiente al estado covalente del átomo de $\text{Ca}(^1\text{P}_1)$. El caso 6 es en este sentido muy ilustrativo, pues se observa como el reactivo se aproxima por la superficie $^1\Delta$ que no correlaciona con el producto $^1\Pi$, y justamente en torno a una energía del orden del umbral puede producirse la mezcla con el estado $^1\Pi$, que correlaciona adiabáticamente con el estado $\text{CaCl}(\text{A}, ^2\Pi)$.

Se ha sugerido en los estudios del espectro del complejo de van der Waals [165], [166] que estos estados están de hecho mezclados, haciendo probable, por tanto, dicha interacción. Por otra parte, el salto electrónico interno que ello involucraría se llevaría a cabo con muy poca energía de colisión, dado que estaríamos precisamente en el umbral. En esta situación, es bien sabido [187] que la probabilidad de captura electrónica se ve muy facilitada por la interacción de largo alcance y el bajo parámetro de impacto, sin que tampoco podamos excluir la posibilidad de efecto tunel debido a

la ligera masa del hidrógeno en retroceso. Así pues, en estos casos, pasaríamos de la ausencia a la aparición súbita de una vía que conduce al producto. Ello, además, se vería precisamente favorecido en el umbral cuando la energía de colisión adquiere el valor de la separación energética de los dos estados 1P_1 y 1D_2 . Se sabe que en estos estados del átomo de Ca, los orbitales 3d y 4p están fuertemente hibridados [163], lo cual por otra parte facilitaría el proceso. Un mecanismo parecido puede proponerse para el diagrama del caso 2. En esta situación, serían los átomos de Ca que no sufrieran el primer salto, los que podrían por el mismo mecanismo de mezcla con el estado Π sufrir la segunda transferencia desde el estado d. Ello de nuevo se vería facilitado cuando la energía de colisión fuese precisamente la separación entre estos dos estados electrónicos.

Por supuesto, tampoco podemos descartar la presencia de otros mecanismos similares donde la energía de colisión induce el primer salto desde el potencial del 1P_1 . Este proceso se daría en los casos 1 ó 5, ambos conducentes al estado iónico fundamental del CaCl, que por el exceso de energía y mezcla con el CaCl(A, $^2\Pi$) originaría un aumento de la quimiluminiscencia en este estado. Posiblemente, ambos mecanismos produzcan simultáneamente un umbral parecido, difícil de resolver en el presente experimento. Un estudio detallado del reparto en los distintos estados electrónicos podría quizás arrojar mayor claridad en este aspecto.

Lo más importante de esta línea a destacar es la fuerte mezcla de los dos estados electrónicos y la inducción por excitación translacional del salto desde el potencial del estado 1P_1 . Se trataría, en suma, de un mecanismo de *harpooning* o salto electrónico inducido por energía de colisión, gracias a la mezcla de estados electrónicos en el complejo triatómico excitado. De hecho, el umbral en torno a 190-200 meV puede interpretarse como un umbral de bloqueo o captura en el estado Π del complejo triatómico a partir del estado Σ cuando la energía cinética es suficiente. Se ha estimado [165], [166] que la energía de interacción (separación energética) entre ambos estados es del orden de 1500 cm^{-1} , muy cercano a nuestro valor de 190-200 meV.

4.4.1.3 Máximo en la función de excitación

Debido a la relajación interna producida por la expansión hidrodinámica, la mayor parte de las moléculas de HCl en el haz se hallan en el nivel vibracional fundamental, $v = 0$. Considerando la molécula de HCl como un oscilador anarmónico [$E_v = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2$], la energía necesaria para la excitación vibracional a $v = 1$ es 357 meV.

Por tanto, cuando la energía de colisión sea suficiente para que la excitación vibracional tenga lugar, puede ocurrir la apertura del canal $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl}(v = 0) \rightarrow \text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl}(v = 1)$, es decir, el proceso de transferencia de energía translacional a vibracional de la molécula de HCl. Este proceso, competitivo con el canal quimiluminiscente a partir de 357 meV, podría justificar el descenso observado en la sección eficaz reactiva al aumentar la energía de colisión, y por tanto el máximo localizado a aproximadamente 350 meV.

El descenso observado en la sección eficaz reactiva a partir de máximo es típico del mecanismo de captura electrónica propuesto en el apartado anterior. Debido a la interacción de las curvas covalentes e iónicas, el potencial se hace bastante atractivo incluso a valores mayores del radio de cruce [47], [186], [187]. Entonces, a medida que aumenta la energía de colisión, menos efectiva se hace esta parte del potencial, que empuja las moléculas hacia el pozo reactivo, incluso en colisiones con altos parámetros de impacto, disminuyendo por ello la sección eficaz reactiva.

4.4.1.4 Mínimo en la función de excitación. Cálculo de la energía de disociación del CaCl

La presencia del mínimo en la función de excitación a 530 meV también puede ser explicada por la aparición de un nuevo canal reactivo a partir de dicha energía de colisión.

Como ya se ha comentado, la reacción $\text{Ca}(^3\text{P}_1) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$ es endotérmica en aproximadamente 0.4 eV (véase fig. 3.12). Por tanto, cabe pensar

que cuando la energía del experimento sea suficiente para vencer esta endotermicidad, dicho estado pueda contribuir a la quimiluminiscencia.

Para analizar este hecho, se ha aplicado el *modelo de dos estados reactivos* [84], descrito en el apartado (3.2.3), en el intervalo de energías de colisión comprendido entre 400 y 600 meV.

De acuerdo con la ecuación (3.28), podemos escribir para cada tiempo

$$I_{\text{CaCl}^*}(t) = n_{\text{HCl}} \Delta V \bar{v}_R [n_{3P}(t) \sigma_{3P} + n_{1D}(t) \sigma_{1D}] \quad (4.22)$$

donde ahora, lógicamente, tanto la intensidad de quimiluminiscencia como las densidades de los dos metaestables dependen del tiempo.

Dividiendo ambos miembros de la ecuación por $n_{\text{HCl}} \bar{v}_R n_{3P}(t)$ resulta

$$\frac{I_{\text{CaCl}^*}(t)}{n_{\text{HCl}} \Delta V \bar{v}_R n_{3P}(t)} = \sigma_{3P} + \frac{n_{1D}(t)}{n_{3P}(t)} \sigma_{1D} \quad (4.23)$$

Midiendo a dos cocientes diferentes de n_{3P}/n_{1D} [144], se puede plantear un sistema de ecuaciones con dos incógnitas, σ_{3P} y σ_{1D} , que se resuelve a cada tiempo, o lo que es lo mismo, a cada energía de colisión.

En la figura 4.10 se muestran las funciones de excitación obtenidas por este método para los dos estados metaestables 3P_1 y 1D_2 del átomo de Ca, en el intervalo de energías de colisión mencionado.

Para el estado 1D_2 , la función de excitación en el primer tramo del intervalo es igual a la obtenida en el caso de considerar este estado como único responsable de la quimiluminiscencia. Estos resultados confirman los obtenidos al aplicar el modelo en esta zona de energías de colisión [véase fig. 3.11], donde además, la energética del sistema ya predice la no reactividad del estado 3P_1 . A partir de 500 meV, la sección eficaz continua disminuyendo al aumentar la energía de colisión. Este descenso en la función de excitación puede ser debido, como ya se ha comentado en el apartado anterior, al proceso competitivo de transferencia de energía translacional en vibracional.

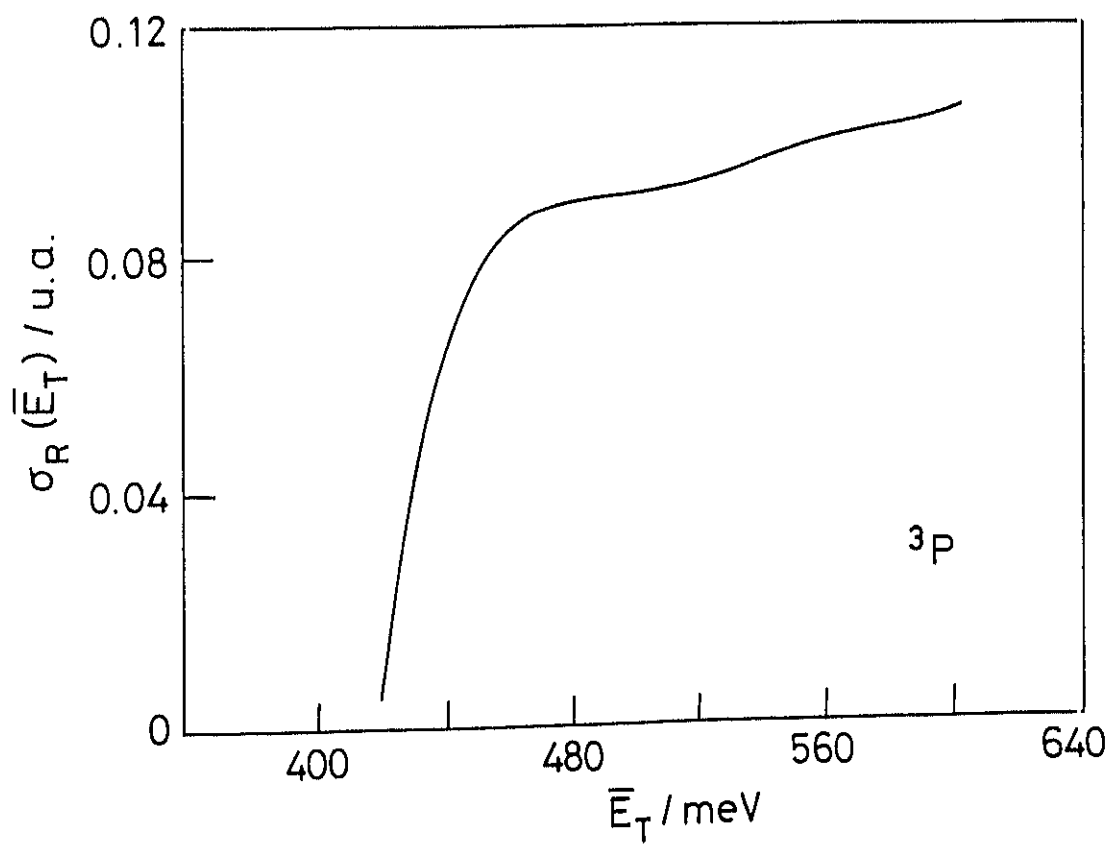
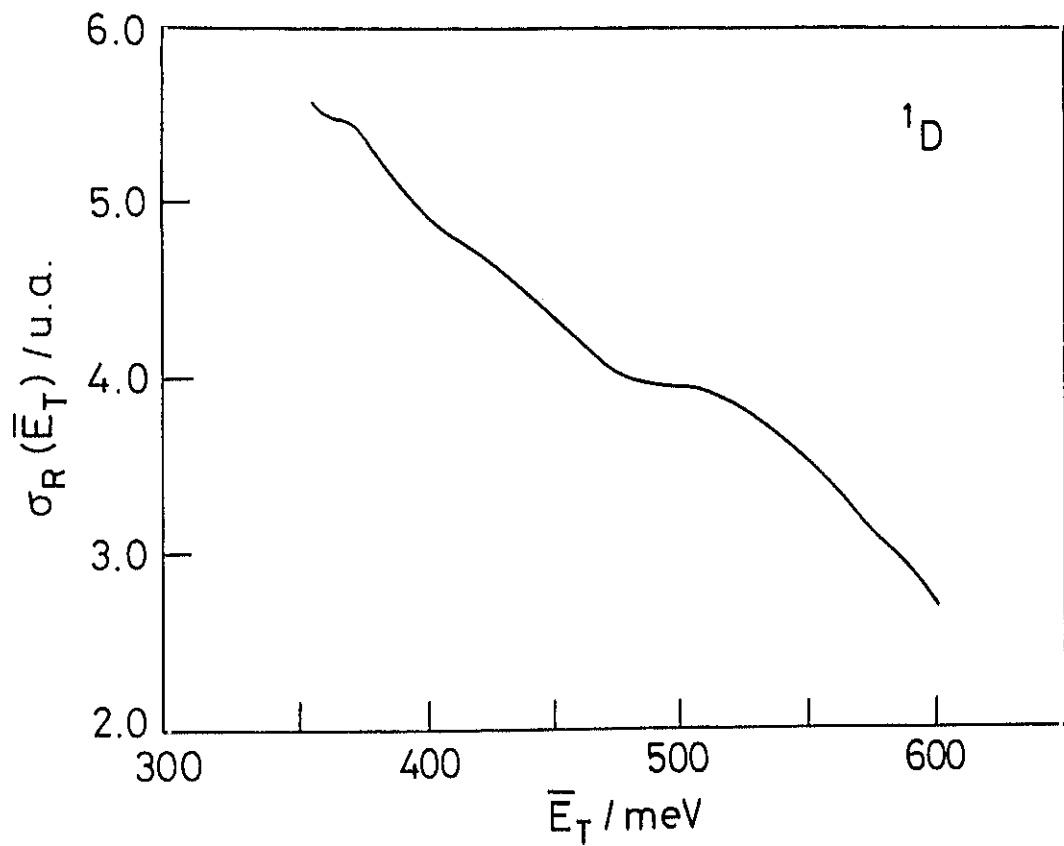
Sin embargo, la función de excitación para el estado 3P_1 muestra una energía umbral, en torno a 420 meV, por debajo de la cual no hay reacción, y por tanto, la

FIGURA 4.10: Funciones de excitación en el intervalo de energías de colisión de 400-600 meV para la reacción $\text{Ca}^* + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl(A)} + \text{H}$

Figura superior: Sección reactiva para el estado $^1\text{D}_2$.

Figura inferior: Sección reactiva para el estado $^3\text{P}_1$.

Estas funciones de excitación han sido obtenidas resolviendo el sistema de ecuaciones descrito en el apartado 4.4.1.4.



sección eficaz se anula. En la zona posterior al umbral, la sección eficaz aumenta ligeramente a medida que lo hace la energía de colisión. El umbral translacional obtenido esta en perfecto acuerdo con el umbral termodinámico.

Por tanto, la constancia y el ligero aumento de la función de excitación obtenida experimentalmente entre 500 y 600 meV es debida a la contribución del estado 3P_1 , ya que al considerar cada estado por separado, la función de excitación del estado 1D_2 disminuye al aumentar la energía de colisión.

La obtención experimental del umbral translacional para el estado 3P_1 nos permite determinar, teniendo en cuenta la energía interna del HCl, la energía de disociación del CaCl. En la figura 4.11 se muestra un esquema del diagrama energético de la reacción $\text{Ca} + \text{HCl}$. Entonces, mediante un simple balance de energías

$$D_0^0(\text{CaCl}) = T_0(X \rightarrow A) + D_0^0(\text{HCl}) - E^*(^3P) - E_0(^3P) - E_{\text{int}} \quad (4.24)$$

siendo $D_0^0(\text{CaCl})$ la energía de disociación del CaCl, $T_0(X \rightarrow A)$ la energía de excitación electrónica del estado $X(^2\Sigma^+)$ al estado $A(^2\Pi)$, $D_0^0(\text{HCl})$ la energía de disociación de la molécula de HCl, $E^*(^3P)$ y $E_0(^3P)$ la energía electrónica y el umbral translacional del estado 3P_1 , respectivamente, y $E_{\text{int}} = 27.5$ meV la energía interna del HCl [véase apartado 3.1.1.1].

En la tabla 4.8 se resumen los valores de la energía de disociación del CaCl recopilados de la bibliografía y completados con el obtenido en el presente trabajo.

En general, para la reacción quimiluminiscente $(A^* + BC)_i \rightarrow (AB^* + C)_f$, la conservación de la energía requiere que

$$E_T + \sum_i E_i + D_0^0(AB) - D_0^0(BC) + E^*(A) = E'_T + \sum_f E_f + T_0(AB^*) \quad (4.25)$$

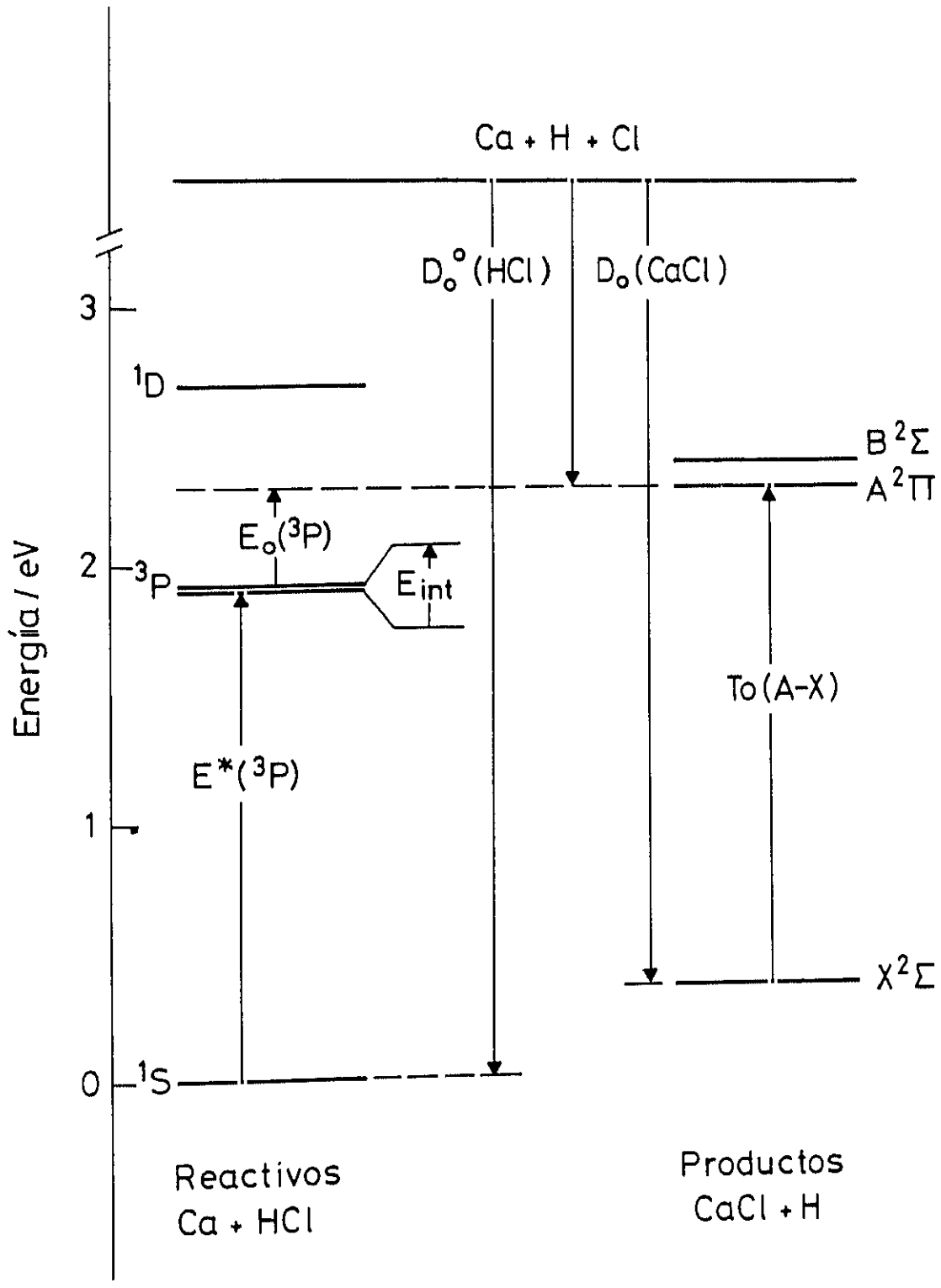
siendo $E^*(A)$ la energía electrónica del átomo excitado A^* , $E_T + \sum_i E_i + D_0^0(AB) - D_0^0(BC)$ la energía total disponible, es decir, la suma de la energía translacional e interna de los reactivos y la exotermicidad de la reacción, dada por la diferencia entre las energías de disociación de productos y reactivos, y $T_0(AB^*)$ la energía electrónica de

FIGURA 4.11: Esquema del diagrama energético de la reacción $\text{Ca} + \text{HCl}$

En la parte izquierda se muestran los niveles energéticos de los estados electrónicos de los reactivos, y en la parte derecha los correspondientes a los productos.

Todas las energías están en eV.

Los valores de $T_0(X \rightarrow A)$, $D_0^0(\text{HCl})$ y $E^*(^3\text{P})$ se han tomado de la bibliografía [182], [209].



la molécula excitada AB^* . Los subíndices i y f se refieren, respectivamente, a reactivos y productos.

TABLA 4.8: Energías de disociación del CaCl.

$D_0^0(\text{CaCl}) / \text{eV}$	4.1 ± 0.1	4.20	4.28	4.0 ₉
Ref.	(a)	(b)	(c)	(d)

(a) Resultado del presente trabajo.

(b) Obtenido de la referencia [166].

(c) Obtenido de la referencia [159].

(d) Obtenido de la referencia [209].

La ecuación (4.25) permite determinar el valor exacto de $D_0^0(AB)$ si se conocen todos los demás factores [187]. Generalmente, este balance energético permite únicamente estimar el límite inferior de la energía de disociación de AB , ya que en general, la energía translacional de los productos es desconocida, y por tanto, este término se desprecia, obteniéndose el valor de $D_0^0(AB)$ a partir de una estimación de la energía interna de los productos.

Tal es el caso de los valores de $D_0^0(\text{CaCl})$ obtenidos por Brinkmann *et al.* [159] y por Soep *et al.* [166]. En ambos casos, se estima la energía interna de los productos a partir del máximo nivel vibracional observado en el espectro de quimiluminiscencia. Además, puesto que Soep *et al.* estudian la reacción a partir del complejo de van der Waals Ca-HCl, la determinación de $D_0^0(\text{CaCl})$ implica también la estimación de la energía de disociación de dicho complejo. Estas aproximaciones justifican la diferencia entre dichos valores y el obtenido por espectrometría de masas [209].

Sin embargo, en la ecuación (4.24) no es preciso hacer ninguna estimación, ya que todas las magnitudes son conocidas. Por tanto, consideramos que nuestro valor

de $D_0^0(\text{CaCl})$ es más correcto, y está en perfecto acuerdo con el obtenido a partir de medidas de espectrometría de masas [209].

4.4.1.5 Máximos y Oscilaciones en la sección reactiva total

Una de las características más relevantes de la función de excitación obtenida es la presencia de pequeñas oscilaciones y/o máximos en todo el intervalo de energías de colisión estudiado. Es importante pues analizar con detalle cual puede ser el origen de estas oscilaciones.

Lógicamente, las oscilaciones deben ponerse de manifiesto en los resultados experimentales antes de obtener a partir de ellos la función de excitación.

En las figuras 4.12 y 4.13 se ha representado la evolución temporal del $\ln(I)$, siendo I la intensidad de la señal de $\text{Ca}(^1D_2)$ y $\text{CaCl}(A^2\Pi)$, correspondientes a los tiempos de vuelo obtenidos experimentalmente para los dos ángulos de colisión estudiados (véanse figs. 3.13-3.16). En ambas figuras, los puntos representan los resultados experimentales y la línea continua el resultado del ajuste por mínimos cuadrados a un polinomio de grado 4.

En los dos casos se observa que, mientras para el $\text{Ca}(^1D_2)$ el ajuste reproduce correctamente el comportamiento experimental, en el caso de las señales de quimiluminiscencia aparecen claras desviaciones de la funcionalidad esperada. Estas desviaciones son, como ya se ha mencionado, superiores al error absoluto de la constante específica $k(\bar{v}_R)$, y son las que originan las oscilaciones en la sección eficaz reactiva, ya que la velocidad relativa es una función continua y uniforme del tiempo, y por ello, también lo es la energía de colisión.

Teniendo en cuenta la resolución energética, que en nuestros experimentos es del orden de 25-40 meV en todo el intervalo de energías de colisión estudiado, se deduce que las oscilaciones presentes en la función de excitación podrían deberse a alguna causa desconocida o a la propia reacción química, y podrían estar relacionadas con efectos no clásicos, originados por movimientos internos del estado de transición perpendiculares al movimiento a lo largo de la coordenada de reacción. Estarían por

FIGURA 4.12: Representación del ln de la señal de $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ y de $\text{CaCl}(A^2\Pi)$ en función del tiempo, para un ángulo de colisión de 60°

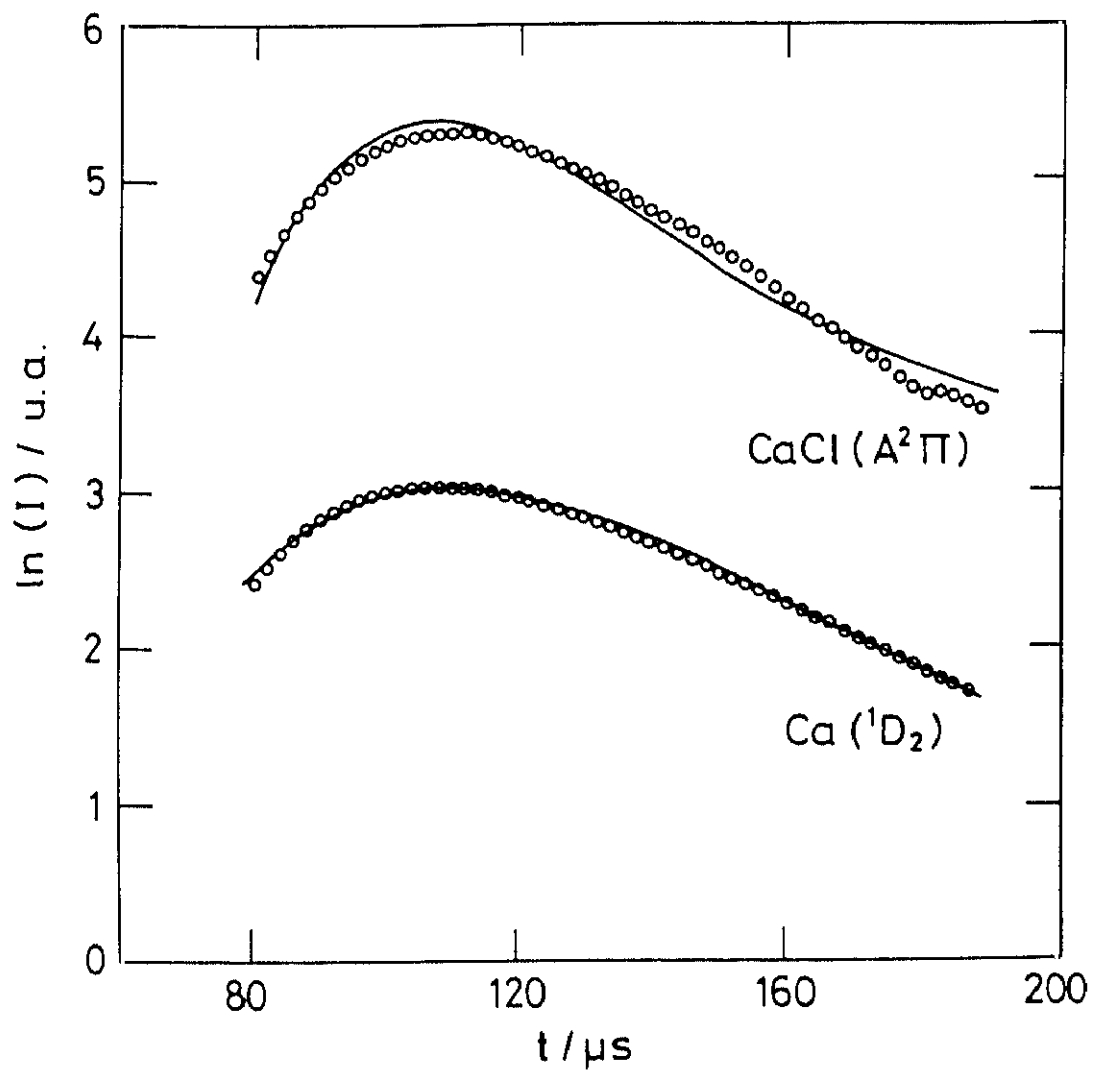
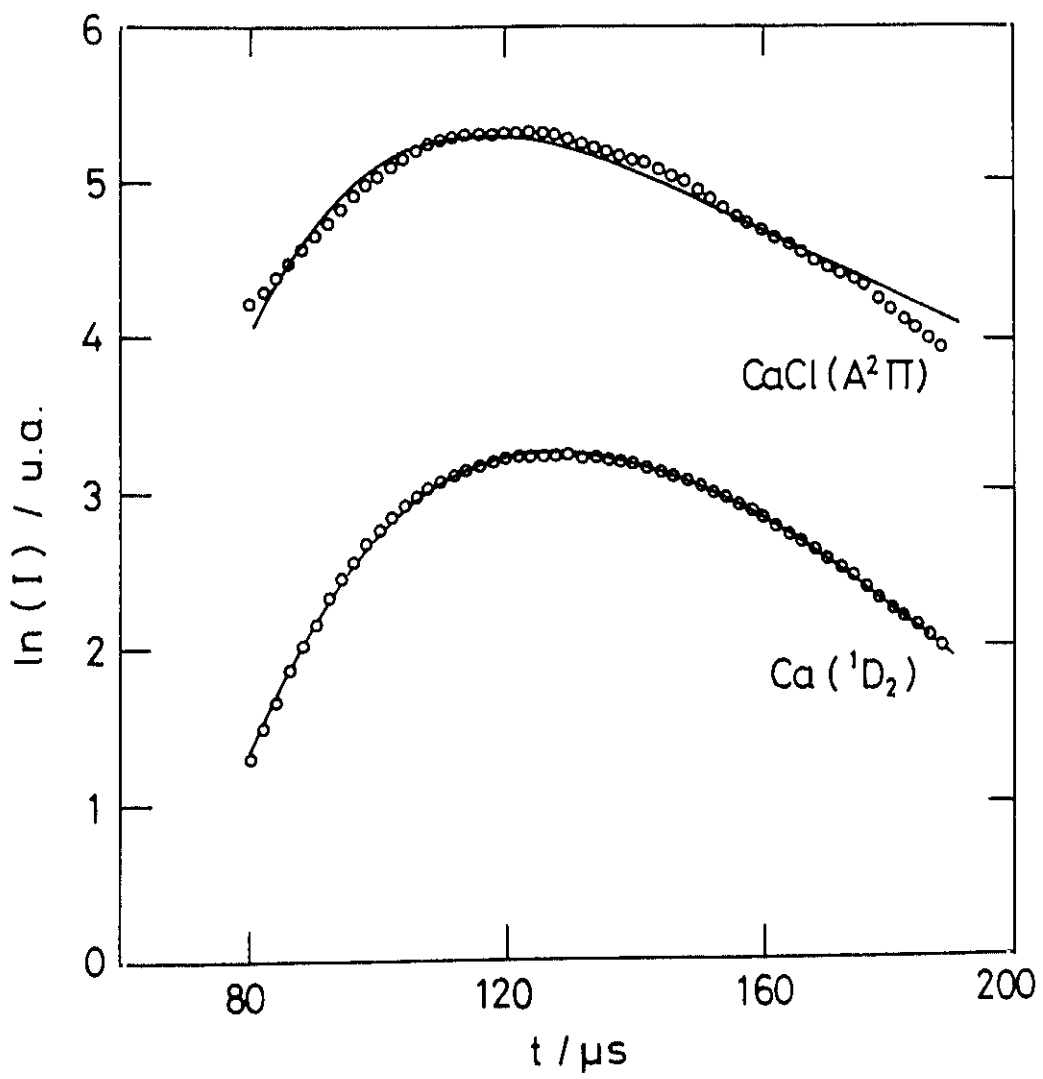


FIGURA 4.13: Representación del ln de la señal de $\text{Ca}(^1\text{D}_2)$ y de $\text{CaCl}(A^2\Pi)$ en función del tiempo, para un ángulo de colisión de 90°



tanto asociadas a los grados de libertad vibro-rotacionales del estado de transición [196], [197].

Este hecho se pone de manifiesto en la figura 4.14, en la que se muestra la ampliación de la zona de bajas energías de colisión de la figura 3.18. En ella se observan una serie de escalones cuya separación, señalada mediante flechas, es del orden de $20 \text{ meV} \approx 160 \text{ cm}^{-1}$, valor muy cercano a la separación energética entre los modos de flexión del complejo de van der Waals Ca-HCl [165].

Desde el punto de vista teórico, estos máximos o resonancias [198], [199], se han puesto de manifiesto en la probabilidad de reacción, y son el reflejo de la interacción entre dos ondas parciales, una directa y otra resonante [196]. Esta última, es debida al acoplamiento no adiabático entre el movimiento relativo y los grados de libertad internos del estado de transición, dando lugar a la formación de estados cuasi-enlazados. Generalmente, estas resonancias aparecen en el umbral de canales vibracionales [200]. Su existencia, localización y anchura dependen sensiblemente de las características de la superficie de energía potencial [198].

La mayoría de los estudios teóricos se han llevado a cabo en la reacción $\text{H} + \text{H}_2$ y sus derivadas isotópicas [201]-[203], para las cuales, los cálculos cuánticos en tres dimensiones (3D) demuestran que diferentes ondas parciales originan resonancias en la probabilidad de reacción, pero éstas desaparecen al promediar en torno a todas las posibles ondas parciales [203].

La presencia de estos efectos no clásicos en la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$, podría ser el resultado de varios factores:

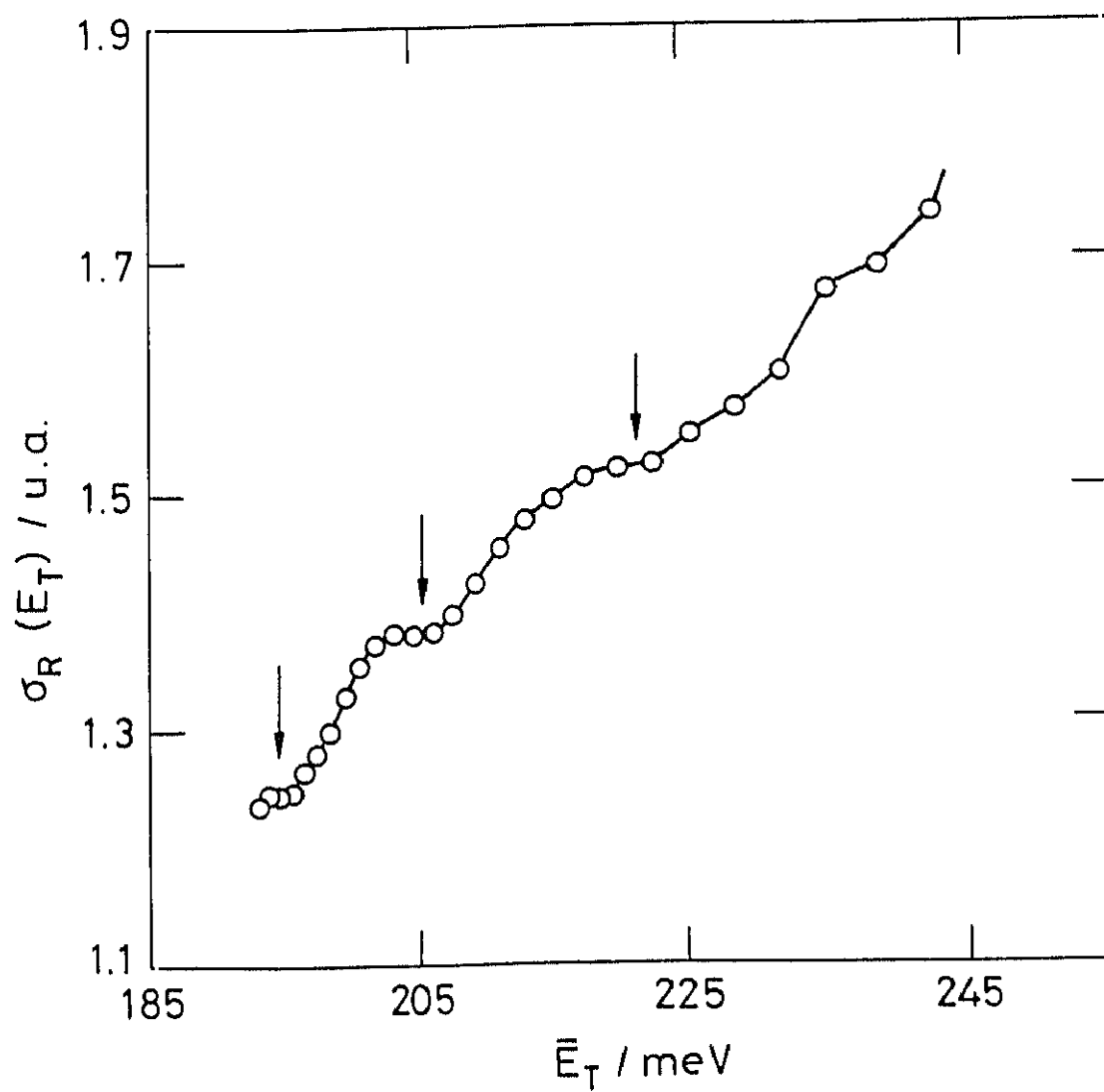
(1) Se trata de una reacción cinemáticamente restringida para la que ya hemos visto que la mayoría del momento angular orbital de los reactivos aparece como momento angular rotacional de los productos.

(2) La proximidad del intervalo de energías de colisión estudiado al umbral de la superficie de energía potencial de la reacción $\text{Ca}(^1\text{P}) + \text{HCl}$, que reduce considerablemente el intervalo de parámetros de impacto que originan reacción, y por tanto, la suma de ondas parciales con distintos momentos angulares que contribuyen a la sección

FIGURA 4.14: Oscilaciones en la sección eficaz reactiva en la zona de baja energía de colisión

La figura representa la ampliación de la zona de baja energía de colisión de la figura 3.18.

Las flechas señalan la separación energética (≈ 20 meV) entre las oscilaciones observadas



total.

4.4.2 Probabilidad de reacción. Comparación con la reacción de van der Waals

En general, para el sistema $A + BC \rightarrow AB + C$, durante el movimiento de las partículas que darán lugar a la reacción, el vector que define la posición relativa entre ellas varía con el tiempo en magnitud y en dirección. La energía cinética del movimiento puede expresarse como suma de dos términos [6]

$$E_T = E_R + E_T \frac{b^2}{d^2} \quad (4.26)$$

siendo d la separación relativa entre las partículas y b el parámetro de impacto, distancia de mínima aproximación en ausencia de fuerzas entre las partículas.

En la ecuación (4.26), el primer término representa la energía radial, es decir, la energía cinética debida a la componente de la velocidad a lo largo de la línea que une los centros de las partículas que van a chocar. El segundo término representa la energía centrífuga, es decir, la energía cinética debida a la componente perpendicular de la velocidad. La energía centrífuga aumenta a medida que las partículas se aproximan, y está también determinada por el parámetro de impacto.

La probabilidad de reacción, también llamada **función opacidad**, representa la fracción de colisiones con parámetro de impacto b que conducen a reacción. Puesto que la barrera centrífuga tiende a mantener las partículas separadas, cabe esperar que la probabilidad de reacción sea máxima para bajos parámetros de impacto, es decir, cuando la energía radial sea máxima, aunque esto no tiene porque concluirse en general.

En términos de la función opacidad, la sección eficaz reactiva viene dada por [6], [47], [204]

$$\sigma_R(E_T) = \int_0^{b_m} 2\pi b P(b, E_T) db \quad (4.27)$$

siendo b_m el parámetro de impacto máximo.

Puesto que

$$E_R = E_T \left(1 - \frac{b^2}{d^2} \right) \quad (4.28)$$

para una E_T fija se cumplirá que

$$d(\pi b^2) = -\frac{\pi d^2}{E_T} dE_R \quad (4.29)$$

y la ecuación (4.27) puede transformarse en

$$\sigma_R(E_T) = \frac{\pi d^2}{E_T} \int_0^{E_T} P(E_R) dE_R \quad (4.30)$$

Por tanto, conocida la función de excitación, puede obtenerse la función opacidad en función de la energía y del parámetro de impacto, ya que [47], [204]

$$\begin{aligned} P(E_R) &= \frac{d}{dE_T} \left[\frac{E_T \sigma_R(E_T)}{\pi d^2} \right]_{E_T=E_R} \\ &= \frac{1}{\pi d^2} [\sigma_R(E_T) + E_T \sigma'_R(E_T)] \end{aligned} \quad (4.31)$$

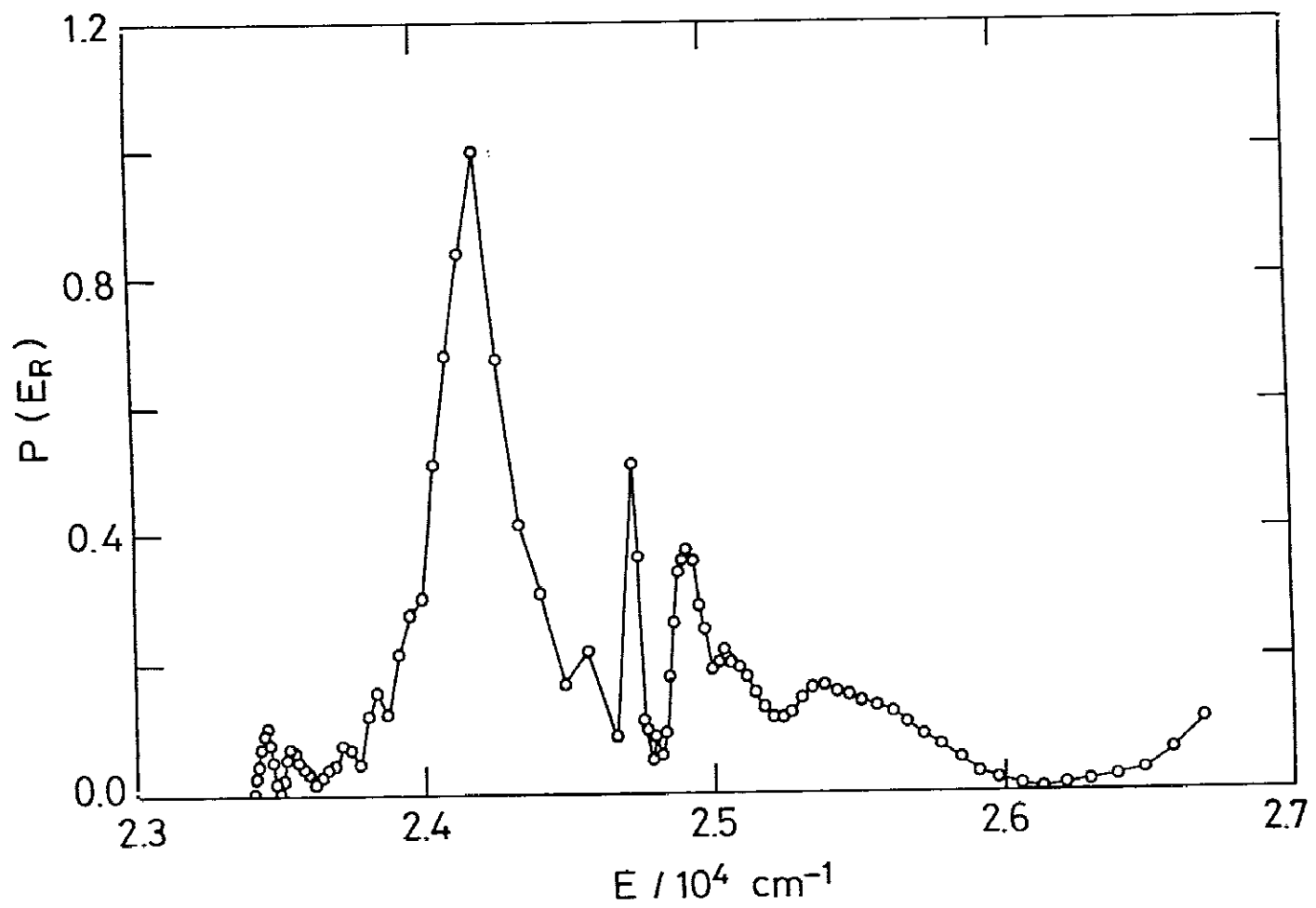
La ecuación (4.31) representa la probabilidad de reacción en función de la energía cinética radial. Esta expresión es una aproximación cuya validez parece estar limitada a bajas energías de colisión.

En la figura 4.15 se muestra la probabilidad de reacción obtenida para el sistema $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(A) + \text{H}$ en función de la energía total disponible. Se ha representado el caso en el que el parámetro de impacto es cero, es decir, $E_T = E_R$ [véase ec. (4.28)], de modo que la energía total disponible es la energía translacional más la energía electrónica del estado 1D_2 . La derivada de la sección eficaz reactiva se ha obtenido mediante el método numérico de interpolación de Lagrange [205], [206].

El error intrínseco en el cálculo numérico de la derivada de la sección eficaz reactiva permite únicamente un análisis cualitativo de los resultados.

Como puede observarse, la probabilidad de reacción presenta, de manera más acentuada, el comportamiento oscilatorio observado en la función de excitación, en la que el orden de magnitud de las oscilaciones observadas es pequeño debido, entre otros

FIGURA 4.15: Probabilidad de reacción en función de la energía total disponible para el sistema $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$



factores, al promedio en torno a todos los parámetros de impacto, comprendidos entre 0 y b_m , inherente en la obtención de la sección eficaz reactiva. Esto es debido a que la función de excitación está directamente relacionada con la función opacidad total, que es el resultado del promedio de todos los casos particulares, algunos de los cuales se presentan en la figura 4.16. En ella se muestra como se comprime la probabilidad de reacción en un intervalo de energías radiales cada vez más pequeño al aumentar el parámetro de impacto. Este promedio de parámetros de impacto es una característica intrínseca del experimento de haces moleculares.

Soep *et al.* han estudiado la espectroscopía del complejo de van der Waals Ca^*-HCl , formado por excitación con un láser a partir del complejo en estado fundamental, en el intervalo de longitudes de onda de 400-500 nm [164], [165].

El análisis de las progresiones vibracionales observadas y su localización en el espectro permiten concluir la existencia de diferentes estados electrónicos en el complejo que correlacionan a distancia infinita con los estados electrónicos ^1P y ^1D del átomo de Ca.

En la figura 4.17 se muestra el espectro de acción experimental junto con el simulado [164], obtenido al ajustar el modo de flexión del enlace $\text{Ca}-\text{HCl}$, para reproducir las posiciones de las líneas en el espectro. Esta zona del espectro de acción corresponde a los estados denominados P_a y P_b , asignados a estados electrónicos del complejo de simetría Π [166].

La posición relativa de las cuatro líneas en la zona de longitudes de onda bajas es similar a la separación energética del espectro rotacional del HCl para $J = 4-7$ (supuesta la molécula un rotor rígido, $E_J = BJ(J+1)$, siendo B la constante rotacional del HCl en el estado fundamental). Esta correspondencia indica que este conjunto de transiciones conducen a niveles superiores de rotación libre de la molécula de HCl en el complejo excitado electrónicamente. Por el contrario, las bandas situadas en la zona de longitudes de onda altas, corresponden al movimiento de flexión asociado con la anisotropía del potencial del complejo en estado excitado.

La interpretación final es que las distintas progresiones observadas en el es-

FIGURA 4.16: Probabilidad de reacción en función de la energía radial a distintos parámetros de impacto

La energía radial en cada caso se ha calculado a partir de la expresión (4.26) considerando $d = b_m = 1.5 \text{ \AA}$

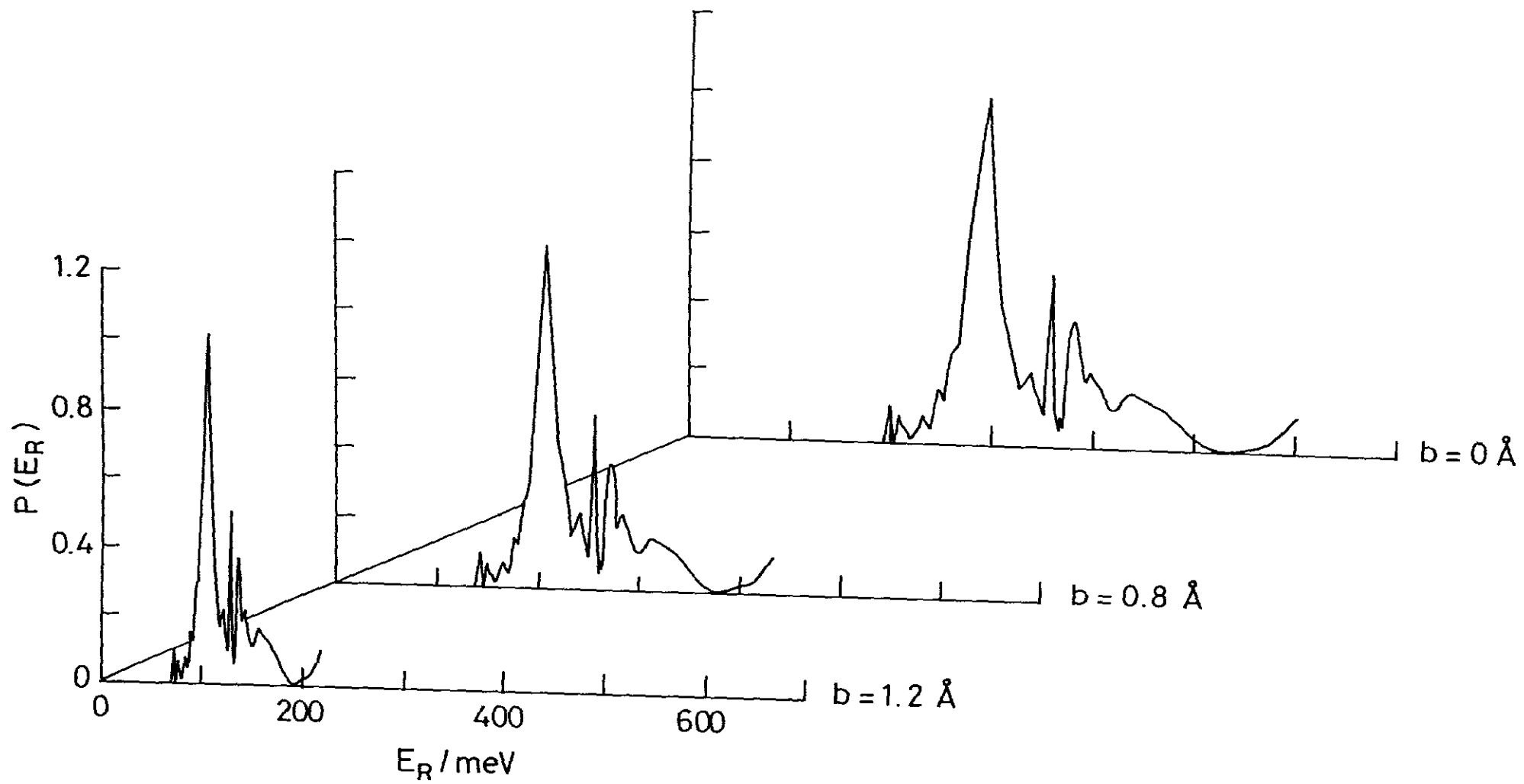
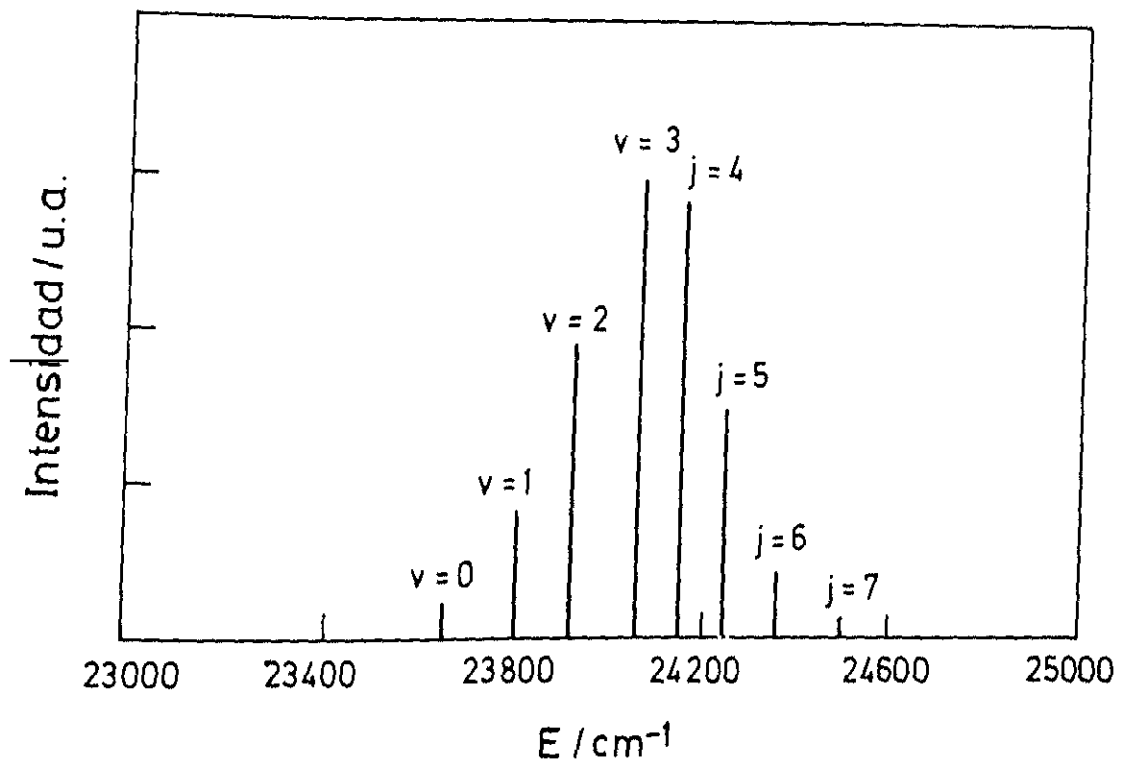
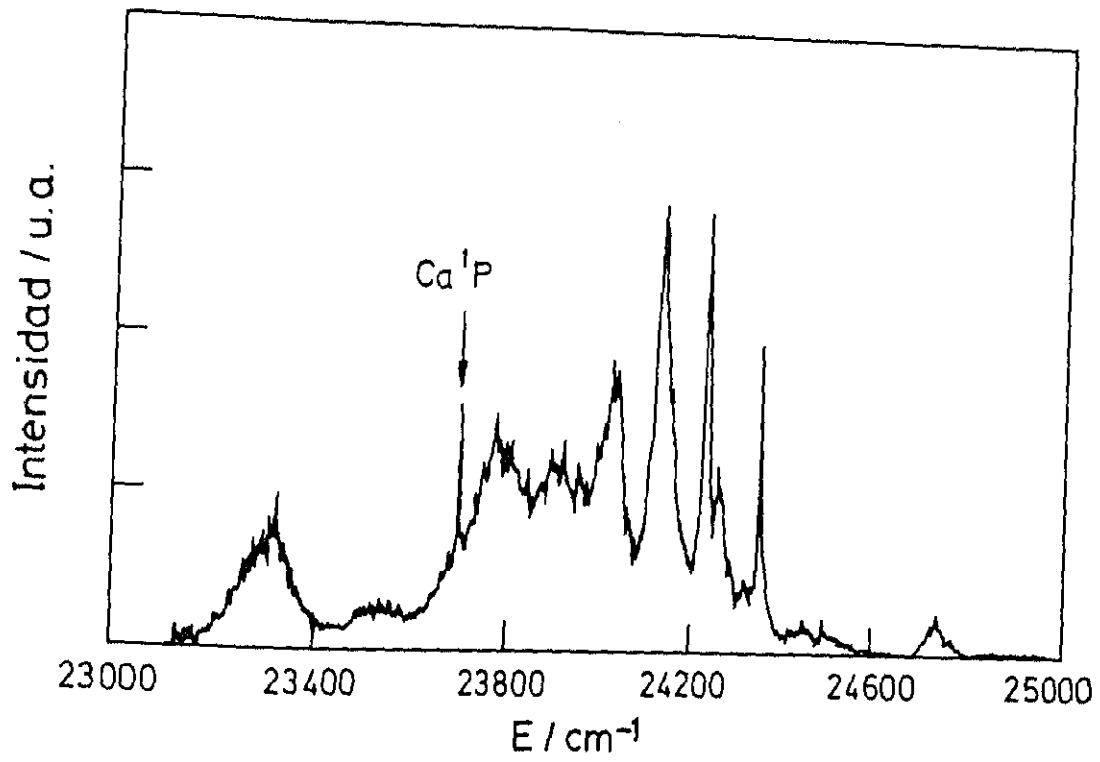


FIGURA 4.17: Espectro de acción del complejo de van der Waals Ca-HCl

Parte superior: Espectro de acción experimental del complejo de van der Waals obtenido por excitación con un láser en el intervalo de frecuencias de $(2.3-2.5) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Parte inferior: Simulación del espectro suponiendo un modelo de flexión para el complejo Ca-HCl. Véase texto para más detalles.

Adaptado de la referencia [165]



pectro de acción son debidas a la excitación de los modos locales del complejo perpendiculares a la coordenada de reacción.

La evolución de estos estados excitados del complejo da lugar a la reacción de van der Waals $\text{Ca}^*\text{-HCl} \rightarrow \text{CaCl(A)} + \text{H}$.

Como puede observarse, existe una interesante analogía entre el espectro de acción del complejo $\text{Ca}^*\text{-HCl}$ y la probabilidad de reacción obtenida en el presente trabajo. Esta analogía estaría en principio justificada si se tiene en cuenta que los productos de reacción son los mismos en ambos sistemas, y que los dos experimentos producen algunas configuraciones análogas del complejo $\text{Ca}^*\text{-HCl}$.

Aunque la comparación completa entre ambos resultados no es posible, ya que tanto la dinámica como la resolución energética de las dos reacciones es diferente, si es interesante destacar la relación entre la probabilidad de reacción y el espaciado de energías rotacionales de la molécula de HCl, tal y como ocurre en el espectro de acción del complejo $\text{Ca}^*\text{-HCl}$.

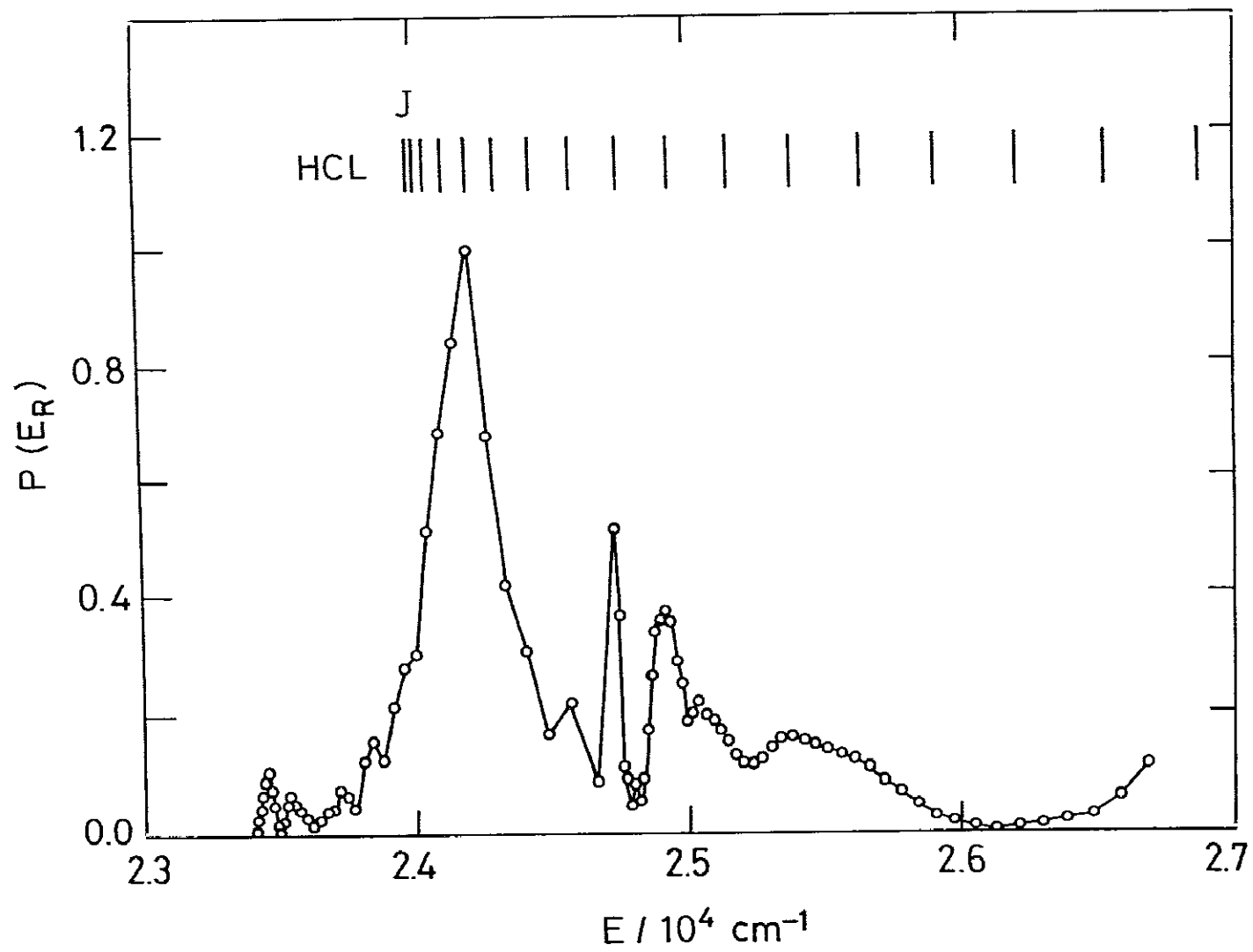
En la figura 4.18 se muestra de nuevo la probabilidad de reacción junto con el espectro rotacional de la molécula de HCl. Como puede observarse, la separación energética entre algunos picos es similar al espaciado de los niveles rotacionales a partir de $J = 4$.

Esta similitud podría ser debida a la presencia de efectos no clásicos en la reacción $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl(A)} + \text{H}$, asociados, como ya se ha comentado, a la estructura vibro-rotacional del estado de transición.

En principio, aunque las oscilaciones observadas en nuestra sección eficaz podrían ser debidas a efectos no clásicos, no cabe esperar que aparezcan localizadas de la misma forma que en el espectro de van der Waals. Bastaría para ello recordar que el momento angular total y la energía de translación puede ser distinta en el experimento de cruce de haces moleculares y en el de van der Waals.

La conclusión definitiva debe esperar a la disposición de cálculos dinámicos exactos sobre superficies de energía potencial *ab-initio*, cuya puesta a punto se iniciara próximamente.

FIGURA 4.18: Comparación de la probabilidad de reacción para el sistema $\text{Ca}(^1\text{D}_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(\text{A}) + \text{H}$ y el espaciado rotacional de la molécula de HCl



También, desde un punto de vista experimental, resulta necesario y conveniente medir el canal reactivo que conduce a los productos en su estado fundamental, pues quizás, podrían verse con igual o mayor claridad las mismas oscilaciones y máximos señalados en el canal reactivo excitado objeto de esta Tesis. Ello representaría una confirmación inequívoca de las hipótesis señaladas.

CAPITULO 5

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo, que se presenta como Tesis Doctoral, se ha llevado a cabo un estudio dinámico del sistema $\text{Ca}^* + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}^* + \text{H}$, por la técnica de quimiluminiscencia en haz-gas y en cruce de haces moleculares. Para ello, se han puesto a punto las fuentes de los haces, la célula de reacción y los detectores necesarios, así como las técnicas utilizadas en las medidas realizadas. Se han caracterizado los dos haces y la descarga en el haz de Ca^* .

Los trabajos de puesta a punto y caracterización han consistido en:

- 1.- Se ha puesto a punto una nueva versión de un horno de alta temperatura con el que se han formado haces intensos de Ca, tanto en estado fundamental como en sus estados metastables $^3\text{P}_1$ y $^1\text{D}_2$, utilizando para ello descargas eléctricas, que pueden ser tanto continuas como pulsadas.
- 2.- Se ha modificado el telescopio utilizado para la caracterización del haz de Ca^* y de los productos de reacción en los experimentos haz-haz.
- 3.- Se ha diseñado, construido y puesto a punto una célula de gas con su sistema de colección óptica para los experimentos haz-gas.
- 4.- Se han puesto a punto los sistemas de detección utilizados en la caracterización de la descarga y en los experimentos de quimiluminiscencia haz-gas, obteniéndose en cada caso la curva de respuesta espectral.
- 5.- Se han formado, por expansión hidrodinámica, haces supersónicos intensos de HCl. Se han caracterizado los haces formados midiendo para ello su densidad y distribución de velocidades mediante la técnica de tiempo de vuelo.
- 6.- Se ha caracterizado la descarga eléctrica en el haz de Ca^* , a través del espectro de emisión en el intervalo de longitudes de onda de 425-725 nm, mediante la asignación de la mayor parte de las líneas observadas.
- 7.- Se ha caracterizado el haz de Ca^* midiendo para ello la intensidad y la distribución de velocidad de los dos estados metaestables $^3\text{P}_1$ y $^1\text{D}_2$, también por la técnica

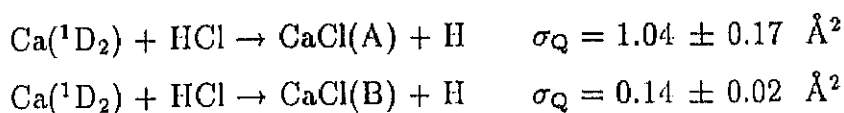
de tiempo de vuelo.

Una vez finalizados los trabajos de puesta a punto, se abordó el estudio de la reactividad del sistema anteriormente mencionado, midiendo la luz emitida por los productos de la reacción. En los experimentos haz-gas se midieron los espectros quimiluminiscentes a varias presiones de gas en la célula de reacción, y la polarización de la quimiluminiscencia molecular, variando el eje de transmisión del polarizador.

En los experimentos haz-haz se ha estudiado la reactividad en función de la energía de colisión, que se ha modificado por la utilización simultánea de las técnicas de variación del ángulo de cruce y de tiempo de vuelo en cruce de haces moleculares.

Del trabajo realizado pueden extraerse una serie de conclusiones que se exponen a continuación.

- 1.- Se han obtenido las secciones eficaces reactivas quimiluminiscentes en valores absolutos, para los dos estados $A(^2\Pi)$ y $B(^2\Sigma^+)$ del CaCl . Los valores obtenidos son:



para una energía de colisión media de 0.1 eV.

Estos valores son, como ya se ha discutido, más correctos que los publicados en la bibliografía.

- 2.- La comparación del espectro simulado con el obtenido experimentalmente permite considerar una distribución estadística en los grados de libertad internos de los productos recién formados, no así en la energía electrónica, hecho que justifica la discrepancia entre el reparto obtenido experimentalmente, $\Gamma = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} = 7 \pm 2$, y el estadístico $\Gamma = 2.7$.
- 3.- Se ha medido el grado de polarización de la transición molecular $B(^2\Sigma^+) \rightarrow X(^2\Sigma^+)$ del CaCl^* formado en la reacción $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(B) + \text{H}$ a una

energía de colisión media de 0.1 eV, que nos ha permitido obtener el grado de alineamiento rotacional de los productos. El valor obtenido para el parámetro de alineamiento, $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle = -0.41 \pm 0.02$, refleja un ángulo $\theta = 75.8^\circ$, que nos permite concluir que el producto sale bastante polarizado por restricción cinemática. La desviación con respecto al límite cinemático, $\langle P_2(\hat{j}' \cdot \hat{k}) \rangle = -0.5$ y $\theta = 90^\circ$ se ha explicado con el modelo cinemático CPOAM, y es debida a la contribución del momento rotacional de los reactivos, que en nuestro caso no es despreciable.

4.- Se ha aplicado el *modelo de dos estados reactivos* en condiciones haz-haz, siendo el haz de Ca* continuo y el de HCl modulado, a una energía de colisión media de 350 meV, con el fin de poder determinar cual de los dos estados metaestables del Ca* es el responsable de la quimiluminiscencia. Los resultados obtenidos permiten concluir que el estado 3P_1 no es reactivo en un amplio intervalo de energías de colisión del experimento, ya que la reacción $\text{Ca}(^3P_1) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(A,B) + \text{H}$ es endotérmica en aproximadamente 400 meV. Por tanto, la quimiluminiscencia observada en esta zona de energías de colisión es debida únicamente a la reacción $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(A,B) + \text{H}$.

5.- Se ha estudiado la influencia de la energía de colisión en la reactividad, obteniéndose la función de excitación del sistema $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(A) + \text{H}$ en el intervalo de energías de colisión de 190-600 meV.

Las diferentes características observadas en la función de excitación podrían ser explicadas por la aparición de nuevos canales al aumentar la energía de colisión. En este sentido, se ha considerado la posible apertura de tres canales, a saber:

(a) Canal reactivo $\text{Ca}(^1P_1) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}(A) + \text{H}$ a partir de 190-200 meV, que corresponde aproximadamente a la separación energética entre los estados electrónicos Π y Σ del complejo triatómico Ca*-HCl, y que podría justificar el brusco aumento en un factor de aproximadamente 4 en la sección eficaz reactiva en el intervalo de energías de colisión de 230-350 meV.

La apertura de este nuevo canal estaría basado en:

- La mezcla de estados electrónicos del complejo reactivo que correlacionan con los estados electrónicos 1D_2 y 1P_1 del átomo de Ca.
- La preferencia por razones de simetría del estado 1P_1 (reactivo) \rightarrow $^1\Pi$ (complejo) \rightarrow CaCl(A, $^2\Pi$) (producto).

(b) Canal no reactivo $\text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} (v = 0) \rightarrow \text{Ca}(^1D_2) + \text{HCl} (v = 1)$, competitivo con el canal quimiluminiscente estudiado, que podría explicar el máximo y posterior descenso en la función de excitación a partir de 350 meV, energía de colisión a partir de la cual es posible la excitación vibracional de la molécula de HCl a $v = 1$. El descenso en la sección eficaz reactiva observado en esta zona de energías de colisión también puede ser debido al mismo mecanismo de captura electrónica, cuya eficacia disminuye al aumentar la energía, como se ha evidenciado para este tipo de reacciones. De hecho, ambas posibilidades pueden justificar simultáneamente la caída observada en la función de excitación.

(c) Canal reactivo $\text{Ca}(^3P_1) + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl(A)} + \text{H}$ cuando la energía de colisión es suficiente para vencer la endotermicidad inicial de la reacción. La apertura de este canal explicaría el pequeño mínimo, localizado a 530 meV y el posterior aumento. Así, la aplicación del *modelo de dos estados reactivos* en esta zona de energías de colisión nos ha permitido obtener el umbral translacional para dicha reacción, que corresponde a un valor de la energía de colisión de 420 ± 85 meV. Conocido este umbral, es posible determinar la **energía de disociación del CaCl**, obteniéndose un valor de 4.1 ± 0.1 eV, que consideramos más correcto que los publicados hasta el momento, ya que en su obtención no ha sido preciso hacer ninguna aproximación.

- 6.- La función de excitación presenta pequeñas oscilaciones y/o máximos que no son, en todos los casos, inferiores al error experimental. Estas oscilaciones podrían ser debidas a efectos no clásicos asociados a la estructura vibro-rotacional del estado de transición, como se pone de manifiesto en la zona de baja energía

de colisión, en la que la separación energética entre oscilaciones sucesivas es del orden de 160 cm^{-1} , valor muy próximo al espaciado de los niveles vibracionales del complejo de van der Waals.

- 7.- Se ha obtenido la probabilidad de reacción mediante una aproximación a partir de la deconvolución de la sección eficaz reactiva. Dicha función muestra de manera más acentuada las oscilaciones observadas en la función de excitación. Es interesante destacar la posible relación entre algunos de los picos y el espaciado rotacional de la molécula de HCl a partir de $J = 4$. Esta analogía también estaría relacionada con la presencia de efectos no clásicos en la reacción. La conclusión definitiva debe esperar a la disposición de cálculos dinámicos exactos sobre superficies de energía potencial *ab initio*, cuya puesta a punto se iniciará próximamente.

APENDICE A

**TECNICA DE TIEMPO DE
VUELO**

La técnica de tiempo de vuelo, cuyo procedimiento experimental ha sido descrito en el apartado 2.5.1 permite la obtención de la distribución de tiempos de llegada al detector, de las moléculas pertenecientes a un haz molecular.

Estas distribuciones de tiempos de llegada deben transformarse en distribuciones de velocidades, que son las que realmente nos interesa conocer con exactitud. La transformación viene dada por

$$g(t) = f(v) |J| \quad (\text{A.1})$$

siendo $g(t) dt$ el número de moléculas que llegan al detector entre t y $t + dt$, $f(v) dv$ el número de moléculas con velocidades comprendidas entre v y $v + dv$ y J el Jacobiano de la transformación, dado por

$$J = \frac{dv}{dt} = - \left| \frac{L}{t^2} \right| \quad (\text{A.2})$$

donde L es la distancia recorrida por las moléculas desde el punto donde se define el origen de tiempos y el detector, *distancia de vuelo*, y t es el tiempo empleado en recorrer esa distancia.

No obstante, la inversión de la distribución de tiempos en velocidades no es inmediata, ya que la distribución de tiempos medida está afectada por una serie de factores, como son [208]:

- (a) Tiempo finito de apertura del *chopper* o disco modulador que hace que la distribución de tiempos de llegada dependa de la anchura y de la forma de la ranura.
- (b) Tiempo de respuesta electrónico del sistema de detección.
- (c) Tiempo que emplean los iones formados en el ionizador en recorrer el espectrómetro de masas, en el caso de que sea éste el detector empleado.
- (d) Desalineación entre el corte del haz y el tiempo cero marcado por la referencia o desfase geométrico.

La primera causa [(a)] hace que el pulso de moléculas sea finito, ensanchándose la distribución de tiempos de llegada y desplazándose su máximo hacia valores de t mayores [68], [172]-[175], [180], [207], . Este efecto es conocido como distorsión por la función de apertura, $A(t)$, que depende de la anchura efectiva del haz, de la anchura de la ranura y de la velocidad de giro del disco modulador. Para haces colimados circularmente, y un disco de ranuras rectangulares como en nuestro caso, una función de apertura aceptable puede ser [180]

$$A(t) = \cos \frac{\pi t}{\tau} \quad (\text{A.3})$$

donde τ representa el tiempo de apertura dado por

$$\tau = \frac{d + s}{2\pi r\omega} \quad (\text{A.4})$$

siendo d el diámetro efectivo del haz antes del disco, s la anchura de la ranura, r la distancia entre el eje de giro del disco y el centro del haz y ω la velocidad angular de giro.

De este modo la distribución experimental $G(t)$ de tiempos de llegada está relacionada con la distribución real $g(t)$ y con la función apertura $A(t)$ mediante la expresión

$$G(t) = \int_{t-0.5\tau}^{t+0.5\tau} g(\lambda)A(\lambda - t)d\lambda \quad (\text{A.5})$$

Las ecuaciones (A.3) y (A.5) corresponden al caso de suponer el origen de tiempos en el centro de la puerta. Si tomáramos el origen de tiempos al principio de la puerta, la ecuación (A.3) se transforma en

$$A(t) = \sin \frac{\pi t}{\tau} \quad (\text{A.6})$$

y el intervalo de integración en (A.5) pasa a ser de t a $t - \tau$.

El tiempo de respuesta electrónico [(b)], ξ , aunque de menor importancia que el anterior, también desplaza ligeramente hacia tiempos mayores el pico de la distribución, pero principalmente produce el ensanchamiento de la distribución de tiempos de llegada en la cola de tiempos altos, y al igual que con la función apertura, la auténtica función de distribución de tiempos de llegada $g(t)$ está relacionada con la experimental que ahora llamaremos $F(T)$ por

$$F(T) = \int_0^T e^{-(T-t)/\xi} G(t) dt \quad (\text{A.7})$$

Ahora, teniendo en cuenta los dos efectos, la distribución experimental de tiempos de llegada $F(T)$ definitiva es

$$F(T) = \int_0^T e^{(T-t)/\xi} \int_{t-0.5\tau}^{t+0.5\tau} g(\lambda) A(\lambda - t) d\lambda dt \quad (\text{A.8})$$

Mientras que los efectos (a) y (b) producen desviaciones no lineales en la escala temporal, los efectos (c) y (d) solamente desplazan la escala temporal de la distribución. El primero de ellos [efecto (c)], correspondiente al tiempo de vuelo de los iones en el detector, sólo se tendrá en cuenta cuando el detector empleado tenga entre sus características una distancia de vuelo interna, como es el caso de los espectrómetros de masas, y se determina por [60], [180]

$$t_{\text{ion}} = 0.7199 L_+ \left(\frac{m}{E} \right)^{1/2} \quad (\text{A.9})$$

donde t_{ion} está en s, L_+ es la distancia recorrida por los iones en el detector y m y E son, respectivamente, la masa del ión y su energía cinética media medida en eV.

Por último, el desfase geométrico del *chopper*, t_{des} , [efecto (d)] se determina midiendo el tiempo de vuelo de un pulso de fotones, formado por el *chopper*, a partir de un rayo procedente de un láser de He-Ne (Spectra Physics, mod. 156) y detectado en el centro de dispersión de la cámara C-II, mediante el telescopio y el fotomultiplicador descritos en el apartado 2.4.2. La amplificación y análisis de la señal, y la adquisición de datos en estas medidas, son idénticas a las descritas en el apartado 2.5.1.

En el caso de un haz de fotones, cuya velocidad es la de la luz, no hay distribución de tiempos de llegada, pues los fotones recorren la distancia de vuelo casi instantáneamente y por ello, $g(\lambda) = 1$. Por lo tanto, si consideramos el origen de tiempos al principio de la puerta, la ecuación (A.8) se transforma en

$$F(T) = \int_0^T e^{-(T-t)/\xi} \int_t^{(t-\tau)} \sin\left(\frac{-\pi t}{\tau}\right) d\lambda dt \quad (\text{A.10})$$

Esta integral puede resolverse analíticamente y su resultado es

$$F(T) = K e^{-T/\xi} \left[1 + e^{T/\xi} \left(\frac{\tau}{\pi\xi} \sin\left(\frac{\pi T}{\tau}\right) - \cos\left(\frac{\pi T}{\tau}\right) \right) \right] \quad (\text{A.11})$$

donde K viene dada por

$$K = \frac{\tau^2}{\pi \left(1 + \frac{\tau^2}{\pi^2 + \xi^2} \right)} \quad (\text{A.12})$$

Un resultado típico puede verse en la figura A.1, en la que los círculos corresponden a la distribución de tiempos de llegada del pulso de fotones experimental, distorsionada por los efectos (a), (b) y (d), y la línea continua corresponde al ajuste realizado a partir de las ecuaciones (A.11) y (A.12), variando ξ y t_{des} hasta reproducir exactamente la forma de la distribución experimental. A partir del ajuste quedan determinados los parámetros ξ y t_{des} .

El tiempo real puede determinarse entonces según

$$t_{real} = t_{exp} - t_{ion} + t_{des} \quad (\text{A.13})$$

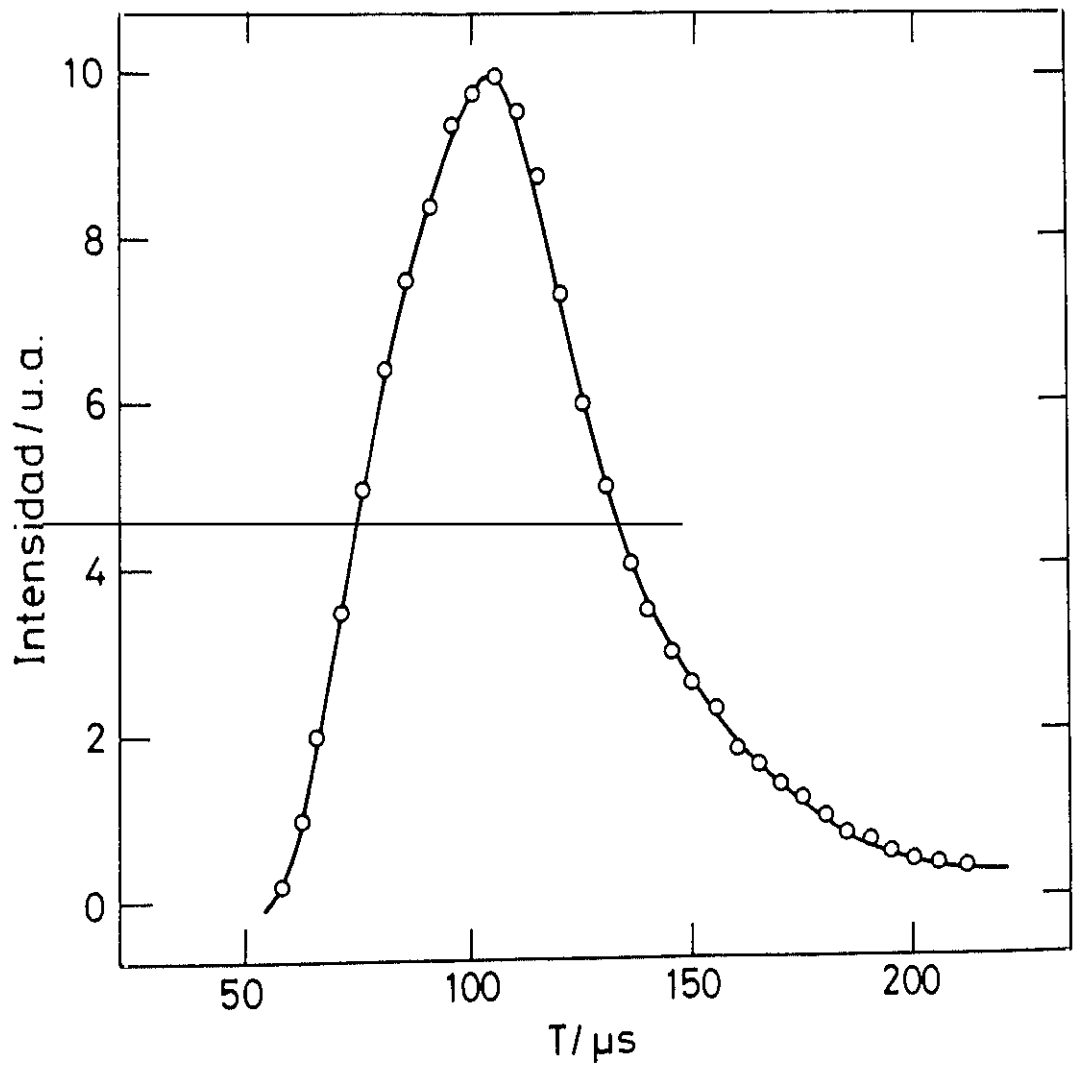
donde t_{des} representa el desfase geométrico que puede ser positivo o negativo dependiendo del sentido de giro del *chopper*.

Todos estos efectos se tienen en cuenta mediante un programa de cálculo (programa TOF) puesto a punto en nuestro laboratorio [132], de modo que, conocidos todos los parámetros hasta ahora mencionados (ξ , t_{des} , etc.), se ajusta la distribución de tiempos experimental variando los parámetros de la distribución de velocidades elegida, esto es, velocidad más probable y anchura media de la distribución.

FIGURA A.1: Distribución de tiempos de un haz de fotones. Determinación del desfase geométrico

Los puntos representan los resultados experimentales y la línea continua el resultado de la convolución.

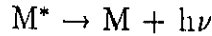
La señal está normalizada a 10 en el máximo.



APENDICE B

FUNCION DE DISTRIBUCION DE DENSIDAD DE UN HAZ DE ATOMOS METAESTABLES

En general, para el proceso radiativo



la densidad de átomos excitados electrónicamente, para un proceso no estacionario, en un tiempo t , viene dada por $n_{M^*} = n_{M^*0} \exp(-t/\tau)$ siendo τ el tiempo de vida del estado excitado. Entonces, la fracción de átomos que han emitido entre los instantes $t = 0$ y $t = t$ será $1 - \frac{n_{M^*}}{n_{M^*0}} = 1 - \exp(-t/\tau)$.

Consideremos un átomo en un estado metaestable que puede desactivarse por emisión de radiación por varias transiciones distintas, cada una de ellas caracterizada por su coeficiente de Einstein. Entonces, la probabilidad $P(\Delta t)$ de que dicho átomo metaestable emita un fotón en la zona de observación depende del tiempo de permanencia en dicha zona, Δt , es decir

$$P(\Delta t) = [1 - \exp(-\Delta t A_{mn})] \quad (\text{B.1})$$

siendo A_{mn} el coeficiente de Einstein de la transición medida.

Si $F_{M^*}(t)$ es el flujo de átomos metaestables que pasan por el volumen o zona que ve el detector en el tiempo t , $v(t)$ su velocidad a cada tiempo y δ la distancia de vuelo en la cual los átomos pueden ser detectados, entonces la intensidad de emisión $I_{M^*}(t)$ viene dada por

$$\begin{aligned} I_{M^*}(t) &= F_{M^*}(t) P(\Delta t) f(\Omega, V, f) \\ &= F_{M^*}(t) [1 - \exp(-\Delta t A_{mn})] f(\Omega, V, f) \\ &= F_{M^*}(t) [1 - \exp(-\delta A_{mn}/v)] f(\Omega, V, f) \\ &= F_{M^*}(t) [1 - \exp(-t\delta A_{mn}/l)] f(\Omega, V, f) \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

siendo $f(\Omega, V, f)$ una función que incluye el volumen de emisión, el ángulo sólido de detección y el factor de respuesta espectral, y l la distancia de vuelo del haz al centro de colisión, puesto que $\Delta t = \delta/v$.

En nuestros experimentos, puesto que $t \leq 250 \mu s$, el argumento de la exponencial, $(t\delta A_{mn}/l) \ll 1$, y por tanto puede sustituirse la exponencial por su desarrollo en serie. Entonces

$$I_{M^*}(t) = F_{M^*}(t) \frac{t\delta A_{mn}}{l} f(\Omega, V, f) \quad (B.3)$$

Como la función de distribución de densidad de átomos metaestables M^* viene dada por $N_{M^*}(t) = F_{M^*}(t)/v$, entonces

$$I_{M^*}(t) = N_{M^*}(t) \delta A_{mn} f(\Omega, V, f) \quad (B.4)$$

Por tanto, la función de distribución de densidad de los átomos de $Ca(^1D)$ se obtiene directamente a partir de las intensidades experimentales, $I_{1D}(t)$ teniendo en cuenta el coeficiente de Einstein de la transición estudiada.

BIBLIOGRAFIA

- [1] N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions*, Oxford University Press, Oxford (1949), segunda edición.
- [2] H. Massey, *Atomic and Molecular Collision*, (S. Taylor and L. Francis, Eds.), London (1979).
- [3] R. D. Levine, *Quantum Mechanics of Molecular Rate Processes*, Clarendon Press, Oxford (1969).
- [4] M. S. Child, *Molecular Collision Theory*, Academic Press, New York (1974).
- [5] R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics*, Clarendon Press, Oxford (1974).
- [6] R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, Oxford (1987).
- [7] M. R. C. McDowell (Ed.), *Atomic Collision Processes*, North Holland Publ. Co., Amsterdam (1964).
- [8] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, J. Wiley and Sons, New York (1954), reimpression (1964).
- [9] J. B. Hasted, *Physics of Atomic Collisions*, Elsevier, New York (1964), segunda edición (1972).
- [10] H. S. Johnston, *Gas Phase Reaction Rate Theory*, Roland, New York (1966).
- [11] M. A. D. Fluendy and K. P. Lawley, *Chemical Applications of Molecular Beam Scattering*, Chapman and Hall, London (1973).
- [12] W. H. Miller (Ed.), *Dynamics of Molecular Collisions*, Part B, Plenum Press, New York (1976).
- [13] I. Valyi, *Atom and Ion Sources*, Wiley, New York (1977).

- [14] M. R. Levy, *Dynamics of Reactive Collisions. Progress in Reaction Kinetics*, Vol 10, Pergamon, New York (1979).
- [15] R. B. Bernstein (Ed.), *Atom-Molecule Collision Theory. A Guide for the Experimentalist*, Plenum, New York (1979).
- [16] R. B. Bernstein, *Chemical Dynamics via Molecular Beams and Laser Techniques*, Clarendon, Oxford (1982).
- [17] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy. Basic Concepts and Instrumentation*, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [18] A. González Ureña, *Cinética y Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas Elementales*, Eudema, Madrid (1991).
- [19] G. Scoles, *Atomic and molecular Beam Methods*, Vol I, Oxford University Press, Oxford (1988).
- [20] A. González Ureña (Ed.), *Simposio Internacional sobre Rayos láser y Haces Moleculares*, Editorial Centro de Estudios Ramón Areces, Madrid (1990).
- [21] A. González Ureña (Ed.), *Láseres y Reacciones Químicas*, Editorial de la Universidad Complutense, Madrid (1989).
- [22] J. C. Whitehead, *Selectivity in Chemical Reactions*, NATO ASI, Series C, Vol 245, Kluwer Academic Publisher, London (1988).
- [23] T. Carrington, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **33**, 44 (1962).
- [24] K. J. Laidler and J. C. Polanyi, *Progress in Reaction Kinetics*, **3**, 1 (1965).
- [25] D. R. Herschbach, *Adv. Chem. Phys.*, **10**, 319 (1966).
- [26] J. L. Kinsey, *MTP International Review of Science Physical Chemistry*, Ser. 1, Vol. 9, p. 123, (J. C. Polanyi, Ed.), Butterworth, Oxford (1972).

- [27] T. Carrington and J. C. Polanyi, *MTP International Review of Science Physical Chemistry*, Ser. 1, Vol. 9, p. 135, (J. C. Polanyi, Ed.), Butterworth, Oxford (1972).
- [28] J. Dubrin, *MTP International Review of Science Physical Chemistry*, Ser. 1, Vol. 9, p. 213, (J. C. Polanyi, Ed.), Butterworth, Oxford (1972).
- [29] D. R. Herschbach, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **55**, 233 (1973).
- [30] J. C. Polanyi and J. L. Schreiber, *Physical Chemistry. An Advanced Treatise*, Vol. VI A, p. 383, (H. Eyring, D. Henderson and W. Jost, Eds.), Academic Press, New York (1974).
- [31] J. M. Farrar and Y. T. Lee, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **25**, 357 (1974).
- [32] J. P. Toennies, *Physical Chemistry. An Advanced Treatise*, Vol. VI A, p. 237, (H. Eyring, D. Henderson and W. Jost, Eds.), Academic Press, New York (1974).
- [33] R. N. Zare and P. J. Dagdigian, *Science*, **185**, 739 (1974).
- [34] I. W. M. Smith, *Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reactions*, Butterworth, London (1980).
- [35] I. W. M. Smith, *Adv. Chem. Phys.*, **28**, 1 (1975).
- [36] K. P. Lawley (Ed.), *Molecular Scattering, Adv. Chem. Phys.*, **30**, (1975).
- [37] R. Grice, *Molecular Scattering. Physical and Chemical Applications, Adv. Chem. Phys.*, **30**, 247 (1975).
- [38] J. C. Polanyi, J. T. Sloan and J. Warner, *Chem. Phys.*, **13**, 1 (1976).
- [39] D. R. Herschbach, *Pure and Appl. Chem.*, **47**, 61 (1976).
- [40] C. B. Moore and I. W. M. Smith, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **67**, 146 (1979).
- [41] R. B. Bernstein, *Adv. At. Mol. Phys.*, **15**, 167 (1979).

- [42] R. Grice, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **67**, 16 (1979).
- [43] R. N. Zare, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **67**, 7 (1979).
- [44] P. Arrowsmith, F. E. Bartszek, S. H. P. Bly, T. Carrington Jr., P. E. Charters and J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.*, **73**, 5895 (1980).
- [45] D. M. Neumark, A. M. Wodtke, G. N. Robinson, C.C. Hayden and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3045 (1985).
- [46] D. M. Neumark, A. M. Wodtke, G. N. Robinson, C.C. Hayden, K. Shobatake, R. K. Sparks, T. P. Schafer and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3067 (1985).
- [47] A. González Ureña, *Adv. Chem. Phys.*, **66**, 213 (1987).
- [48] A. González Ureña, *Investigación y Ciencia*, **141**, 48-59 (1988).
- [49] R. B. Bernstein en *Selectivity in Chemical Reactions* (J. C. Whitehead, Ed.), NATO ASI, Series C, Vol 245, Kluwer Academic Publisher, London (1988).
- [50] Libro de Abstracts, *XIII International Symposium on Molecular Beams*, Madrid (1991).
- [51] Libro de Abstracts, *Fourth European Conference on Atomic and Molecular Physics*, Riga (1992).
- [52] Libro de Abstracts, *XIV International Symposium on Molecular Beams*, Asilomar (1992).
- [53] K. T. Gillen, A. M. Rulis and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **54**, 2831 (1971).
- [54] A. M. Rulis and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **57**, 5497 (1972).
- [55] R. B. Bernstein and A. M. Rulis, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **55**, 293 (1973).
- [56] M. R. Levy, C. T. Rettner and J. P. Simons, *Chem. Phys. Lett.*, **54**, 120, (1978).

- [57] (a) M. E. Gersh and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4461 (1971).
(b) *ibid.*, **56**, 6131 (1972).
- [58] M. E. Gersh, *Ph. D. Thesis*, University of Wisconsin, Madison (1971).
- [59] (a) H. E. Litvak, A. González Ureña and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **61**, 738 (1974).
(b) *ibid.*, **61**, 4091 (1974).
- [60] H. E. Litvak, *Ph. D. Thesis*, University of Wisconsin, Madison (1974).
- [61] A. E. Redpath, M. Menzinger and T. Carrington, *Chem. Phys.*, **27**, 409 (1978).
- [62] (a) D. J. Wren and M. Menzinger, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **67**, 97 (1979).
(b) *ibid.*, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4557 (1975).
- [63] S. A. Pace, H. F. Pang and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **66**, 3635 (1977).
- [64] K. T. Wu, H. F. Pang and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1064 (1978).
- [65] F. J. Aoiz, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1981).
- [66] V. J. Herrero, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1982).
- [67] V. Sáez Rábanos, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1983).
- [68] V. J. Herrero, *Tesina de Licenciatura*, Universidad Complutense de Madrid (1978).
- [69] V. Sáez Rábanos, *Tesina de Licenciatura*, Universidad Complutense de Madrid (1978).
- [70] E. Verdasco, *Tesina de Licenciatura*, Universidad Complutense de Madrid (1982).
- [71] A. González Ureña, V. J. Herrero and F. J. Aoiz, *Chem. Phys.*, **44**, 81 (1979).
- [72] F. J. Aoiz, V. J. Herrero and A. González Ureña, *Chem. Phys. Lett.*, **74**, 398 (1980).

- [73] F. J. Aoiz, V. J. Herrero and A. González Ureña, *Chem. Phys.*, **59**, 61 (1981).
- [74] V. J. Herrero, F. L. Tabarés, V. Sáez Rábanos, F. J. Aoiz and A. González Ureña, *Mol. Phys.*, **44**, 1239 (1981).
- [75] V. J. Herrero, V. Sáez Rábanos and A. González Ureña, *Mol. Phys.*, **47**, 725 (1982).
- [76] V. Sáez Rábanos, E. Verdasco, A. Segura and A. González Ureña, *Mol. Phys.*, **50**, 825 (1983).
- [77] V. Sáez Rábanos, E. Verdasco, V. J. Herrero and A. González Ureña, *J. Chem. Phys.*, **81**, 5725 (1984).
- [78] V. J. Herrero, V. Sáez Rábanos and A. González Ureña, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2399 (1984).
- [79] V. Sáez Rábanos, F. J. Aoiz, V. J. Herrero, E. Verdasco and A. González Ureña, *Mol. Phys.*, **59**, 707 (1986).
- [80] E. Verdasco, V. Sáez Rábanos, F. J. Aoiz and A. González Ureña, *Mol. Phys.*, **62**, 1207 (1987).
- [81] M. M. Oprisko, F. J. Aoiz, M. A. McMahan and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **78**, 3816 (1983).
- [82] (a) H. Jalink, D. M. Parker, K. H. Meiwes-Broer and S. Stolte, *J. Phys. Chem.*, **90**, 552 (1986).
(b) H. Jalink, F. Harren, D. van den Ende and S. Stolte, *Chem. Phys.*, **108**, 391 (1986).
- [83] B. G. Wicke, *J. Chem. Phys.*, **78**, 6036 (1983).
- [84] E. Verdasco, V. Sáez Rábanos and A. González Ureña, *Laser Chem.*, **10**, 51 (1989).

- [85] M. Menéndez, M. Garay, E. Verdasco, J. Castaño and A. González Ureña en XIV *International Symposium on Molecular Beams*, p. 335 (1992).
- [86] K. R. Wilson, *Chemistry of the Excited State*, (J. Pitts, Ed.), Gordon and Breach, London (1970).
- [87] T. J. Odiorne, P. R. Brooks and J. V. Kasper, *J. Chem. Phys.*, **55**, 1980 (1971).
- [88] F. Engelke, J. C. Whitehead and R. N. Zare, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **62**, 222 (1977).
- [89] J. E. Mosch, S. A. Safron and P. J. Toennies, *Chem. Phys.*, **68**, 304 (1975).
- [90] S. Stolte, A. E. Proctor and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **62**, 2506 (1975).
- [91] S. Stolte, A. E. Proctor, W. H. Pope and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **66**, 3468 (1977).
- [92] L. Zandee and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **68**, 3760 (1978).
- [93] Ch. Ottinger and R. N. Zare, *Chem. Phys Lett.*, **5**, 243 (1970).
- [94] C. D. Jonah, R. N. Zare and Ch. Ottinger, *J. Chem. Phys.*, **56**, 263 (1972).
- [95] C. D. Jonah and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **56**, 263 (1972).
- [96] P. J. Dagdigian, *Chem. Phys Lett.*, **55**, 239 (1978).
- [97] J. A. Irving and P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6178 (1981).
- [98] H. Wang and M. Menzinger, *Can. J. Chem.*, **61**, 2703 (1983).
- [99] M. L. Campbell, N. Furio and P. J. Dagdigian, *Laser Chem.*, **6**, 391 (1986).
- [100] A. T. Droege and P. C. Engelking, *Chem. Phys Lett.*, **96**, 316 (1983).
- [101] D. W. Fahey, W. F. Parks and L. D. Schearer, *J. Phys. E*, **13**, 381 (1979).

- [102] E. Verdasco, V. Sáez Rábanos, F. J. Aoiz and A. González Ureña, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2073 (1987).
- [103] M. Menéndez, M. Garay, E. Verdasco and A. González Ureña en *XIII International Symposium on Molecular Beams*, p. E28 (1991).
- [104] A. González Ureña, E. Verdasco, L. Bañares, M. Menéndez, S. Skowronek, J. Castaño, C. Perdiguero and M. Garay, *Fourth European Conference on Atomic and Molecular Physics*, **16B**, 32 (1992).
- [105] P. R. Brooks and E. M. Jones, *J. Phys. Chem.*, **45**, 3449 (1966).
- [106] P. R. Brooks, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **55**, 299 (1973).
- [107] (a) R. J. Beuhler and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **56**, 6131 (1972).
(b) *ibid*, *Chem. Phys Lett.*, **2**, 166 (1968).
- [108] S. Stolte, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **86**, 413 (1982).
- [109] R. N. Zare, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **86**, 422 (1982).
- [110] (a) D. H. Parker, K. K. Chakravorty and R. B. Bernstein, *J. Phys. Chem.*, **85**, 466 (1981).
(b) *ibid*, *Chem. Phys Lett.*, **86**, 113 (1982).
- [111] G. Radhakrishnan, S. Buelow and C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, **84**, 727 (1986).
- [112] J. de Juan, S. Callister, H. Reisler, G. A. Segal and C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, **89**, 1977 (1988).
- [113] C. T. Rettner and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **75**, 3636 (1981).
- [114] W. Reiland, G. Jamieson, U. Tittes and I. V. Hertel, *Z. Phys. A.*, **307**, 51 (1982).
- [115] C. C. Tung, G. P. Reck and E. W. Rothe, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5981 (1988).

- [116] P. S. Weiss, J. M. Mestdagh, M. H. Covinsky, B. A. Balko and Y. T. Lee, *Chem. Phys.*, **126**, 93 (1988).
- [117] M. Hoffmeister, R. Schleysing and H. J. Loesch, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5441 (1987).
- [118] (a) H. J. Loesch and A. Remscheid, *J. Chem. Phys.*, **93**, 4779 (1990).
(b) *ibid.*, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8194 (1991).
- [119] S. J. Riley and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.*, **58**, 27 (1973).
- [120] J. G. Pruett and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1174 (1976).
- [121] C. T. Rettner, L. Woste and R. N. Zare, *Chem. Phys.*, **58**, 371 (1981).
- [122] P. Andersen and A. C. Luntz, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5842 (1980).
- [123] J. M. Parson, K. Shobatake, Y. T. Lee and S. A. Rice, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **55**, 374 (1973).
- [124] L. Bañares Morcillo, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1990).
- [125] A. González Ureña en *Selectivity in Chemical Reactions* (J. C. Whitehead, Ed.), NATO ASI, Series C, Vol 245, Kluwer Academic Publisher, London (1988).
- [126] L. Bañares and A. González Ureña, *J. Chem. Phys.*, **93**, 6473 (1990).
- [127] L. Bañares, A. Aguilar Navarro and A. González Ureña, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2063 (1990).
- [128] L. Bañares, A. Aguilar Navarro and A. González Ureña, *An. Fis.*, **86**, 140 (1990).
- [129] J. L. Kinsey, G. H. Kwei and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1914 (1976).
- [130] M. Menzinger and A. Yokozeki, *Chem. Phys.*, **22**, 273 (1977).
- [131] L. Bañares and A. González Ureña, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8219 (1991).
- [132] E. Verdasco, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1989).

- [133] A. González Ureña, E. Verdasco Costales and V. Sáez Rábanos, *Meas. Sci. Technol.*, **1**, 250 (1990).
- [134] (a) T. Kiang, R. C. Estler and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **70**, 5925 (1979).
(b) T. Kiang and R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4024 (1980).
- [135] J. A. Irvin and P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.*, **73**, 176 (1980).
- [136] H. J. Yuh and P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.*, **81**, 2375 (1984).
- [137] M. F. Vernon, H. Schmidt, P. S. Weiss, M. H. Covinsky and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5580 (1986).
- [138] L. Bañares, M. G. Velarde and A. González Ureña, *J. Chem. Phys.*, **95**, 5474 (1991).
- [139] L. Bañares, S. Skowronek, C. Perdiguero and A. González Ureña, *Laser Chem.*, **12**, 33 (1992).
- [140] E. Verdasco, M. Menéndez, M. Garay and A. González Ureña; O. Benoist d'Azy, F. J. Poblete and G. Taïeb, *Laser Chem.*, **12**, 123 (1992).
- [141] G. Hall, K. Liu, M. J. McAuliffe, C. F. Giese and W. R. Gentry, *J. Chem. Phys.*, **84**, 1402 (1986).
- [142] E. Verdasco and A. González Ureña, *Chem. Phys. Lett.*, **168**, 551 (1990).
- [143] E. Verdasco and A. González Ureña, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1017 (1990).
- [144] E. Verdasco and A. González Ureña, *J. Chem. Phys.*, **93**, 428 (1990).
- [145] E. Verdasco, V. Sáez Rábanos, H. H. Telle and A. González Ureña, *Laser Chem.*, **10**, 239 (1990).
- [146] L. Bañares and A. González Ureña, *Meas. Sci. Technol.*, **2**, 989 (1991).

- [147] (a) A. Gupta, D. S. Perry and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **72**, 6237 (1980).
 (b) *ibid*, *J. Chem. Phys.*, **72**, 6250 (1980).
- [148] A. Siegel and A. Schultz, *J. Chem. Phys.*, **72**, 6227 (1980).
- [149] C. Noda, J. McKillop, M. A. Johnson, J. R. Waldeck and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **85**, 856 (1986).
- [150] C. A. Leach, A. A. Tsekouras, P. H. Vaccaro, R. N. Zare and D. Zhao, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **91**, 183 (1991).
- [151] W. S. Hartree and J. P. Simons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 11 (1990).
- [152] W. S. Hartree, J. P. Simons and A. González Ureña, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 17 (1990).
- [153] C. Noda and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **86**, 3968 (1987).
- [154] M. G. Prisant, C. T. Rettner and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **75**, 2222 (1981).
- [155] M. S. de Vries, G. W. Tyndall, C. L. Cobb and R. M. Martin. *J. Chem. Phys.*, **84**, 3753 (1985).
- [156] R. N. Zare, *Angular Momentum*, Wiley, New York (1987).
- [157] J. P. Simons, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5378 (1987).
- [158] Dinámica Estereoquímica, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5365-5509 (1987).
- [159] U. Brinkmann and H. H. Telle, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **10**, 133 (1977).
- [160] H. H. Telle, *Ph. D. Thesis*, Universität zu Köln, West Germany (1979).
- [161] U. Brinkmann, V. H. Schmidt and H. H. Telle, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 530 (1980).
- [162] H. H. Telle and U. Brinkmann, *Mol. Phys.*, **39** (1980).
- [163] C. T. Rettner and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **77**, 2416 (1982).

- [164] J. P. Visticot, B. Soep and C. J. Whitham, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4574 (1988).
- [165] B. Soep, C. J. Whitham, A. Keller and J. P. Visticot, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **91**, 191 (1991).
- [166] B. Soep, S. Abbès, A. Keller and P. J. Visticot, *J. Chem. Phys.*, **96**, 440 (1992).
- [167] D. J. Diestler en *Atom-Molecule Collision Theory. A Guide for the Experimentalist* (R. B. Bernstein, Ed.), cap. 20, Plenum, New York (1979).
- [168] P. J. Kuntz en *Atom-Molecule Collision Theory. A Guide for the Experimentalist* (R. B. Bernstein, Ed.), cap. 21, Plenum, New York (1979).
- [169] J. H. Moore, C. C. Davis and M. A. Coplan, *Building Scientific Apparatus*, Addison-Wesley, London (1983).
- [170] A. Roth, *Vacuum technology*, North Holland Publishing Company, New York (1982).
- [171] H. Pauly and J. P. Toennies, *Adv. Atom. Molec. Phys.*, **1**, 195 (1965).
- [172] J. B. Anderson, R. P. Andres and J. B. Fenn, *Adv. Chem. Phys.*, **10**, 275 (1966).
- [173] N. Abuaf, J. B. Anderson, R. P. Andres, J. B. Fenn and D. R. Miller, *Rarified Gas Dynamics*, vol. II, Academic Press, New York (1967).
- [174] N. Abuaf, J. B. Anderson, R. P. Andres, J. B. Fenn and D. G. H. Marsden, *Science*, **155**, 997 (1967).
- [175] J. B. Anderson and J. B. Fenn, *Phys. Fluids.*, **8**, 780 (1965).
- [176] (a) K. Fukuda and K. Ueda, *J. Phys. Chem.*, **86**, 676, (1982).
 (b) C.W. Bauschlichev Jr., S. R. Langhoff, R. L. Haffe, H. Partige, *J. Phys. B*, **L427**, 17 (1984).
 (c) D. Husain and G. Roberts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, 1921 (1986).

- [177] Y. T. Lee, J. D. McDonald, P. R. LeBreton and D. R. Herschbach, *Rev. Sci. Instrum.*, **40**, 1402 (1969).
- [178] D. H. Levy, L. Whaton and R. E. Smalley, *Laser Spectroscopy in supersonic jets. Chemical and Biochemical applications of Lasers*, (C. B. Moore, Ed.), Academic Press, New York (1977).
- [179] M. J. Zuerow and J. D. Hoffman, *Gas Dynamics*, Wiley, New York 1975.
- [180] H. F. Pang, *Ph. D. Thesis*, Texas University, Austin (1978).
- [181] P. J. Dagdigian, H. W. Cruse and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1824 (1975).
- [182] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, Segunda edición, R. E. Krieger Publishing Co., Inc., Florida (198).
- [183] K. Johnson, R. Pease and J. P. Simons, *Mol. Phys.*, **52**, 955 (1984).
- [184] K. Tabayashi and K. Shobatake, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4919 (1986).
- [185] J. R. Taylor, *An introduction to error analysis*, University Science Books, Mill Valley, California (1982).
- [186] M. Menzinger, *Adv. Chem. Phys.*, **42**, 1 (1980).
- [187] M. Menzinger en *Gas Phase Chemiluminescence and Chemi-ionization* (A. Fontijn, Ed.), Elsevier Science Publishers B. V., 1985.
- [188] M. Menzinger en *Selectivity in Chemical Reactions*, (J. C. Whitehead, Ed.), NATO ASI, Series C, Vol 245, Kluwer Academic Publisher, London (1988).
- [189] J. L. Magee, *J. Chem. Phys.*, **8**, 687 (1940).
- [190] S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, *Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York (1941).
- [191] M. B. Faist and R. D. Levine, *Chem. Phys Lett.*, **47**, 5 (1977).

- [192] A. Ben-Shaul, R. D. Levine and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **61**, 4937 (1974).
- [193] A. Cabello and A. González Ureña, *Chem. Phys. Lett.*, **35**, 255 (1975).
- [194] D. R. Herschbach, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **84**, 159 (1987).
- [195] I. Schechter, R. D. Levine and R. G. Gordon, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8201 (1991).
- [196] (a) J. C. Nieh and J. J. Valentini, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 519 (1988).
(b) J. N. L. Connor, W. Jakubetz and J. Manz, *Mol. Phys.*, **35**, 1301 (1978).
- [197] A. Kuppermann, in *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations* (D. G. Truhlar, Ed.), Plenum, New York (1981).
- [198] E. Pollak, in *Theory of Chemical Reactions Dynamics* (M. Baer, Ed.), vol. III, CRC Press, Boca Raton, Florida (1985).
- [199] D. K. Bondi, J. N. L. Connor, J. Manz and J. Römelt, *Mol. Phys.*, **50**, 467 (1983).
- [200] N. L. Connor, W. Jakubetz and J. Manz, *Mol. Phys.*, **39**, 799 (1980).
- [201] J. Z. H. Zhang and W. H. Miller, *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 465 (1988).
- [202] J. M. Launay and M. Le Dourneuf, *Chem. Phys. Lett.*, **163**, 178 (1989).
- [203] (a) D. E. Monolopoulos and R. E. Wyatt, *Chem. Phys. Lett.*, **159**, 123 (1989).
(b) *ibid*, *J. Chem. Phys.*, **92**, 810 (1990).
- [204] (a) I. Rusinek and R. E. Roberts, *Chem. Phys.*, **1**, 392 (1973).
(b) R. E. Roberts and C. I. Nelson, *Chem. Phys. Lett.*, **25**, 278 (1974).
- [205] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes. The art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, New York (1989).
- [206] B. P. Demidovich y I. A. Maron, *Cálculo numérico fundamental*, Paraninfo (1985).

- [207] M. M. Oprysko, *Ph. D. Thesis*, Columbia University ,New York (1983).
- [208] D. J. Auerbach en *Atomic and molecular Beam Methods* (G. Scoles, Ed.) , Vol I, cap. 14, Oxford University Press, Oxford (1988).
- [209] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York (1979).
- [210] *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co., 54th Edition, CRC Press, Cleveland, Ohio (1974).
- [211] S. Ohe, *Computer Aided Book of Vapor Pressure*, Data Book Publishing Company, Tokio 1976.