

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química-Física



TESIS DOCTORAL

**Dispersión reactiva de haces moleculares : variación de la
reacción eficaz reactiva con la energía en la reacción C2 H5
I+ K-KI+C2 H5**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Francisco Javier Aoiz Molerés

DIRECTOR:

Ángel González Ureña

Madrid, 2015

Francisco Javier Aoiz Moleres

TF
1981
112



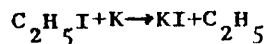
* 5 3 0 9 8 5 5 8 0 4 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x - 53 - 043002 - 1

DISPERSION REACTIVA DE HACES MOLECULARES:

Variación de la sección eficaz reactiva con la energía en la reacción



Departamento de Química-Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1981



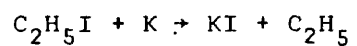
BIBLIOTECA

© Francisco Javier Aoiz Moleres
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-13974-1981

FRANCISCO JAVIER AOIZ MOLERES

DISPERSION REACTIVA DE HACES MOLECULARES:

Variación de la sección eficaz reactiva con la energía en la reacción



DIRECTOR: ANGEL GONZALEZ UREÑA

Profesor Agregado del Departamento de Química Física

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física

1980

En Enero de 1977 comencé a trabajar en el Laboratorio de Haces Moleculares del Departamento de Química Física bajo la dirección del Profesor Angel González Ureña, que había concebido y llevado adelante este proyecto de investigación.

En aquel entonces el Laboratorio estaba casi instalado y las cámaras de vacío habían sido ya diseñadas y construidas. Faltaba completar la instalación, poner en marcha la técnica y obtener resultados.

La labor que aquí se presenta no es sólo obra mía, es la labor de un grupo de investigación. Además del Profesor Angel González Ureña han participado en este trabajo, su autor y D. Víctor J. Herrero, D. Vicente Sáez y D. Francisco L. Tabarés. Todos ellos han sido no sólo excelentes compañeros y amigos, sino que, además, con su trabajo y ayuda han contribuido en buena medida a que hoy pueda presentarlo.

Deseo expresar mi sincero agradecimiento a las personas que voy a citar:

Al Profesor Angel González Ureña, quien desde el primer día me brindó su amistad y confianza. A él debo el haberme iniciado en el tema de Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas, y desde luego, y más que a nadie, el haber realizado esta tesis. Durante todo este tiempo ha sido, no sólo el Director de este trabajo, sino también compañero que me ha prestado constante ayuda y ánimo.

A Víctor J. Herrero con el que he compartido largas horas de trabajo y que ha soportado con paciencia mi horario de noctámbulo. Gracias a él pue-

do presentar gran parte de los resultados.

A Vicente Sáez, cuya participación ha sido también decisiva, no escatimando nunca su ayuda. Gracias a él he podido realizar buena parte de los cálculos de esta tesis.

A Francisco L. Tabarés, que también ha contribuido al montaje de la máquina, y que ha animado musicalmente el laboratorio.

A Víctor Sanchez Díaz, Luis Soriano y Gemma Calvo, que cuando han trabajado en este laboratorio no han dejado de prestarme su ayuda.

También deseo agradecer su cooperación a las siguientes personas:

A los miembros del Taller Mecánico, Taller de Vidrio, Taller Electrónico y Servicio de Delineación de esta Universidad, que han puesto el mayor interés en los trabajos que han realizado y han entendido todas mis prisas.

A D. Angel González González, que ha dibujado todas las figuras de esta tesis con gran celeridad y exactitud.

A D. Paulino García y D. Luis Carrascosa, a los que debo innumerables favores y que siempre han sido tan entrañables conmigo.

A Dña. Felisa Gallardo, que ha tratado de mantener nuestro laboratorio en orden a pesar de las pocas facilidades que ha tenido.

A todos mis amigos y compañeros de este Departamento que han hecho todo el trabajo más llevadero.

A Inés, que comenzó siendo una compañera de trabajo y hoy es mi esposa.

Por último a mi familia: padres, tío y hermana para quienes no puede haber palabras de agradecimiento y a los que debo todo lo que soy.

Quiero constatar mi agradecimiento al Profesor R.B. Bernstein, por el interés con que ha seguido es te trabajo.

Este trabajo se ha podido llevar a cabo gracias a la ayuda de la Comisión Asesora de la Presidencia del Gobierno.

Durante el tiempo de realización de esta tesis el autor ha sido becario del Ministerio de Universi dades e Investigación, disfrutando una beca de Formación de Personal Investigador.

I N D I C E

	<u>Página</u>
I.- <u>INTRODUCCION</u>	1
II.- <u>DESCRIPCION DEL SISTEMA EXPERIMENTAL</u>	16
1.- MAQUINA GENERAL	17
A. Introduccion	17
B. Cámaras de vacío :	17
2.- SISTEMA DE VACIO	28
A. Sistema de bombeo	28
B. Medida de presiones	30
C. Experiencias de puesta a punto del vacío y de- tección de fugas	31
3.- FUENTES DE LOS HACES	39
A. Fuente del haz de álcali	39
B. Fuente del haz de expansión hidrodinámica	40
4.- DETECTORES	52
A. Detector de los productos de dispersión	52
B. Detector del haz de expansión	63
5.- GEOMETRIA DE LA MAQUINA	66
6.- ELECTRONICA.....	71
A. Medida de la temperatura	71
B. Fuentes de alimentación	72
C. Modulador del haz primario (Chopper)	73
D. Instrumental para la amplificación y detección de señales	77

	<u>Página</u>
7.- MEDIDA DE INTENSIDAD DE HACES	81
8.- MEDIDA DE DISTRIBUCIONES DE VELOCIDADES DE LOS HACES PRIMARIOS	92
9.- MEDIDA DE LAS DISTRIBUCIONES ANGULARES DE PRO- DUCTOS DISPERSADOS	99
10.- DESCRIPCION DE UN EXPERIMENTO TIPICO	107
III.- <u>RESULTADOS</u>	120
1.- CINEMATICA Y CONSERVACION DE LA ENERGIA EN LA REACCION $K + C_2H_5I$	121
2.- CARACTERISTICAS DE LOS HACES EMPLEADOS	131
A. Haz de potasio	131
B. Haz de expansión hidrodinámica	135
3.- DISPERSION REACTIVA $K + C_2H_5I$	147
A. Distribuciones angulares	148
B. Función de excitación	177
C. Distribuciones angulares y de velocidad c.m..	184
IV.- <u>DISCUSION</u>	193
1.- MECANISMO DE LA REACCION $C_2H_5I + K \rightarrow KI + C_2H_5$	194
2.- FUNCION DE EXCITACION $\sigma_R(E_T)$	208
A. Energía umbral en la reaccion $C_2H_5I + K \rightarrow C_2H_5 + KI$. Modelo de captura electrónica	209
B. Comparación de la función de excitación expe- rimental con diversos tratamientos teóricos...	216
C. Interpretación estadística de la función de excitación. Comparación con la $\sigma_R(E_T)$ de la reacción $CH_3I + K \rightarrow KI + CH_3$	225

VI

	<u>Página</u>
V.- <u>CONCLUSIONES</u>	233
<u>APENDICES</u>	238
A-I.- CALCULO TEORICO DE LAS VELOCIDADES MAS PROBABLES DE UN HAZ DE EXPAN- SION.....	239
A-II.- EXPRESIONES CINEMATICAS EN EL SIS- TEMA LAB Y c.m. CALCULO DE LAS VE- LOCIDADES RELATIVAS Y ENERGIAS ME- DIAS DE COLISION DE DOS HACES MOLE- CULARES.....	247
A-III.- Publicación en la revista Chemi- cal Physics Letters, Vol.74, 398- 399 (1980).....	256
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	259

LISTA DE TABLAS.

<u>TABLA</u>		<u>Página</u>
II-1	CAMARAS DE VACIO, PASAMUROS Y BRIDAS	24
II-2	PRESIONES DE TRABAJO EN EL INTERIOR DE LA MAQUINA.	37
II-3	CONDICIONES DE OPERACION DEL HORNO DE ALCALI	40
II-4	CONDICIONES DE OPERACION DEL DETECTOR DE ALCALI Y PRODUCTOS DISPERSADOS	65
II-5	DIMENSIONES Y DISTANCIAS EN LAS TRAYECTORIAS DE LOS HACES	69
II-6	CONDICIONES TIPICAS DE OPERACION DEL IONIZADOR-CUA DRUPOLO PARA LA MEDIDA DE DENSIDADES DE PRIMEROS HACES	89
II-7	CONDICIONES DE OPERACION DE IONIZADOR-CUADRUPOLO PARA LA MEDIDA DE TIEMPOS DE VUELO	95
II-8	DISPOSICION DE LA INSTRUMENTACION ELECTRONICA PARA LA MEDIDA DE LA SEÑAL DE DISPERSION.....	106
III-1	ENERGIAS Y VELOCIDADES RELATIVAS MEDIAS DE LOS HACES EN LAS EXPERIENCIAS DE DISPERSION	125
III-2	CARACTERISTICAS DEL HAZ DE POTASIO	134
III-3	CARACTERISTICAS DEL HAZ DE EXPANSION.....	142

VIII

	<u>Página</u>
III-4 HACES DE C_2H_5I EMPLEADOS	143
III-5 INVENTARIO DE LAS DISTRIBUCIONES ANGULARES MEDIDAS.	152
III-6 MAGNITUDES PARA EL CALCULO DE $\sigma_R(E_T)$	180
III-7 ERRORES ESTIMADOS EN EL CALCULO DE $\sigma_R(E_T)$	181

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
II-1	ESQUEMA DEL ALZADO DE LAS CAMARAS DE VACIO	22
II-2	ESQUEMA DE LA PLANTA DE LAS CAMARAS DE VACIO	23
II-3	ESQUEMA DEL SISTEMA DE VACIO	34
II-4	ESQUEMA DEL CIRCUITO DE SEGURIDAD DEL SISTEMA DE VACIO	36
II-5	DETERMINACION DE LA FUGA GLOBAL DEL SISTEMA DE VACIO.	38
II-6	ESQUEMA DEL HORNO DE ALCALI	42
II-7	ESQUEMA DEL CONJUNTO HORNO DE ALCALI-CARCASA	43
II-8	ESQUEMA DE LA LINEA DE INYECCION DE GASES	50
II-9	ESQUEMA DEL HORNO NOZZLE	51
II-10	DEFINICION DE LOS ANGULOS LAB	54
II-11	SEÑAL DEL HAZ DE POTASIO FRENTE A CORRIENTE DEL FI- LAMENTO	57
II-12	TEMPERATURA DEL FILAMENTO FRENTE A CORRIENTE	57
II-13	ESQUEMA DEL DETECTOR DE PRODUCTOS DISPERSADOS	61
II-14	ESQUEMA DE CONEXIONES MOTOR-TEMPORIZADORES	62
II-15	ESQUEMA DE LA GEOMETRIA DE LA MAQUINA	68

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
II-16 VISION ESQUEMATICA DEL INTERIOR DE LA MAQUINA	70
II-17 ESQUEMA DEL CIRCUITO DE REFERENCIA PARA EL MODU- LADOR DEL HAZ PRIMARIO	75
II-18 ESQUEMA DEL DISCO GIRATORIO DEL MODULADOR PARA EXPERIENCIAS DE TOF	76
II-19 ESQUEMA DE LA INSTRUMENTACION ELECTRONICA	80
II-20 DISPOSICION ELECTRONICA PARA EL REGISTRO DE LA DISTRIBUCION ANGULAR (DIVERGENCIA) DEL HAZ DE POTASIO	83
II-21 REGISTRO DE LA DIVERGENCIA DEL HAZ DE ALCALI	84
II-22 DISPOSICION ELECTRONICA PARA LA MEDIDA DE LA INTEN- SIDAD (DENSIDAD) DEL HAZ DE EXPANSION	90
II-23 DENSIDAD DEL HAZ PRIMARIO FRENTE A LA PRESION DE HELIO, A UNA MISMA PRESION DE C_2H_5I	91
II-24 DISPOSICION ELECTRONICA PARA LA MEDIDA DE DISTRI- BUCCIONES DE VELOCIDAD DE LOS HACES PRIMARIOS	96
II-25 FOTOGRAFIAS DE DISTRIBUCIONES DE TIEMPOS DE VUELO PARA UN HAZ DE C_2H_5I PURO	98
II-26 DISPOSICION ELECTRONICA PARA EL REGISTRO DE LAS DISTRIBUCIONES ANGULARES DE PRODUCTOS DISPER- SADOS	105

<u>Figura</u>	<u>Página</u>	
III-1	DIAGRAMAS CINEMATICOS (TRIANGULOS DE NEWTON) PARA LOS DISTINTOS EXPERIMENTOS DE DISPERSION	127
III-2	DISTRIBUCIONES DE VELOCIDAD DEL HAZ PRIMARIO PARA DISTINTOS VALORES DE LA ANCHURA	145
III-3	VELOCIDAD MAS PROBABLE DEL HAZ PRIMARIO FRENTE A LA FRACCION MOLAR DE C_2H_5I EN LA MEZCLA C_2H_5I/He .	146
III-4	REPRESENTACION EN ESCALA SEMI-LOG DE UNA DE LAS DISTRIBUCIONES ANGULARES DE PRODUCTOS (K+KI) DIS- PERSADOS	151
III-5	FLUJO TOTAL (K+KI) DE PRODUCTOS DISPERSADOS FREN- TE AL ANGULO DE LABORATORIO A $0,17_3$ y $0,210$ eV...	154
III-6	Idem. A $0,22$ y $0,25$ eV	155
III-7	Idem. A $0,26_4$ eV	156
III-8	Idem. A $0,30$ y $0,41$ eV	157
III-9	Idem. A $0,43$ eV	158
III-10	Idem. A $0,47_3$ eV	159
III-11	Idem. A $0,50$ eV	160
III-12	Idem. A $0,53_6$ eV	161
III-13	Idem. A $0,54_4$ eV	162
III-14	DISTRIBUCIONES ANGULARES DE KI DISPERSADO A $0,17_3$ y $0,21$ eV	164

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
III-15 Idem. A 0,22 y 0,25 eV	165
III-16 Idem. A 0,264 y 0,30 eV	166
III-17 Idem. A 0,41 y 0,43 eV	167
III-18 Idem. A 0,47 ₃ y 0,50 eV	168
III-19 Idem. A 0,53 ₆ y 0,54 ₄ eV	169
III-20 AREA TOTAL FRENTE A VELOCIDAD RELATIVA MEDIA DE COLISION	173
III-21 ANGULOS DE CONFINAMIENTO DEL KI DISPERSADO FRENTE A LA VELOCIDAD RELATIVA	176
III-22 VARIACION DE LA SECCION EFICAZ REACTIVA CON LA ENERGIA TRASLACIONAL (FUNCION DE EXCITACION) PA- RA LA REACCION $C_2H_5I + K \rightarrow KI + C_2H_5$	183
III-23 DISTRIBUCIONES DE VELOCIDAD Y ANGULAR EN EL CEN- TRO DE MASAS DEL KI DISPERSADO	189
III-24 COMPARACION DE LAS DISTRIBUCIONES ANGULARES LAB EXPERIMENTALES Y CALCULADAS A 0,21 y 0,30 eV.....	191
III-25 Idem. A 0,40 Y 0,54 eV	192

XIII

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
IV-1 ESQUEMA COMPARATIVO DE LOS MECANISMOS DE COLISION REACTIVA DE $C_2H_5I + K$ Y $I_2 + K$	203
IV-2 REPRESENTACION DE LA ENERGIA MEDIA TRASLACIONAL DE LOS PRODUCTOS EN FUNCION DE LA ENERGIA MEDIA TRASLACIONAL DE LOS REACTIVOS	205
IV-3 MAPA POLAR DE FLUJO ANGULO-VELOCIDAD (c.m.)	207
IV-4 CURVAS DE POTENCIAL UNIDIMENSIONALES PARA UN MODELO DE CAPTURA ELECTRONICA EN LA REACCION $CH_3I + K$	213
IV-5 Idem. EN LA REACCION $C_2H_5I + K$	215
IV-6 COMPARACION DE LA FUNCION DE EXCITACION EXPERIMENTAL CON DIVERSAS PREDICCIONES Y MODELOS TECRICOS	224
IV-7 REPRESENTACION DEL FACTOR DINAMICO, $\bar{\sigma}$, FRENTE A LA ENERGIA TRASLACIONAL	230
IV-8 COMPARACION DE LAS FUNCIONES DE EXCITACION DE LAS REACCIONES $CH_3I + K$ Y $C_2H_5I + K$	232
A-I-1 VELOCIDAD MAS PROBABLE DE HACES DE CH_3I/H_2	245
A-I-2 VELOCIDAD MAS PROBABLE DE HACES DE CH_3Br/H_2 ó He ...	246
A-II-1 TRIANGULOS CINEMATICOS EN Y FUERA DEL PLANO DE CRUCE DE LOS HACES	255

I .- I N T R O D U C C I O N



Los experimentos de Michael Polanyi en 1928¹ sobre reacciones de halógenos con metales alcalinos en llamas difusas, señalan el punto de partida de un nuevo campo de la cinética química, lo que hoy puede considerarse como la Dinámica de las reacciones químicas.²

El objetivo de la dinámica molecular de las reacciones es el estudio del comportamiento dinámico de un sistema a nivel molecular, en el que se pretende determinar los detalles microscópicos de los procesos reactivos y la superficie de potencial en la que tienen lugar.

Los estudios macroscópicos de cinética química no pueden proporcionar información sobre el proceso dinámico en el que se basan. Es evidente que los parámetros cinéticos, constantes de velocidad y energía de activación, no pueden caracterizar un choque molecular reactivo a una energía dada. Nada nos indican sobre la probabilidad de reacción a una energía de colisión determinada, ni qué tipo de excitación, traslacional o vibracional, es más efectiva para la reacción, ni cómo se reparte la energía en los distintos grados de libertad de los productos.² En definitiva, nada nos dice sobre la selectividad^{2,3} de la energía puesta en juego, ni sobre la especificidad de la liberada, que caracterizan a un choque reactivo.

Sólo recientemente, en las últimas décadas, con el advenimiento, por una parte, de técnicas experimentales muy variadas y altamente sofisticadas y con notables avances teóricos, por otra, se ha hecho posible el estudio directo de procesos dinámicos a nivel molecular. La dinámica molecular se ha convertido en una disciplina que no sólo sirve para fundamentar la cinética química macroscópica, sino que ocupa un lugar propio como fuente de conocimiento de los fenómenos básicos del acto químico elemental.

La información que se obtiene de un experimento de dinámica molecular se refiere, en principio, a los estados iniciales y finales, momentos lineal y angular de las especies que interaccionan. A partir de ahí pueden establecerse conclusiones de cómo transcurre la dinámica de la colisión en sí. Lógicamente, cuanto más precisa es la selección de estados (internos, momento angular y lineal) iniciales y más completa la detección de estados finales, tanta más información aportará el experimento en cuestión. El experimento ideal sería aquel en que se especificasen todos los parámetros, más los estados vibracionales y electrónicos para reactivos y productos. Desgraciadamente tal experimento no es aún posible, de ahí la variedad de técnicas experimentales, que deben considerarse complementarias, pues aún cuando algunas sean más apropiadas para estudios concretos, se requiere la intervención de otras para un conocimiento completo de la dinámica de la reacción.

Existen numerosos textos^{2,4-10} y monografías¹¹⁻²⁸ sobre dinámica molecular de reacciones químicas, y a ellas nos referimos para la descripción de las distintas técnicas experimentales. Podemos dividir las en dos grupos²⁵, según impliquen o no haces moleculares.

Uno de ellos estaría constituido por aquellas técnicas que operan a presiones superiores a 10^{-3} torr. Constituyen el puente entre los experimentos clásicos de cinética química, en cuanto tienen un carácter macroscópico, y aquellos que implican haces moleculares, en cuanto que se dispone de capacidad para seleccionar estados internos tanto en los reactivos como en los productos. De éstos podemos citar la espectroscopía cinética (fotólisis de destello y fotólisis con laser)²⁹, quimiluminiscencia infrarroja¹⁵⁻³⁰ láseres químicos³¹⁻³⁴, que combina las dos anteriores, etc.

Los métodos que usan haces moleculares, y que constituyen el segundo grupo, tienen lugar en condiciones de colisiones simples, gracias a un alto vacío y un grado de colimación para definir las direcciones de los haces y la zona de dispersión⁴. Esto ofrece la posibilidad de estudiar los resultados de colisiones individuales entre las moléculas de los reactivos, sin las complicaciones en la interpretación de éstos debidas a múltiples choques reactivos.

La técnica de haces moleculares se ha diversificado enormemente^{19,25,26}, llegando a alcanzar niveles de sofisticación hace poco impensables^{17,18,28}. Las técnicas de producción de los haces y las de detección de los productos son cada vez más numerosas, logrando una casi completa caracterización de los estados de los reactivos y los productos. Excitación traslacional^{24,27,35}, formación de estados excitados vibracionales y electrónicos^{22,26,36-40}, orientación espacial de las moléculas⁴¹⁻⁴², detección por quimiluminiscencia IR, V y UV⁴³⁻⁴⁵, fluorescencia inducida por laser^{25,46-49}, espectroscopía de fotofragmento⁵⁰, deflexión por campos multipolares^{51,52}, formación de agregados de Van der Waals o supermoléculas⁵³⁻⁵⁵, espectroscopía de alta resolución con haces supersónicos⁵⁶, absorción multifotónica^{57,58}, etc., son algunas de las técnicas que emplean haces moleculares.

Concretamente el procedimiento de colisión de dos haces moleculares permite acceder a una información muy precisa sobre la dinámica de la reacción gracias a sus grandes posibilidades, que pueden enumerarse en⁵⁹:

- Selección de la energía traslacional de colisión en un rango muy estrecho. Ello puede conseguirse mediante selectores de velocidad⁶⁰⁻⁶³ o utilizando haces supersónicos^{4,64-67}, en los que, además, las moléculas están rotacional y vibracionalmente relajadas. Por otra parte, los haces supersónicos pueden ser

fuerza de agregados moleculares de Van der Waals ⁵⁶, lo que permite estudiar la dinámica de sus reacciones ³⁵.

- Selección de estados rotacionales y vibracionales de los reactivos mediante campos magnéticos o resonancia eléctrica ⁵².

- Selección de la orientación y polarización de los reactivos, lo que permite medir de forma directa el factor estérico en una reacción bimolecular ^{41,42}.

- Medida de la distribución angular de los productos dispersados, lo que proporciona una imagen de cómo transcurre la reacción ^{2,4,17,68,69}.

- Medida de la distribución de momentos lineales de los productos formados y por tanto la distribución de energía traslacional en los mismos ^{60-63,70-72}.

- Análisis rotacional y vibracional y estado de polarización de los productos ^{51,52,73}.

- Interacción de los haces con láseres para la selección de estados rotacionales, vibracionales y electrónicos en los reactivos. La medida de la fluorescencia inducida por láser ⁴⁶ permite conocer la distribución angular de los estados internos de los productos formados ^{47,48}. La polarización del láser incidente permite determinar la dependencia de la reactividad con la orientación ⁴⁹.

Como puede verse el experimento ideal del estudio de la reactividad estado a estado no está tan lejano ⁵⁹.

Para la medida de distribuciones angulares de los productos dispersados, lo que permite determinar la sección diferencial reactiva y la distribución de momentos lineales de los

Los experimentos de Menzinger y colaboradores⁹³⁻⁹⁸ esta vez por detección por quimiluminiscencia, aportaron nuevos datos al estudio de la excitación traslacional y vibracional, ahora, dando productos excitados en distintos estados electrónicos. En trabajos de gran interés, midieron las funciones de excitación para reacciones en que los reactivos estaban tanto en su estado vibracional fundamental como excitado. $S_m + N_2O$ ⁹⁵, $Ba + N_2O$ ⁹⁶, $Ba + NO_2$ ⁹⁷ se midieron a distintas temperaturas vibracionales, encontrándose nuevos máximos y mínimos, y cómo la energía umbral desaparecía al excitar vibracionalmente los reactivos.

También por quimiluminiscencia, esta vez a partir de átomos excitados electrónicamente, M.R. Levy et al.⁴⁵ midieron la función de excitación de la reacción $Xe^* + Br_2$. Encontraron que la sección eficaz reactiva decaía monótonamente con la energía análogamente a la de la reacción $K + Br_2$ medida por Van der Meulen et al.⁹⁹

Todas estas investigaciones experimentales en el plazo de pocos años, han atraído una cascada de teorías y modelos¹⁰⁰ para explicar los comportamientos de la sección eficaz reactiva con la energía, que ahora se ampliaba incluyendo excitación vibracional y electrónica.

La aproximación basada en la teoría de Born de onda distorsionada (DWBA), propuesta por Eu⁸⁶, reproducía no sólo la caída con la energía de la función de excitación de algunas de estas reacciones, en especial la del $CH_3I + K$, sino que predecía un mínimo. Dicha ecuación, empíricamente modificada⁸⁰, aplicada a la reacción $Rb + CH_3I$ predecía el mínimo a 0,9 eV.

Rusinek y Roberts¹⁰¹ y Harris y Herschbach¹⁰² aplicaron una aproximación basada en un modelo óptico para explicar la función de excitación de la reacción $CH_3I + K$. La conjunción de un potencial de barrera tipo Arrhenius con un potencial atrac

tivo de largo alcance, explicaba de forma satisfactoria la función nalidad de la sección eficaz con la energía traslacional.

Otro modelo clásico, basado en un cálculo de trayectorias con un potencial de barrera, propuesto por Shin ¹⁰³, reproducía, igualmente, el máximo y la posterior caída en la función de excitación con la energía para la reacción $M+CH_3I$ (M; metal alcalino).

La teoría de la información¹⁰⁴ aplicada por Kaplan y Levine ⁸⁷ a la familia de reacciones $M+RI$ (M; metal alcalino; R, radical alquílico) se utilizó tanto para explicar hechos observados (aproximación analítica) como para predecir nuevos comportamientos (aproximación sintética) a través de la generalización del modelo de mínima transferencia de momento¹⁰⁵. Aunque las funciones de excitación predichas sólo coincidían cualitativamente con los hechos observados, la teoría fué capaz de predecir un mínimo para la reacción $Rb+CH_3I$.

Simultáneamente se produjeron cálculos de trayectorias para este tipo de reacciones. Los primeros cálculos de Blais y Bunker ¹⁰⁶ y Karplus y Raff ¹⁰⁷, explicaban los hechos experimentales que primero se conocieron sobre la reacción $CH_3I+K \rightarrow KI+CH_3$, y que posteriormente fueron modificados y ampliados. Más tarde, los cálculos de La Budde et al ¹⁰⁸ y de Bunker y Goring¹⁰⁹, utilizando superficies de potencial repulsivas, reproducían, al menos cualitativamente, el comportamiento de $\sigma_R(E_T)$.

Otros modelos¹¹⁰, basados en la descomposición de la sección eficaz reactiva en dos factores, uno dinámico y otro estadístico, explicaban el comportamiento de las funciones de excitación para algunas de las reacciones en que se han estudiado. A. González Ureña et al. han desarrollado un modelo¹⁰⁰ que explica los hechos más salientes de las funciones de excitación de estas reacciones.

La familia de las reacciones $M+RI$, ha recibido desde la "edad antigua alcalina"¹⁷ un tratamiento privilegiado en los estudios con haces moleculares. Herschbach y colaboradores^{68, 111-116}, en numerosos trabajos desde el año 1961 han medido las características más salientes de ésta, ya venerable,¹⁷ familia de reacciones. Pronto se estableció que transcurren a través de un choque impulsivo, y que el KI formado se dispersaba principalmente, en el sistema centro de masas, en la dirección opuesta al K incidente (hacia atrás).

Los trabajos con análisis de velocidad dejaron bien establecida^{63, 17, 113} que una parte considerable de la energía se iba en grados de libertad traslacional de los productos y que la parte que se iba en la vibración del KI era menor de lo que al principio se creyó¹¹². Su comparación con la reacción $K+I_2$ ⁶¹ ó $K+Br$ ⁶⁰, resultó sumamente intuitiva y pictórica². (Véase Fig. IV-1). Los trabajos de Rulis y Bernstein^{62, 63} con selección de velocidades en los reactivos y análisis de velocidad en los productos se acercaron al experimento ideal de excitación traslacional y vinieron a completar los trabajos citados.

El porqué se ha escogido la reacción $C_2H_5I+K \rightarrow KI+C_2H_5$ para su estudio en el presente trabajo resulta fácilmente comprensible.

Por una parte había que poner a punto una máquina de haces moleculares montada por nuestro grupo de investigación.¹¹⁷ Justamente en este trabajo se presenta dicha máquina. Era, pues, lógico escoger una reacción que pudiera presentar analogías con otras ya medidas.

Por otra parte el campo de investigación de las reacciones de halogenuros a alquilo con metales alcalinos no puede decirse, ni remotamente, que haya sido agotado y sigue atrayendo un alto interés¹¹⁸⁻¹²⁰.

En concreto de la reacción C_2H_5I+K se disponía de poca información. Kwei, Norris y Herschbach reportaron la medida de la distribución angular en el plano, para esta reacción¹¹⁵ a energías térmicas (1,15 Kcal/mol), y basándose en una transformación nominal LAB + c.m., proporcionaron un valor de la energía traslacional del KI dispersado. Más interesante resulta la comparación de la sección eficaz reactiva con la de la reacción CH_3I+K , utilizando el procedimiento de integración de la distribución angular en el sistema LAB. El resultado obtenido era de 23 \AA^2 frente a 35 \AA^2 para la reacción CH_3I+K .

Posteriormente se ha medido la distribución de momentos lineales^{17,113} de los productos para las reacciones de C_2H_5I con Rb y con Cs, pero para el K no se ha reportado.

Raff realiza un estudio de esta reacción a base de cálculos de trayectorias clásico, para un sistema de cuatro cuerpos¹²¹. Proponiendo una superficie de potencial atractiva, calcula las distribuciones angular y de energía vibracional para los enlaces K-I y C-C, a una energía (c.m.) cercana a la térmica. Los resultados obtenidos para esta reacción análogas a los de CH_3I+K ¹⁰⁷, están en desacuerdo con las medidas experimentales posteriores, al sobreestimar la cantidad de energía liberada en la vibración K-I. El papel del enlace C-C, según estos cálculos, parece muy notable en el reparto de energía (14% en vibración C-C). El valor de σ_R calculado a esta energía es inferior ($16,3 \text{ \AA}^2$) al experimental antes citado.¹¹⁵

Las medidas posteriores con análisis de velocidad para la serie de reacciones $RI+K$, Rb y Cs^{17,113} indican que si al aumentar el grupo alquílico la proporción de energía liberada como traslacional disminuye, ésto se debe a un puro efecto másico, ya que la distribución de momentos está desplazada a valores mayores cuantos más carbonos tiene el grupo alquílico.

Kaplan y Lavine en los trabajos citados⁸⁷ calculan la función de excitación para nuestra ecuación. Según éstos, presentaría un máximo a 0,35eV partiendo de una energía umbral de =0,17eV. La caída posterior al máximo se prevee más suave que la de la función de excitación para $\text{CH}_3\text{I}+\text{K}$.

Otra predicción sobre la función de excitación, es la de un modelo simple de esferas rígidas propuesto por Ureña y Aoiz¹²². La caída después del máximo se considera debida a la conservación del momento angular. La función de excitación prevista (ver Cap. IV) decrecería una vez alcanzado el máximo (si hay energía umbral) muy suavemente con la energía.

El procedimiento experimental que se ha seguido es análogo al de otros trabajos^{79,80} y su fin primordial es la determinación de la función de excitación, lo que se ha hecho en el rango de energías traslacionales (c.m.) de 0,17 a aproximadamente 0,6eV.

El haz de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ es un haz supersónico^{8,64-67} formado en una fuente de expansión hidrodinámica. El haz de potasio es un haz térmico formado en un horno de efusión⁴. La variación de la energía de colisión se consigue variando la velocidad del haz de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$. Para ello se emplea la técnica de "seeding", consistente en expandir mezclas de gas reactivo-gas transportador ligero, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}/\text{He}$, a distintas proporciones, acelerando así el primero de ellos^{65,81}. El empleo de haces supersónicos posee grandes ventajas^{4,17}, pues además de permitir variar la energía de colisión en un rango bastante amplio, reduce la dispersión de éstas para un experimento dado, al presentar estas haces distribuciones de velocidad muy estrechas⁶⁶. Las velocidades de estos haces así como sus anchuras se han medido por la técnica de tiempos de vuelo (TOF)^{4,66,81,123}.

Los haces, convenientemente colimados, se cruzan a 90° y se hacen chocar en una de las cámaras de vacío, donde está emplazado el detector de dispersión. Este consiste en un filamento de Re o W que detecta tanto el K, dispersado sin reacción, como el KI, producto de la dispersión reactiva, por ionización superficial⁷⁴⁻⁷⁶. El detector de dispersión está montado sobre un motor síncrono, cuyo movimiento puede regularse por un sistema de temporizadores, de tal manera que puede girar en torno al centro de dispersión (punto de cruce de los haces), recogiendo el producto dispersado a distintos ángulos. Este dispositivo permite hacer barridos angulares de forma automatizada, a la velocidad apetecida, controlando su resolución angular. La disposición del detector permite recoger el producto dispersado tanto en el plano de cruce de los haces como fuera de él.

Las densidades de los haces, número de moléculas por unidad de volumen, se controlan y miden durante el experimento de dispersión. Para el haz de C_2H_5I se ha empleado como detector un ionizador-espectrómetro de masas cuadrupolar. Para el haz de K se ha utilizado el detector de dispersión, emplazándolo en la dirección de este haz.

El experimento en sí, consiste en la medida de las distribuciones angulares de productos dispersados a distintas velocidades del haz de C_2H_5I (y por tanto a distintas velocidades relativas y energías de colisión). Para todas estas medidas, la velocidad de potasio ha sido prácticamente constante.

La integración de la distribución angular de KI da el flujo total dispersado, F , relacionado con la sección eficaz reactiva por la ecuación⁷⁹:

$$\sigma_R = \frac{F}{n_1 n_2 \Delta V v_r} \quad (I-1)$$

Donde n_1 y n_2 con las densidades de los dos haces medidas en cada experimento, \bar{v}_r es la velocidad relativa, y ΔV el volumen de dispersión o intersección de los haces; que es esencialmente constante de unos experimentos a otros.

La representación de σ_R frente a \bar{E}_T , energía media de colisión, es la función de excitación que se ha medido.

Debido al desconocimiento del valor absoluto de n_1, n_2 , ΔV y F , es muy difícil obtener un valor preciso del valor absoluto de σ_R . Sin embargo las variaciones relativas de estas magnitudes sí se han podido determinar con precisión, de tal forma que puede obtenerse la variación relativa de la sección eficaz reactiva con la energía.

Para determinar el valor absoluto de σ_R se ha recurrido a la comparación de esta reacción con la del $K + CH_3I$ ¹²⁴, de la que se conoce bien la función de excitación en valor absoluto en el rango de 0,10 a 1eV¹²⁰. Esto ha permitido realizar una estimación aproximada del valor absoluto de $\sigma_R(E_T)$.

Por otra parte de la transformación de los resultados obtenidos para las distribuciones angulares del sistema del laboratorio (LAB) al sistema c.m.^{125,126,130}, pueden determinarse algunas de las características dinámicas de esta reacción¹²⁹. Con carácter provisional se presenta la distribución de velocidades de KI en el c.m., lo que permite determinar la energía traslacional media (c.m.) de los productos dispersados¹²⁹.

En el capítulo II se presenta una descripción detallada de la máquina de haces moleculares con la que se ha llevado a cabo este trabajo. También se describen allí los procedimientos de medida que se han utilizado.

En el capítulo III se recogen los resultados obtenidos.

En el capítulo IV se desarrolla la discusión de los resultados experimentales, comparándolos con los predichos por algunas teorías y modelos.

Por fin en el capítulo V se recogen las conclusiones de este trabajo, y se esbozan las nuevas perspectivas que pueden alcanzarse con ulteriores experimentos.

II .- D E S C R I P C I O N
D E L S I S T E M A E X P E R I M E N T A L

II.1.- MAQUINA GENERAL.

A.- Introducción.

La máquina de haces moleculares es, en esencia, un sistema aislado del exterior y susceptible de alcanzar en su interior un elevado grado de vacío que permita la formación y detección de los haces moleculares y de sus productos de dispersión. El lugar donde se llevan a cabo las experiencias será un conjunto de cámaras, interconectadas, provistas de un sistema de bombeo para producir vacío, y con una geometría tal que en su interior puedan formarse y cruzarse haces moleculares para su detección.

La máquina está diseñada en principio, para la formación de dos haces, uno de características térmicas y otro supersónico tal que su cruce se produzca a 90° y los productos de dispersión se detecten por ionización superficial. Con sus características actuales, que ya han sido presentadas con anterioridad (ref. 117) permite el estudio de la sección eficaz reactiva en función de la energía traslacional. El sistema que se ha escogido es el de $K + C_2H_5I$.

Los planos originales de la máquina central de haces moleculares han sido diseñados por el Prof. Angel González Ureña, a cuyo nombre están registrados en el Servicio de Delineación y Proyectos de la Universidad Complutense de Madrid, con fecha 20-12-1974 y números del 18200000 al 18200007. Las cámaras de vacío, así como otros accesorios de la máquina, han sido construidos enteramente en el Taller Mecánico de esta Universidad.

B.- Cámaras de vacío.

La máquina de haces moleculares que nos ocupa consta

de cinco cámaras de acero cilíndricas, ensambladas entre sí mediante tornillos M20x55 y con juntas tóricas de vitón para conseguir la máxima estanquidad.

Cada cámara tiene 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 mediante bridas y pasamuros provistos de juntas tóricas para el cierre hermético.

Además, en cuatro de las cámaras, las bridas principales están soldadas a trampas de nitrógeno líquido para llevar a cabo un criobombeo de sustancias condensables y mejorar el grado de vacío.

Para la descripción de las distintas cámaras las denominaremos de la siguiente forma:

- Cámara I: Contiene el horno nozzle y es donde va a formarse el primer haz.
- Cámara I': Cámara tampón entre las cámaras I y II y cuyo objeto es crear un vacío diferencial entre ambas.
- Cámara II: Donde se produce el cruce de los haces y se encuentra el detector de dispersión.
- Cámara III: A continuación de la II y en línea con las anteriores. Contiene el ionizador-espectrómetro de masas cuadrupolar.
- Cámara IV: Contiene el horno de álcali, donde se genera este haz. Comunica con la II y es perpendicular a las restantes.

En la fotografía II-1 se presenta una visión general de la máquina, y en las Fig. II-1 y II-2 pueden verse esquemas simplificados del perfil y la planta de la misma.

La Tabla II-1 contiene una lista detallada de las bridas, pasamuros y accesos de cada una de las cámaras y cuál es su uso.

FOTOGRAFIA II-1

FIGURA II-1. ESQUEMA DEL ALZADO DE LAS CAMARAS DE VACIO

La figura corresponde a una vista simplificada del alzado del conjunto de las cámaras de vacío. Las bridas se muestran separadas del conjunto de la máquina. Las bridas superiores llevan suspendidas trampas de N_2 líquido.

FIGURA II-2. ESQUEMA DE LA PLANTA DE LAS CAMARAS DE VACIO

La vista corresponde a la sección A - A' en la fig.II-1 (Vista superior). No se representan las bridas superiores.

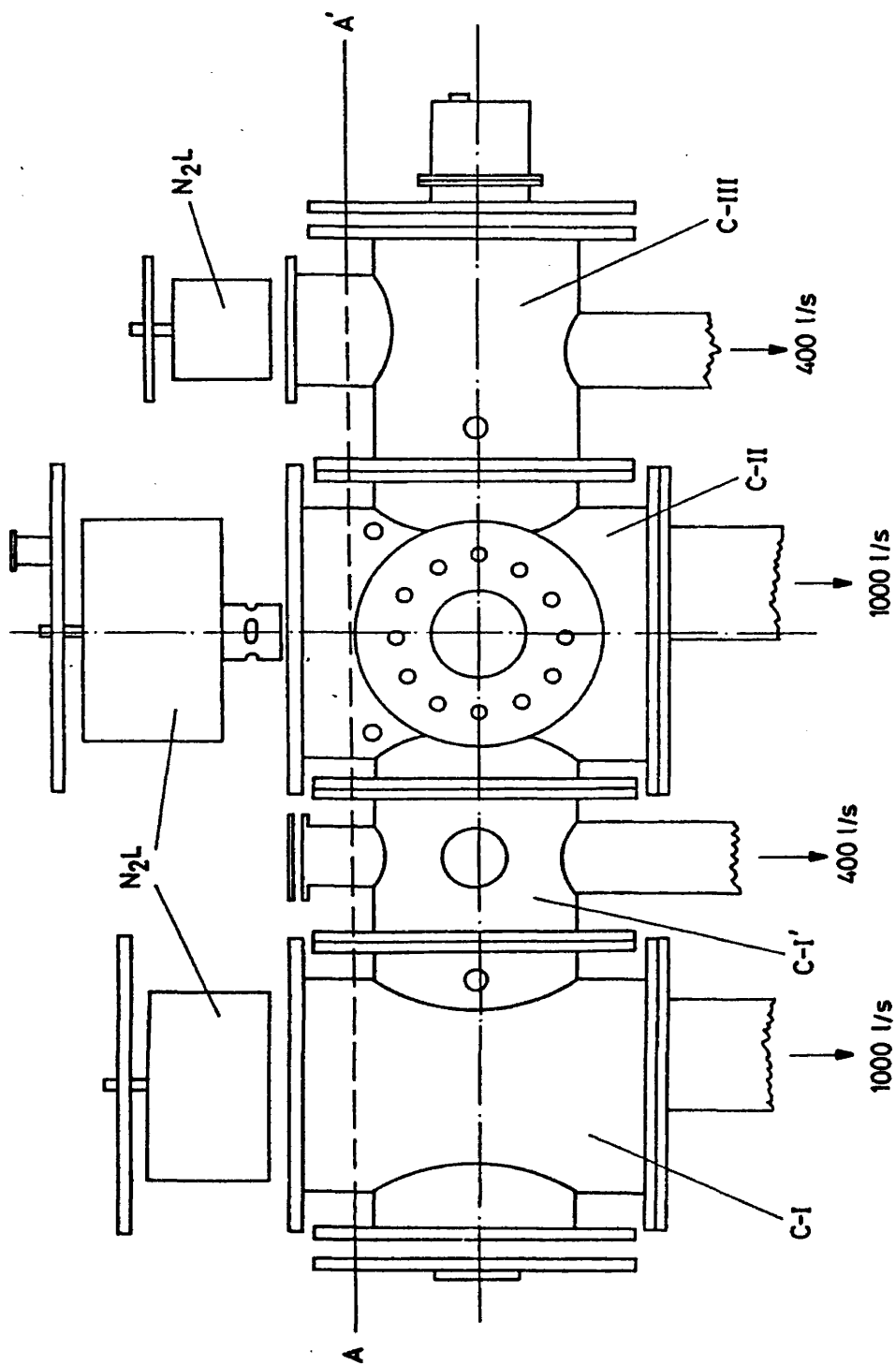
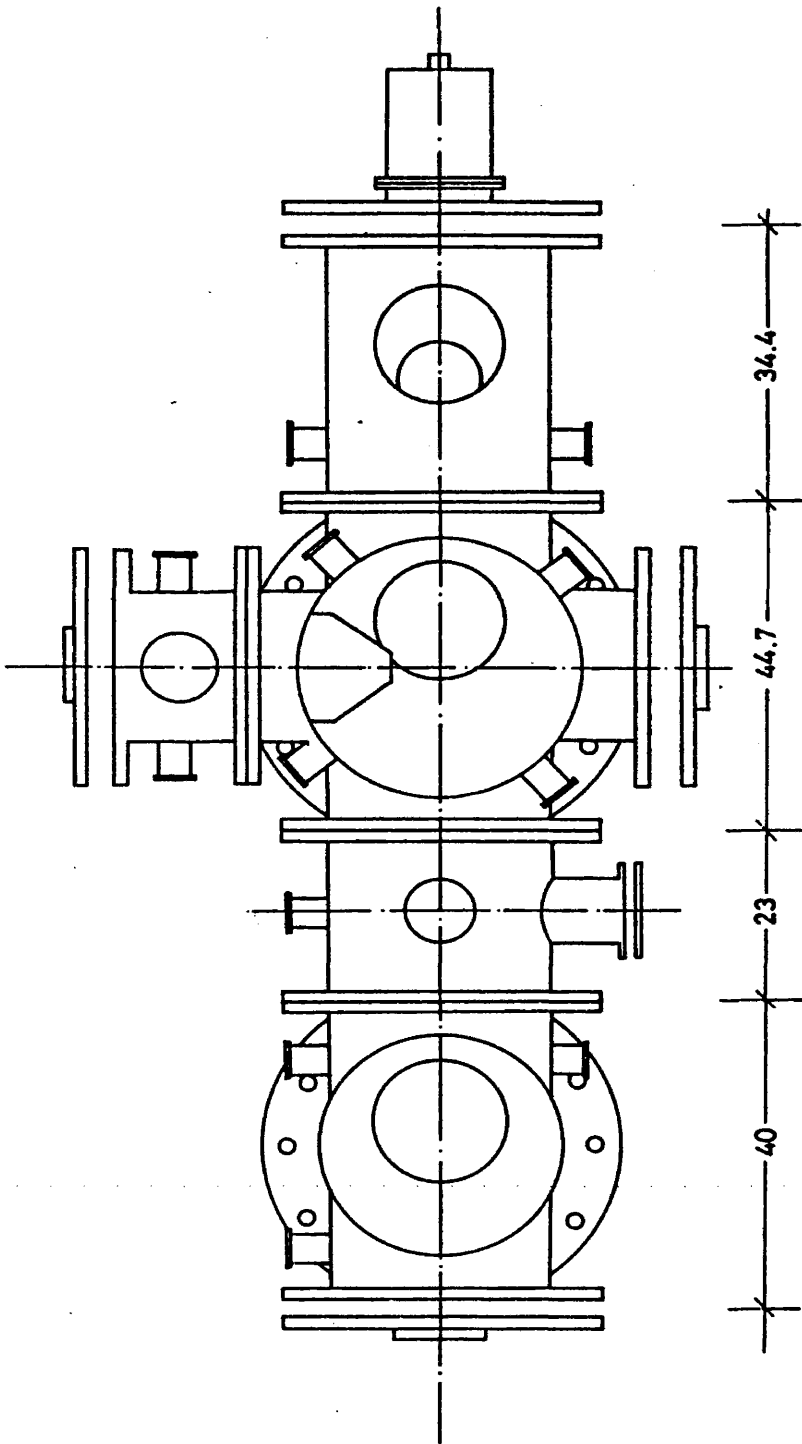


FIG. II-1



SECCION A-A' DE LA FIGURA II-1

FIG. II-2

TABLA II-1

CAMARAS DE VACIO, PASAMUROS Y BRIDAS

- Cámara I.- (C-I, cámara del horno nozzle)

3 Pasamuros de 32mm de diámetro:

- 1 Cabeza de medida de presión IE-20
(Leybold Heraeus)
- 1 Brida con conector eléctrico para termopares y alimentación eléctrica del horno
- 1 Brida con tubo de cobre soldado para la inyección de gases al nozzle

1 Brida de 375mm de diámetro que va unida con 12 tornillos hexagonales M16x60. Contiene una ventana de plexiglás de 130mm de diámetro, unida por 6 tornillos hexagonales M8x20.

1 Brida superior de 439mm de diámetro que soporta una trampa de N₂ líquido. Unida por 12 tornillos hexagonales M20x55.

1 Brida inferior de 439mm de diámetro, con un taldro excéntrico de 150mm de diámetro para bomba difusora de 1000 l/s. Unida con 12 tornillos hexagonales de M20x55.

- Cámara I'.- (C-I', cámara tampón)

2 Pasamuros de 104mm de diámetro (lateral y superior). Cerrados con bridas de 130mm de diámetro.

1 Taladro de 128mm de diámetro con tubo de este diámetro soldado, para bomba difusora de 400 l/s.

2 Pasamuros de 32mm de diámetro. Cerrados por bridas ciegas de 53mm de diámetro

- Cámara II.- (C-II, cámara de dispersión)

1 Brida superior de 490mm de diámetro que soporta una trampa de N₂ líquido. Unida por 12 tornillos hexagonales M20x55. Contiene:

- 1 Pasamuro de 32mm para cabeza de medida de presión IR-20(Leybold-Heraeus)
- 1 Conector BNC (Cerameseal) para la señal del detector de dispersión

1 Brida inferior de 490mm de diámetro con un taladro excéntrico de 150mm de diámetro para bomba difusora de 1000 l/s. Unida por 12 tornillos hexagonales M20x55

1 Brida lateral de 320mm de diámetro. Unida por 12 tornillos hexagonales M16x60. Contiene una ventana de plexiglás como la de C-I

1 Compuerta lateral de 320mm de diámetro para ensamblar la C+IV, con 12 tornillos hexagonales M16x60

1 Compuerta lateral de 375mm de diámetro para ensamblar la C-III, unida como la anterior

1 Pasamuros de 32mm de diámetro
1 Para el interruptor del haz
3 Para conexiones eléctricas

- Cámara III. - (cámara del ionizador-cuadrupolo)

1 Brida de 375mm de diámetro unida por 12 tornillos hexagonales M16x60. Va unida con la brida de conexión eléctrica del ionizador-cuadrupolo (Flange Mounted Mass Filter, Extranuclear) por 12 tornillos M8x20 (Para su sellaje no se utiliza juntas tóricas de vitón, sino una junta de cobre)

3 Pasamuros de 32mm de diámetro
1 Para llave angular para aireación de la máquina
1 Para cabeza de medida de presiones
1 Brida ciega

1 Taladro inferior de 128mm de diámetro con tubo soldado de este diámetro para bomba difusora de 400 l/s

1 Brida superior de 180mm de diámetro que soporta una trampa de N₂ líquido

- Cámara IV. - (C-IV, cámara del horno de álcali)

1 Brida de 320mm de diámetro unida por 12 tornillos

M16x60. Contiene una ventana de plexiglás igual a las de las C-I y C-II

2 Pasamuros de 32mm de diámetro
 1 Conexiones eléctricas
 1 Brida ciega

1 Taladro inferior de 128mm de diámetro para bomba difusora de 400 l/s

1 Brida superior de 145mm de diámetro que soporta una trampa de N₂ líquido

II.2.- SISTEMA DE VACIO.

Los experimentos que impliquen haces moleculares han de desarrollarse en condiciones de un elevado grado de vacío que permita su formación y detección. Por tanto el conjunto de cámaras donde se llevan a cabo las experiencias, además de la necesidad de permanecer herméticamente cerradas y aisladas del exterior requieren un potente sistema de bombeo capaz de evacuar un volumen notable en un tiempo breve y en condiciones de alto vacío.

Hay que tener igualmente presente que las condiciones de trabajo de este sistema de vacío, no son las de un vacío estático (en las que el bombeo contrarreste sólo las fugas exteriores y la desgasificación de las paredes interiores) sino las de un vacío dinámico; ya que van a inyectarse gases continuamente para la formación de los haces. Todo ello hace que los requisitos de bombeo y estanquidad sean muy críticos y deban ser cubiertos con la mayor eficacia posible.

A.- Sistema de Bombeo.

El bombeo de las cámaras que constituyen la máquina se realiza mediante:

- a) Dos bombas rotativas (Leybold Heraeus, mod. D60A) con una velocidad nominal de bombeo de $60 \text{ m}^3/\text{l}$ en el rango de 760 a 100 torr.
- b) Cinco bombas difusoras de aceite (Leybold Heraeus, Leybodiff 1000, Leybodiff 400) una por cámara; con velocidades diferenciales de bombeo de 1000 l/s (a 10^{-5} torr) en las C-I y II y 400 l/s (a 10^{-5} torr) en las C-I', III y IV. Todas estas difusoras van refrigeradas por agua exteriormente mediante un circuito de tubos de cobre de conducción instalado a este propósito.
- c) Trampas de nitrógeno líquido instaladas en cuatro de las cáma

ras y suspendidas de las bridas superiores de cierre. La capacidad de estas trampas es de unos 20 litros. A lo largo de un experimento típico de 18 a 24 h. de duración, se necesitan de 75 a 100 l. de nitrógeno líquido para mantener la máquina operativa (nótese que no todas las trampas han de estar simultáneamente llenas y que en la primera parte del experimento permanecen vacías; ver sec. II-10).

La disposición y conexiones del sistema de vacío puede verse en la fig. II-3.

Cronológicamente el bombeo se lleva a cabo en tres etapas, cada una de las cuales implica las anteriores:

- 1) Vacío Previo. Es el que se consigue bombeando el volumen total de la máquina con las bombas rotativas. El vacío alcanzado a los pocos minutos de bombeo es de $5 \cdot 10^{-3}$ a $2 \cdot 10^{-2}$ torr.
- 2) Alto vacío Intermedio. Se consigue mediante el funcionamiento de las bombas difusoras de aceite. Las presiones alcanzadas son del orden de $8 \cdot 10^{-6}$ a $2 \cdot 10^{-5}$ torr.
- 3) Alto vacío Final. Añadiendo al bombeo de las etapas anteriores el criobombeo que se consigue con el llenado de las trampas de nitrógeno líquido. Esto proporciona un bombeo adicional para sustancias condensables. Las presiones que se alcanzan son del orden de $5 \cdot 10^{-7}$ a $2 \cdot 10^{-6}$ torr.

El aceite empleado en las difusoras es de silicona (DC704, Leybold Heraeus) para las bombas de las cámaras I y I' y convalex (Convalex 10, Leybold Heraeus) para el resto. Ambos aceites son de una presión de vapor muy baja. ($< 10^{-9}$ torr). Inicialmente el aceite Convalex sólo se empleó para la bomba de la C-III, al fin de evitar la contaminación del filamento del ionizador del espectrómetro cuadrupolar. Sin embargo los acusados efectos del aceite de silicona en la ionización superficial del

haz de yoduro de alquilo (ver secc. II-9) y los inconvenientes que de ello resultaba para la extracción de la señal de dispersión hicieron necesario sustituir el aceite de silicona por aceite Con valex en las C-II y III.

Una característica adicional del sistema de bombeo es el conjunto de interruptores de seguridad que evitan acciones im procedentes (fruto del descuido o de la casualidad) que puedan - dañar seriamente los distintos constituyentes. Una serie de relés evita la puesta en marcha de las difusoras si no funciona previamente la rotativa a la que vayan conectadas. Esto evita una calefacción inútil e involuntaria del aceite a presión atmosférica lo que ocasionaría la destrucción del mismo con el riesgo de una combustión de éste. Otra serie de relés van incorporados a las propias bombas difusoras y las desconectan automáticamente si la refrigeración por agua no es efectiva. Este dispositivo impide la "inundación" de las cámaras por aceite si no circula agua por el circuito de refrigeración, bien por olvido o por obstrucción de las cañerías.

La figura II-4 presenta un esquema de este circuito de seguridad.

B) Medida de Presiones.

En el rango del vacío previo (760 a 10^{-3} torr) la medida de presiones se lleva a cabo con manómetros de tipo Pirani, basados en la medida de la presión por variación de la conductividad térmica de un filamento a resistencia constante de éste. Se dispone en la máquina de tres cabezas de medida (Leybold-Heraeus, Mod. Thermovac TM 202) conectados a un selector de puntos de medida (Leybold-Heraeus, Mod. SM-16) que permite la lectura simultánea de hasta seis cabezas de medida. La disposición de éstas en el sistema de vacío puede verse en la fig. II-3.

Para el rango de alto vacío (de 10^{-3} a 10^{-9} Torr) se

dispone de lámparas de ionización tipo Bayard-Alpert (Leybold-Heraeus, Mod. IM20, cabezas de medida IR 20, IE20) basadas en la ionización de las moléculas del ambiente. Este tipo de cabezas dispone de un colector de pequeño tamaño, que hace que el efecto de los Rayos X secundarios sea despreciable en la medida. En las experiencias ordinarias se utilizan tres cabezas (en las C-I II y III) que permiten la medida simultánea de presiones en estas cámaras.

Los datos de presiones que se dan son las lecturas nominales de los aparatos calibrados para N_2 seco. No se han hecho correcciones a estos valores para las sustancias utilizadas. Esto es decisivo en caso de la C-I en condiciones de trabajo, cuando se inyecta helio y yoduro de alquilo. En estas circunstancias las lecturas de esta cámara tienen sólo un carácter orientativo y no corresponden a las presiones reales de estas sustancias.

La disposición de las lámparas de ionización se representa igualmente en la fig. II-3.

C) Detección de fugas y Puesta a punto del vacío.

Una vez ensamblada la máquina y con anterioridad a cualquier otra experiencia que implique la formación o detección de haces es necesario llevar a cabo experiencias de puesta a punto de vacío; es decir, conseguir la máxima estanquidad posible del sistema y asegurar el funcionamiento óptimo de los elementos de bombeo. La conjunción de ambas cosas dará lugar a un grado de vacío elevado y estable.

La abundancia de compuertas, pasamuros, bridas, etc., que comunican con el exterior hacen que la estanquidad del sistema sea más difícil de conseguir. Es necesario que todas las bridas posean superficies pulimentadas y limpias y que las juntas tóricas que llevan estén en perfectas condiciones.

La fuga global del sistema se ha determinado en el rango de 300 a 10^{-3} torr (en el rango de vacío en que la desgasificación de las superficies interiores es poco importante) midiendo el aumento de presión con el tiempo. En la Fig. II-5 puede verse una de estas representaciones. El primer tramo, de mayor pendiente, corresponde al efecto conjunto de la desgasificación de las paredes y de la fuga de aire desde el exterior, pero a partir de 10^{-1} torr, el primer efecto es despreciable. La fuga es la pendiente de la recta que se obtiene y sobre un volumen de unos 100 l. es de $2 \cdot 10^{-3}$ torr.l/s.

Por otra parte, para determinar las fugas de cada uno de los elementos de cierre se dispone de un detector de fugas calibrado para He³ y He⁴ (Leybold-Heraeus, Ultratest-M) capaz de determinar fugas en el rango de 10^{-6} a 10^{-11} torr.l/s. Ello ha permitido igualmente comprobar la bondad de las soldaduras en la máquina. Son necesarios, además, periódicos exámenes de fugas para asegurarse del buen estado de las juntas tóricas, y sustituirlas cuando estén deterioradas. En general se consideran aceptables fugas de 10^{-7} torr l/s a través de elementos de cierre sellados con juntas tóricas.

Con esta estanquidad y con el funcionamiento óptimo del bombeo que se posee, las presiones que se alcanzan en cada cámara vienen dadas en la tabla II-2. En estas condiciones pueden inyectarse los gases y calentarse los hornos para la producción de los haces. Las presiones de trabajo con esta carga vienen igualmente dadas en la tabla II-2.

FIGURA II-3. ESQUEMA DEL SISTEMA DE VACIO

C-I	Cámara del nozzle.
C-I'	Cámara tampón para bombeo diferencial.
C-II	Cámara central de cruce de los haces.
C-III	Cámara del ionizador-cuadrupolo.
C-IV	Cámara del horno de álcali.
D-I',III,IV	Difusoras de aceite de tres etapas de 400 l/s (Leybodiff 400, Leybold Heraeus).
D-I,II	Difusoras de aceite de tres etapas de 1000 l/s (Leybodiff 1000, Leybold Heraeus).
BR-1,2	Bombas rotativas de aspa de dos etapas de 60 m ³ /s. (D60A, Leybold Heraeus).
V	Válvulas de cierre manual NW-40-KF (Leybold Heraeus).
IG-1,2,3	Cabezas de medida de presión por ionización (IR20, IE20, Leybold Heraeus).
TM-1,2,3	Cabezas de medida de presión por conductividad térmica. (Thermovac TM202, Leybold Heraeus)
B	Baffles refrigerados por agua.

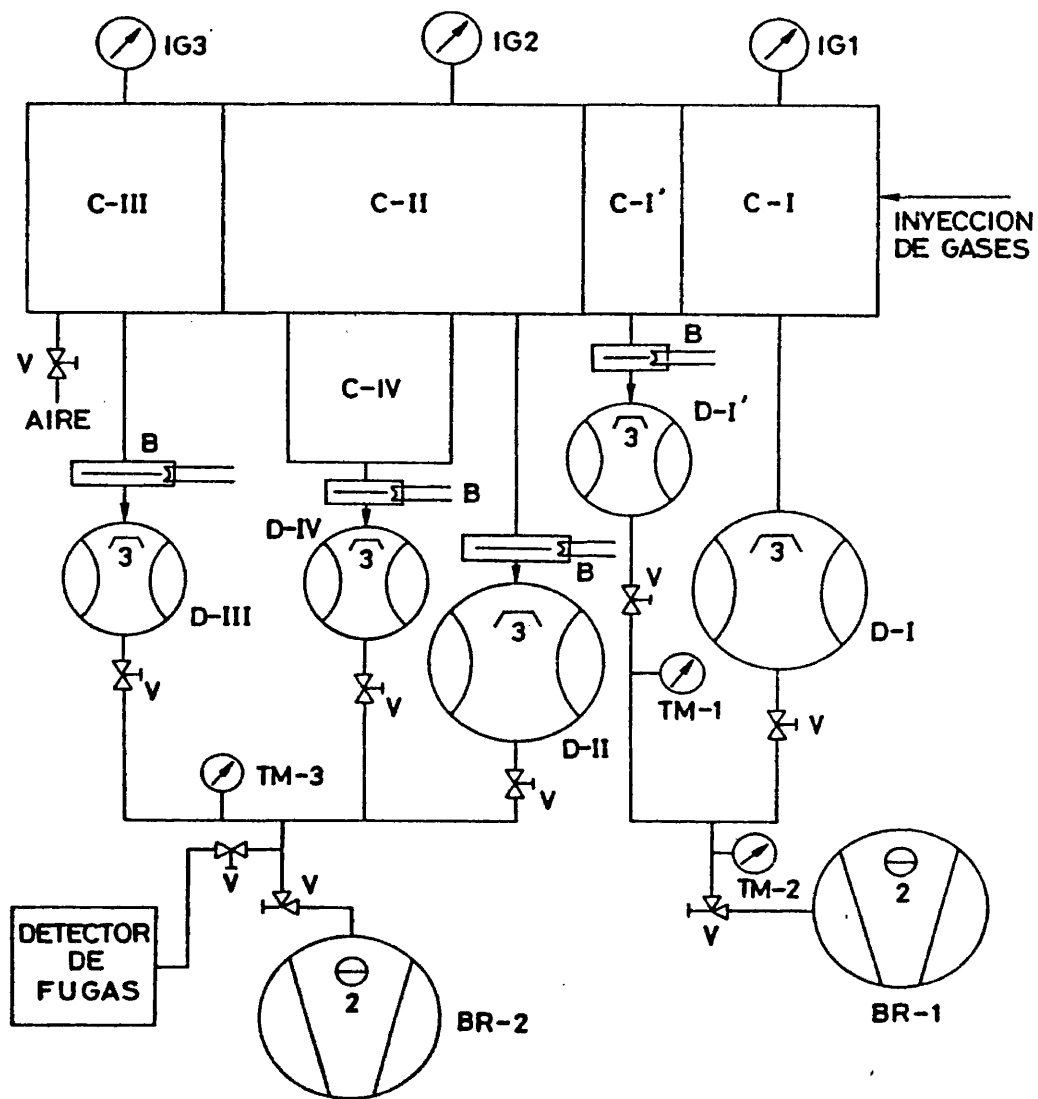


FIG. II-3

FIGURA II-4. ESQUEMA DEL CIRCUITO DE SEGURIDAD DE VACIO

BR-1,2,D-I,I'

II,III,IV

T

Como en Fig.II-3.

Relés que actúan por control termostático montados en el cuerpo de las difusoras. Los relés se abren, desconectando las difusoras si la temperatura de éstas se hace demasiado alta.

P

Relés que actúan si las bombas rotativas BR-1 o BR-2 están en funcionamiento. Para que pueda suministrarse fuerza a las difusoras, las rotativas correspondientes deben estar funcionando.

VS

Válvulas automáticas incorporadas a las bombas rotativas. Al apagarse las bombas las válvulas se cierran automáticamente permitiendo la aireación de las rotativas pero manteniendo estanca la zona bombeada. Al encenderse las rotativas las válvulas se reabren cuando el aire de las rotativas ha sido evacuado.

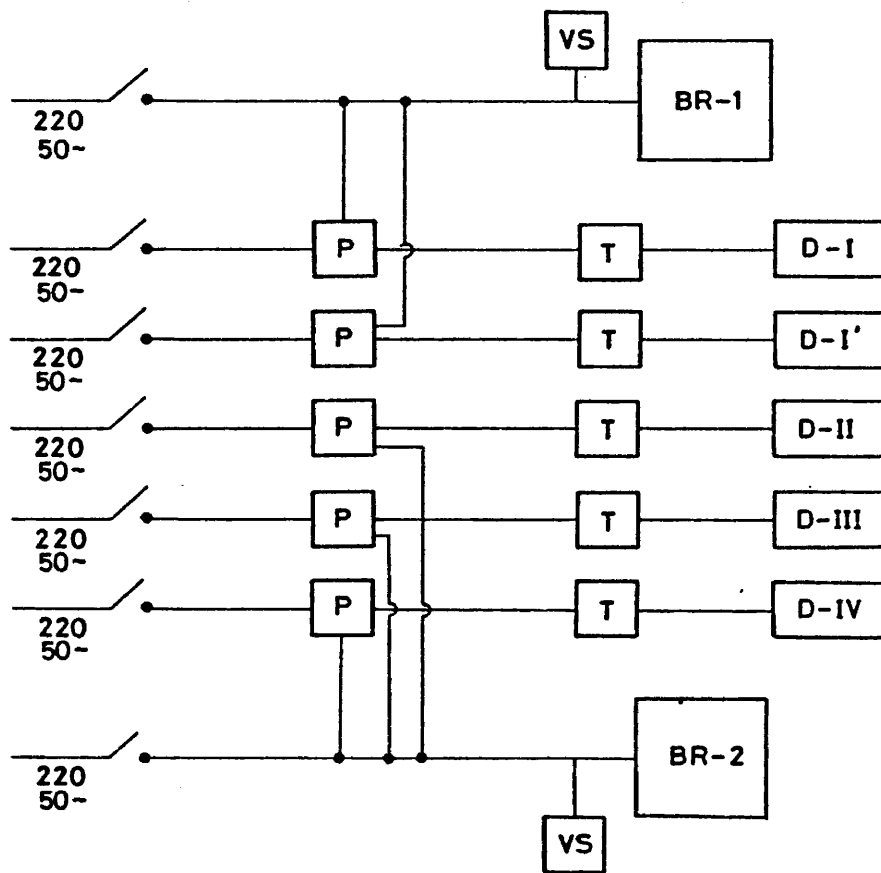


FIG. II-4

TABLA II-2

PRESIONES DE TRABAJO EN EL INTERIOR DE LA MAQUINA

	C-I	C-II	C-III
Sin haces	$5 \cdot 10^{-7}$	$4-2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Con haces	$5 \cdot 10^{-5}$ a $5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$

Presiones en torr.

Las presiones de C-I' y C-IV no suelen medirse durante el experimento. Sus valores típicos son 1 a $5 \cdot 10^{-5}$ y $4 \cdot 10^{-5}$ respectivamente, cuando hay haces.

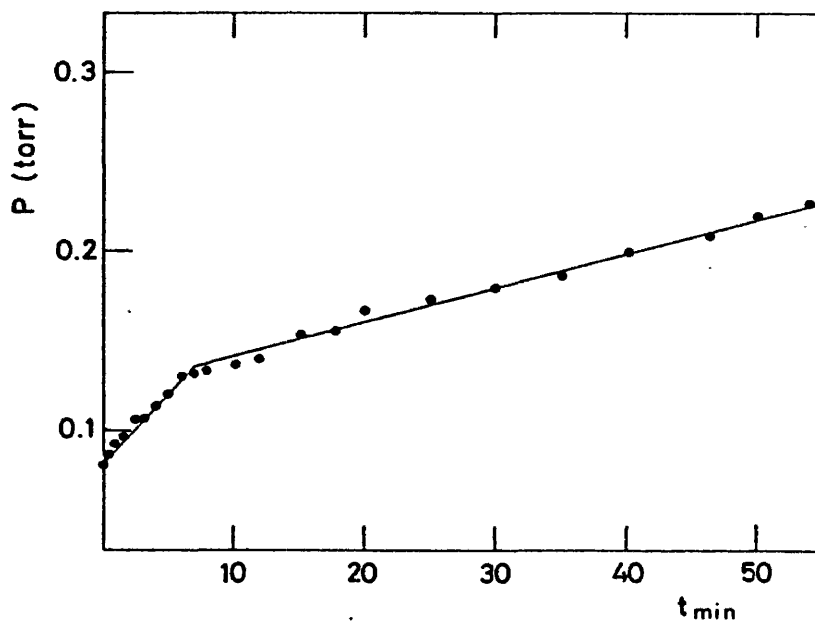


FIGURA II-5.- DETERMINACION DE LA FUGA GLOBAL DEL SISTEMA DE VACIO.

Se representa el aumento de presión con el tiempo manteniendo estanco el sistema, pero sin bombeo. El primer tramo, de pendiente más brusca, corresponde al efecto combinado de fuga de aire desde el exterior y desgasificación de las superficies interiores. Este último efecto varía con el tiempo de bombeo y depende de la limpieza de las superficies interiores. La pendiente del segundo tramo de la recta es la fuga del sistema.

II.3.- FUENTES DE LOS HACES.

A.- Fuente del haz de álcali.

Está constituida por un horno convencional de monel^{4,62} cuyas dimensiones y esquema vienen dados en la fig. II-6.

El rasgo más saliente de este horno es el orificio de salida del alcali que está constituido por un tubo de acero de 0,5 mm. de diámetro interior y de una longitud de 57 mm.

La carga de potasio se realiza separando la parte superior del horno, que contiene el tubo de salida, del resto del horno al que está unido por cuatro tornillos M-5. La calefacción del horno se lleva a cabo por un doble circuito de resistencias alimentadas por dos fuentes de corriente AC. Uno de ellos calienta la masa del horno, estando la resistencia enrollada en una placa de cerámica refractaria. El otro circuito de resistencias calienta la parte superior y el tubo de salida de potasio para evitar la condensación de éste y la eventual obstrucción del conducto de salida.

El horno está contenido en una carcasa cuyas paredes van refrigeradas por contacto con la trampa de N₂ líquido de esta cámara. De una de las paredes sale el túnel de colimación del haz. En el interior de la carcasa el horno va montado sobre cuatro tornillos que lo soportan y sirven para alinearlos. Estos tornillos, a su vez, van roscados en una placa de teflón que sirve para aislar térmicamente el horno de las paredes de la carcasa. En la Fig. II-7 puede verse un esquema del conjunto carcasa-horno. Todo este conjunto va sobre una cola de milano que permite la manipulación del horno para la carga sin perder la alineación.

La finalidad de la refrigeración de la carcasa es la de disminuir la presión en el entorno del horno y evitar que el potasio escape por otro conducto distinto al túnel de colimación.

Se logra así que la señal de fondo de potasio en la cámara de dispersión que no proceda del haz, sea despreciable.

La temperatura del horno y del tubo de salida se miden con dos cabezas de termopares situadas en los lugares apropiados.

Las condiciones típicas de operación del horno vienen dadas en la tabla II.3.

Aunque el horno puede ser usado para cualquier metal alcalino, todos los experimentos realizados hasta ahora se han llevado a cabo con potasio. Con el horno lleno, es posible tener haces suficientemente intensos y estables durante un período de 12 a 24 horas.

TABLA II-3

CONDICIONES DE OPERACION DEL HORNO DE ALCALI

Temperatura del horno:	300-320°C
Temperatura del tubo de salida:	320-340°C
Temperatura de la carcasa y del tunel de colimación	-100°C
Resistencia del circuito de calentamiento del horno	60 Ω
Resistencia del circuito de calentamiento del conducto de salida:	30 Ω
Voltaje de alimentación AC:	25-75 V

B.- Fuente del haz supersónico ("nozzle").

El haz primario de esta máquina de haces moleculares es un haz supersónico, producido por expansión hidrodinámica de un gas a través de un pequeño orificio (nozzle).

FIGURA II-6. ESQUEMA DEL HORNO DE ALCALI

En la parte superior se representa el horno ensamblado. A es la resistencia calefactora; B el compartimiento de almacenaje de potasio fundido y C es la cámara de vapor de potasio anterior al conducto de salida.

En la parte inferior se representan vistas desde arriba de las dos piezas que componen el horno ensambladas.

No se representan las cabezas de termopares ni el cableado eléctrico.

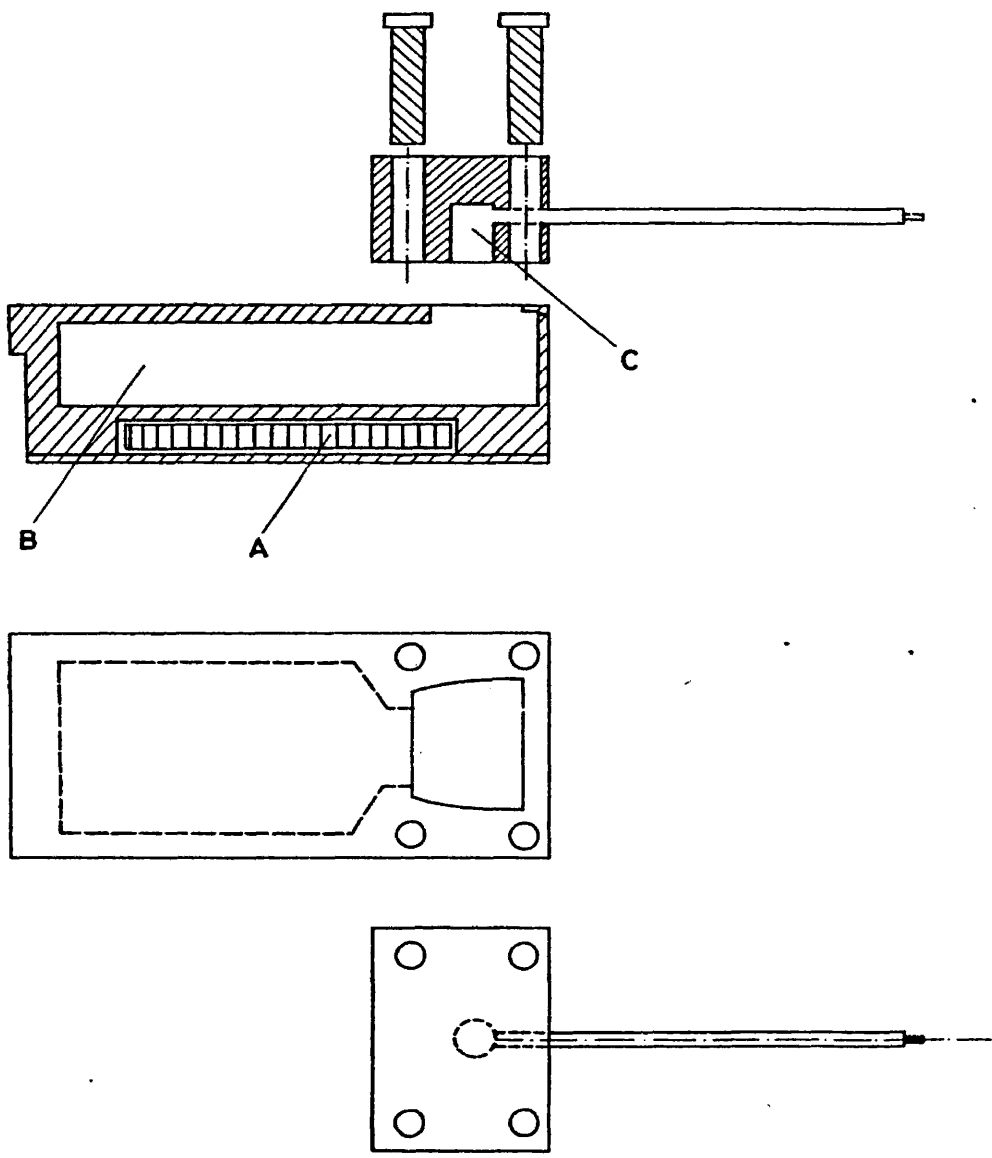


FIG. II-6

42

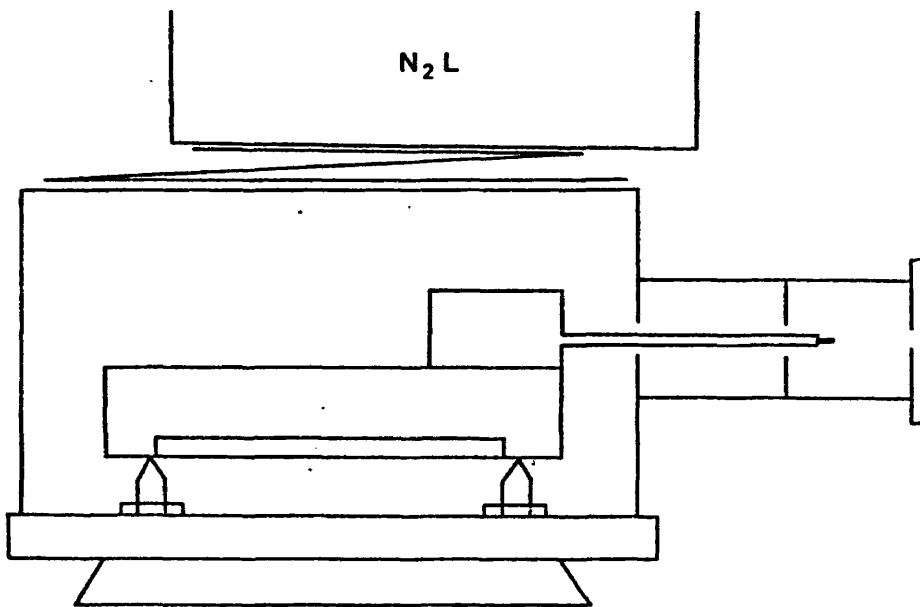


FIGURA II-7.- ESQUEMA DEL CONJUNTO HORNO DE ALCALI-CARCASA.

Las características de este haz⁶⁶ se exponen más adelante (Sec. III.2). El haz se forma a partir de una mezcla en la proporción deseada del gas reactivo (vapor de C_2H_5I) y de un gas inerte y ligero (He), de tal forma que este componente "acelere" al gas reactivo (técnica de seeding).

Para producir este haz se requieren tres elementos:

- a) un sistema de mezcla e inyección de gases en la máquina;
- b) horno "nozzle"; c) Skinner.

a) Sistema de mezcla e inyección de gases en la máquina.

Consiste básicamente en una línea de vacío, exterior a la máquina, diseñada para mezclar dos gases (uno de ellos vapor procedente de un líquido) en la proporción deseada a presiones predeterminadas, e inyectarlos en el horno de expansión. Esto permite producir haces moleculares supersónicos "seeded" acelerados (mediante un gas ligero) y por tanto variar la energía cinética de colisión. El sistema es análogo al de las ref.⁷⁸ y 81.

En la Fig. II-8 puede verse un esquema de la línea de vacío, así como una explicación de los elementos utilizados.

Para bombear ioduros de alquilo en una corriente de gas acelerador se dispone de una bomba peristáltica (Masterflex, Cole-Parmer Instrument Co.) con cabezas y tubos de diferentes tamaños (Mod. 7014, 7015, 7016) capaces de producir velocidades de flujo en un amplio rango. No obstante dada la relativamente baja presión de vapor del C_2H_5I (106 torr a 20°C) se ha utilizado para todos los experimentos una cabeza y tubo de pequeño tamaño (Mod. 7014) para evitar la condensación de C_2H_5I si el flujo de éste fuera superior.

El tubo utilizado ha sido siempre de Vitón,⁸¹ ya que resiste mejor que otros materiales (tygon o silicona) el calentamiento por fricción de los cilindros que comprimen el tubo, sien

do, por tanto, el menos deformable y dando un flujo más reproducible.

La mayor ventaja que presenta este tipo de bombas es su capacidad de inyectar bajas presiones de un gas (como vapor de C_2H_5I) en flujos de otro con presiones elevadas (hasta 1 atm. de He o H_2) sin que se produzca la contaminación de la fuente de baja presión.⁸¹ (No obstante en las presentes experiencias, la máxima presión de He utilizada ha sido de ≈ 200 Torr). Una segunda ventaja es que la velocidad de flujo del C_2H_5I se puede variar en un amplio rango, ajustando la velocidad de giro del motor.

Hay varias limitaciones en el uso de este tipo de bombas.⁸¹ Una de ellas es la incapacidad que posee en mantener un flujo constante en contra de una corriente fuerte de gas transportador, y desde luego la bomba no es capaz de bombear altas presiones de gas. Otra desventaja es la baja reproducibilidad en largos períodos de tiempo de la capacidad volumétrica de bombeo para una velocidad de giro del motor dada. Esto es debido, probablemente, a variaciones en las dimensiones internas del tubo, que pueden alterarse con la temperatura, la presión del C_2H_5I y el tiempo de uso del tubo. Por consiguiente, si se requiriera una determinación cuantitativa de flujo, no bastaría un simple calibrado, sino que sería necesaria una medida de flujo independiente (e.g. un caudalímetro). No obstante, las determinaciones de caudal no son necesarias en absoluto en nuestras experiencias y se ha comprobado que una vez ajustada la velocidad del motor para una presión de C_2H_5I y ésta se ha estabilizado, la bomba da flujos muy estables durante períodos de hasta 6 horas⁸¹.

Debido a compresiones locales ejercidas por la corriente del gas acelerador y a los posibles gradientes de temperatura que pueden existir, puede darse muy fácilmente la condensación del C_2H_5I a lo largo de la línea de conducción, lo que se ve muy favorecido por los codos y estrechamientos que ésta presenta. Para evitar esta condensación se ha dispuesto de una resistencia

calefactora, que se enrolla a todo lo largo de la línea, desde la salida de la bomba peristáltica hasta la entrada en la máquina. Un variac suministra la corriente a esta resistencia, estableciendo una temperatura de unos 60°C en la línea.

De la misma forma, en el interior de la máquina, el tubo de conducción de gases desde el exterior hasta el nozzle, lleva enrollada otra resistencia de alambre aislado, que está conectada en serie con la que calienta el horno nozzle.

Las presiones en la línea (y por tanto en el horno nozzle) cuando se inyectan gases, se miden mediante un manómetro de mercurio, que presenta la ventaja de dar lecturas independientes de la sustancia de que se trate.

Se dispone igualmente de una cabeza de medida Thermo-vac, que se emplea para la comprobación del vacío en la línea de inyección.

b) Horno "nozzle".

Consiste en un horno de acero 18/8 cuyas dimensiones y esquema pueden verse en la Fig. II-9.

Su interior es hueco y se cierra por la cara posterior mediante una placa de acero de 1cm. de espesor con cuatro tornillos M-5. En el centro de esta placa va soldado un tubo de 8 mm. de diámetro que la atraviesa, prolongándose hacia afuera. Es justamente a través de este tubo por donde son inyectados los gases que proceden de la línea de vacío exterior a la máquina.

En la cara frontal del horno se encuentra el orificio de salida de gases (nozzle), que tiene 100 μ m de diámetro y una longitud de 1 mm.

El horno se calienta mediante una resistencia que lo rodea a través de taladros en la parte superior e inferior diseñados a este fin. La resistencia es hilo de nichrome enrollada en espiras y aislada de la masa metálica por tubos de vidrio que se alijan en los taladros antes mencionados.

En los presentes experimentos, la calefacción del horno no tiene otra finalidad que la de evitar que el vapor de C_2H_5I se condense en su interior, especialmente en aquellas mezclas de fracción molar más alta en C_2H_5I . Como se verá, el calentamiento del horno previene la formación de dímeros formados en la expansión, si bien las presiones que se utilizan no son lo suficientemente altas para que se presenten en proporción considerable.

La temperatura del horno se mide mediante dos cabezas de termopares independientes conectados al sistema de medida de temperaturas (secc. II-6). La temperatura del horno para casi todas las experiencias ha sido de $100^{\circ}C$ a $130^{\circ}C$.

Todo el horno va montado sobre cuatro tornillos que sirven para regular su nivel y altura, y que a su vez se enroscan en una placa que permite el movimiento de traslación (hacia delante y hacia atrás, y a izquierda y derecha). Este sistema se emplea para la alineación del horno, y, una vez conseguida ésta, se fija con un sistema de tuercas y tornillos.

c) Skimmer.

Es un tronco de cono hueco, de duraluminio, y agujereado en su vértice, con un ángulo exterior de 70° y un interior de 50° . El orificio es de 0,3 mm. de diámetro.











El skimmer se halla situado a 2 cm del orificio de salida del horno nozzle y con el vértice dirigido hacia él. Es la única comunicación que existe entre la C-I y C-I'. Su finalidad es extraer a través del orificio central una pequeña parte del

gas expandido, mientras que el resto de gas es rechazado para que se bombee. En la región del skimmer las colisiones entre las moléculas del gas disminuyen drásticamente, y al emerger del skimmer el haz está ya formado, entrando en la cámara tampón C-I' que lo colima y provee del bombeo diferencial necesario.^{4,64,66}

El conjunto horno nozzle-skimmer se encuentra contenido en la C-I. El bombeo de esta cámara permite operar con presiones en el nozzle de unos 200 torr de argón a 50°C. La presión máxima que pueda alcanzarse en el nozzle para un gas o para una mezcla de gases, viene limitada por la presión de la cámara o por la presión previa. En general se ha observado que presiones superiores a $1 \cdot 10^{-3}$ torr atenúan de forma decisiva los haces formados. Por otra parte para que la difusora trabaje con rendimiento es necesario que su presión previa sea $< 10^{-1}$ torr; si por algún motivo ésta se hace mayor, la velocidad de bombeo de la difusora disminuye rápidamente y la presión en C-I supera la presión mínima para que puedan formarse haces.

FIGURA II-8. ESQUEMA DE LA LINEA DE INYECCION DE GASES

Esquema simplificado de la línea de vacío de alimentación al horno nozzle.

	Matraces conteniendo líquidos volátiles (C_2H_5I)
	Manómetro de mercurio
	Bomba peristáltica
	Línea de vacío
	Línea de flujo de gases (vidrio)
	Línea de flujo de gases (cobre)
	Llave de vidrio
	Llave de Teflon
	Llave de aguja
	Llave angular
TM	Cabeza de Medida de Presiones (Thermovac, Leybold)

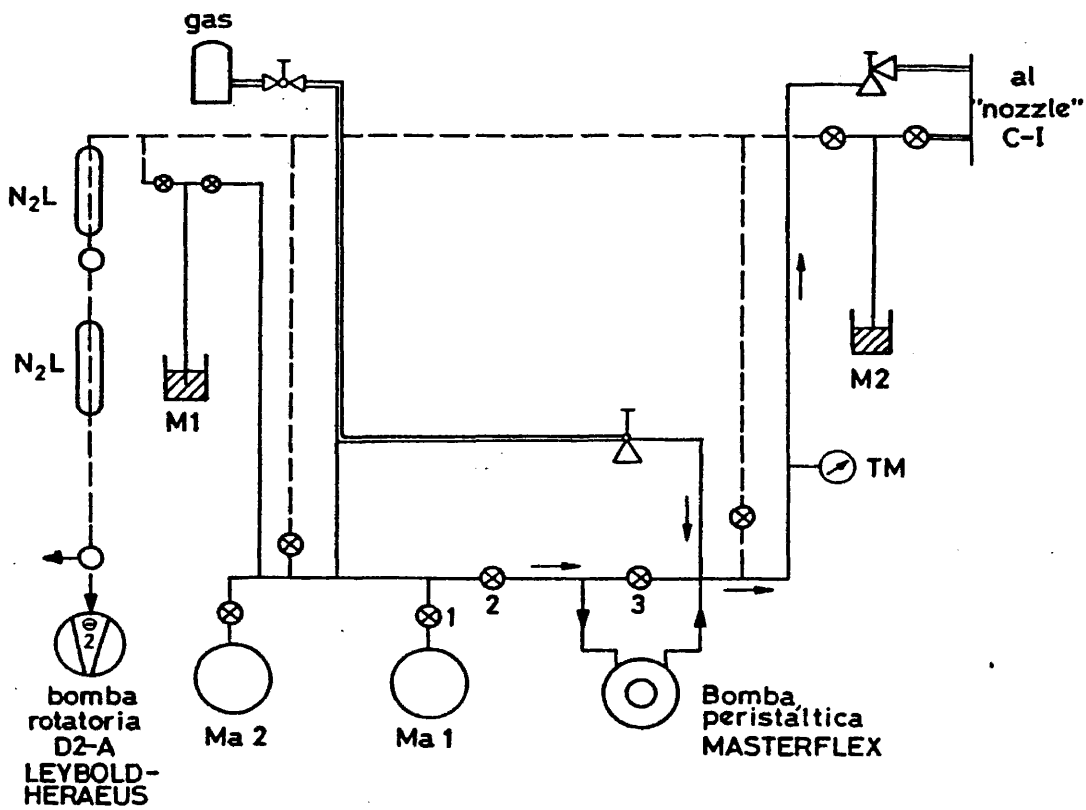


FIG. II-8

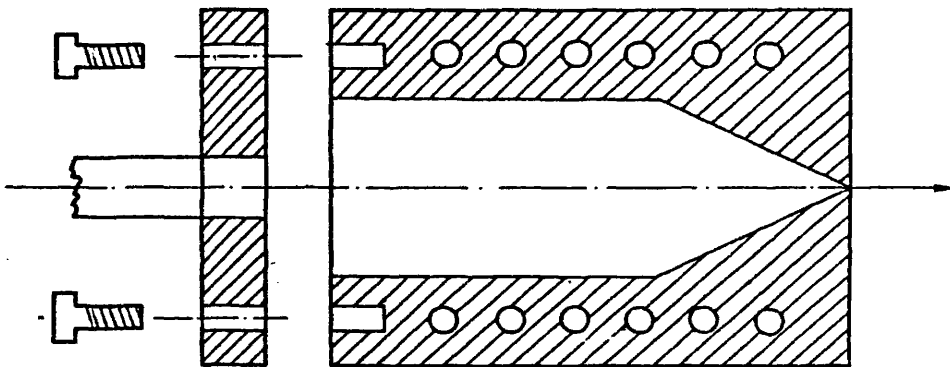


FIGURA II-9.- ESQUEMA DEL HORNO NOZZLE. (CORTE LONGITUDINAL)
ESCALA 1:1.

II.4.- DETECTORES.

Los detectores de que se dispone sirven para la caracterización de cada uno de los dos haces y para la detección de los productos de dispersión (fundamentalmente los productos de la dispersión reactiva; es decir, KI).

En las experiencias presentes sólo se han utilizado dos detectores: uno para la detección por ionización superficial del haz de potasio y de los productos de dispersión (eventualmente, y en ciertas condiciones, como se verá más adelante, se ha podido detectar por ionización superficial el haz de C_2H_5I); y otro, constituido por un ionizador-espectrómetro de masas cuadrupolar, para la caracterización del haz supersónico, tanto en cuanto a su densidad (n^2 moléculas/cm³), como a su distribución de velocidades.

A.- Detector de álcali y de dispersión.

El detector de dispersión (que se ha utilizado también para caracterizar el haz de álcalí) es un detector por ionización superficial montado sobre un motor que permite hacer barridos en ángulos θ en torno a una circunferencia cuyo centro es el centro de dispersión, C.D, (punto ideal donde se cruzarían dos haces no divergentes) y situada en el plano de cruce de los haces. (La definición de los ángulos del sistema de referencia del detector ϕ y θ y su relación con las coordenadas angulares polares viene dada en la Fig. II-10). La disposición del detector permite recoger el producto dispersado tanto en el plano de colisión de dos haces ($\phi=0^\circ$), como fuera de él ($\phi \neq 0^\circ$).

El detector por ionización superficial consta de un filamento tal que puede ionizar, por colisión con su superficie incandescente, las especies de interés (K y KI). Los iones formados son atraídos por un colector cargado negativamente (a - 45V con respecto al filamento), y la corriente que se produce constituye la señal que se mide mediante el dispositivo electrónico adecuado.

FIGURA II-10. DEFINICION DE LOS ANGULOS DEL SISTEMA DE REFERENCIA LAB.

En la figura superior se representan los ángulos que se definen en el sistema del laboratorio.

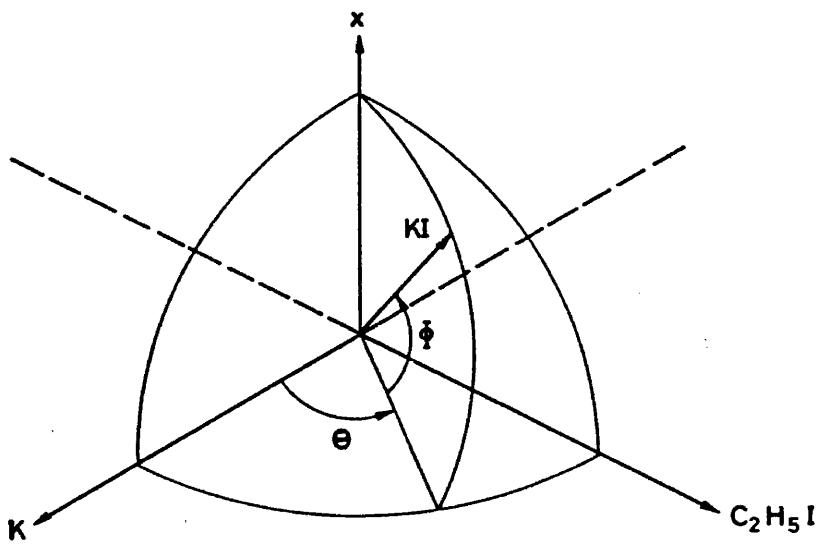
La dirección de propagación del haz de potasio define el ángulo $\theta=0$; y el plano de cruce de los haces $\phi=0$

En la parte inferior se representan las coordenadas angulares polares tal como normalmente se definen.

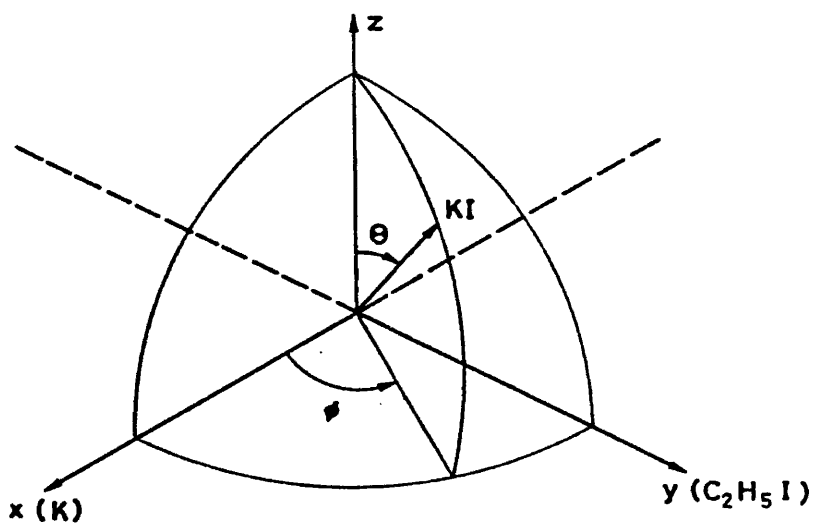
La relación entre ellas es: $\theta=\phi$; $\phi=-\frac{\pi}{2}-\theta$.

El elemento de ángulo sólido en ambos sistemas coordenados es: $\cos\phi d\phi d\theta = -\sin\theta d\theta d\phi$

Aunque los ángulos polares se representen con los mismos símbolos que los ángulos correspondientes al centro de masas, su significado es diferente.



COORDENADAS ANGULARES DEL SISTEMA DEL DETECTOR



COORDENADAS POLARES ESFERICAS

FIG. II-10

Como filamento se ha utilizado cinta tanto de wolframio como de renio, metales que poseen una gran eficacia para la ionización superficial tanto de álcalis como de haluros alcalinos.^{74, 76} Aunque en las experiencias previas se utilizó wolframio (Wolfram S.A.), las medidas de distribuciones angulares que se presentan se han llevado a cabo con cinta de renio (H. Cross Co.) de dimensiones 40 mm. (longitud) x 1 mm (anchura) x 0.025 mm (espesor). El filamento va sujeto en ambos extremos por pinzas de níquel, una de las cuales va conectada a un hilo de cobre por el cual se suministra corriente al filamento, y la otra va conectada a tierra, al tomar masa en las paredes de la caja del detector. La alimentación eléctrica del filamento se lleva a cabo con una fuente de corriente continua (LP-530 FM Lambda Electronic Co.).

Las condiciones típicas, tanto para la detección de K como de KI, en que se ha operado con este filamento vienen descritas en la Tabla II-4. Para optimizar la temperatura del filamento se ha utilizado la señal del haz de álcali, colocando el detector a $\theta=0^\circ$,*. En la Fig. II-11 se representa la señal frente a la corriente que pasa a través del filamento.

En la Fig. II-12, puede verse una gráfica de temperatura del filamento frente a corriente. La medida de temperaturas se ha llevado a cabo con un pirómetro óptico (Mod. 8627, Leeds & Northrup) y aunque la incertidumbre en la medida de la temperatura es elevada ($\approx 15\%$) coincide esencialmente con la dada en la bibliografía y en otros trabajos.^{4, 62, 76, 81}

Hay que señalar que estas condiciones de trabajo corresponden a las de un filamento "envejecido"; es decir, uno que ha sido calentado fuertemente durante varias horas (4.5A, 5 V). Si el filamento no ha sido así tratado, las condiciones de detección óptima pueden ser muy diferentes, variando con el tiempo hasta llegar a ser las de la tabla II-4.^{74, 76, 78}

FIGURA II-11. SEÑAL DEL HAZ DE POTASIO FRENTE A CORRIENTE DEL FILAMENTO.

La flecha indica el intervalo de corriente en el filamento en el que generalmente se hace la medida.

FIGURA II-12. TEMPERATURA DEL FILAMENTO FRENTE A CORRIENTE.

La medida de la temperatura se ha llevado a cabo con un pirómetro óptico, a través de la brida de plexiglás.

Los valores que se han obtenido no se han corregido para la transmisión de dicha ventana.

Las flechas tienen el mismo significado que en la fig. anterior.

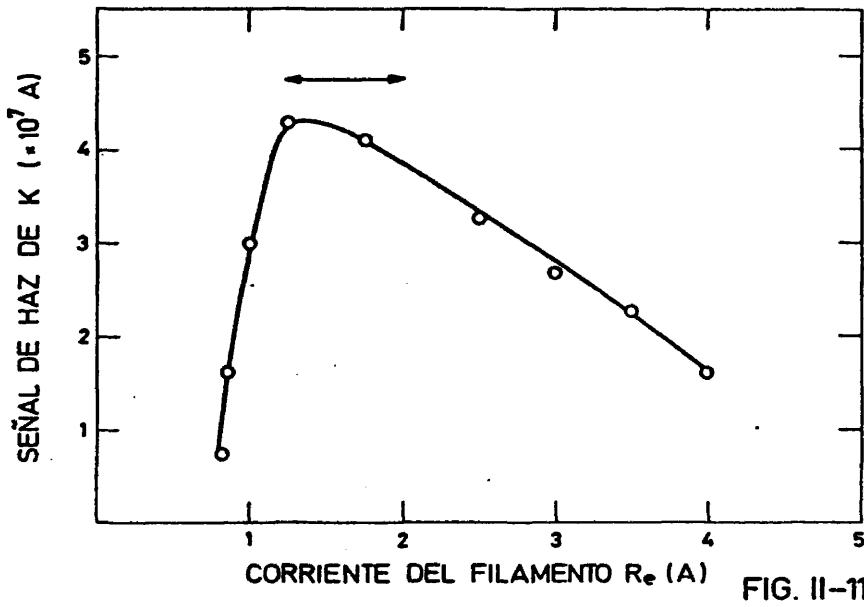


FIG. II-11

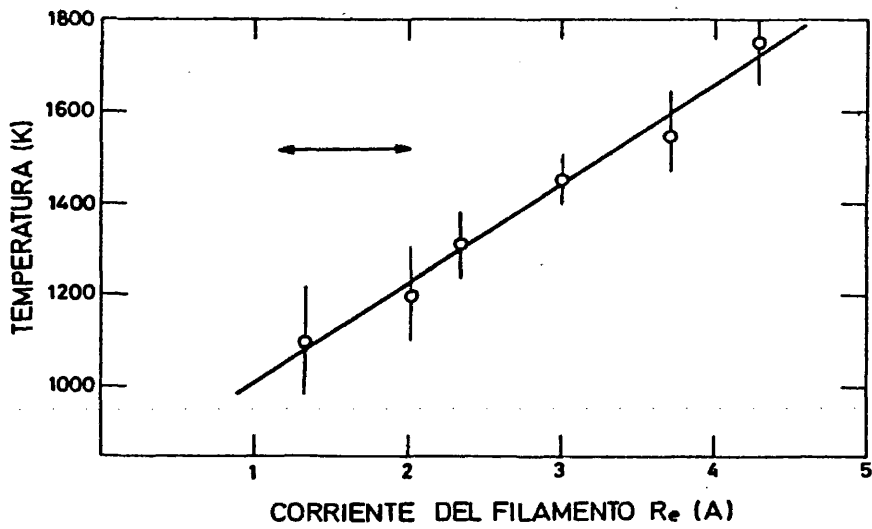


FIG. II-12

El filamento de Re , tal y como ha sido utilizado, ioniza tanto el K como el KI .^{62,78} En ninguna de las experiencias llevadas a cabo se ha utilizado un filamento tratado para la detección exclusiva de K (el llamado modo U o insensibilizado para la detección de haluros de álcali)⁷⁸. (Véase secc. II-9).

El tratamiento del filamento de Re con una corriente de O_2 para mejorar la eficiencia de ionización del Re ,^{78,82} se llevó a cabo en las experiencias de puesta a punto. Sin embargo no se observó un aumento sensible de la señal con este tratamiento, por lo que en las experiencias posteriores se suprimió.

El colector para los iones K^+ y/o KI^+ producidos por ionización superficial, es un alambre de níquel de 0,5 mm. de diámetro, y 2 cm. de longitud, y está situado a un lado del filamento, paralelo al mismo, de tal forma que no interfiera con el haz incidente en su trayectoria hacia el filamento. Sus extremos van aislados de masa enrollándose en sendos tubos de cuarzo sostenidos por tornillos de acero M-2 protegidos por tubos de cerámica. Uno de los extremos va conectado a un cable coaxial que sale de la cámara de vacío a través de un conector BNC (Cerameseal Inc.) que va soldado a la brida superior de la C-III.

El filamento y el colector están contenidos en un montaje de diseño y fabricación propias que sirve para fijarlos, regular las conexiones y proteger al filamento para evitar que se produzcan ionizaciones espúreas fuera del ángulo θ al que, en un momento dado, esté orientado el detector. Las paredes de esta caja están fabricadas de placa de níquel y un esquema de la misma puede verse en la Fig. II-13. La parte delantera se cierra con una chapa de níquel en la que longitudinalmente se ha hecho una ranura de unos 4 cm. de longitud y 1 mm de anchura, que sirve de colimador.

Esta disposición del detector permite recoger la señal de dispersión en el intervalo $-\pi/2 < \theta < 0$; es decir, para un ángulo

θ dado, recoge un cuarto de cuadrante de la esfera de dispersión total. La resolución angular en θ con este colimador es =4°, si bien basta cambiar esta placa por otras, para obtener mayor o menor resolución, según se desee. Los límites del detector en ángulos θ son -40° a 140°.

La mayor ventaja que presenta este sencillo montaje, todo él ensamblado con tornillos y varilla métrica M-2 de acero, es que es total y fácilmente desmontable, lo que facilita el cambio de filamento o su limpieza.

La parte inferior del detector aloja un tornillo M-8 de unos 6 cm. de longitud que sale hacia abajo. Este tornillo sirve para roscar el detector en un prisionero que sujeta el eje del motor. Esto permite separar fácilmente el detector del motor de giro, para extraerlo de la cámara de vacío con cuidados mínimos para conservar la alineación (basta tan sólo fijar la altura a la que debe ir el detector).

El movimiento del detector en torno al C.D. en el plano de los haces, se consigue mediante un motor síncromo A.C. de 1/2 r.p.m. (82476, Crouzet). El movimiento de este motor viene regulado por dos temporizadores (88843, Crouzet); uno con regulación de tiempo de 0,1 a 2 s y otro con regulación de 0,2 a 20 s. La conexión de estos temporizadores con el motor permite hacer barridos angulares de forma automatizada regulando a voluntad el tiempo de funcionamiento y parada del motor. Por otra parte, usando un interruptor de 3 posiciones, se consigue el movimiento del motor en sentido contrario, lo que permite hacer barridos angulares hacia delante y hacia atrás para comprobar si hay distorsión de la forma de la distribución angular a la velocidad de barrido utilizada. En la Fig. II-14 puede verse un esquema de las conexiones del motor con los temporizadores. La velocidad de giro que se ha usado en casi todos los barridos es de 0,6° por salto, efectuando un salto cada 12 seg.

FIGURA II-13. ESQUEMA DEL DETECTOR DE PRODUCTOS DISPERSADOS

En la figura superior se representa una visión esquemática de un corte del detector (no se representan las paredes laterales)

- C.D. Centro de dispersión. Corresponde al punto ideal de cruce de dos haces no divergentes.

- A Filamento de renio.

- B Colector de níquel unido a un conector BNC

- C Cubierta delantera de níquel con una ranura de 1 mm. como colimador.

Los elementos aislantes del filamento y colector son tubos de cuarzo y cerámica.

En la parte inferior una vista frontal del detector. Todo él va rodeado de un cilindro cuyas paredes están a la temperatura del N_2 líquido.

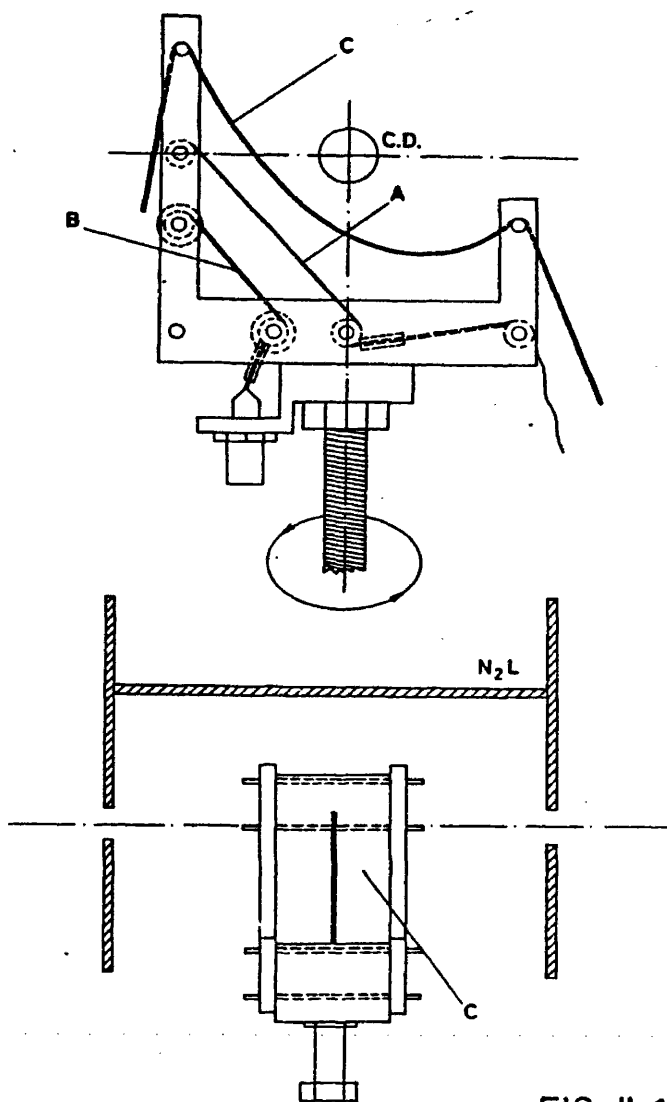


FIG. II-13

Aunque existe alguna imprecisión en el movimiento (debido a la inercia del motor), ésta es muy pequeña e insensible para los resultados que se pretenden.

Para la detección del haz de álcali se ha usado el detector de dispersión emplazándolo a $\theta = 0^\circ$ (dirección de intensidad máxima de este haz), con lo que puede medirse su flujo, y barriendo en torno a 0° puede también obtenerse su divergencia angular (Ver sec. II-7). Se ha preferido utilizar este procedimiento mejor que disponer de un monitor específico para este haz. La única precaución recomendable, al realizar las medidas con este detector, es la de calentar ligeramente el filamento después de haber pasado frente al haz para evitar la condensación de potasio o la posible contaminación de la superficie de Re^{110} .

B .- Detector del haz de expansión.

Para la detección del haz formado por expansión nozzle se dispone de un ionizador universal por impacto electrónico de alta eficiencia (Mod. O41-1, Extranuclear Laboratories Inc.) unido a un espectrómetro cuadrupolar (Mod. # 4-162-8, Extranuclear Laboratories Inc.) con polos de diámetro nominal 3/4".

El conjunto ionizador-cuadrupolo (más un multiplicador de electrones, que no se ha usado en estas experiencias) forma un todo compacto contenido en la C-III, que se soporta sobre cuatro tornillos micrométricos de cabeza esférica para la alineación del conjunto.

Los cables (de control del ionizador y lentes, los de R.F. del cuadrupolo, la señal del colector de Faraday y las de HV del multiplicador) conectan con el exterior a través de una brida UHV ad hoc (Flange Mounted Mass Filter, Extranuclear Lab.), que a su vez va montada sobre otra mayor que cierra la cámara.

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

La máxima resolución que puede alcanzarse con este filtro de masas es de $\approx 400 \left(\frac{M}{\Delta M} \right)$ y la máxima relación masa/carga que puede ser detectada es de 350 u.m.a.

Las condiciones típicas de operación para el ionizador y el espectrómetro cuadrupolar vienen dadas en la tabla II-6. Estas condiciones se refieren a la detección de C_2H_5I para medida de densidades. Las condiciones pueden cambiar (y no sólo la selección de masa) si se pretende detectar otra sustancia distinta al C_2H_5I ; incluso las condiciones óptimas de detección de haz pueden variar levemente de un día a otro.

En la sec. II-8 se dan las condiciones operativas del ionizador-espectrómetro cuadrupolar para la realización de experimentos de tiempos de vuelo (TOF).

* La optimización de la señal de dispersión ($K + KI$) da los mismos resultados que se obtienen al detectar el haz de K.

** Generalmente se emplea un filamento de Ft 92% - W 8% contaminado superficialmente con una corriente de metano o isobutileno, (ref. 79, 80)

TABLA II-4

CONDICIONES DE OPERACION DEL DETECTOR DE DISPERSION.

Corriente a través del filamento:	1,3 a 2 A
Potencial aplicado:	1 a 2,5 V
Rango de temperaturas del filamento:	1100 a 1200 K
Bias aplicado:	- 45 V

II-5.- GEOMETRIA DE LA MAQUINA.

La máquina de haces moleculares que se ha utilizado en este trabajo ha sido diseñada para el cruce de dos haces a un ángulo de 90° .

Los haces, una vez formados, han de ser convenientemente colimados a lo largo de su trayectoria, para reducir su divergencia y definir la zona de cruce.

En esta sección se recogen todas las dimensiones y distancias que definen la geometría de la máquina, tabla II-5. En la Fig. II-15 puede verse un esquema del interior de la máquina, donde se señalan los distintos elementos para la formación, colimación y detección de los haces.

En la fig. II-16 se presenta una visión esquemática del interior de la máquina.

FIGURA II-15.- ESQUEMA DE LA GEOMETRIA DEL INTERIOR DE LA MAQUINA DE HACES MOLECULARES.

GAS	: Línea de inyección de gases del exterior al horno nozzle.
C-I a C-IV	: Cámaras de vacío.
HN	: Horno nozzle para la producción del haz primario.
HA	: Horno de álcali.
CD	: Centro de dispersión (punto de cruce de los dos haces).
DPD	: Detector de productos dispersados (y del haz de álcali)
DH1	: Detector del haz primario
I	: Ionizador
CUAD	: Cuadripolo
M	: Modulador del haz primario
IH	: Interruptor del haz primario
S	: Skimmer
CN-1 y CN-4	: Colimadores del haz primario
CA-1 a CA-3	: Colimadores del haz de álcali
N ₂ L	: Nitrógeno líquido.

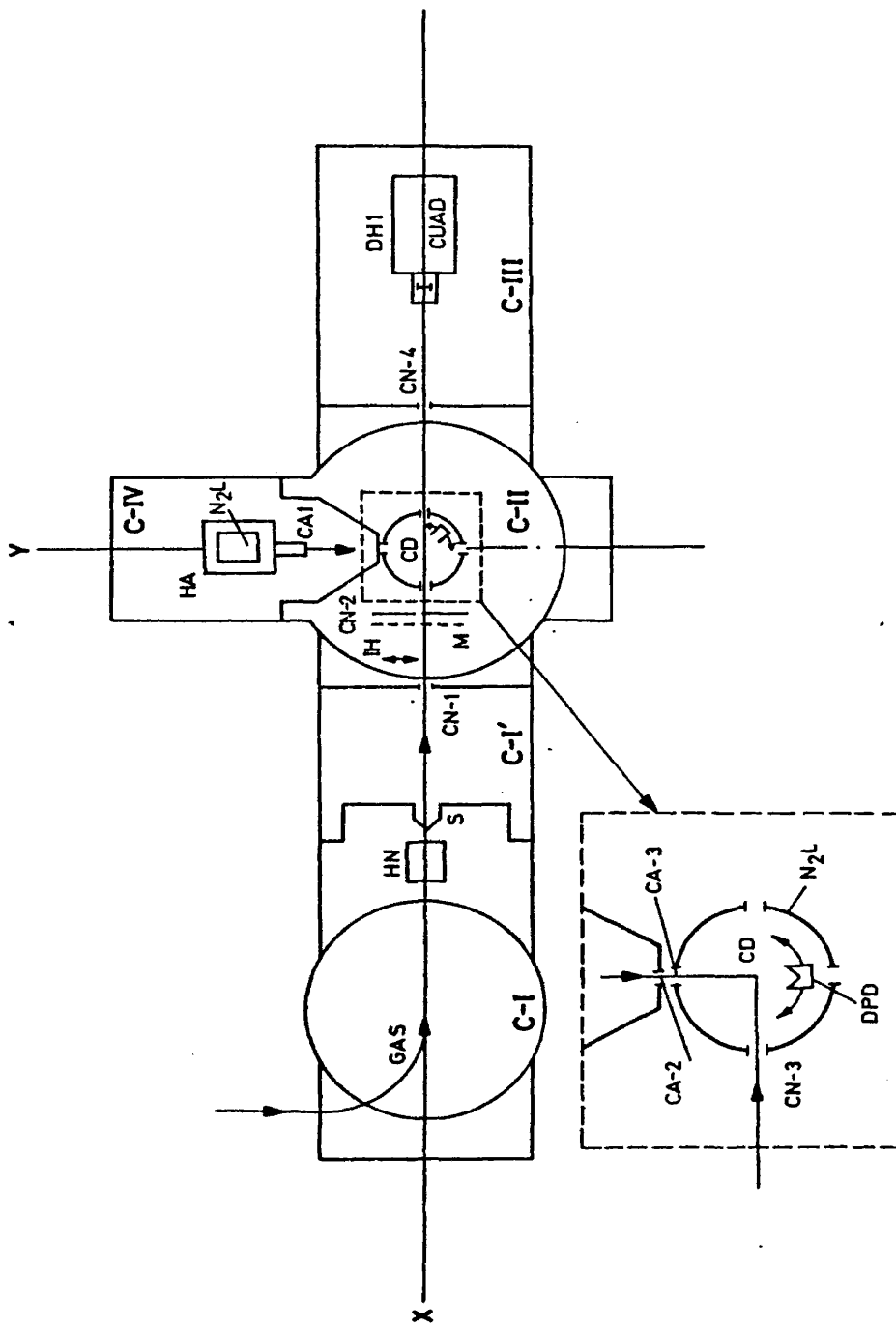


FIG. 11-15

TABLA II-5

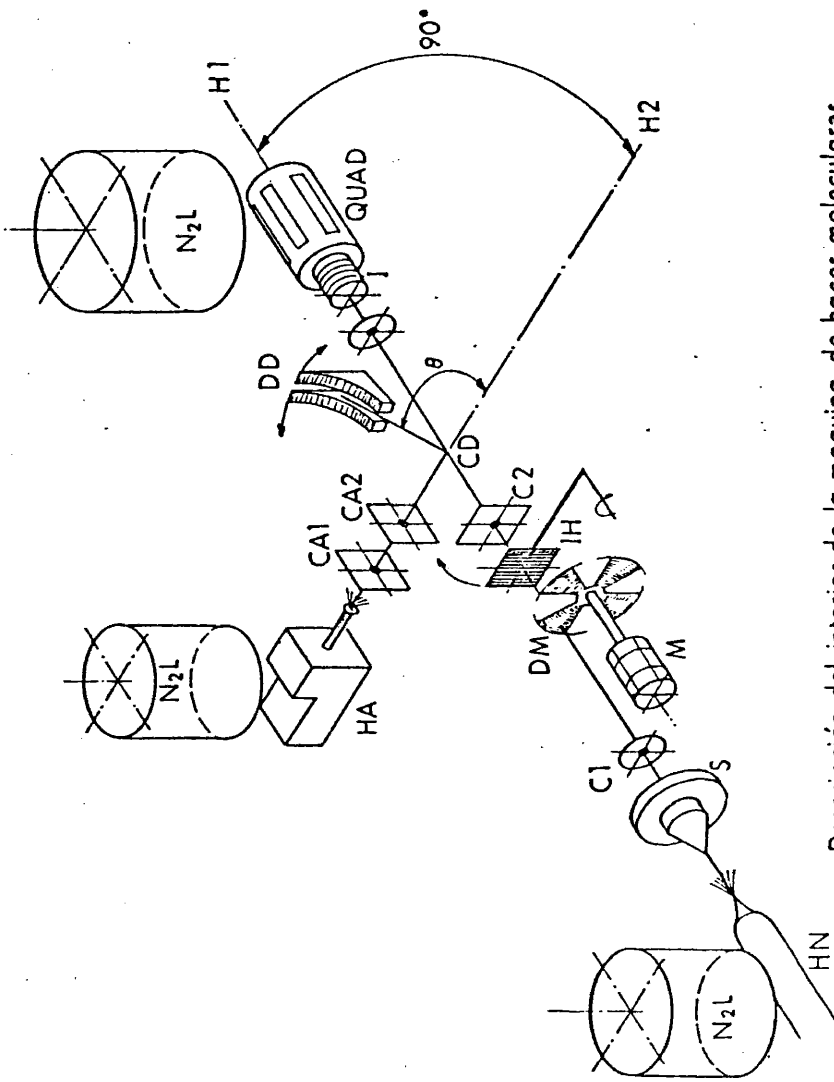
DIMENSIONES Y DISTANCIAS EN LAS TRAYECTORIAS DE LOS HACES

Las abreviaturas corresponden a las definidas en la Fig. II-15.

La dirección X es la definida por la trayectoria del primer haz; la dirección Y por la trayectoria del haz de álcali. Como origen se toma el centro de dispersión (valores negativos en el eje X indican una situación a la derecha del C.D.). La columna \emptyset se refiere a los diámetros de los colimadores.

Todas las dimensiones en mm.

	X	Y	\emptyset
CD	0	0	
DH1(I)	-210		9
CN-4	-200		20
CN-3	46		9
CN-2	55		3
M	100		
IH	130		
CN-1	190		3
S	370		0,3
HN	390		0,1
CA-3		46	9
CA-2		60	4,5
CA-1		130	1,5
HA		140,5	0,5



Descripción del interior de la maquina de haces moleculares

FIG. II-16

II.6.- ELECTRONICA.

En esta sección se enumeran los sistemas electrónicos que se han utilizado en la máquina. En su mayor parte este instrumental es exterior a ella y constituye el equipo periférico de la misma.

No se enumeran aquí los circuitos del sistema de vacío (sistemas de control, aparatos de medida de presión, etc.) que han sido ya descritos en la secc. II-2. Tampoco se incluye el sistema ionizador-espectrómetro de masas cuadrupolar del que se ha hablado en la secc. II-4.

La instrumentación electrónica está constituida por instrumental tanto comercial como construido especialmente para la máquina. En la Fig. II-19 puede verse un esquema general de la instrumentación electrónica y su disposición así como un esquema de la cámara de vacío. Para esquemas más detallados de la disposición de los aparatos de medida en las distintas experiencias (medidas de intensidad de haces, distribuciones de velocidad y distribuciones angulares) veáanse las secciones posteriores.

Atendiendo a su función podemos dividir el conjunto instrumental en las siguientes categorías:

A.- Medida de temperatura.

Para medir la temperatura en distintos puntos de interés del interior de la máquina se emplean cabezas de termopares de cromel-alumel, conectados a un termómetro digital (Mod. 590KC, Digitec Instrumentation). Este dispositivo simplifica la medida, evitando el uso de un termopar de referencia (en un baño de hielo-agua, por ejemplo) y de un electrómetro (o galvanó-

metro) para medir la corriente. Por otra parte es posible efectuar lecturas simultáneas en 32 cabezas de termopares, mediante un selector de puntos de medida (Mod. 639, Digitec Instrumentation).

La precisión de la medida es de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, y es posible medir temperaturas en un amplio rango (hasta 1800°C).

Para medir la temperatura del filamento se emplea, como ya se ha dicho, un pirómetro óptico. (Mod. 8627, Leeds & Northrup), con un rango de medida de 775 a 2800°C .

B.- Fuentes de alimentación.

- Fuente de alimentación AC para calentar los hornos.

Es una fuente de alimentación construida por nosotros* de cuatro salidas (dos de 0 a 75 V y otras dos de 0 a 25 V, 2 A corriente máxima), tipo variac, con amperímetros incorporados.

- Fuentes de alimentación DC.

Una de ellas (LP-530 FM, Lambda Elect. Co.) se emplea para proporcionar corriente al filamento del detector de dispersión, y tiene un rango de 0 a 10 V y de 0 a 10 A. La otra (LP-520 FM, Lambda Elect. Co.) se emplea para alimentar la lámpara del sistema modulador del haz primario, con un rango de 0 a 10 V y de 0 a 5 A. Ambas suministran una corriente altamente estabilizada, y es posible regular tanto la diferencia de potencial de salida como la intensidad de corriente a través del circuito (para un potencial de salida dado), con mucha precisión (variaciones de 0,1 V y 0,05 A).

C.- Modulador del haz primario, (Chopper).

El sistema de modulación del haz primario consiste básicamente en un dispositivo mecánico que corte el haz a una frecuencia dada, y en un circuito electrónico que permita extraer una señal de referencia a la frecuencia de modulación del haz. El dispositivo mecánico más simple es un disco rotatorio con una serie de aperturas equidistantes, movido por un motor a una frecuencia estable.

A lo largo de las experiencias que se han llevado a cabo se han utilizado tres tipos de moduladores.

- Un modulador comercial de velocidad variable (Mod. 191, Princeton Applied Research Co.).

Está constituido por un módulo que contiene el disco rotatorio, el motor de arrastre y un circuito electrónico de respuesta rápida para producir la señal de referencia, que va alojado en la C-II, y un monitor, exterior a la máquina, que controla y estabiliza la velocidad de giro del motor, y proporciona una señal de referencia a la frecuencia de modulación (onda rectangular de +2V).

Con este sistema se puede regular la velocidad de giro de forma continua en el rango de 0 a 100 r.p.s. con una gran precisión (+ 0,005 Hz) y estabilidad.

Para los experimentos de dispersión (y medida de intensidades del haz primario) se ha usado un disco rotatorio de 20 cm. de diámetro, con dos aperturas de 90° de anchura cada una. Esto permite variar la frecuencia de modulación de 0 a 200 Hz, aunque la frecuencia típica usada en estos experimentos es de 25 Hz. Este disco rotativo no sirve, sin embargo, para experimentos TOF, ya que posee un tiempo de apertura excesivamente

te grande para la resolución de tiempos de llegada (Secc. II-8). Para este tipo de experiencias se ha usado un disco rotativo de 20 cm. de diámetro con cuatro ranuras de 1 mm. de anchura que forman entre sí ángulos de 90° . Es posible así alcanzar frecuencias de hasta 400 Hz, siendo la frecuencia típica de modulación de 200 a 300 Hz.

El uso de este modulador presenta dos inconvenientes; uno es el gran tamaño, ocupando excesivo espacio en la C-II, y el otro es la complejidad de la conexión disco rotatorio-monitor a través de vacío, lo que ha dado lugar a no pocas averías.

- Modulador para experimentos de dispersión (y medida de intensidad de haces primarios).

El sistema anterior fué sustituido por otro mucho más simple y de tamaño más reducido. Está constituido por un disco rotativo de 8 cm. de diámetro y forma de aspa (cuatro ranuras de 45° de anchura) movido por un motor de fase síncrono AC (Crouzet, 10 r.p.s. sin carga), y por un circuito de referencia muy simple (ver esquema Fig. II-15).

La frecuencia típica de modulación del haz es de 37,5 Hz. Evidentemente ésta no es tan estable como el caso del modulador P. A. R. ($\pm 0,5$ Hz) pero es la suficiente para los fines que se pretenden.

- Modulador para experimentos de tiempo de vuelo**.

Está constituido por un disco rotativo cuya forma puede verse en la Fig. II-16 movido por un motor síncrono AC de histerénesis (53A1005-2, Globe Industries) de 400 Hz, alimentado por un oscilador de baja frecuencia, de 10 Hz a 1 MHz, (Sk-71, Kit) cuya señal es amplificada por un amplificador de potencia con una salida de 0-220 V, 500 ohmios de impedancia.

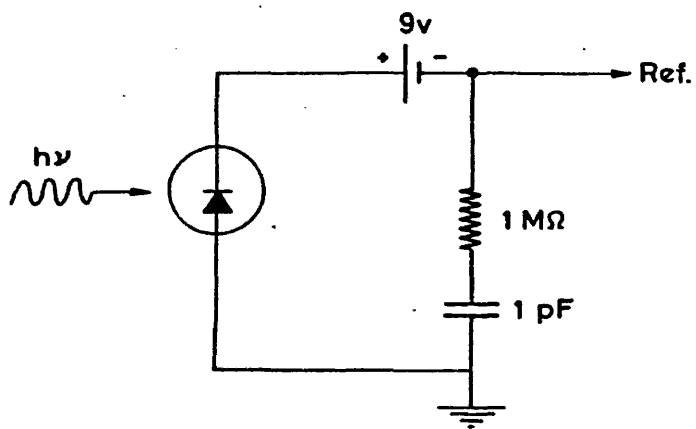


FIGURA II-17.- ESQUEMA DEL CIRCUITO DE REFERENCIA PARA EL MODU
LADOR DEL HAZ PRIMARIO.

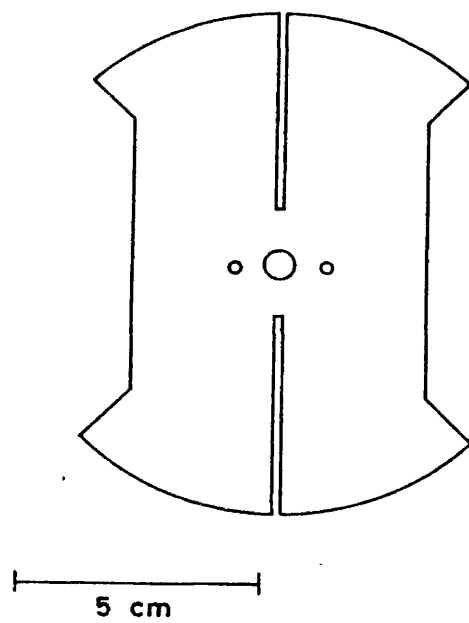


FIGURA II-18.- ESQUEMA DEL DISCO GIRATORIO DEL MODULADOR PARA EXPERIENCIAS DE TOF.

El circuito de referencia es el mismo que el del modulador anterior (fotolámpara que ilumina el correspondiente fototransistor).

D.- Instrumental para la amplificación y detección de señales.

Incluye el conjunto de aparatos electrónicos comerciales que sirven para la detección y registro de las señales que se obtienen en las distintas experiencias. Su utilización específica en cada caso, en los experimentos que nos ocupan, viene descrita en las secciones correspondientes (secc. II-7, 8 y 9).

- Electrómetro (Mod. 610 CR, Keithley Instrument).
- Amplificador de Corriente (Mod. 427, Keithley Instrument. (rango de ganancia de 10^4 a 10^{10} V/A).
- Amplificador de fase (Lock-in) (Autoloc Mod. 840, Keithley Instrument).
- Frecuencímetro (Mod. 1900 A, John Fluke) (rango de medida de 5 Hz a 80 MHz).
- Osciloscopio (Mod. 5403, Tektronic)
- Cámara fotográfica adaptable al osciloscopio para películas Polaroid (Mod. C-59, Tektronic).
- Eductor de ondas (Mod. TDH-9, Princenton Applied Research).
- Registro gráfico (Mod. Speedomax W, Leed & Northrup) (0-10 mV, velocidad 1/2" por min.).
- Electrómetro rápido y fuente de alimentación HV para multiplicador de electrones (Mod. O31-2, Extranuclear Laboratories).

*Deseo agradecer a D. Bravo del Taller Electrónico su ayuda en la construcción de este aparato.

**La puesta a punto de este modulador es obra de V.J. Herrero.


FIGURA II-19. ESQUEMA DE LA DISPOSICION DEL INSTRUMENTAL ELECTRO
NICO.

M1: Modulador para experimentos de dispersión.

M2: Modulador para experimentos TOF.

Aunque en el esquema aparezcan los dos, nunca están simultáneamente dentro de la máquina.

⊗ Corriente de la red (220 V, 50 Hz) para alimentación de los motores AC.

→ Conexiones alternativa; es decir, 

(corresponden a las distintas conexiones según la medida a realizar; ver secc. II-7, 8 y 9).

Los pasamuros eléctricos de la cámara de vacío se representan por un círculo simple en la pared de la máquina, excepto los pasamuros coaxiales (tipo BNC), que conducen las señales, que se representan por un círculo doble.

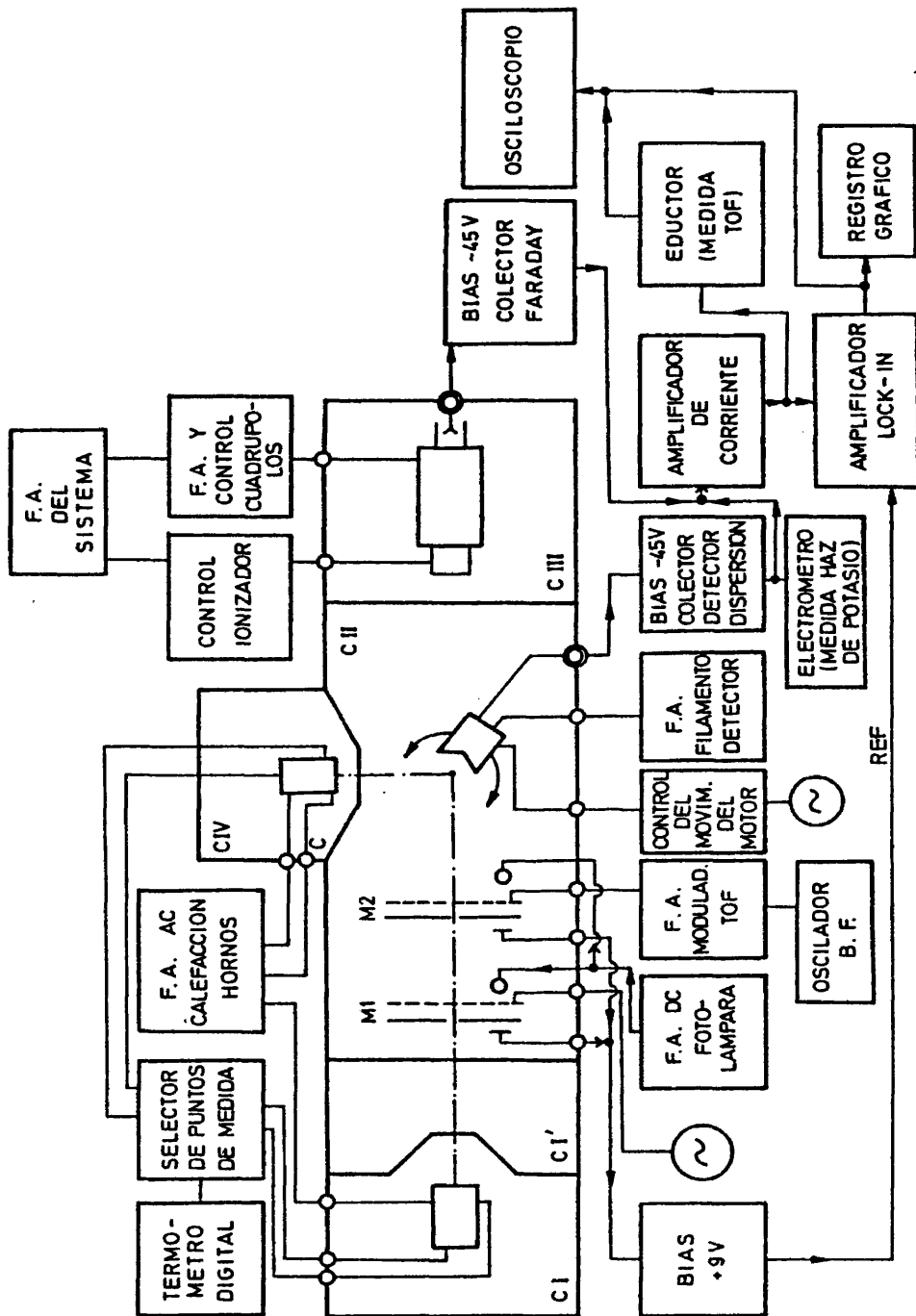


FIG. II-19

II.7.- MEDIDA DE INTENSIDAD DE HACES.

Para conocer la sección eficaz reactiva (Ec. I-1) es necesario conocer la intensidad de los haces que participan en la colisión. La intensidad de un haz es la señal que se obtiene en el proceso de su medida, y será proporcional, en unos casos, a la densidad del haz (n° de moléculas/cm³ en la zona del detector), y, en otros, a su flujo (n° de moléculas/s que llegan al detector), dependiendo de que el detector sea sensible a un tipo u otro de magnitud. La detección por I.S. es sensible al flujo, mientras que el ionizador universal por bombardeo electrónico lo es a la densidad de moléculas.

Desgraciadamente no suele ser posible conocer con exactitud (y en ocasiones, ni siquiera aproximadamente) el factor de proporcionalidad entre la señal electrónica y la magnitud correspondiente, por lo que sólo es posible conocer la variación relativa de estas magnitudes de un haz a otro, aunque trataremos de hacer una estimación razonable de su valor absoluto. Por otra parte, puesto que el objetivo que se persigue es la determinación de la sección eficaz relativa (su variación con la energía de colisión), no es necesario conocer la magnitud absoluta de las densidades de los haces que entran en juego (como se verá, el conocimiento de éstas tampoco es suficiente para determinar la sección eficaz en valor absoluto; i.e. en Å²).

En esta sección (y en las siguientes) nos centraremos en el proceso de medida (la metodología que se ha seguido), y los resultados concernientes a los dos haces serán expuestos más adelante.

A.- Intensidad del haz de alcali.

La detección del haz de alcalí se lleva a cabo con el detector de ionización superficial descrito en la sec. II-4A, situándolo en la dirección en que la señal de K es máxima ($\theta = 0^{\circ}$).

La señal DC a través del bias de -45V puede medirse en el electrómetro Keithley 610 CR. Otra disposición, adecuada para la medida de la distribución angular de K (divergencia), es la de la Fig. II-20. Para ello se dispone el detector en un ángulo en el que la intensidad sea baja y se mueve a una temporización dada, hacia $\theta = 0$, dejando que siga progresando hasta que la intensidad haya caído al nivel del ruido. El registro gráfico recoge la forma y magnitud del haz automáticamente (aunque ligeramente distorsionada debida a la anchura finita del detector; ver apéndice II). En la Fig. II-21 se representa la distribución angular del haz a varias temporizaciones, tal y como es recogida por el registro.

La intensidad del haz de K, permanece practicamente constante durante todas las experiencias de dispersión llevadas a cabo en una fecha dada, y es controlada antes y después de cada medida de la distribución angular de dispersión. (Ver sec. II-10). Su valor oscila de 2 a $4 \cdot 10^{-7}$ A para los distintos experimentos.

Las condiciones operativas del filamento con las dadas en la tabla II-4. La eficacia del Re en la ionización superficial del K, en estas condiciones, es muy alta (80 a 100%). Es justamente esta eficacia tan elevada de detección, lo que ha hecho que la I.S. se haya empleado extensivamente en experimentos de haces moleculares. Su limitación radica en que sólo se puede utilizar este método de detección con metales alcalinos, sus haluros y en menor medida con los alcalinotérreos.

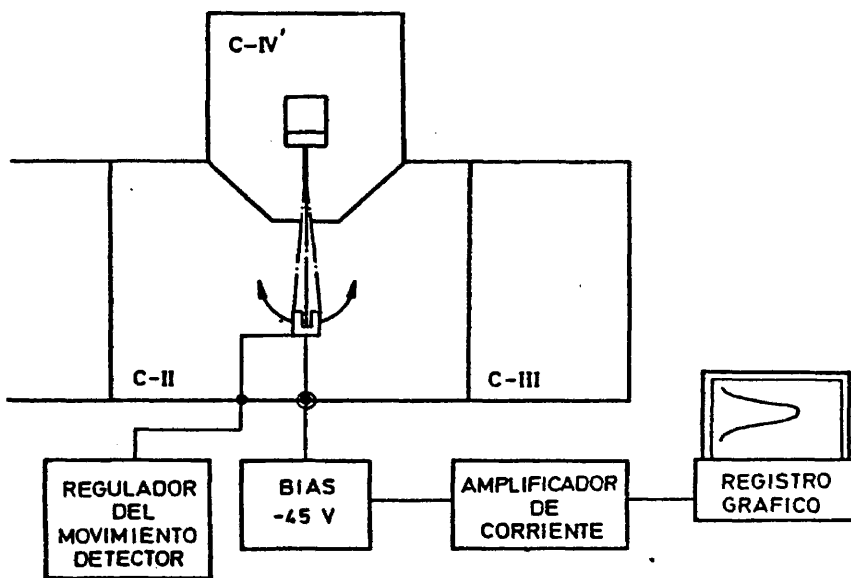
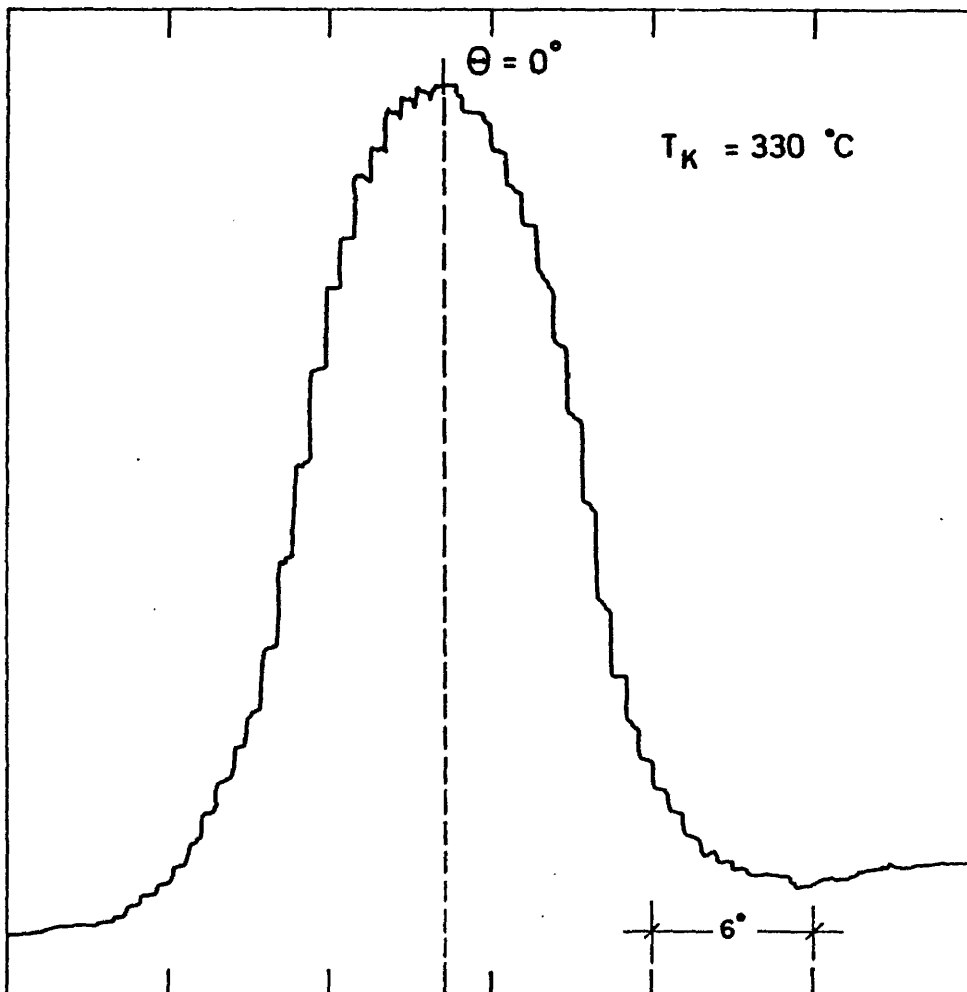


FIGURA II-20.- DISPOSICION ELECTRONICA PARA EL REGISTRO DE LA DISTRIBUCION ANGULAR (DIVERGENCIA) DEL HAZ DE POTASIO.

84



REGISTRO DE DIVERGENCIA HAZ DE K

FIG. II-21

B.- Intensidad del haz de C_2H_5I .

Las intensidades de los haces de C_2H_5I (acelerados con He) se han medido utilizando el ionizador por bombardeo electrónico-espectrómetro de masas cuadrupolar descrito en la sec. II-4-B.

Las condiciones de trabajo del ionizador-cuadrupolo para la medida de intensidad de haces son las dadas en la tabla II-6. A lo largo de todas las experiencias de medida de densidad del haz primario se ha preferido utilizar condiciones de baja emisión electrónica (en contraposición a las medidas de TCF), lo que redundaba en una mayor estabilidad del comportamiento electrónico del ionizador, permitiendo realizar medidas en períodos más prolongados de tiempo sin necesidad de reajustar los potenciales de los elementos ópticos del ionizador. La eficiencia de ionización es sensiblemente más baja que en condiciones de alta emisión, pero ello no constituye un problema, ya que el haz va modulado (es "identificable" respecto al ruido de fondo) y el cociente S/R es muy alto ($>10^3$). Por otra parte, la estabilidad de la medida compensa con creces esta disminución de intensidad.

La modulación del haz se lleva a cabo con el sistema descrito en la secc. II-6-C, a la frecuencia de 37,5 Hz. El esquema de la disposición electrónica, que puede verse en la fig. II-22 es esencialmente el mismo que el de las medidas de dispersión, salvo, naturalmente, que la señal procede del colector de Faraday del ionizador.

Desafortunadamente, las medidas de intensidad de haces primarios no coinciden en valor absoluto de un día a otro o incluso en períodos muy prolongados de funcionamiento (8-10 horas), debido probablemente a variaciones incontroladas en la electrónica del ionizador-cuadrupolo, a contaminación del filamento de emisión electrónica, o a efectos de variaciones locales de la presión de fondo. Por ello, además de las medidas que se realizan antes y después de cada barrido angular en los experimentos de dispersión

(secc. II-10), (cuya misión esencial es la de cerciorarse de que no ha habido variación de intensidad del haz durante el registro del experimento), se han llevado a cabo experimentos independientes de medida de densidades de familias de haces. Normalmente, estos experimentos se llevan a cabo fijando la presión de uno de los componentes del haz (He o $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$) y variando la presión del otro. Como el experimento es de corta duración (2 a 3 horas), no se observa ningún efecto de inestabilidad del sistema.

Estas medidas independientes tienen, por otra parte, la ventaja de apreciar claramente las variaciones relativas de la intensidad en familias de haces primarios (en que varía la proporción $P_{\text{He}}/P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}}$, manteniendo una de ellas constante), por lo que es posible escalar series de medidas (de la misma o distintas familias de haces) sin más que medir un haz común a todas.

En la Fig. II-23 se representan los resultados correspondientes a una serie de medidas. Como puede verse, puede utilizarse la curva a través de los puntos para obtener la densidad de un haz que no haya sido medido. La forma de la curva es característica y se corresponde no sólo a las de otras familias de haces de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, sino, incluso, a las de haces de otras sustancias medidos en nuestro laboratorio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) o en otro (CH_3I , CH_3Br)¹¹⁸. Inicialmente se observa un aumento debido a la mayor proporción del componente que se mide (o a una mayor concentración axial, si se mantiene constante la $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}}$ y se aumenta la de He) hasta llegar a un máximo muy suave, disminuyendo después debido a la atenuación creciente que sufre el haz al aumentar la presión total. La localización del máximo y la zona de atenuación dependen de las características del sistema de bombeo que se utiliza.

La temperatura del horno nozzle en estos experimentos se mantiene constante e igual a la de los experimentos de dispersión ($T_{\text{nozz}} = 120^\circ\text{C}$), para prevenir cualquier efecto que ésta pudiera tener en la densidad del haz.

La eficiencia típica de ionización por bombardeo electrónico es muy inferior a de la ionización superficial y suele estar comprendida entre un 1% y un 1%, según el tipo y características del ionizador y de la sustancia que se pretenda ionizar.⁴ Podría pensarse que utilizando un haz efusivo de la sustancia que quiera medirse (en el que es posible calcular con precisión su densidad absoluta) podría calibrarse el sistema ionizador-cuadrupolo, para medir densidades absolutas de haces supersónicos.^{7,8} Sin embargo, ésto no parece muy factible dada la variación de la señal que se obtiene al medir un haz de un experimento a otro, que puede ser de hasta un 25%.

A pesar de este desconocimiento intrínseco de las densidades absolutas, su densidad relativa, sí es posible determinarla por el método antedicho con un error pequeño (en el peor de los casos un 5%). Además se ha medido en un experimento las densidades de todos los haces que se han utilizado en experiencias de dispersión, coincidiendo sus valores relativos con los obtenidos a través de medidas de series de haces. En la secc. III-3 se tabulan estos resultados.

Una cuestión decisiva es la de si el haz contiene además de C_2H_5I , otras sustancias (I_2 ó dímeros del C_2H_5I) que puedan dar lugar a reacciones que entren en competencia con la que se pretende medir.^{7,8}

En particular es importante evitar la presencia de I_2 , ya que la reacción $I_2 + K \rightarrow KI + I$ tiene una sección eficaz reactiva bastante mayor que la del $C_2H_5I + K \rightarrow KI + C_2H_5$.^{61,68}

El C_2H_5I que se ha utilizado, se ha destilado, previamente a su uso, sobre pentóxido de fósforo y se ha conservado protegido de la luz, para evitar su fotólisis que produce I_2 . Además el C_2H_5I se desgasifica a vacío, en N_2 líquido antes de su utilización. Por otra parte pensando en la posibilidad de una des

composición del C_2H_5I debido al calentamiento del horno se han medido las intensidades de los picos de los iones paternos, encontrándose que la razón CH_3I^+/I_2^+ es mayor que $10^3:1$. Por consiguiente, cabe concluir que la reacción $K+I_2$ no interfiere en nuestros resultados.

También se ha investigado la existencia de dímeros formados en la expansión nozzle^{55, 81}, que podrían dar lugar a la reacción $(C_2H_5I)_2 + K \rightarrow KI + C_2H_5 + C_2H_5I$. A pesar que las condiciones de operación del horno (baja presión en el nozzle y temperatura suficientemente alta) no favorecen la formación de dímeros, se ha intentado buscar la señal que corresponda al ión paterno del $(C_2H_5I)_2$. A pesar de aumentar la emisión del ionizador, no se ha podido encontrar señal correspondiente al $(C_2H_5I)_2^+$ y como quiera que en otros experimentos con ionizadores análogos pero con condiciones más favorables se han determinado hasta tetrámeros de CH_3I ⁵⁵ cabe concluir que el haz no contiene (al menos a nuestro nivel de detección) ni siquiera dímeros de C_2H_5I .

TABLA II-6

CONDICIONES TÍPICAS DE OPERACION PARA EL IONIZADOR Y EL ESPECTOMETRO DE MASAS CUADROPOLAR EN LA MEDIDA DE INTENSIDADES DE PRIMEROS HACES

Ionizador y óptica de iones

Energía de los electrones	47,0 eV
Corriente de emisión	2,025 mA
Energía de los iones	46,5 v
Extractor	+50,5 v
Lente 1	-373,2 v
Lente 2	+18,1 v
Lente 3	-358,8 v

Cuadrupolo

Oscilador	Variable
Rango de frecuencias	3
Posición del selector	17,32 (\approx 1,25 MHz)
Cal.Masas altas (High Cal.)	7,8
Cal.Masas bajas (Low Cal.)	5,0
Selección manual de masas	7,4
Resolución	5,0
ΔM	0

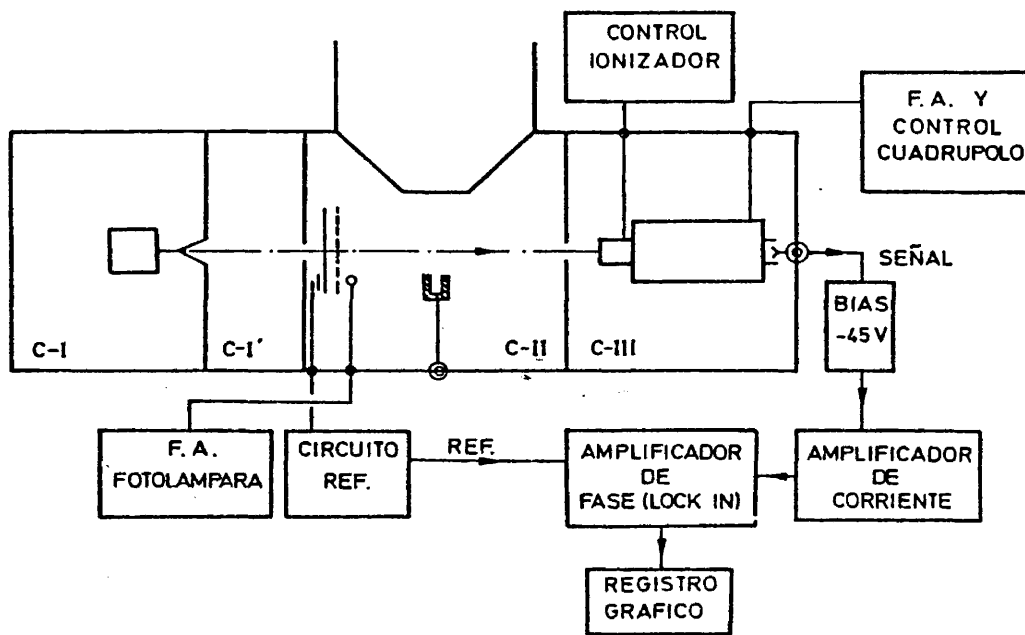


FIG. II-22

DISPOSICION ELECTRONICA PARA LA MEDIDA DE LA INTENSIDAD (DENSIDAD) DEL HAZ PRIMARIO

Símbolos como en la fig.II-19

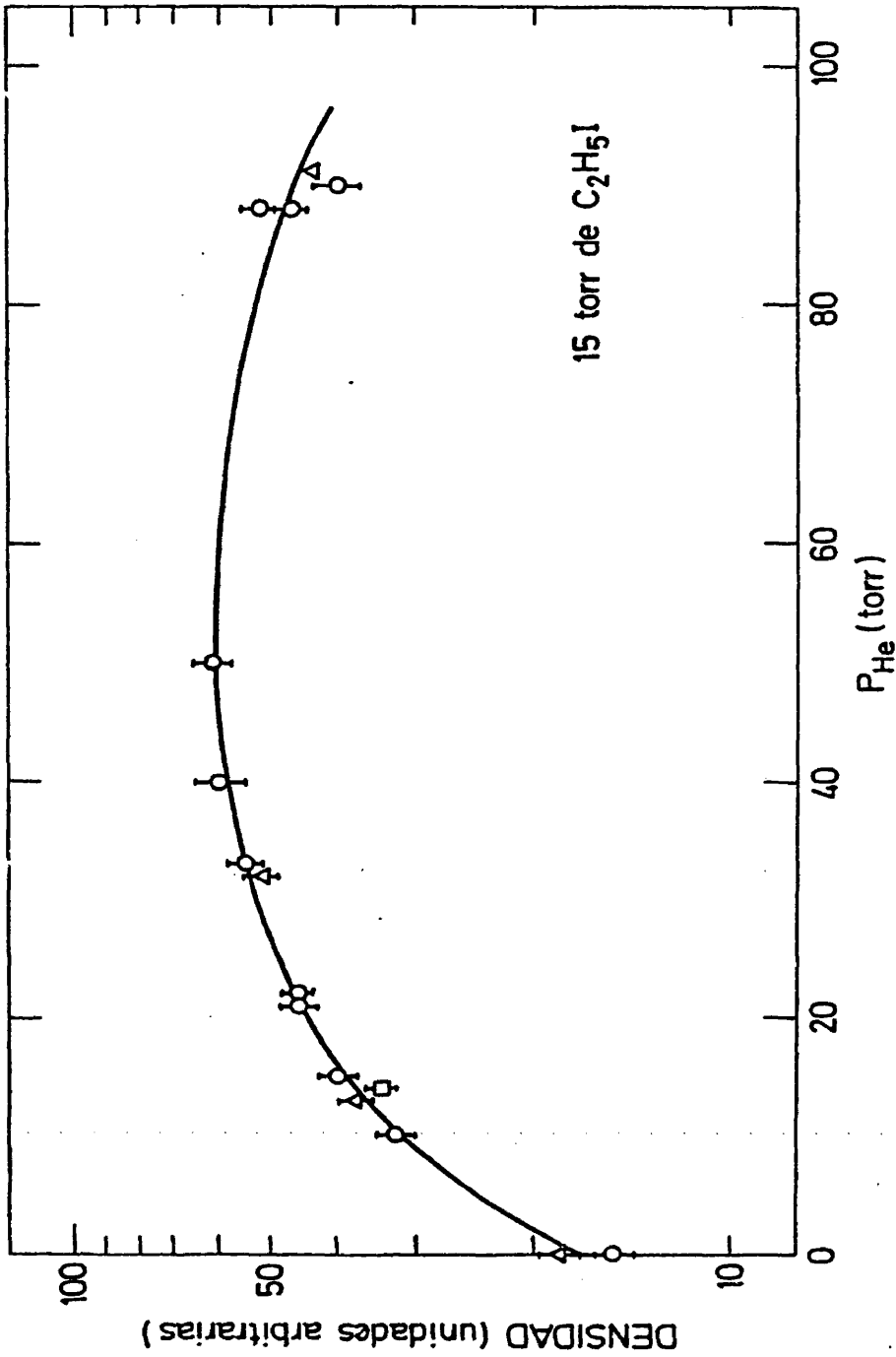


FIGURA II-23. DENSIDAD DEL HAZ PRIMARIO (SUPERSONICO) FRENTE A LA PRESION DE HELIO, A UNA MISMA PRESION DE C₂H₅I.

La línea a través de los puntos experimentales es un ajuste de éstos.

II.8.- MEDIDA DE DISTRIBUCION DE VELOCIDADES DEL HAZ DE EXPANSION.

El método que se ha seguido en este trabajo para variar la energía relativa de colisión consiste en variar la velocidad del haz de C_2H_5I , variando la proporción C_2H_5I/He (este último como gas acelerador).^{78,82} Este procedimiento tiene grandes ventajas frente a otros (como la selección de velocidades de uno de los haces); pues a la gran intensidad de los haces de expansión, una estrecha distribución de velocidades y la posibilidad de alcanzar energías traslacionales de colisión más altas,⁸² (hasta 2eV) de gran interés para el químico. Por otra parte el utilizar la técnica de aceleramiento con un gas ligero ("seeding")^{81,119} permite variar la energía así de forma continua.

El haz de expansión, sin embargo, no es tan fácil de caracterizar como un haz efusivo (cuya distribución de velocidades es maxwelliana), por lo que es necesario disponer de una técnica experimental que permita medir la velocidad más probable de las moléculas del haz, y, más aún, su distribución de velocidades. La técnica que se emplea, ya clásica en haces moleculares, es la de medida del tiempo de vuelo.^{4,77,82}

Las medidas de tiempos de vuelo (TOF) consisten, fundamentalmente, en la resolución temporal de la señal que llega al detector entre dos instantes de tiempo. Un haz molecular incide sobre el disco rotativo del modulador, dejando pasar, a través de una de sus ranuras, un pulso de moléculas, tan corto como sea posible (idealmente una función delta). En este instante una ranura, situada a 180° de la anterior, deja pasar un rayo de luz que sensibiliza un fototransistor cuya señal dispara la electrónica, sirviendo para la iniciación de tiempo. Este pulso de "muestra" contiene grupos de moléculas a las distintas velocidades que se dan en el haz, de tal manera que al moverse hacia el detector se separan entre sí según sus velocidades. El detector registra la señal de cada molécula (de cada grupo de moléculas) según sus

tiempos de llegada. En otras palabras, se detecta la distribución de tiempos de llegada $g(t)dt$ (nº de moléculas que llegan al detector entre t y $t+dt$), en vez de la distribución de velocidades $f(v)dv$ (nº de moléculas con velocidades comprendidas entre v y $v+dv$). La relación entre ambas es:

$$g(t) = f(v) \left| \frac{dv}{dt} \right| \quad (\text{II.1})$$

donde $\left| \frac{dv}{dt} \right|$ es el jacobiano de la transformación e igual a $\frac{L}{t^2}$; siendo L la longitud de la trayectoria recorrida por las moléculas a partir del disparo de tiempos. El tiempo en que acaba el "recuento" de moléculas del pulso que llegan al detector, se ve determinado por el disparo de tiempos que se produce al dejar pasar la siguiente apertura la luz, que sensibiliza de nuevo el fototransistor.

Es evidente que una frecuencia de giro lenta no permitiría la resolución en velocidades (salvo para una ranura infinitesimalmente pequeña, en cuyo caso no habría señal), pero una frecuencia excesivamente alta no permitiría discernir entre dos pulsos de moléculas sucesivas, al ser los tiempos vuelos superiores al tiempo de producción de aquéllos. Por ello es preciso buscar una frecuencia de compromiso entre el tiempo de apertura y los tiempos de vuelo.

Por otra parte, el tiempo finito de apertura del disco rotativo hace que el pulso no sea una función delta, sino que dependa de la anchura y forma de la ranura y del haz. Por tanto, ello introduce una distorsión en la distribución de tiempos de llegada, determinando la llamada función apertura $A(t)$, de forma que la distribución detectada es en realidad la convolución:

$$G(t) = \int_{t-0,5}^{t+0,5} g(\xi) A(\xi-t) d\xi \quad (\text{II-2})$$

El efecto de $A(t)$ en $g(t)$ es el de hacer más ancha la distribución y desplazar el máximo a valores de t mayores.¹¹⁸

Hay, además, otros factores que intervienen en la distorsión del de la distribución de tiempo de llegada, como es el tiempo electrónico de respuesta del detector y el tiempo que tarda en recorrer el ión formando la trayectoria interior del ionizador. Estos efectos están bien estudiados y nos referimos a otros trabajos en que se detallan (ref. 81. 118, 123)

La mayor parte de lo que se describe a continuación corresponde a otro trabajo realizado en nuestro laboratorio (ref.123) en el que el autor trabajó sólo como colaborador*. Allí se detalla la técnica experimental que se ha utilizado, así como los resultados obtenidos en la puesta a punto de la misma en esta máquina. Los resultados referentes a los haces utilizados en las experiencias de dispersión se recogen en la secc. III-2.

El detector que se utiliza en las medidas de TOF, es también el sistema ionizador-cuadrupolo descrito en la sec. II-4-B.

Para modular el haz se emplearon los sistemas descritos en la sec. II-6-B. El primero de ellos (PAR Mod. 191) en las experiencias de la ref.123 sustituyéndose después por el movido por el motor de histeresis AC (53A1005-2 Globe) con el que se midieron las velocidades más probables de los haces actuales.

El dispositivo electrónico (Fig. II-24) es análogo al de las medidas de dispersión, salvo que el amplificador de fase se sustituye por un promediador de señal (eductor) TDH -9 P.A.R. La salida de éste se lleva al osciloscopio, de forma que el espectro TOF puede ser también fotografiado.

En la tabla II-7 se dan las condiciones de operación del ionizador-cuadrupolo y de la electrónica utilizada.

TABLA II-7

CONDICIONES DE OPERACION DEL IONIZADOR-ESPECTOMETRO DE MASAS CUADROPOLAR EN LA MEDIDA DE TIEMPOS DE VUELO

Ionizador y óptica de iones

Energía de los electrones	55 eV
Corriente de emisión	5 mA
Energía de los iones	51,8
Extractor	+47
Lente 1	-98,5
Lente 2	+35
Lente 3	-46,8

Cuadropolo *

Resolución de masas	10
Ganancia del preamplificador	10^9 V/A
Frecuencia del modulador	200 Hz

* Resto de condiciones igual que en Tabla II-6

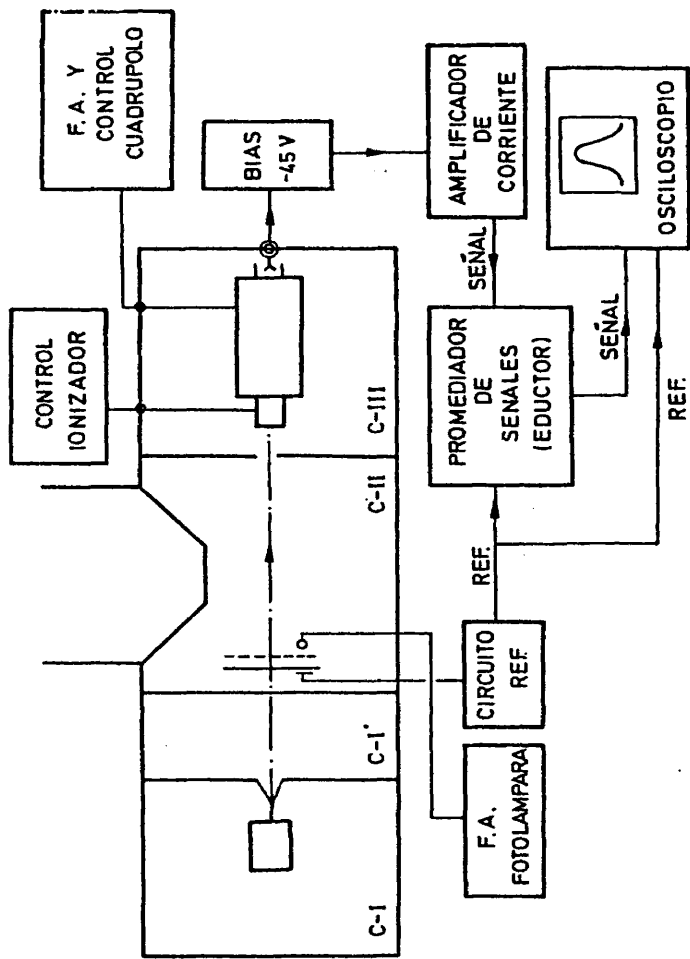


FIGURA II-24. DISPOSICION ELECTRONICA PARA LA MEDIDA DE DISTRIBUCIONES DE VELOCIDAD DE LOS HACES PRIMARIOS.
 Símbolos como en la fig.II-19

En la Fig. II-25 puede verse dos fotografías de haces de C_2H_5I puro, tomadas de la ref. 123.

La longitud de la trayectoria del haz, a partir del modulador es de $32,5 \pm 0,5$ cm., correspondiendo la incertidumbre a la trayectoria efectiva del ión formado.

La forma de las distribuciones de velocidad es prácticamente gaussiana, de manera que sólo son necesarios dos parámetros, la posición del máximo y la anchura a la mitad de la altura, para ajustarlas de forma suficientemente precisa.

En los experimentos que se llevaron a cabo para la determinación de las distribuciones de velocidad de los haces utilizados en las medidas de dispersión*, sólo se midieron las velocidades más probables de éstos. Como se verá (sec. III-2), los resultados son muy concordantes con los valores predichos teóricamente. Las anchuras de las distribuciones que se midieron, son comparables a los resultados de la ref. 123. Este procedimiento es suficientemente correcto para las necesidades de este trabajo, teniendo en cuenta que la anchura de las distribuciones de velocidad relativa va a estar dominada por la anchura de la distribución Maxwelliana de velocidades del haz de K.

*Estas medidas fueron llevadas a cabo por V.J. Herrero y A. González Ureña.

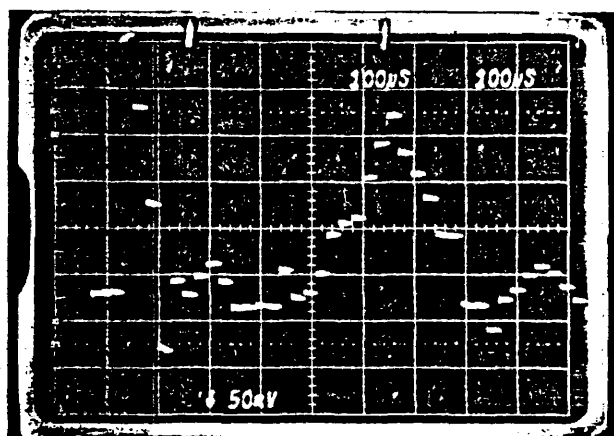
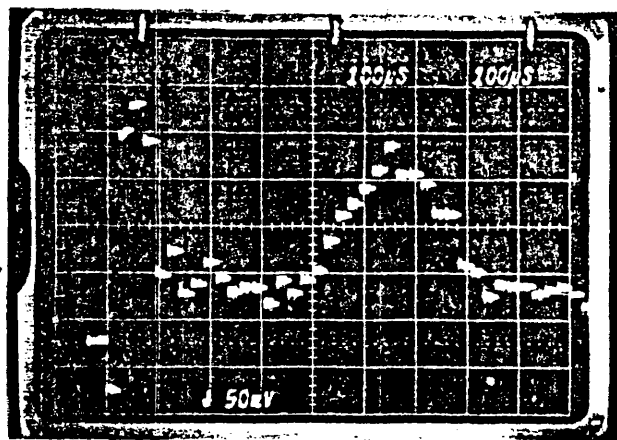


FIGURA II-25. FOTOGRAFÍAS DE DISTRIBUCIONES DE TIEMPOS DE VUELO PARA UN HAZ DE C_2H_5I PURO. Las fotografías están tomadas de las trazas del osciloscopio (ref.123)

II-9.- MEDIDA DE LAS DISTRIBUCIONES ANGULARES DE LOS PRODUCTOS DISPERSADOS.

En las secciones precedentes se han descrito las características de esta máquina, sus componentes, y cómo se formaban y caracterizaban los haces que se han utilizado. Todo ello es previo al proceso fundamental que nos ocupa en este trabajo: la medida de las distribuciones angulares de los productos dispersados en la colisión de dos haces a distintas energías de choque.

Los resultados que se han obtenido se presentan en el capítulo III, donde se describirá cómo puede sacarse información sobre la dinámica de la reacción a partir de estas medidas.

Aunque nos centremos en la reacción objeto de este estudio: $C_2H_5I + K \rightarrow C_2H_5 + KI$, el procedimiento a seguir es el mismo que el del estudio de otras reacciones análogas (de hecho en nuestro laboratorio se ha medido también $CH_3I + K$ y $C_2H_5Br + K$) (Ver también ref. 78-82 y 118).

La detección del producto dispersado se lleva a cabo mediante el detector por I.S. descrito en la sec. II-4, con un filamento de Re. Gracias al sistema de movimiento del motor, se pueden hacer automáticamente barridos en θ , de forma que la distribución angular se registre de forma continua.

El principal problema que presenta la medida de las distribuciones angulares es la baja señal que se obtiene⁴. En la disposición actual, la señal DC que se obtendría a la mayor parte de ángulos θ sería inferior al nivel de ruido existente. Por ello se precisa que la señal vaya modulada^{4, 139} y se disponga de una electrónica capaz de extraerla del ruido de fondo. La modulación de la señal se consigue, como se ha visto, modulando el haz incidente de C_2H_5I con uno de los sistemas II-6-C

(en la mayor parte de los experimentos de dispersión a 37,5 Hz). De esta forma, la señal de dispersión va a ser la única (salvo la eventual ionización superficial del haz primario) que va a incidir sobre el detector a esta frecuencia. Utilizando un amplificador de fase (lock-in), se recoge sólo la señal en un estrecho entorno de frecuencias centrados en la de referencia. El resto del ruido a otras frecuencias (principalmente a 50 Hz) y el ruido aleatorio será filtrado y descartado de la señal.

Es posible así, discernir la señal de dispersión de la procedente de la ionización del haz de K, que al no ir modulado no se recoge como tal. Esto es muy interesante, pues permite detectar la señal de dispersión a ángulos bajos, en los que la señal D.C. del haz de K es órdenes de magnitud superior a la de dispersión.¹¹⁵

Por otra parte, al cambiar la señal que se detecta de una corriente D.C. a una corriente A.C. se disminuye el ruido de "parpadeo" (flicker), que al ser proporcional a $1/f$, es máximo¹³⁹ en medidas DC.*

La señal de dispersión es, pues, la corriente AC, producida por los iones positivos atraídos por el colector cargado negativamente, mediante un bias de -45V. El bias está formado por dos pilas de 22,5V adecuadamente aisladas de masa, y protegidas eléctricamente (van contenidas en una caja de aluminio con conectores BNC en ambos polos de la pila); de forma que prácticamente no contribuye el aumento del ruido en la medida.

La salida positivo de la pila va conectada al amplificador de corriente Keithley 427, y la salida de éste va conectada al amplificador de fase Keithley 840, que además recibe, por el canal de referencia, la señal del modulador. Por fin, la salida de este amplificador (salida DC 0 a 10 V) va conectada al registro gráfico a través de un shunt de resistencias.

En la Fig. II-26 puede verse un esquema de la disposición electrónica para la medida de dispersión. En la tabla II-8 se recogen las condiciones típicas en la electrónica para la extracción de la señal.

En las condiciones de trabajo del detector de dispersión, utilizando filamento de Re, se ioniza tanto el K (dispersado elástica o inelásticamente) como el KI (dispersado reactivamente). En el K cabe suponer una eficiencia cercana al 100%^{62,78}, mientras que el KI posiblemente lo haga con una eficiencia menor (presumiblemente = 60%). Por ello la distribución angular que se registra en la del flujo total de productos dispersados (K+KI), mientras que nuestro interés se centra en la distribución del producto dispersado reactivamente (KI); es decir, la reacción diferencial reactiva en el sistema LAB.^{2,6,16}

El procedimiento general cuando se pretende extraer la dispersión reactiva de la dispersión total, consiste en realizar dos barridos angulares sucesivos con los mismos haces, y en igualdad de condiciones^{6,74}; uno con un filamento sensible tanto a la detección de álcali como del haluro alcalino formado (modo S); y otro con un filamento sensible tan sólo a la detección de álcali (modo U)^{63,79}. El filamento que se utiliza para el modo S suele ser W o Re, y para el modo U, una aleación 92% Pt/8% W. Las distribuciones angulares así obtenidas se escalan a ángulos de dispersión en los que la aparición del haluro alcalino esté cinemáticamente prohibida,⁷⁸ (es necesario escalar ambas distribuciones ya que las eficiencias de ionización no son las mismas), y se restan. El resultado es la distribución correspondiente al haluro alcalino, producto de la reacción.

En el presente trabajo, sin embargo, no se han llevado a cabo registro de experimentos en el modo U. Las características cinemáticas de este tipo de reacción ($XR + M \rightarrow XM + R$) confinan el flujo del haluro alcalino formado en ángulos en torno a

$\theta = 90^\circ$, zona en que la dispersión no reactiva es pequeña. Por ésto la señal debida a la dispersión reactiva (KI en nuestro caso) es fácilmente extraíble de la señal total, (ver secc. III-3) y para los propósitos que se pretenden, se hace innecesario realizar experimentos en el modo U.

Las experiencias llevadas a cabo en otros laboratorios con reacciones parecidas^{78, 80}, confirman que para este tipo de medidas (en el que la dispersión elástica no interesa) el llevar a cabo barridos angulares en el modo U no añade nada a la simple extrapolación gráfica realizada en éste y en otros experimentos

Con el objeto de comparar las distribuciones angulares obtenidas en distintos días, y al objeto de minimizar las posibles variaciones en las condiciones de detección de un día a otro, se ha repetido en cada ocasión, al menos, una de las medidas de dispersión ya realizadas, con los mismos haces y en condiciones análogas. De esta forma, se pueden escalar entre sí todas las distribuciones angulares de dispersión y puede determinarse así la variación de la sección eficaz reactiva de unas energías a otras.

Por otra parte, y con la misma finalidad, se han realizado también experimentos de "normalización" de la señal de dispersión^{80, 110}, midiendo la señal a un ángulo fijo para todos los haces que se han utilizado en los experimentos de dispersión. Los resultados obtenidos están en conformidad con los correspondientes a la medida de las distribuciones angulares completas.

En varias ocasiones se han encontrado, aún a bajas energías, picos anómalos a $\theta = 90^\circ$, causados por la ionización superficial** del haz de C_2H_5I , o por algún efecto relacionado con el haz primario (su aparición era independiente del haz de K, por lo que no podía tratarse de un efecto de dispersión de los haces).

Este fenómeno ya se había descrito en otros trabajos en experimentos con CH_3I ^{78, 82} y en particular y con cierta extensión en otro (ver ref. 81, capítulo IV), si bien la novedad en nuestros experimentos estriba en que se producía aún a muy bajas energías de colisión del haz.

El fenómeno en cuestión no ha sido aún explicado satisfactoriamente, aunque parece ser que la presencia de compuestos de silicona (como el aceite utilizado en las bombas difusoras) juega un papel decisivo en la ionización superficial cinética (KSI) de haces de compuestos orgánicos, (el fenómeno parece que no se restringe a ioduros de alquilo)⁸¹. De hecho, sólo cuando se eliminaron todos los compuestos de silicona que contenía la máquina desapareció la ionización del haz primario. Para ello fué necesario no sólo sustituir el aceite de silicona por otro hidrocarbonado (convalex) en todas las bombas difusoras alrededor de la de dispersión, sino también, cambiar un tubo de silicona, por el que pasaba la mezcla de gases hacia el nozzle, por otro de acero flexible.

Dada la intensidad de la señal de ionización del primer haz, muchas de las distribuciones angulares, en que ésta se presentaba, no han podido utilizarse como resultados al no poder discernir la señal de dispersión de aquélla. En aquellos casos en que la señal era más baja, se ha aplicado un simple procedimiento matemático⁸² para descontar la señal de KSI. (Ver Fig. III-6 y 7). Por otra parte ésto ha permitido determinar experimentalmente la distribución angular del primer haz (divergencia), y comprobar el ángulo de cruce con el haz de K.

En la sección siguiente se detalla un experimento de dispersión típico, describiéndose todas sus fases y el procedimiento seguido.

*Esto permite medir señales de hasta 10^{-14} A, mientras que el ruido DC del detector es de unos 10^{-11} A. Las señales típicas de dispersión suelen ser del orden de 10^{-12} a 10^{-13} A.

** Aunque repetidamente se emplee la expresión de ionización superficial del C_2H_5I , no hay evidencia experimental directa de que se produzcan iones $C_2H_5I^+$, y podría tratarse de un proceso secundario en la superficie del filamento (ver ref. 81).

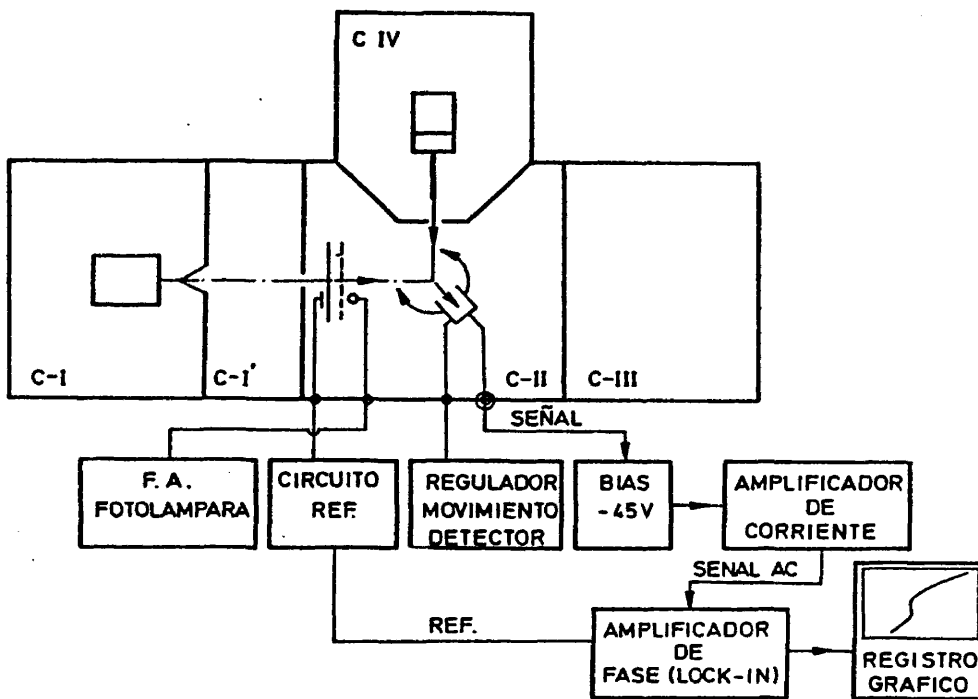


FIGURA II-26.- DISPOSICION ELECTRONICA PARA EL REGISTRO DE LAS DISTRIBUCIONES ANGULARES DE PRODUCTOS DISPERSADOS.

Símbolos como en Fig. II-19.

TABLA II-8

DISPOSICION DE LA INSTRUMENTACION ELECTRONICA PARA LA MEDIDA DE LA SEÑAL DE DISPERSION

Temperatura filamento Re	1000-1200°C
Intensidad de corriente	1,5 a 2 A
Frecuencia del modulador	37,5 Hz
Ganancia del preamplificador	10^9 V/A
Tiempo de barrido	0,1 ms
Sensibilidad del amplificador de fase	1×10
Desfase	180°
Constante de tiempo	3-10 s
Señal típica de dispersión (a $\theta \approx 80^\circ$)	10^{-12} A

II.10.- DESCRIPCION CRONOLOGICA DE UN EXPERIMENTO TIPICO.

La finalidad de este apartado es la de dar una idea de cómo transcurre una experiencia de haces moleculares como las que hemos llevado a cabo. Se describirán sus fases más importantes y se hará hincapié en la recopilación de detalles prácticos que la experiencia nos ha hecho adoptar.

Como experimento típico se entiende aquél que consiste en la formación de haces y su cruce para obtener la distribución angular de los productos dispersados. Aunque obviamente este experimento implica la detección de los haces por separado, no se incluyen en este apartado los experimentos cuyo objeto es medir las densidades de una serie de haces supersónicos, o las de TOF para determinar las distribuciones de velocidad de los mismos. Estos experimentos han sido descritos en las secciones anteriores y en otros lugares.

La duración de un experimento depende en principio de la cantidad de potasio que contenga el horno, y de que el conjunto de sistemas no sufra ninguna avería o interrupción fortuita, (y desde luego, y en última instancia, de la resistencia física que tengan los sujetos que lo llevan a cabo, que suele ser proporcional al éxito que tenga el experimento). Normalmente suelen durar de 14 a 18 horas (en alguna ocasión hasta 24), y durante este tiempo es posible medir hasta diez distribuciones angulares.

Podemos dividir el experimento en dos fases: 1) Preparación del experimento; 2) Realización del experimento propiamente dicho. La fase 1ª suele realizarse el día anterior al del experimento.

1) Preparación del experimento.

Comprende a su vez dos etapas:

1.a.- Comprobación del funcionamiento correcto de los sistemas que van a emplearse.

Es aconsejable llevar a cabo estas comprobaciones antes de cargar el horno con potasio, aunque esto no exima de que se vuelven a realizar éstas y otras comprobaciones, mientras se alcanza el vacío en la máquina. En particular, es preciso cerciorarse del funcionamiento de aquellos instrumentos que van contenidos en el interior de la máquina, ya que una vez se haya alcanzado el vacío operativo no podrá remediarse ninguna avería en ellos, por simple que sea, y será necesario esperar varias horas (el tiempo necesario para que se evapore todo el N_2 líquido que contengan las trampas y el enfriamiento del aceite de las difusoras) antes de abrir la máquina al aire.

Es necesario fundamentalmente, asegurarse de:

- Que el detector de dispersión no presenta ninguna anomalía. Para ello hay que comprobar que el ruido del colector en frío y la atmósfera midiendo la corriente a través del bias de -45V y utilizando el electrómetro (610 CR, Keithley) es de 2 a $6 \cdot 10^{-12}A$ (si ha habido manipulación reciente en el detector se puede consentir un ruido de hasta $4 \cdot 10^{-11}A$). Si no es así, conviene comprobar y limpiar todas las conexiones.

Es preciso constatar que existe continuidad entre el colector y los cables de señal en el exterior de la máquina.

Igualmente hay que comprobar que el filamento está en buen estado. Para ello basta comprobar la continuidad entre masa y el extremo activo del filamento. La resistencia suele ser de 1 ohmio.

- Que la resistencia calefactora y los termopares del horno nozz le funcionan correctamente.
- Que el aspa del modulador del haz está fija, y la señal de referencia del fotodiodo es la correcta (37,5Hz y de 4 a 8 V pico a pico, dependiendo de la intensidad de luz de la bombilla).
- Fijar el catetómetro en la dirección del haz de alcalí, y comprobar la alineación del horno y la del túnel colimador de la casa.
- Si se ha manipulado con el ionizador-filtro de masas cuadrupolar (si se ha alineado o se ha limpiado, por ejemplo) hay que comprobar que las conexiones son correctas. La resistencia de los cables R.F. entre sí y con masa debe ser infinita (¡en condiciones de medida el potencial en estos cables es de 1500V!). Compruébase igualmente que no hay derivación a masa en la salida de la señal (del Faraday Cup).

1.b.- Carga del horno de álcali.

Cuando se va a proceder a cargar el horno es preciso que la máquina esté cerrada, salvo la cámara de alcalí, y que se hayan realizado las comprobaciones del anterior apartado. Esto - evitará retrasos en hacer vacío una vez que el horno esté cargado con potasio, lo que ocasionaría la oxidación de éste.

Supondremos que el horno está limpio, seco, y ya montado. La limpieza y montaje del horno deben realizarse al hidrolizar los restos de potasio, una vez finalizado el experimento.

Es una buena medida destilar fraccionadamente el disolvente que vaya a utilizarse en la limpieza del potasio. En general, y aún siendo Q.P., estos disolventes (hexano o benceno) tienen las trazas de agua suficientes para provocar su combustión al introducir el potasio.

- Una vez cargado el horno con potasio, y una vez montada la car casa, conviene comprobar que no hay derivaciones a masa en las resistencias calefactoras.

- Instalado el horno en la cámara y comprobada la alineación pue de procederse al cierre de la máquina y a hacer vacío con las ro tativas. El vacío previo debe alcanzarse a los 5 a 10 minutos de bombeo. Esto confirmará que las cámaras están bien cerradas.

Después de bombear un rato, si se desea, pueden apa garse las bombas, y dejar todo listo para el experimento del día siguiente. La fuga de la máquina es lo suficientemente peque ña para que al día siguiente la presión sea sólo de 0,5 a 1 torr.

2.- Realización del experimento.

Lo más frecuente es que éste se lleve a cabo al día siguiente de la carga de potasio. Pueden establecerse las si guientes etapas consecutivas:

2.a.- Consecución del vacío de trabajo.

Esta etapa comienza con el encendido de las bombas rotativas y finaliza con el llenado de las trampas de N_2 lí quido. Se puede dividir en los siguientes pasos:

- Puesta en marcha de las bombas rotativas para conseguir el va cío previo. La presión debe pasar de 1 torr (si se hizo vacío el

día anterior) a $5 \cdot 10^{-3}$ torr en un corto espacio de tiempo. Simultáneamente conectar el agua de refrigeración de las bombas difusoras (¡no olvidarse de ello!).

- Conectar la bomba rotativa y hacer vacío en la línea de conducción de gases al horno nozzle.

- Encendido de las difusoras. El tiempo de calentamiento del aceite para que empiecen a funcionar es de 30 a 45 min. Este tiempo puede invertirse en realizar algunas comprobaciones y en la puesta en marcha de algunos sistemas que se indican en el apartado 2b.

Transcurrido un rato (unos 20 min.) pueden encenderse las lámparas de ionización para medir las presiones, que deben disminuir paulatinamente hasta ser en todas las cámaras de $5 \cdot 10^{-6}$ a $2 \cdot 10^{-5}$ torr. Si la máquina ha estado abierta al aire varios días o se sospecha que las superficies interiores no están muy limpias, conviene prolongar el bombeo de las difusoras antes de llenar las trampas de N_2 líquido.

- Una vez se ha alcanzado el vacío intermedio se puede proceder al llenado de las trampas de N_2 líquido. La presión debe disminuir rápidamente al rango de $5 \cdot 10^{-7}$ a $2 \cdot 10^{-6}$ torr. Al alcanzar las presiones de la tabla II-2, el vacío puede considerarse operativo y procederse a la formación de haces.

2.b.- Calentamiento de los hornos y preparación del detector.

La mayor parte de estas operaciones pueden realizarse mientras se calientan las bombas difusoras. Ello permite, si se encuentra alguna anomalía, apagar el bombeo y abrir al aire en un breve espacio de tiempo, para poder corregirlas. Una vez llenas las trampas de N_2 líquido, sin embargo, ya no será posible abrir al aire hasta pasadas varias horas.

- Encendido del termómetro digital y prueba de funcionamiento



todas las cabezas de termopares instaladas en el interior de la máquina.

- Calentamiento del horno nozzle hasta una temperatura de unos 110-120°C.
- Calentamiento de la resistencia de la línea de inyección de gases al horno.
- Comprobar el funcionamiento correcto de la bomba peristáltica Masterflex.
- Puesta en marcha del motor del sistema modulador del haz primario y comprobación de la señal de referencia.
- Mover el motor de arrastre del detector de dispersión para situar éste en una dirección cercana al haz de álcali ($\theta \approx 10^\circ$).
- Si el vacío es suficiente, calentar muy suavemente el filamento del detector de dispersión. Comprobar el ruido DC del colector (que en frío y a vacío suele ser de $2 \cdot 10^{-12}$ A). y que aumenta al calentar el filamento.
- De igual forma, comprobar que el ionizador del espectrómetro de masas funciona. Utilizar para ello, una corriente de emisión baja y efectuada la comprobación (el ruido del colector de Faraday aumenta al aumentar la emisión) volverlo a apagar. (Para efectuar esta prueba es preciso que $P_{III} < 5 \cdot 10^{-4}$).
- Una vez que se ha alcanzado el vacío operativo, con las trampas de N_2 llenas, puede procederse a:
 - Calentar el filamento del detector. Al principio se aconseja mantenerlo a baja temperatura (máximo 1,5A, 2V) para evitar la pirólisis de las sustancias adheridas a su superficie, y que po-

drían contaminarlo.

Aumentar poco a poco la temperatura, hasta alcanzar una luminosidad notable (4.5A, 5V) y mantenerlo así el mayor tiempo posible.

Cuando la temperatura del horno sea 280-300°C puede comprobarse si hay haz de álcali. Disminuir para ello la temperatura del filamento y buscar con el detector el ángulo en que la intensidad de potasio sea máxima, es decir $\theta = 0^\circ$. La señal que se obtiene será todavía muy baja ($\approx 10^{-9}$ A). Hecha esta comprobación, apartar el detector de $\theta = 0^\circ$ un ángulo conocido y volver a calentar el filamento.

- Calentar el horno de álcali. Este calentamiento debe ser muy suave y lento al principio (1°C por minuto) hasta alcanzar la temperatura de fusión del K (63°C). Esto evitará sobrecalentamientos y proyecciones indeseables del K, pudiendo obstruir el conducto de salida.

Alcanzada la temperatura de fusión, debe mantenerse el horno a 70-80°C durante un rato, para permitir la evaporación de las sustancias más volátiles que contenga el potasio (restos de hexano, aceite mineral, H₂ adsorbido en el proceso de fabricación, etc.). Después puede calentarse más rápidamente hasta los 280-300°, para estabilizar la temperatura final entre 300-320°C.

La temperatura del conducto de salida del potasio debe ser siempre unos 10-15°C superior a la del horno para evitar la condensación del álcali en el tubo.

Hay que tener especial cuidado de que durante todo el tiempo que opere el horno, la trampa de N₂ líquido de esta cámara esté siempre llena (que, además de ser la de menor capacidad, es la que más N₂ líquido consume).

2.c.- Formación y detección de haces supersónicos.

El tiempo que el horno de álcali invierte en alcanzar su temperatura de trabajo, puede aprovecharse en la formación y detección de uno o varios haces primarios que después vayan a emplearse en los experimentos de dispersión. El proceso de detección ha sido ya descrito en la secc. II-7 y aquí sólo se enumerarán rápidamente sus etapas.

En un principio puede formarse un haz a partir de unas presiones de He y C_2H_5I que ya se hayan usado para otros experimentos, de tal forma que se conozca su densidad (bien porque se haya medido directamente, o porque se haya extrapolado a partir de las medidas de una serie de haces), e incluso con el que se ha ya medido la distribución angular de productos dispersados. Esto permite comparar con experiencias anteriores y puede servir para normalizar los resultados (tanto de la densidad del haz, como de la distribución angular) posteriores.

En cualquier caso, es conveniente conocer al menos el triángulo de Newton nominal correspondiente a la colisión de los haces que van a utilizarse.

Antes de bombear C_2H_5I es necesario que tanto la línea de conducción como el horno estén a su temperatura de trabajo ($100-120^{\circ}C$ para el horno).

Se pueden establecer las siguientes etapas:

- Fijar las presiones de cada componente (C_2H_5I y He) de la mezcla de gases que vaya a utilizarse.
- Encender el ionizador y la fuente de alimentación del cuadrupolo-filtro de masas. Conviene fijar las posiciones de la tabla II-5 (el filamento debe encenderse suavemente, para evitar la pirolisis de sustancias que pueda contener).

- Comprobar que al abrir el interruptor del haz, B.S., se detecta el haz.

- Optimizar las posiciones de los mandos del ionizador-cuadrupolo. Las lecturas que se obtengan deberán de orden de las medidas de otros experimentos.

Llegados a este punto, puede cambiarse el haz para medir densidades de otros o puede dejarse este haz para proceder a la medida de la distribución angular de la dispersión.

2.d.- Detección del haz de potasio.

Una vez se haya alcanzado la temperatura de trabajo del horno, se puede proceder a su detección. En un principio la señal que se obtiene en la medida de la intensidad del haz a $= 0^\circ$ es inferior a la final. Sólo al cabo de cierto tiempo la medida se estabiliza y permanece con pocas variaciones durante todo el experimento. (generalmente de 2 a $4 \cdot 10^{-7}$ A, en DC).

2.e.- Medida de distribuciones angulares.

Una vez que se hayan formado y detectado ambos haces puede procederse a la medida de las distribuciones angulares de los productos dispersados. Como ya ha sido descrito este proceso con más detalle en la secc.II.9, nos limitaremos a enumerar las secuencias que se llevan a cabo:

- Comprobar que los dos haces son estables. En especial cerciorar se que la presión del nozzle no ha cambiado. Como máximo debe admitirse una variación de 1 torr. durante la medida en los dos sentidos de la distribución angular.

- Disponer la electrónica necesaria para medir la dispersión de haces, (secc. II-9) y fijar las posiciones de los mandos correspondientes.

- Colocar el detector a $\theta=30^\circ$ y abrir el interruptor del haz. Debe notarse una señal muy nítida, correspondiente a la dispersión elástica ("tallo elástico"). Si la señal no es muy intensa (cabe esperar una resolución aún peor a ángulos mayores) comprobar la presión de la C-II, y las intensidades de los haces.
- Optimizar la señal que se obtenga, escogiendo la escala de amplificación más adecuada para el registro gráfico.
- Volver con el detector hacia ángulos menores, hasta situarlo a -30° .
- Disponer las conexiones para que pueda detectarse el haz de potasio (señal al amplificador Keithley 427 y salida directamente al registro gráfico).
- Poner en marcha el detector hacia ángulos mayores, fijando la temporización que vaya a utilizarse en la medida (generalmente $0,6^\circ$ cada 12 seg.) y simultáneamente poner en funcionamiento el registro gráfico).
- La detección de la señal DC dará la medida del haz de potasio a cada ángulo, es decir, su divergencia angular, y servirá para fijar exactamente la posición de máxima intensidad, $\theta = 0^\circ$.
- Cuando se haya alcanzado $\theta \approx 20^\circ$, se disponen las conexiones y la electrónica para detectar la señal de dispersión AC a la frecuencia de referencia, (aumentar la ganancia del amplificador de corriente Keithley 427 de 10^7 a 10^9); todo ello dejando que el detector y el registro gráfico se sigan moviendo.
- Durante el barrido angular comprobar la estabilidad del haz primario (la presión en el nozzle no cambia) y de las presiones, tanto en la C-I como en C-II.

- Al alcanzar $\theta = 130^\circ$ se invierte, sin parada, el sentido de giro del motor de arrastre del detector, moviéndolo hacia ángulos menores. De esta manera se registra cada distribución angular ambos sentidos, lo que permite comprobar la precisión del movimiento.
- A lo largo del barrido angular cerrar varias veces el B.S. durante uno o dos minutos cada vez, para registrar el ruido de fondo. La señal neta de dispersión será la diferencia de las señales que se obtienen con el B.S. abierto y cerrado.
- Al acercarse al ángulo θ correspondiente a la dirección del haz de álcali, volver a disponer la electrónica para registrar la señal de K en D.C. y poder obtener un nuevo registro de la divergencia angular.
- Una vez se haya sobrepasado el haz de álcali, parar el motor, realizar una medida de la densidad del haz primario, asegurándose que las presiones de He y C_2H_5I no han variado.

Se obtiene así el registro de la distribución angular de productos de dispersión para una pareja de haces dados. Los ángulos θ quedan bien determinados al conocer $\theta=0^\circ$ con precisión y sabiendo cuál es la temporización correspondiente. Las dos distribuciones obtenidas al girar el detector en uno y otro sentido, deben superponerse salvo un pequeño error.

Por otra parte quedan registradas las intensidades de ambos haces al principio y al final del barrido angular, con lo que puede comprobarse si hubo alguna variación en las mismas.

Una vez medida esta distribución angular, puede procederse al cambio de haz primario, bombeando las presiones existentes en el nozzle, e inyectando otra mezcla de gases a las presiones prefijadas de cada componente. Se procede entonces, de la

misma forma descrita anteriormente, a medir las intensidades y al registro de la distribución de productos de dispersión de los nuevos haces.

A lo largo de todo el experimento es preciso comprobar las presiones en cada cámara, en especial en la C-II, anotándolas y controlando que no excedan valores a los que la medida pueda resultar afectada. Para ello es esencial que todas las trampas de N_2 liq. estén llenas, y de forma especial la de la cámara del horno de alcali.

2.f.- Finalización del experimento.

Una vez se hayan medido las distribuciones angulares que se deseaba, o que se haya consumido el potasio del horno, (aunque el haz de K tarda en estabilizarse, aún cuando se haya alcanzado la temperatura de trabajo, la intensidad cae rápidamente en pocos minutos al consumirse el potasio contenido en el horno) puede darse por finalizado el experimento. Hay entonces que seguir una serie de pasos para el apagado de todos los sistemas:

- Apagar la fuente de alimentación de la resistencia del horno. Si queda aún potasio, conviene mantener una pequeña corriente a través de la resistencia que calienta el tubo de salida para evitar que se condense potasio en su interior.
- Apagar las fuentes de alimentación y control del ionizador-espectrómetro cuadrupolar.
- Cerrar las llaves del helio y del recipiente de C_2H_5I y bombear toda la conducción, incluido el horno nozzle, y cerrar a alimentación eléctrica de la resistencia del horno.
- Apagar el filamento, y proceder a desconectar toda la electrónica (amplificadores, electrómetro, disco modulador, registro gráfico, etc.) excepto el termómetro digital.

- Apagar las lámparas de ionización para la medida de presiones.

- Cuando la temperatura del horno sea inferior a 150°C y quede poco N_2 líq. en las trampas, pueden apagarse las bombas difusoras. Estas tardan en enfriarse de $1\frac{1}{2}$ a 2 horas.

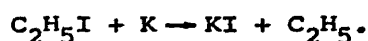
- Cerrar el bombeo de la línea de vacío y cerrar la llave de paso que la pone en comunicación con el horno nozzle.

Es conveniente dejar funcionando las rotativas durante toda la noche hasta que vaya a abrirse la máquina al aire, para proceder a limpiar el horno de álcali. Esto es imprescindible si queda algo de N_2 líq. en las cámaras.

En estas fases puede resumirse el conjunto de operaciones rutinarias a la hora de llevar a cabo un experimento de dispersión de haces. Desde luego, han quedado fuera de esta descripción procesos de puesta a punto y mantenimiento de todos los sistemas cuyo interés concreto es muy inferior, si bien han absorbido una buena parte del tiempo dedicado a este trabajo.

III.- R E S U L T A D O S

III.1.- CINEMATICA Y CONSERVACION DE LA ENERGIA EN LA REACCION



Para la determinación de la sección eficaz reactiva σ_R a cada valor de la energía relativa de colisión, es necesario conocer la velocidad relativa de las moléculas que intervienen en la colisión (ec. I-1).

Puesto que los haces no son monoenergéticos, sino que poseen unas distribuciones de velocidad determinadas, las magnitudes a considerar serán la velocidad relativa media \bar{v}_R y la energía traslacional media \bar{E}_T . Conociendo las distribuciones de velocidad de ambos haces se pueden calcular \bar{v}_R y \bar{E}_T :

$$\bar{v}_R = \frac{\int v_R f_1(v_1) f_2(v_2) dv_1 dv_2}{\int f_1(v_1) f_2(v_2) dv_1 dv_2} \quad (\text{III-1})$$

con $v_R = (v_1^2 + v_2^2)^{1/2}$ (Los haces se cruzan a 90°).

$$\bar{v}_R^2 = \frac{\int v_R^2 f_1(v_1) f_2(v_2) dv_1 dv_2}{\int f_1(v_1) f_2(v_2) dv_1 dv_2} \quad (\text{III-2})$$

$$y \quad \bar{E}_T = \frac{1}{2} \mu \bar{v}_R^2 \quad (\text{III-3})$$

$f_1(v_1)$ y $f_2(v_2)$ son las distribuciones de velocidad (no necesariamente normalizadas) de ambos haces; cuyas expresiones vienen dadas en la secc. III-2.

Es evidente que, salvo en el caso de haces monoenergéticos, $\bar{v}_R \neq (\bar{v}_R^2)^{1/2}$, y deben calcularse por separado.

Conociendo las distribuciones y los parámetros que las caracterizan en cada caso, se ha llevado a cabo el cálculo de \bar{v}_r y \bar{v}_r^2 (y, por tanto, \bar{E}_T) para cada pareja de haces utilizados.

El cálculo de las integrales dobles de las ecuaciones III-1 y III-2, se ha realizado utilizando el método de Zaremba^{128,130} promediando sobre 55 triángulos de Newton escogidos al azar. La \bar{v}_r^2 se ha calculado también analíticamente, y el resultado coincide, con gran precisión, con el que proporciona la integración anterior. (Véase apéndice II).

La tabla III-1, recoge los resultados de estos cálculos para todos los haces.

Otra magnitud que es preciso conocer, es la exotermicidad colisional máxima, Q_{\max} , de la reacción. La exotermicidad de una colisión se define como:

$$Q = E'_T - E_T \quad (\text{III-4})$$

donde E_T y E'_T son las energías traslacionales relativas, antes y después de la colisión.

Teniendo en cuenta la conservación de la energía en una colisión:

$$E_T + E_I + D_0 = E'_T + E'_I \quad (\text{III-5})$$

se encuentra que

$$Q_{\max} = \Delta D_0 + E_I \quad (\text{III-6})$$

(toda la energía disponible se va en traslación; i.e. $E'_I = 0$) donde ΔD_0 es la diferencia de energías de disociación en el punto cero, es decir, la exotermicidad de la reacción; y E_I y E'_I son las energías internas (rotacional + vibracional) de los reacti-

vos (C_2H_5I) y de los productos (C_2H_5 y KI), respectivamente.

La diferencia de energías de disociación ΔD_0 es:

$$D_0(K-I) - D_0(C_2H_5-I) = (3,4 \pm 0,15) - (2,35 \pm 0,1) = (1,05 \pm 0,25) \text{ eV}$$

La energía interna es difícil de estimar, debido a la relajación de los grados internos de libertad producida durante la expansión en la fuente nozzle. Una presunción razonable es suponer que la temperatura vibracional es $^{78} \approx 300 \text{ K}$ y la rotacional 100 K . Esto conduce a un valor de $E_I = 0,03 \text{ eV}$.

Por tanto el valor de $Q_{\text{max}} = 1,08 \pm 0,3 \text{ eV}$. Aunque hay una gran incertidumbre relativa en el valor de la energía interna del C_2H_5I , este error influye muy poco en el valor de Q_{max} , ya que la mayor fuente de error procede del valor de ΔD_0 .

No obstante, la influencia de la energía interna en la sección eficaz reactiva es, indudablemente, muy grande; influencia que ha sido estudiada detalladamente en varias reacciones 39 $^{144, 145}$. De hecho pocas Kcal/mol. de excitación interna 26 39 pueden hacer aumentar la sección eficaz en un factor muy alto. Este efecto puede ser decisivo en el caso de existencia de una barrera de potencial, lo que determinaría comportamientos totalmente diferentes en la función de excitación $^{93-98}$. Aunque en el estudio presente no haya podido determinarse una energía umbral, el hecho de que se presente en reacciones análogas 120 , avala la suposición de que en esta reacción deba existir. (Ver cap. IV).

Sea cual sea el grado de excitación interna del C_2H_5I , cabe, razonablemente, suponer que ha sido el mismo para todos los haces estudiados, pues las condiciones de expansión y temperatura del nozzle han sido las mismas de un experimento a otro.

Suele ser de gran utilidad disponer de los diagramas

de Newton correspondientes a cada energía de colisión, para una pareja de haces dados. Un diagrama de Newton (o triángulo cinemático) es un diagrama vectorial de las velocidades de todas las partículas presentes antes y después de la colisión. Este tipo de diagramas cinemáticos son necesarios a la hora de planear o interpretar un experimento de colisión de haces; proporcionando una explicación cualitativa de los rasgos más salientes de las distribuciones angulares observadas para cada energía de colisión.

Se han calculado los diagramas de Newton en el plano, correspondientes a los valores nominales (más probables) de las velocidades de los haces para todos los experimentos que se han llevado a cabo. En la Fig. III-1 puede verse la representación de los mismos.

La dispersión reactiva del KI queda confinada, como puede observarse, por requerimientos cinemáticos (conservación del momento lineal y de la energía), a un intervalo de valores de ángulos θ que se estrecha al aumentar la energía traslacional relativa.

En el Apéndice II se detallan las expresiones cinemáticas más importantes y se describe un sencillo programa para su cálculo.

TABLA III-1

ENERGIAS Y VELOCIDADES RELATIVAS MEDIAS DE LOS HACES EN LAS
EXPERIENCIAS DE DISPERSION

T_K (K)	v_1 (m/s)	v_2 (m/s)	\bar{v}_T (m/s)	\bar{E} (eV)
603	820	572	1025	0,173
598	950	570	1133	0,210
593	970	567,5	1160	0,220
607	1060	575	1232	0,248
593	1100	567,5	1270	0,264
593	1210	567,5	1363	0,304
608	1420	575	1578	0,408
593	1480	567,5	1621	0,429
573	1550	558	1700	0,473
593	1600	567,5	1745	0,498
583	1650	563	1812	0,536
593	1700	567,5	1828	0,544

v_1 velocidad más probable del haz supersónico

v_2 velocidad media del haz de potasio

FIGURA III-1. TRIANGULOS CINEMATICOS (DE NEWTON) PARA CADA UNO DE LOS EXPERIMENTOS

En la primera página puede verse un esquema general de éstos. v_K y $v_{C_2H_5I}$ son las velocidades nominales de los dos haces. v'_{KI} es la velocidad del KI dispersado, en el sistema LAB. v_{CM} es la velocidad del centro de masas. w_K y w'_{KI} son las velocidades del K y del KI en el sistema c.m. θ_{LAB} es el ángulo del sistema de referencia del LAB y θ es el correspondiente al del c.m.

Los círculos de cada diagrama contienen a todas las velocidades c.m. de KI compatibles con la conservación de la energía, Q_{max} es la exotermicidad máxima (ec.III-6). Los ángulos que se indican son los ángulos del LAB nominales entre los que queda confinada toda la posible dispersión reactiva.

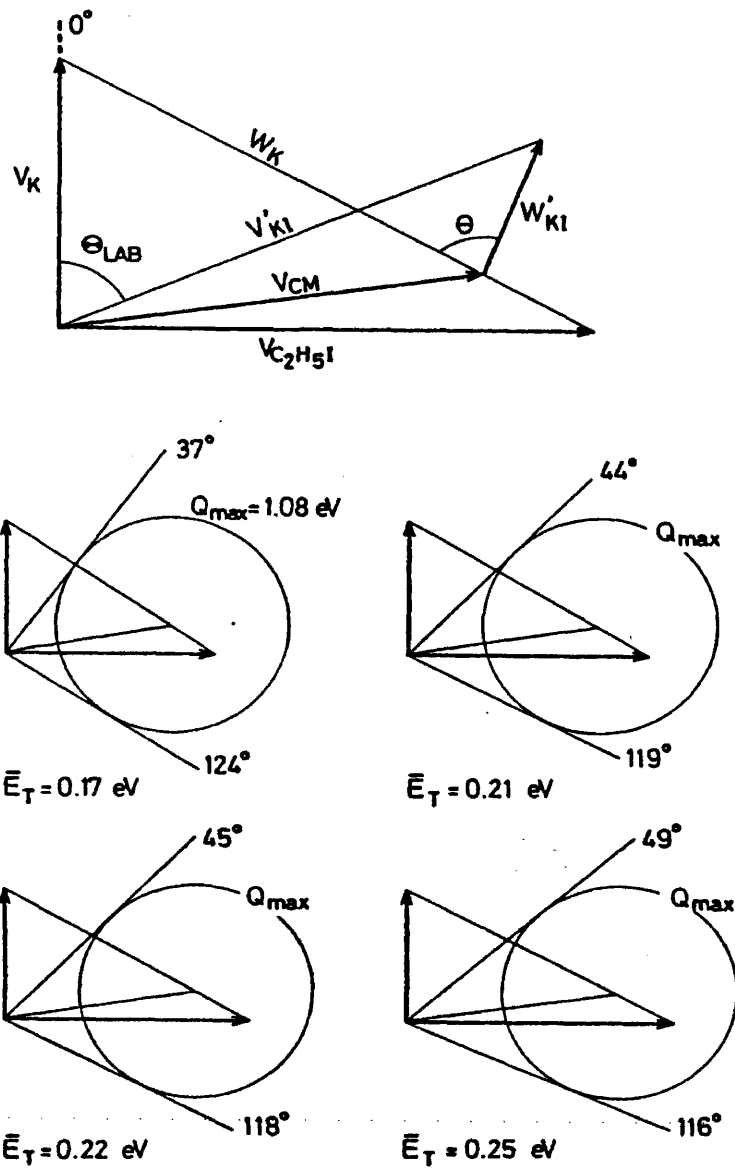


FIG. III-1

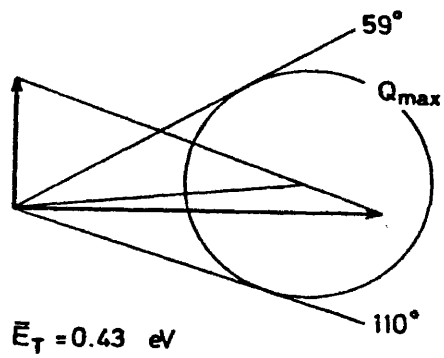
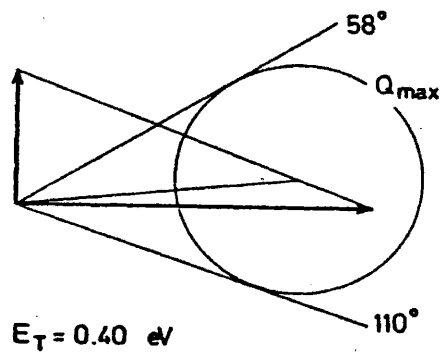
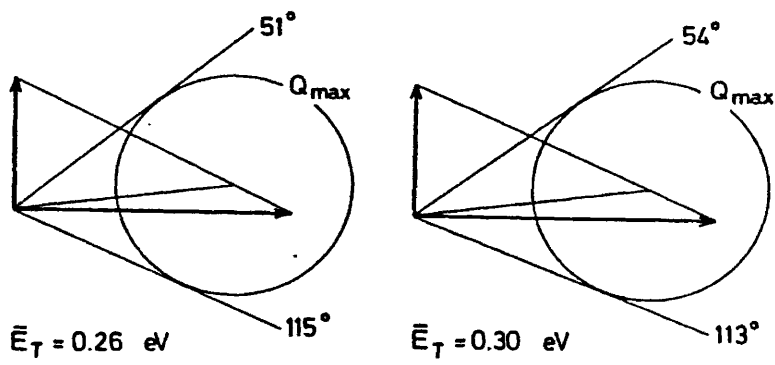


FIG. III-1 (cont.)

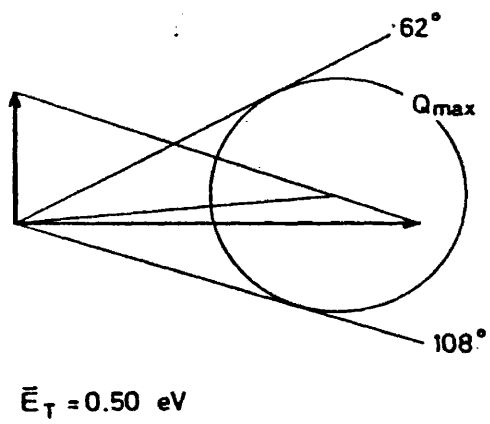
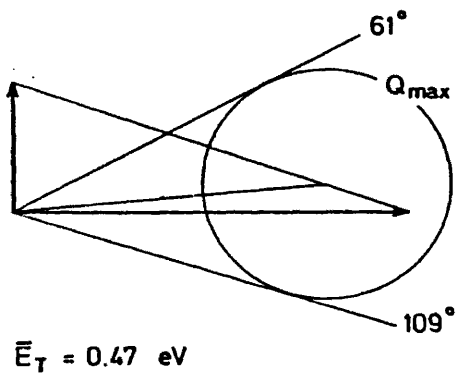
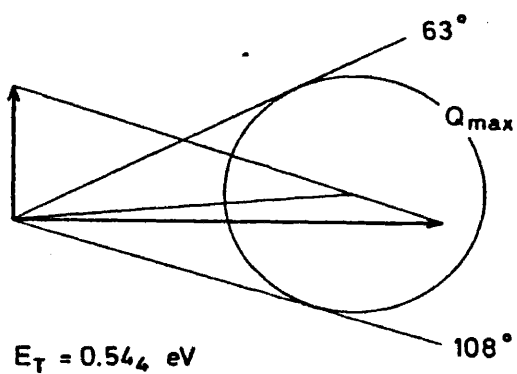
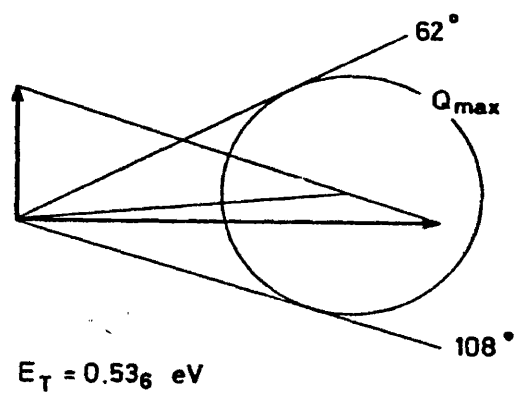


FIG. III-1 (cont.)

130



1000 m/s

FIG. III-1 (cont.)

III-2.- CARACTERISTICAS DE LOS HACES EMPLEADOS.

En esta sección se describen las características más salientes de los haces empleados y se exponen los resultados que se han obtenido en este trabajo referente a ellos.

Puesto que el objetivo de este trabajo no es el estudio de los haces en sí, sino el de su dispersión reactiva, se ha adoptado un punto de vista pragmático, tendiendo a realizar las experiencias necesarias para la obtención de resultados necesarios en la determinación de la función de excitación de la reacción objeto de este estudio.

A.- Haz de potasio.

El haz de potasio es un haz térmico, es decir todas sus propiedades (densidad, distribución de velocidad, estados internos en el caso de moléculas, distribuciones angulares, etc.) vienen caracterizadas por la temperatura de su fuente, y por tanto, son las correspondientes a un estado de equilibrio.^{4,134}

Este tipo de haces recibe también la denominación de efusivos, debido a que su formación se produce a través de un flujo molecular (en contraposición a flujo hidrodinámico o continuo) de los átomos que abandonan la fuente.

La efusividad se caracteriza mediante el número de Knudsen, K_n , definido como:

$$K_n = \frac{\text{trayectoria libre media en la fuente}}{\text{anchura del conducto de salida.}}$$

En el caso de hornos efusivos $K_n > 1$, es decir, no hay prácticamente colisiones de los átomos entre sí, y el haz se forma en la misma salida del horno.

En estas condiciones el flujo del haz (nº de átomos por segundo que emergen de la fuente) viene dado, aplicando la teoría cinética, por la siguiente expresión:

$$N = 1/4 \ n \bar{v} \ A_s \quad \text{(III-7)}$$

donde n es la densidad de moléculas en la fuente; \bar{v} su velocidad media y A_s el área del conducto de salida del horno.

Para hornos en que la salida sea simplemente una ranura, la distribución angular del haz sigue la ley del coseno, y por tanto son haces de gran divergencia que necesitan una adecuada colimación para su utilización. En nuestro haz, dada la forma del conducto de salida (secc. II-3), la direccionabilidad es algo mayor, lo que, si no aumenta su intensidad para la temperatura dada, hace aumentar el cociente "átomos útiles" del haz, átomos que emergen de la fuente.

La divergencia propia del haz no se ha medido; aunque sí se ha hecho con el haz "efectivo", convenientemente colimado, en cada experimento de dispersión. En la fig. II-21 se ha mostrado un registro de la misma.

La anchura total a la mitad de la altura máxima (FWHM) es (sin la corrección debida a la anchura finita del detector) de 20° , en el sistema de referencia del detector. La verdadera anchura del haz es, por tanto, $2,6^\circ$ (el detector gira en torno al C.D., no alrededor de la fuente del haz), que coincide esencialmente con la que cabía esperar en base a consideraciones geométricas.

La distribución de velocidades de este tipo de haces es típicamente maxwelliana, dada por la ecuación:

$$f(v) dv = C \frac{v^2}{\alpha^3} \exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right) dv \quad (\text{III-8})$$

donde α es la velocidad más probable e igual a $\left(\frac{2KT}{m}\right)^{1/2}$ y C una constante igual a $4(\pi)^{1/2}$.

Aunque en este trabajo no se ha medido directamente la distribución de velocidades, ésto se ha llevado a cabo en otros trabajos con hornos de K₆₂ prácticamente iguales, utilizando analizadores de velocidad. El resultado confirma el carácter estrictamente maxwelliano de la distribución de velocidades. (Hay que notar que cuando se mide la distribución de velocidades con un detector de ionización superficial, la señal que se obtiene corresponde al flujo del haz y no a su densidad; es decir, la distribución experimental es:

$$I(v)dv = vf(v)dv = C \frac{v^3}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right) dv \quad (\text{III-9})$$

siendo en este caso $v = \left(\frac{3KT}{m}\right)^{1/2}$ la velocidad correspondiente al máximo de la señal).

Como ya se ha dicho, la temperatura del horno se ha mantenido esencialmente constante de unos experimentos a otros, por lo que, aunque en la ecuación I-1 figura la densidad del haz, para los cálculos realizados se ha tomado directamente la señal del haz con el detector de ionización superficial.

En la tabla III-2 se presentan las características del haz de K. El flujo del haz en unidades absolutas se ha estimado considerando un 100% en la eficiencia de la ionización del haz.

TABLA III-2

CARACTERISTICAS DEL HAZ DE POTASIO

Temperatura de operación del horno	595 K
Señal en el detector a $\theta = 0^\circ$	$4-6 \cdot 10^{-7} \text{ A}$
Flujo de partículas en el detector*	$3,5 \cdot 10^{12} \text{ molec/s}$
Angulo sólido que subtiende el detector	$1,2 \cdot 10^{-4} \text{ sr}$
Densidad de flujo	$3 \cdot 10^{16} \text{ molec/sr s}$
Densidad de flujo en el C.D.	$1,5 \cdot 10^{14} \text{ molec/cm}^2 \text{ s}$
Densidad en el C.D.	$3 \cdot 10^9 \text{ molec/cm}^3$
Divergencia del haz (FWHM)	$2,5^\circ$
Velocidad media de las moléculas del haz	$5,67 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$
Presión de vapor del K	0,6 torr

* Supuesta una eficiencia de ionización del 100%.

B.- Haz de C_2H_5I .

El haz de C_2H_5I es un haz formado por expansión hidrodinámica de una mezcla de C_2H_5I y He a través de un nozzle. La velocidad y otras características del haz dependerán de la proporción C_2H_5I/He . El dispositivo experimental que se ha utilizado en este trabajo para la producción de los haces de C_2H_5I , se ha descrito en la sección II-2.

Los haces supersónicos (o de expansión) poseen propiedades que los hace muy útiles en el estudio de diversos procesos⁶⁴⁻⁶⁷ de los que la dispersión reactiva es sólo uno de ellos⁵⁶.

En nuestro caso, la utilización de haces supersónicos permite llevar a cabo una excitación traslacional muy definida (la dispersión de energía es pequeña, ya que el haz es "casi" monoenergético) y casi continua, sin afectar, por otra parte, los grados internos de libertad de las moléculas del haz (la población de los estados excitados, ya vibracionales o rotacionales, es muy inferior a la correspondiente de equilibrios a la temperatura del horno).

Presentan, pues, notables ventajas sobre los haces térmicos más convencionales. Entre otras, pueden citarse: intensidades mayores, distribuciones angulares y de velocidad más estrechas, posibilidad de alcanzar energías de colisión más altas, etc.

Los haces moleculares supersónicos han sido objeto de una gran atención investigadora, recogida en numerosas revisiones sobre el tema (ref. 4, 64-66, 56). En lo que sigue sólo presentaremos un breve resumen y los resultados obtenidos.

A diferencia de los haces de tipo efusivo, un gas que se expande desde una región de presión alta a otra de presión inferior en órdenes de magnitud, a través de un estrecho orificio, va a dar lugar a un flujo hidrodinámico ($K_n < 1$), en el que las colisiones binarias son muy numerosas. Este flujo se mantiene hasta que la densidad de moléculas es lo suficientemente baja para que las colisiones sean improbables. En esta zona el flujo hidrodinámico se transforma en molecular, lo que puede producirse antes o, como máximo, en el colimador cónico (skimmer), ya que la acción de éste es la de seleccionar la parte axial del haz, descartando las moléculas que podrían dar lugar a colisiones.

La expansión que se produce, que es isentrópica, va a provocar un "enfriamiento" en los grados de libertad tanto traslacionales como internos. Este descenso de la temperatura traslacional puede calcularse suponiendo una expansión idealmente isentrópica, y es igual a :

$$\frac{T_f}{T_i} = \left[1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right]^{-1} \quad (\text{III-10})$$

donde T_f es la temperatura que caracteriza la distribución de velocidades final, T_i la inicial (la del horno); $\gamma = C_p/C_v$ el cociente de valores específicos; y M es el número de Mach terminal, definido como el cociente entre velocidad de las moléculas y la velocidad local del sonido.

La disminución de la temperatura traslacional se produce mediante dos mecanismos.⁶⁴ Por una parte hay un enfriamiento de grados de libertad traslacionales perpendiculares a la dirección de expansión, lo que provoca una selección espacial de velocidades; de forma que, las moléculas con velocidades pequeñas tienden a congregarse en la dirección axial, mientras que aquellas con velocidades perpendiculares mayores se separan cada vez más

de esta dirección. Este mecanismo es debido a causas puramente geométricas y no depende del número de colisiones.

Por otra parte, el efecto de las colisiones binarias es el de equilibrar los distintos grados de libertad; de forma que el enfriamiento geométrico de la componente perpendicular de la velocidad se transfiere a la componente paralela mediante colisiones. Al llegar al punto en que la densidad de moléculas es pequeña para permitir colisiones binarias, el efecto geométrico predominará y la distribución de velocidades en la dirección axial se mantendrá constante, mientras que la temperatura característica de la distribución de velocidades perpendiculares tenderá a disminuir. La consecuencia de ello es que las velocidades se agrupan en torno a la velocidad máxima alcanzable y la distribución resultante es muy estrecha.

La relación entre la anchura de la distribución en función del número de Mach es aproximadamente⁵⁶ :

$$\frac{\Delta v}{v} \sim \left(\frac{2}{\gamma}\right)^{1/2} / M \quad (\text{III-11})$$

Hay que hacer hincapié, que el efecto de estrechamiento en la distribución de velocidades es puramente cinético (y proporcional al número de colisiones), independientemente de la idealidad del gas. De hecho, la temperatura traslacional más baja alcanzado hasta ahora se consiguió expandiendo helio, y corresponde a una anchura media de la distribución (FWHM) de 0,5% (¡lo que supone una temperatura de 0,006K!).¹³⁸

El límite práctico de enfriamiento que puede alcanzarse para un gas que viene dado por la tendencia a condensarse para dar supermoléculas o complejos de Van der Waals.⁵⁶

En el caso de la expansión de un gas ligero conteniendo moléculas poliatómicas, las colisiones en la primera parte de la expansión aceleran las moléculas a, aproximadamente, la misma velocidad que adquiere el gas ligero; siendo las colisiones posteriores las causantes del enfriamiento de los grados internos de velocidad. La extensión en que éste se produzca dependerá de la sección eficaz de relajación de cada grado de libertad en concreto. Así las temperaturas rotacionales que se alcanzan son inferiores a las vibracionales, y de éstas, son las de mayor frecuencia, que se relajan con más dificultad, las que experimentan menor enfriamiento (que, por otra parte, son aquellas en que sus estados excitados están menos poblados).

La intensidad de un haz supersónico puede calcularse teóricamente ^{4,136}, y es mucho más alta que la correspondiente a un horno efusivo:

$$\frac{I_{\text{nozz}}(v)}{I_{\text{ef.}}} = \frac{n_0}{n_{0\text{ef.}}} f(M, \gamma) \quad (\text{III-12})$$

donde n_0 es la densidad de moléculas en la fuente, y $f(M, \gamma)$ es una función que depende del número de Mach que se alcance en la expansión y del cociente de calores específicos, siendo su valor de ≈ 9 para gases monoatómicos y $M > 5$. En general las intensidades de los haces supersónicos son entre 10^2 y 10^3 veces mayores que las de haces efusivos.

Las intensidades de los haces supersónicos que se han utilizado en las experiencias de dispersión en este trabajo, son análogas a las de otros ^{80,118}, en condiciones parecidas. Como ya se ha dicho en la Secc. II-7, sólo es posible hacer una estimación de la densidad absoluta de estos haces por comparación con las fórmulas teóricas, ya que la eficiencia de ionización en el detector por impacto electrónico, no puede determinarse, y además varía sustancialmente de unos experimentos a otros.

En la tabla III-3 se recogen las características de un haz típico. Las magnitudes absolutas de su densidad y flujo se han estimado suponiendo una eficiencia de ionización de 10^{-3} . La divergencia del haz se ha medida directamente con el detector de dispersión por el mismo procedimiento que se utiliza en la medida de las distribuciones angulares de dispersión, aprovechando la tendencia del haz de C_2H_5I a ionizarse superficialmente bajo determinadas circunstancias, (Secc. II-9).

La distribución de velocidades que se obtiene a partir de experiencias TOF, se suele expresar de forma semiempírica por la ecuación:¹¹⁸

$$I(v) dv = f(v) v dv = C \left(\frac{v}{\alpha}\right)^3 \exp \left\{ - \left(\frac{v-v_p}{\alpha}\right)^2 \right\} dv \quad (\text{III-13})$$

donde α viene dado por la ec. III-11 en función del número de Mach y del cociente de calores específicos, y v_p es un parámetro que corresponde, aproximadamente, a la velocidad más probable*. Nótese que la ec. III-13, corresponde a la distribución de flujo, mientras que la distribución de velocidades, (número de moléculas por unidad de volumen) que es detectada por el ionizador, viene dada por:

$$f(v) dv = \frac{v^2}{\alpha\sqrt{\pi}(\alpha/2 + v_p^2)} \exp \left\{ - \left(\frac{v-v_p}{\alpha}\right)^2 \right\} dv \quad (\text{III-14})$$

También, y a efectos de ajustar los resultados de medidas TOF, se emplea la distribución de tiempos:⁸¹

$$g(t) = \frac{2}{D\sqrt{2\pi}} \exp \left[- \frac{2}{D^2} (t-t_p)^2 \right] \quad (\text{III-15})$$

que, utilizando el jacobiano $\frac{L}{v^2}$, se transforma en:

$$f(v) = \frac{2L}{D\sqrt{2\pi}} \frac{1}{v^2} \exp \left[-\frac{2}{D^2} \left(\frac{L}{v} - \frac{L}{v_p} \right)^2 \right] \quad (\text{III-16})$$

donde $v_p \equiv \frac{L}{t_p}$. La velocidad más probable de esta distribución viene dada por:

$$v_{mp} = v_p \frac{2}{1 + \left(1 + 2 \left(\frac{D}{t_p} \right)^2 \right)^{1/2}} \quad (\text{III-16})$$

que para valores de D suficientemente bajos, coincide esencialmente con v_p .

Para los cálculos de la sec. III-1 se han utilizado tanto la ec. III-14, como la ec. III-16, obteniéndose análogos resultados, (ver ap. II).

En la Fig. III-2 se representa la distribución de velocidades dada por la ecuación III-16 para distintos valores de D , correspondientes a un mismo valor de v_{mp} y normalizadas a un mismo valor del área. A pesar del cambio relativo al variar D , el intervalo de velocidades que comprenden estas distribuciones, es muy inferior al correspondiente de una distribución maxwelliana.

Los resultados que se han obtenido en nuestra máquina mediante las medidas TOF han sido recogidas en parte en la ref. 123. En la expansión de C_2H_5I puro, se obtuvo un número de Mach entre 8 y 9, correspondiente a una temperatura traslacional de 66K, y para Ar un valor de $M=7,5$ y 16 K de temperatura traslacional.

Posteriormente se han medido las distribuciones TOF de los haces empleados en las experiencias de dispersión. En la Fig. III-3 se representan las velocidades más probables de estos haces frente a la fracción molar de C_2H_5I en la mezcla de gases.

La línea continua corresponde a un cálculo teórico, que se presenta en el apéndice I. La concordancia es, en general, muy buena, de forma que los resultados predichos por la teoría coinciden, dentro del error experimental, con los valores de v_{mp} que se han obtenido para distintos haces.

Las anchuras de las distribuciones de velocidad que se han medido, están comprendidas entre el 10 y el 20% (FWHM) del tiempo más probable. En general, al aumentar la proporción de He tienden a hacerse más estrechas. La influencia de la anchura media es poco importante en el cálculo de la velocidad relativa media y de la energía cinética media, cuyas contribuciones vienen dominadas, como ya se ha dicho, por la distribución maxwelliana, mucho más ancha, del haz de álcali.

En la tabla III-4 aparecen tabulados los haces de C_2H_5I/He , utilizados en las experiencias de dispersión, junto con los valores de sus velocidades más probables, anchuras medias y temperaturas de operación del horno nozzle.

* La relación entre v_p y la velocidad más probable, v_{mp} , de la distribución de velocidades dada por la ecuación II-14 es:

$$v_{mp} = \frac{v_p + (v_p^2 + 4\alpha^2)^{1/2}}{2}$$

TABLA III-3

CARACTERISTICAS DE UN HAZ SUPERSONICO TIPICO

Temperatura del horno nozzle	110-130°C
Señal del haz en el ionizador	6×10^{-11} A
Densidad del haz en el C.D.	3×10^{11} molec/cm ³
Presión en el interior del horno	30-200 torr
Velocidad del haz	700-1700 m/s
Atenuación típica	10%
Factor de modulación	
Divergencia del haz (FWHM)	0,4°

TABLA III-4

HACES SUPERSONICOS EMPLEADOS

$P_{C_2H_5I}$ (torr)	P_{He} (torr)	$T_{nozz.}$ (K)	$t_p \cdot 10^4$ (s)	$D \cdot 10^5$ (s)	$V_{mp} \cdot 10^4$ (cm/s)
15	15	382	3,95	3,5	8,2
15	23	383	3,41	3,0	9,5
14	22	397	3,30	5,0	9,7
15	32	383	3,05	3,0	10,6
14	33	399	2,93	4,0	11,0
27	91	400	2,68	4,0	12,0
15	90	382	2,25	4,0	14,2
14	91	400	2,18	3,0	14,8
11	86	411	2,06	4,0	15,5
8	91	397	2,00	3,5	16,0
8	90	411	1,93	4,0	16,5
8	114	397	1,90	2,5	17,0

FIGURA III-2. DISTRIBUCIONES DE VELOCIDAD DEL HAZ PRIMARIO
PARA DISTINTOS VALORES DE D.

Se representa la ec. III-16 a distintos valores de la anchura, para una misma velocidad más probable y normalizadas al mismo valor del área. Nótese que v_{mp} es ligeramente diferente a L/t_p (ver texto), por lo que t_p varía al cambiar el valor de D, a un valor fijo de v_{mp} .

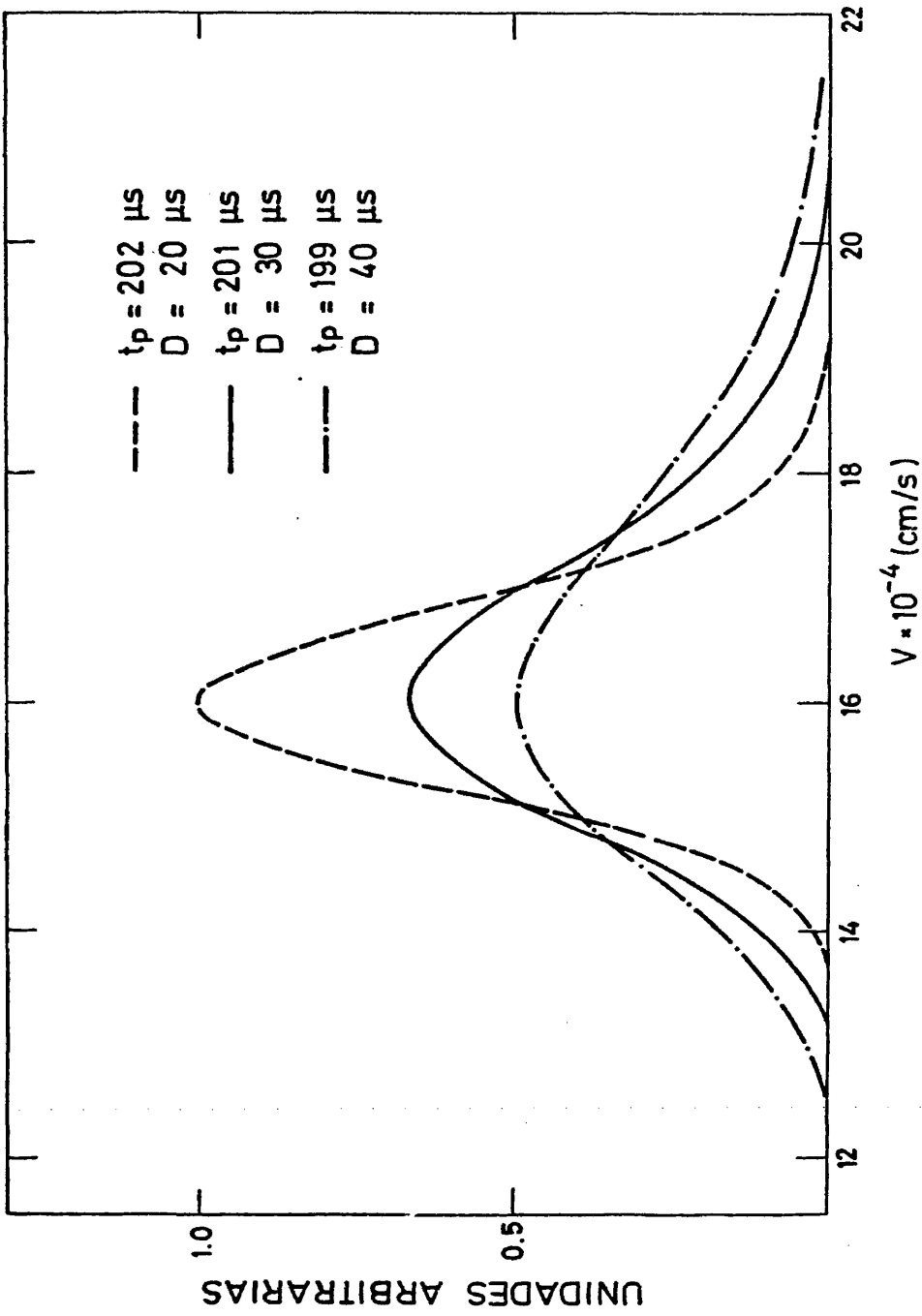


FIG. III-2

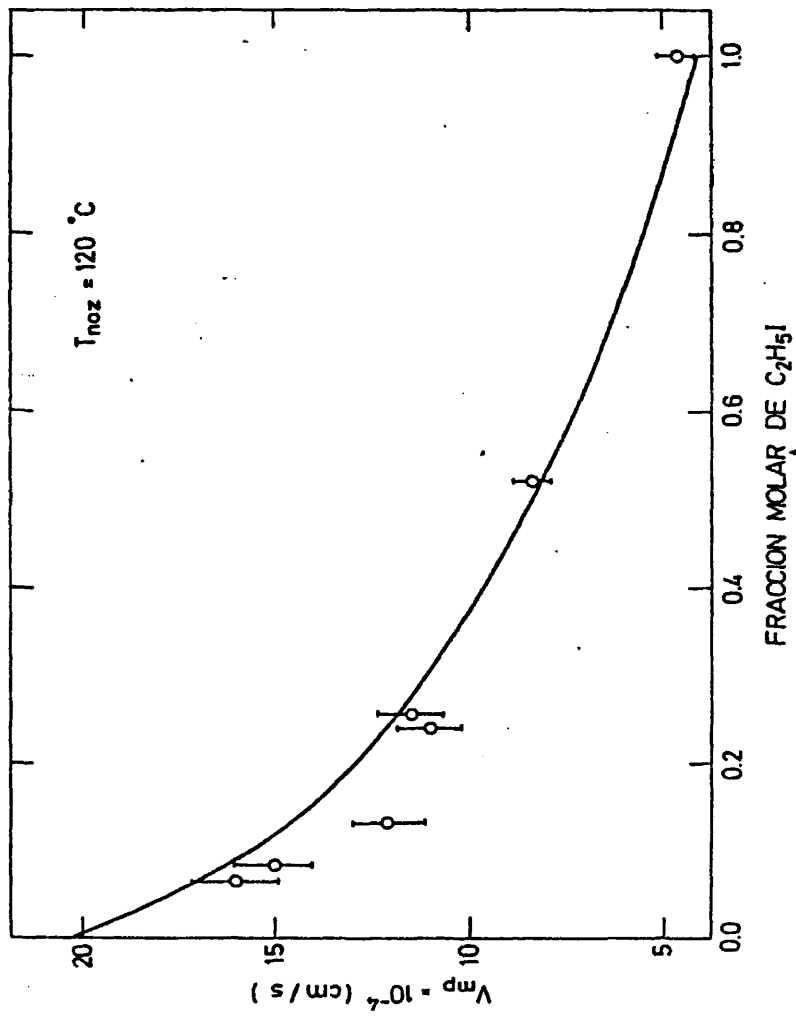


FIGURA III-3. VELOCIDAD MAS PROBABLE DEL HAZ PRIMARIO FRENTE A LA FRACCION MOLAR DE C_2H_5I EN LA MEZCLA C_2H_5I/He . Los círculos representan los resultados de las medidas de TOF. La línea sólida es un cálculo teórico (véase apéndice I)

III.3.- DISPERSION REACTIVA $K + C_2H_5I$

El objetivo de este trabajo, consiste en la determinación de la función de excitación para la reacción $K + C_2H_5I \rightarrow KI + C_2H_5$; es decir, la variación de la sección eficaz reactiva con la energía traslacional. Los experimentos que se han llevado a cabo corresponden al rango de energías de colisión de 0,17 a 0,55 eV.

El método que se ha utilizado es análogo al de otros trabajos⁷⁸⁻⁸², y consiste en la integración de las distribuciones angulares en el sistema de laboratorio (LAB) del KI dispersado¹¹⁵. Cada distribución angular corresponde a la dispersión de dos haces a una energía de colisión dada.

En esta sección se presentan los resultados que se han obtenido (Sec.III.3-A) y su tratamiento para la determinación de la función de excitación (Secc. III.3-B). Por otra parte, mediante la oportuna transformación LAB \rightarrow c.m.¹²⁶ de las distribuciones angulares que se han obtenido, es posible extraer información sobre las características dinámicas de la reacción^{112,129}. A pesar de que la resolución angular de nuestras medidas no es muy alta y que se trata de experimentos no selectivos (sin análisis de velocidades de los productos) es posible obtener un conocimiento, al menos cualitativo, acerca de las distribuciones de velocidad del KI y de las distribuciones angulares en el c.m. para esta reacción, de forma análoga a como se ha realizado en otros trabajos^{29,119}. Un avance de los resultados se exponen en la sec. III.3-C.

El procedimiento experimental que se ha seguido se ha expuesto en el Cap. II y la discusión de los resultados obtenidos se presenta en el Cap. IV.

A.- Distribuciones angulares de productos dispersados.

En la tabla III-5 se recoge el inventario de los experimentos de dispersión de haces que se han utilizado como resultados en este trabajo. No se incluyen en ella los experimentos llevados a cabo con filamento de wolframio y que corresponden a las experiencias de puesta a punto (en todos los experimentos siguientes se ha utilizado filamento de renio); así como tampoco aquellas distribuciones angulares que presentaban señales intensas de ionización superficial (KSI) del haz primario (ver Secc. II-9), y de las que la extracción de la señal de dispersión sólo era posible con un error muy considerable. Tampoco se incluyen la mayor parte de los experimentos que sirvieron para la normalización de la señal reactiva.

El flujo total de productos dispersados ($K + KI$) se representa para cada energía de colisión en las fig. III-5 a III-13.

El procedimiento que se ha seguido para descontar la señal no reactiva (K) consiste en la extrapolación a ángulos mayores de la señal del K dispersado a bajos ángulos ("tallo elástico"). Este procedimiento, análogo al seguido en otros trabajos⁸⁰⁻⁸², puede llevarse a cabo gracias a las características cinemáticas de este tipo de experimentos; y hace innecesario el registro angular de la señal en un modo sensible sólo a la detección de K (modo U)^{63,79}. Como puede verse en los triángulos de Newton de la fig. III-1, el producto dispersado reactivamente (KI) sólo puede aparecer en un rango limitado de ángulos LAB. Además de todo esto, la propia dinámica de la reacción, como se verá más adelante, hace que el máximo de la señal reactiva aparezca en torno a $\theta = 90^\circ$, mientras que la dispersión no reactiva $C_2H_5I + K$ es monótonamente decreciente con el ángulo^{62,79,80,115}. La representación en escala logarítmica de nuestras dis-

tribuciones angulares es perfectamente comparable con las obtenidas en otros laboratorios (compárese la fig. III-4 con las correspondientes de las ref. ^{63,79,80,115}).

En dos de los casos presentados (fig. III-6 y III-7) pueden observarse picos debidos a la ionización superficial del primer haz. Conociendo la forma y anchura del primer haz (secc. III-1) puede descontarse facilmente es estos casos, la señal debida al primer haz (veáse apéndice de ref.82).

En las figuras III-14 a III-19 se representan las distribuciones angulares en el sistema LAB de KI, obtenidas restando en cada caso la señal total de la línea base debida a la dispersión no reactiva (y descontando, en los casos citados, la señal KSI del primer haz). Cada distribución angular representa, pues, el flujo de KI integrado en ángulos ϕ en función del ángulo θ , y normalizado a la unidad en el máximo para cada energía. En realidad, la señal recogida a un ángulo θ dado es la integración de la señal en el intervalo de ángulos ϕ de 0 a $-\pi/2$ (que son los que subtiende el detector), no obstante dada la simetría del flujo dispersado ⁸⁰ con respecto al plano horizontal, la diferencia es simplemente un factor de 2, que dado que sólo estamos interesados en la sección eficaz reactiva relativa, carece de importancia.⁷³

Así pues, si $I(\theta, \phi)$ es el flujo que llega al detector en un ángulo sólido $d^2\Omega = \cos\phi d\phi d\theta$, la señal que recoge nuestro detector a cada ángulo θ es, salvo un factor que tenga en cuenta la eficiencia de detección, igual a:

$$I(\theta) = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} I(\theta, \phi) \cos\phi d\phi \quad (\text{III-18})$$

(En rigor nuestro detector subtiende un ángulo $\delta\theta$, por lo que habría que integrar en un pequeño intervalo de ángulos θ).

FIGURA III-4. REPRESENTACION EN ESCALA SEMILOGARITMICA DE
UNA DE LAS DISTRIBUCIONES ANGULARES DE PRO-
DUCTOS (K + KI) DISPERSADOS

La línea a trazos es la extrapolación del tallo no reactivo
(ver texto).

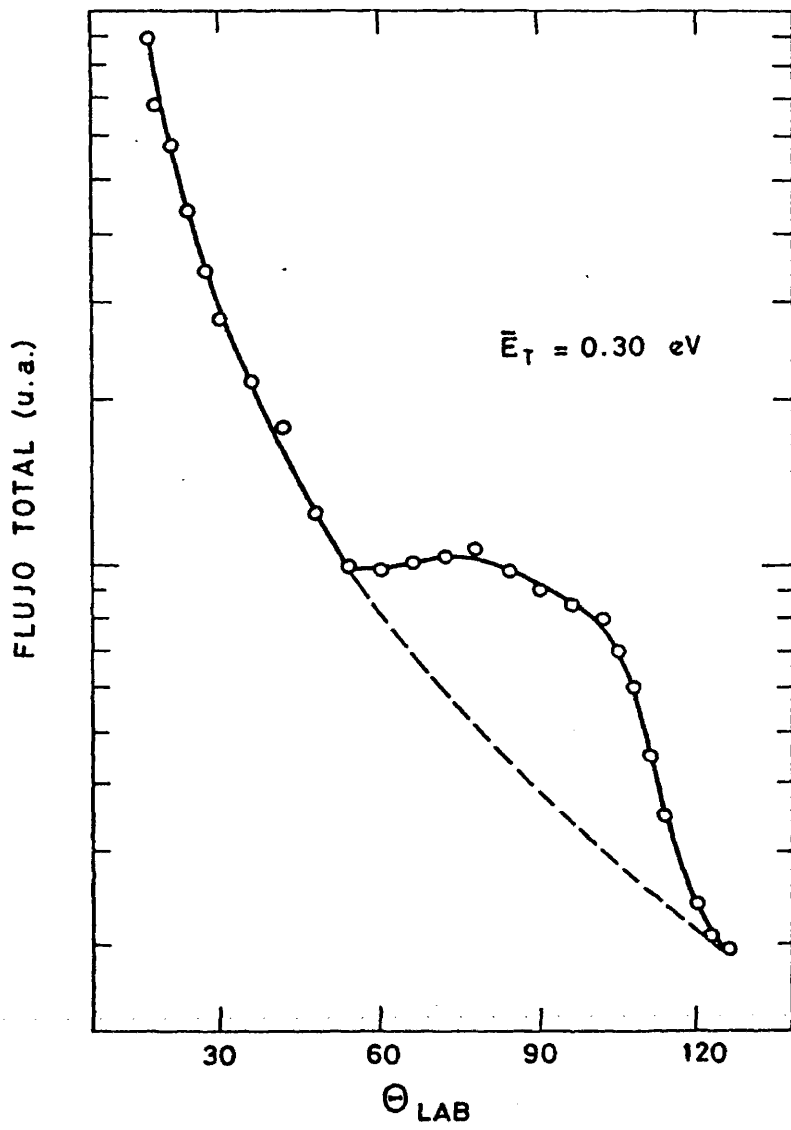


FIG. III-4

TABLA III-5

INVENTARIO DE LAS DISTRIBUCIONES ANGULARES MEDIDAS

FECHA	\bar{E}_T (eV)
31 - 5 - 79	0,22
31 - 5 - 79	0,26 ₄
19 - 6 - 79	0,26 ₄
19 - 6 - 79	0,30
19 - 6 - 79	0,43
19 - 6 - 79	0,50
19 - 6 - 79	0,54 ₄
1 - 2 - 80	0,22
1 - 2 - 80	0,47 ₃
1 - 2 - 80	0,53 ₆
18 - 4 - 80	0,17 ₃
18 - 4 - 80	0,21
18 - 4 - 80	0,25
18 - 4 - 80	0,41

FIGURAS III-5 a III-13.- FLUJO TOTAL (K + KI) DE PRODUCTOS DISPERSADOS FRENTE AL ANGULO DE LABORATORIO

Las líneas a trazos representan la extrapolación del flujo no reactivo a altos ángulos.

En dos de los casos, Fig. III-6, $\bar{E}_T = 0,22$ eV y Fig. III-7 a $\bar{E}_T = 0,26_4$ eV, aparece señal de ionización superficial del primer haz que se ha descontado utilizando un procedimiento convencional (ver texto).

En la Fig. III-7 se representan, como ejemplo, dos distribuciones angulares a una misma energía registradas en dos experimentos distintos.

En todos los casos, el flujo total se expresa en unidades arbitrarias para cada distribución.

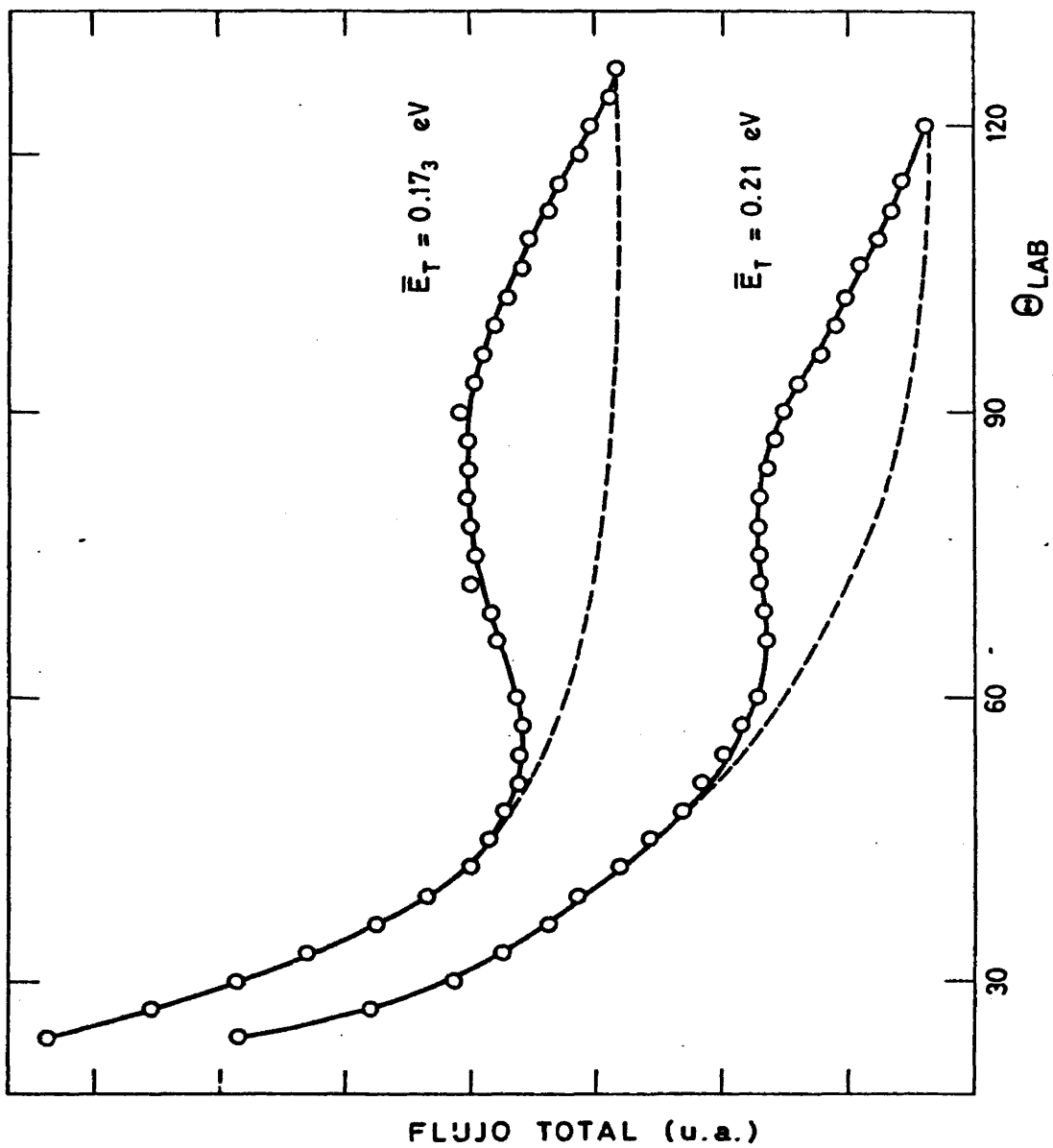


FIG. III-5

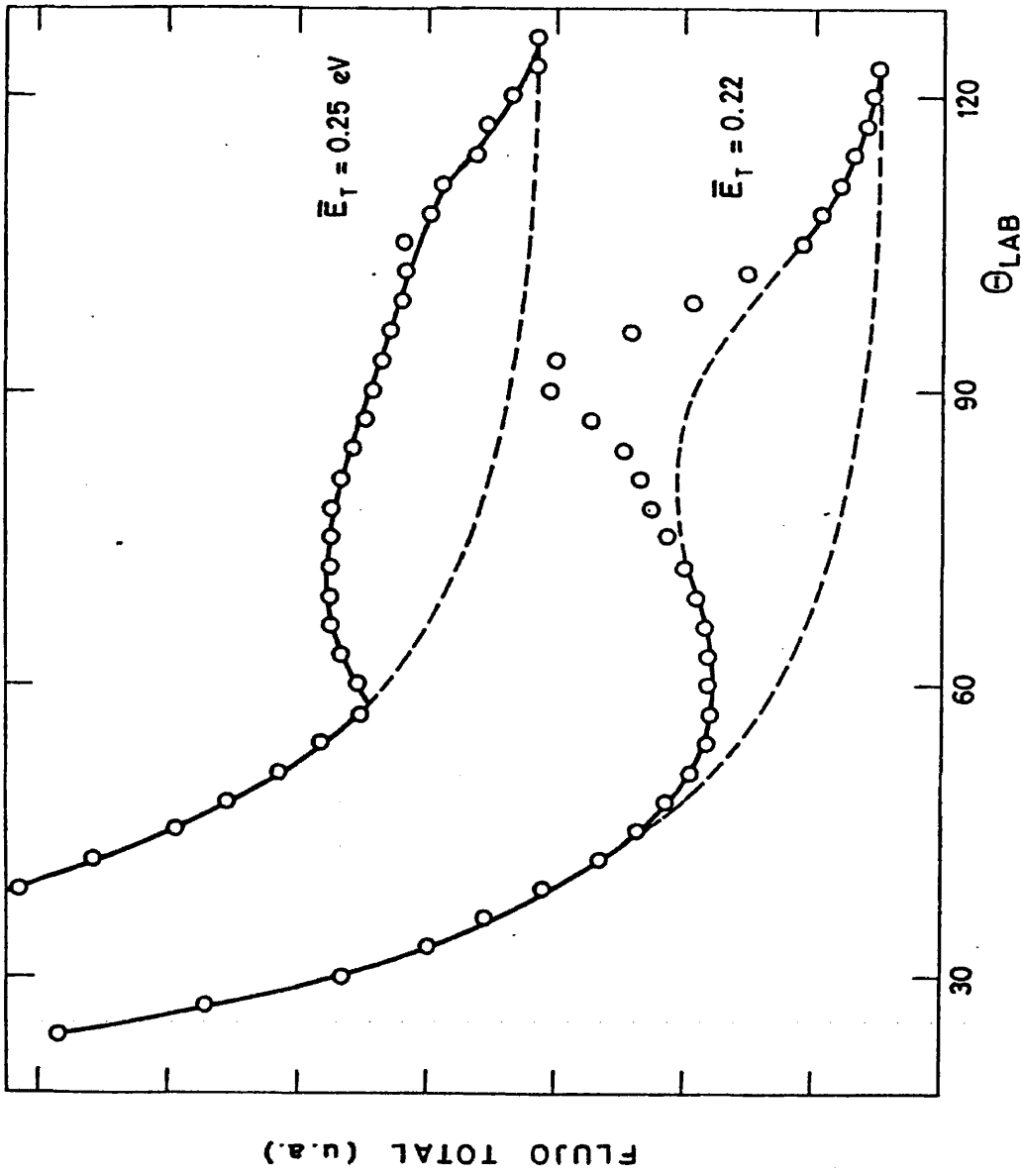


FIG. III-6

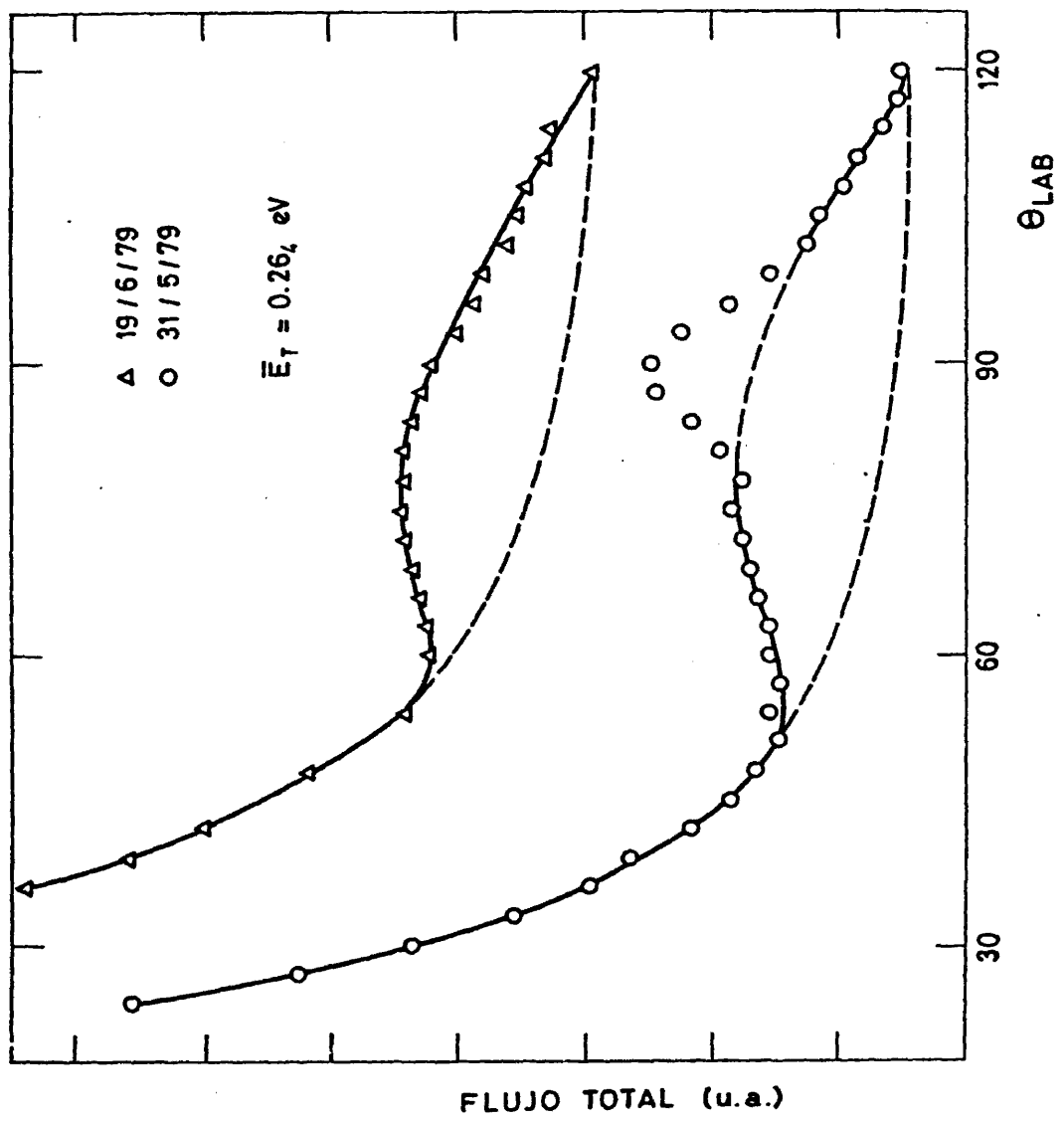


FIG. III-7

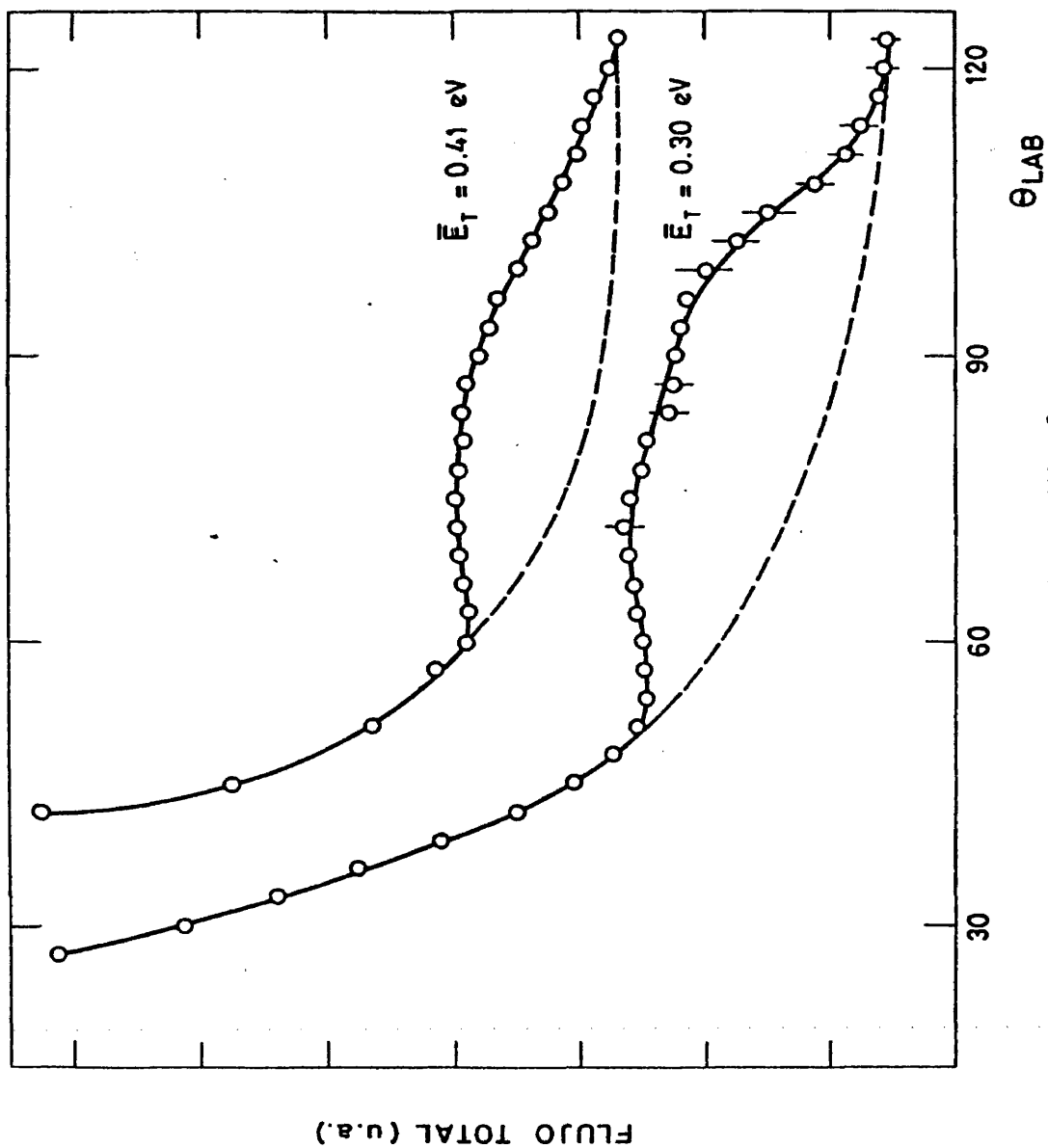


FIG. III-8

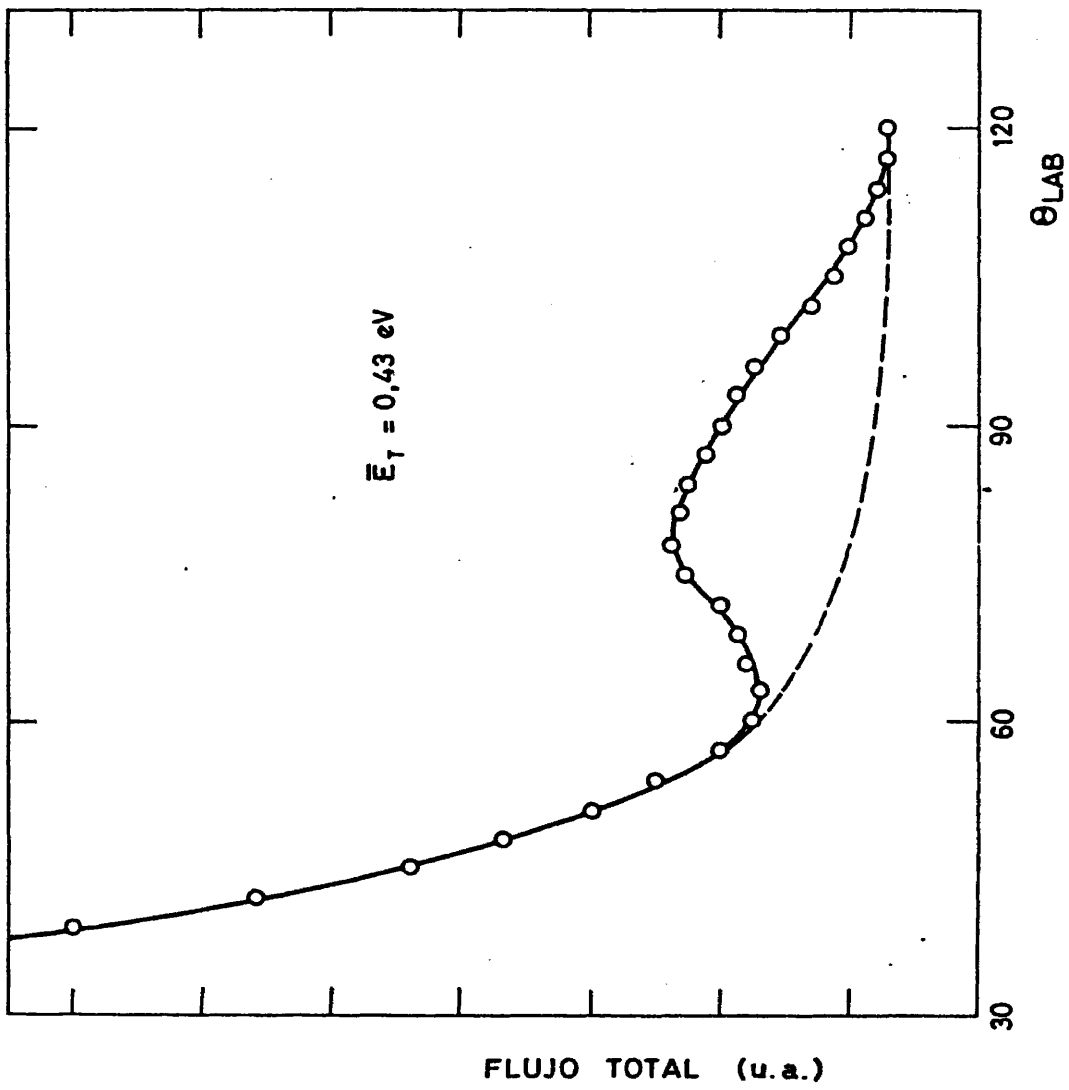


FIG. III-9

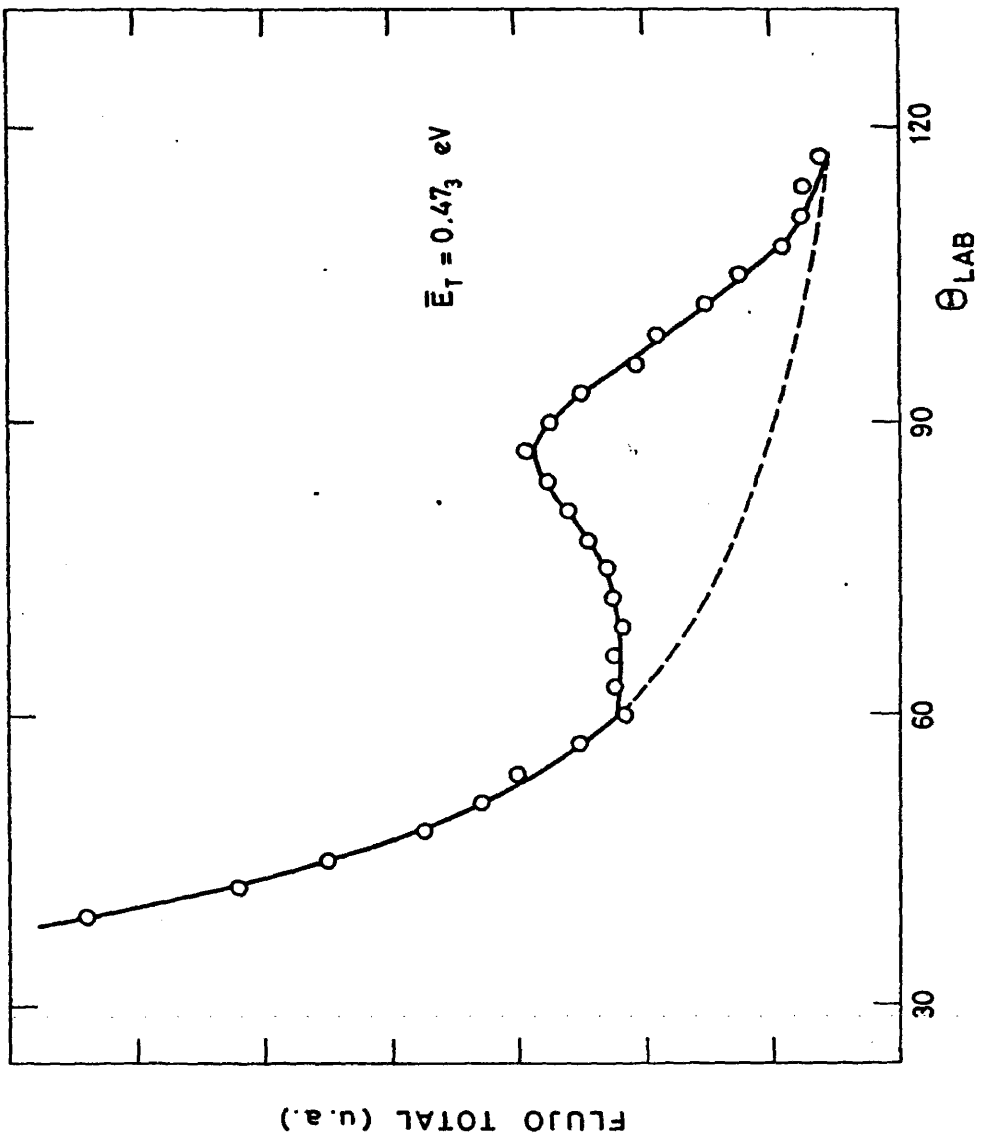


FIG. III-10

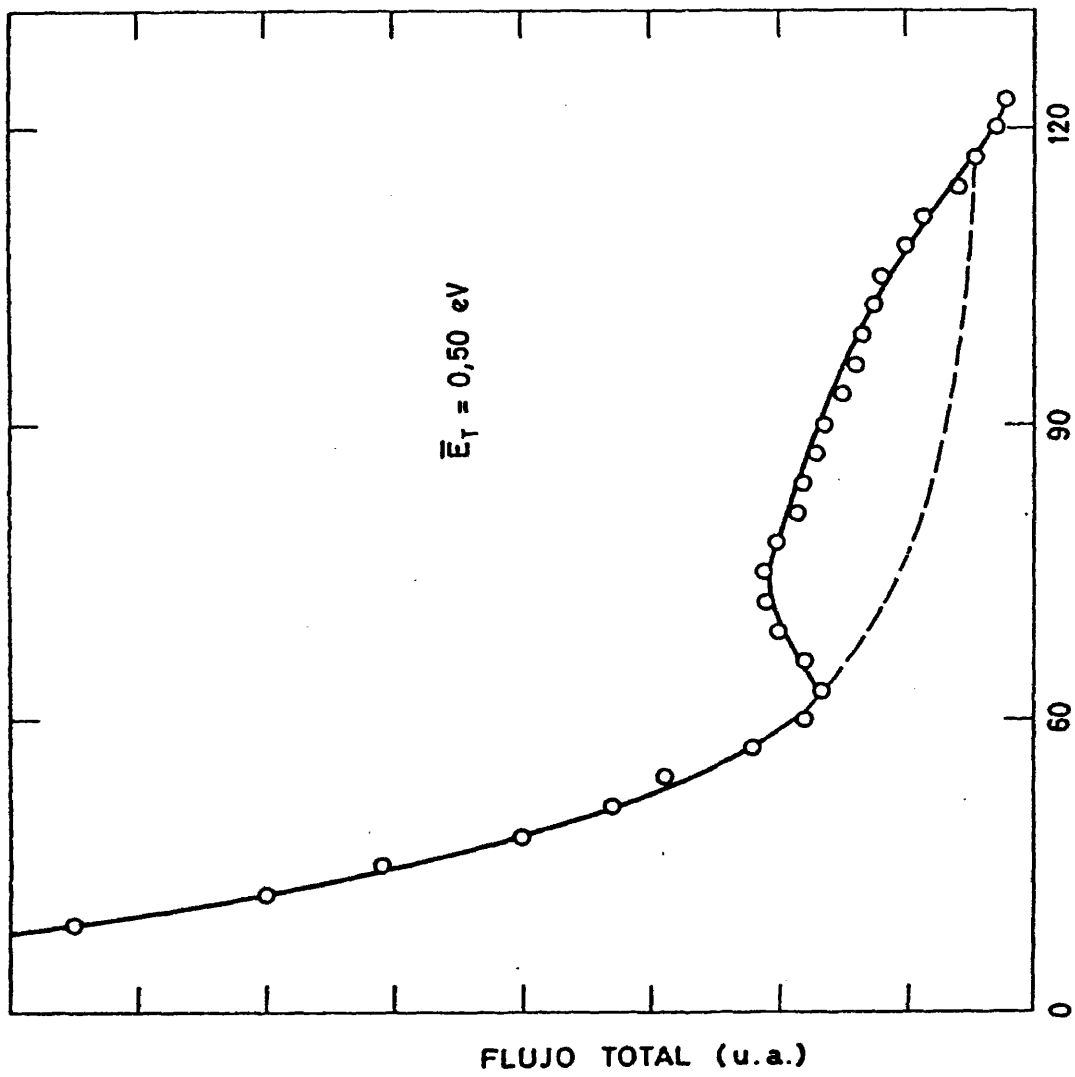


FIG. III-11

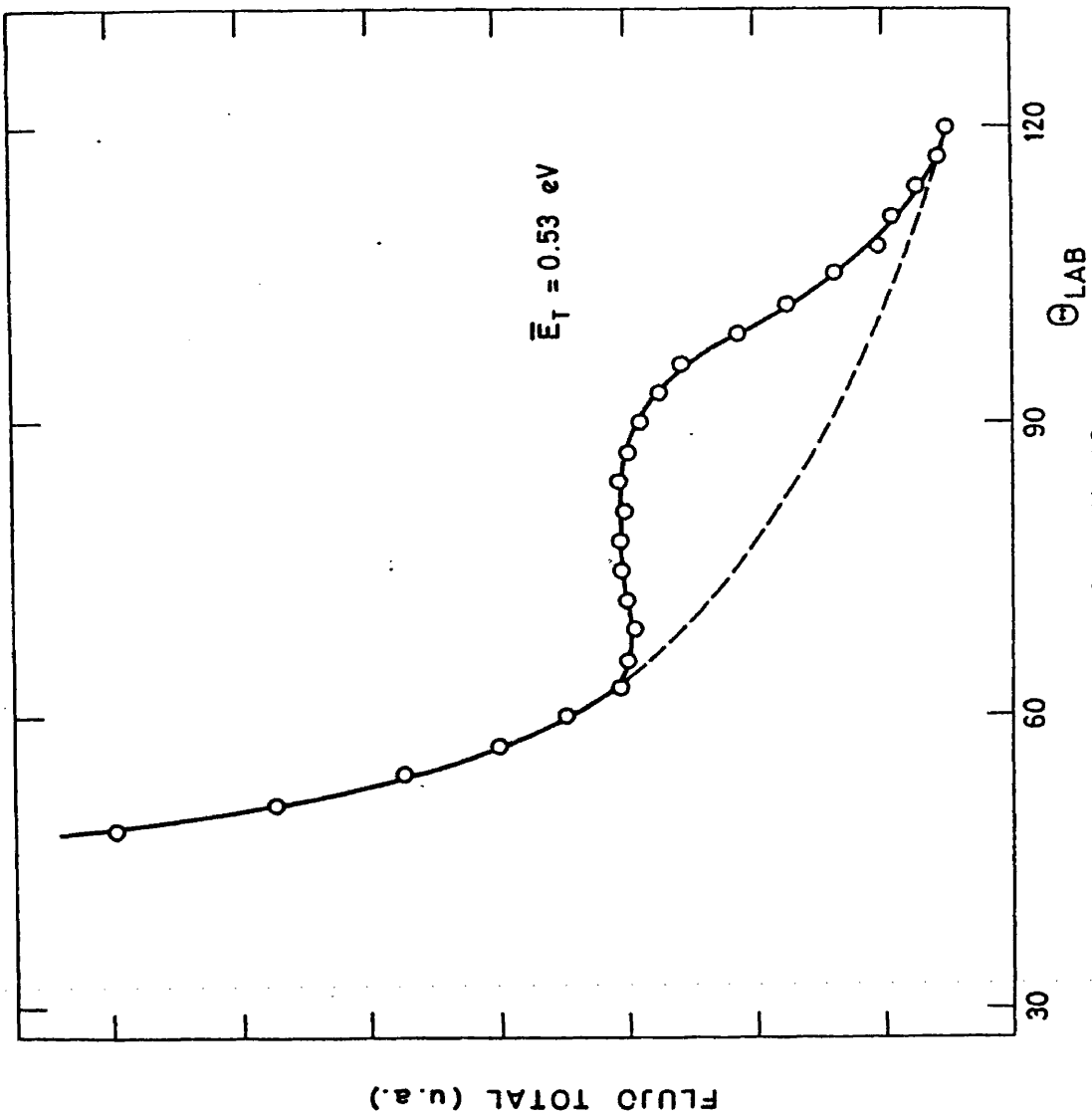


FIG. III-12

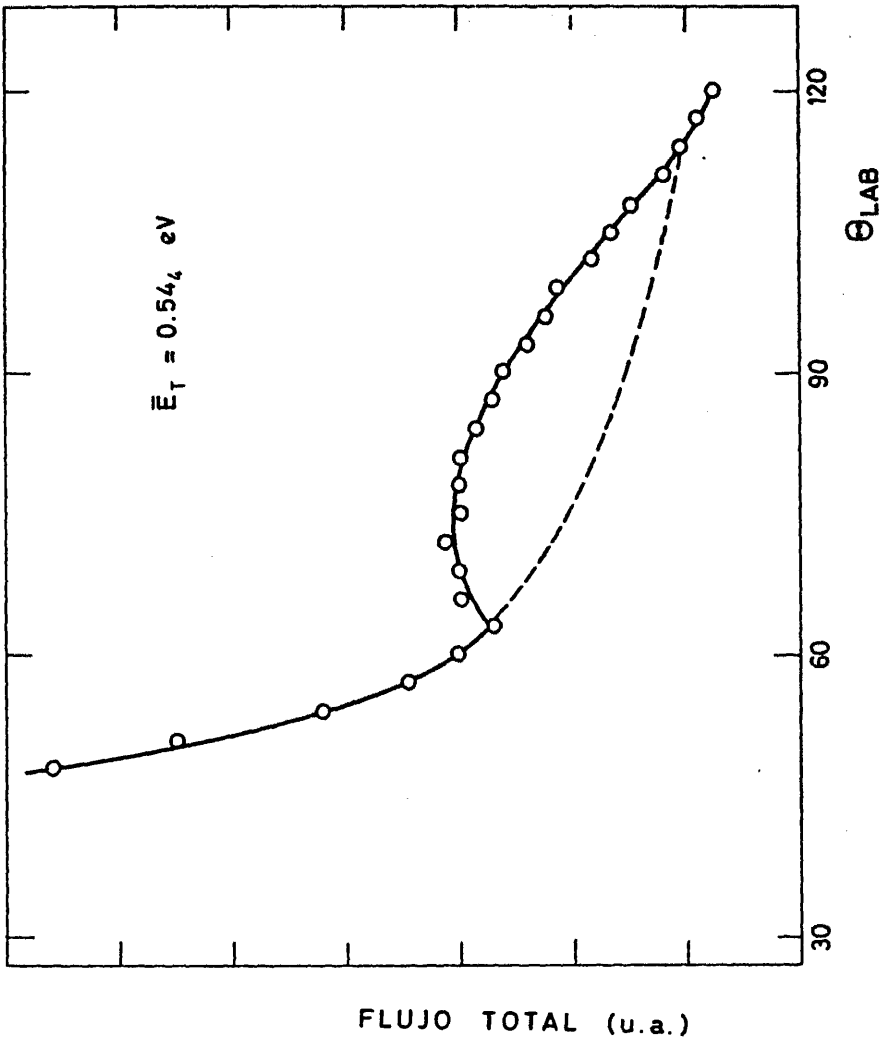


FIG. III-13

FIGURA III-14 a III-19.- DISTRIBUCIONES ANGULARES DE KI DISPERSADO.

Se representa el flujo reactivo (KI) en función del ángulo θ del LAB. Estas distribuciones angulares se obtienen restando en las Fig. III-5 a III-13 la señal no reactiva (línea a trazos) de la señal total (línea continua). Están normalizadas a uno en su valor máximo, para cada energía.

En la Fig. III-16 a $0,26_4$ eV, la línea continua es la distribución correspondiente a la de la parte inferior de la Fig. III-7 (experimento del 31/5/79) y la línea a trazos a la de la parte superior de la misma figura (experimento del 19/6/79).

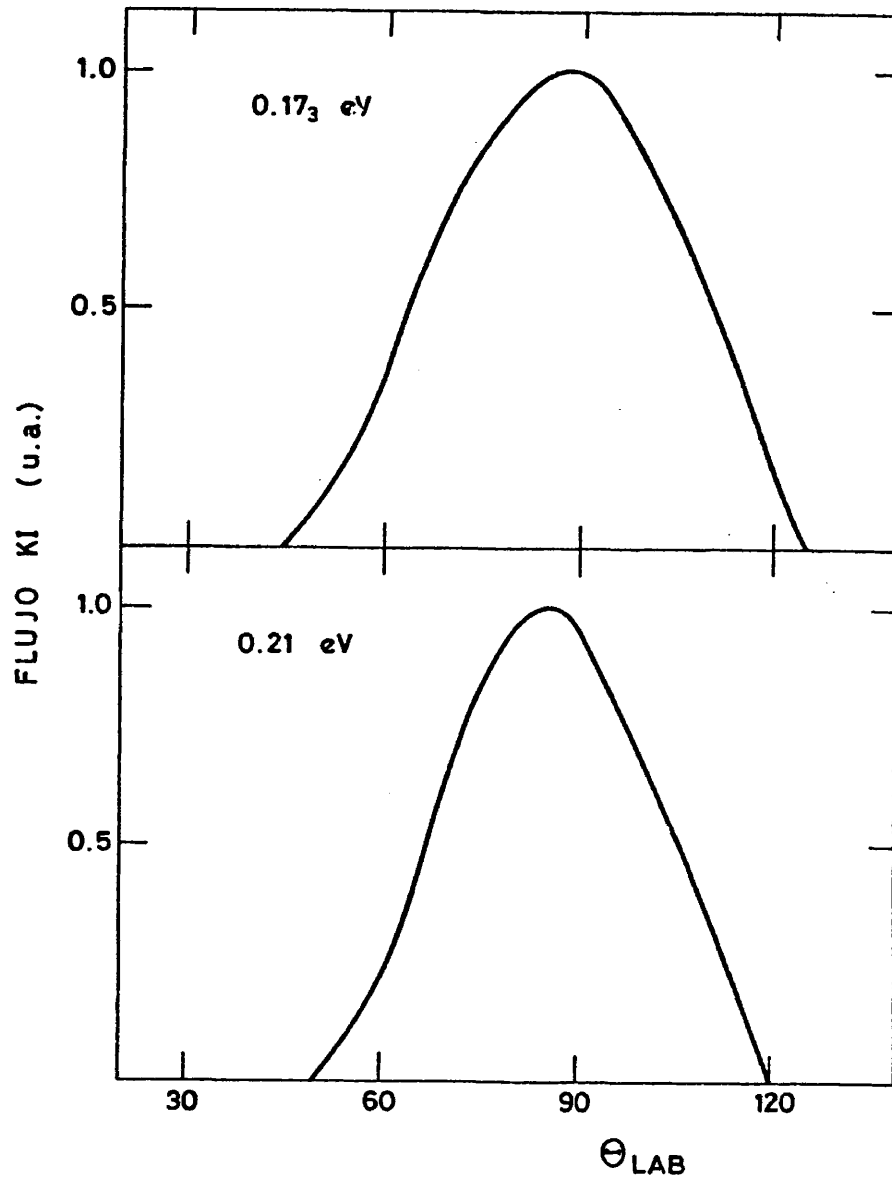


FIG. III-14

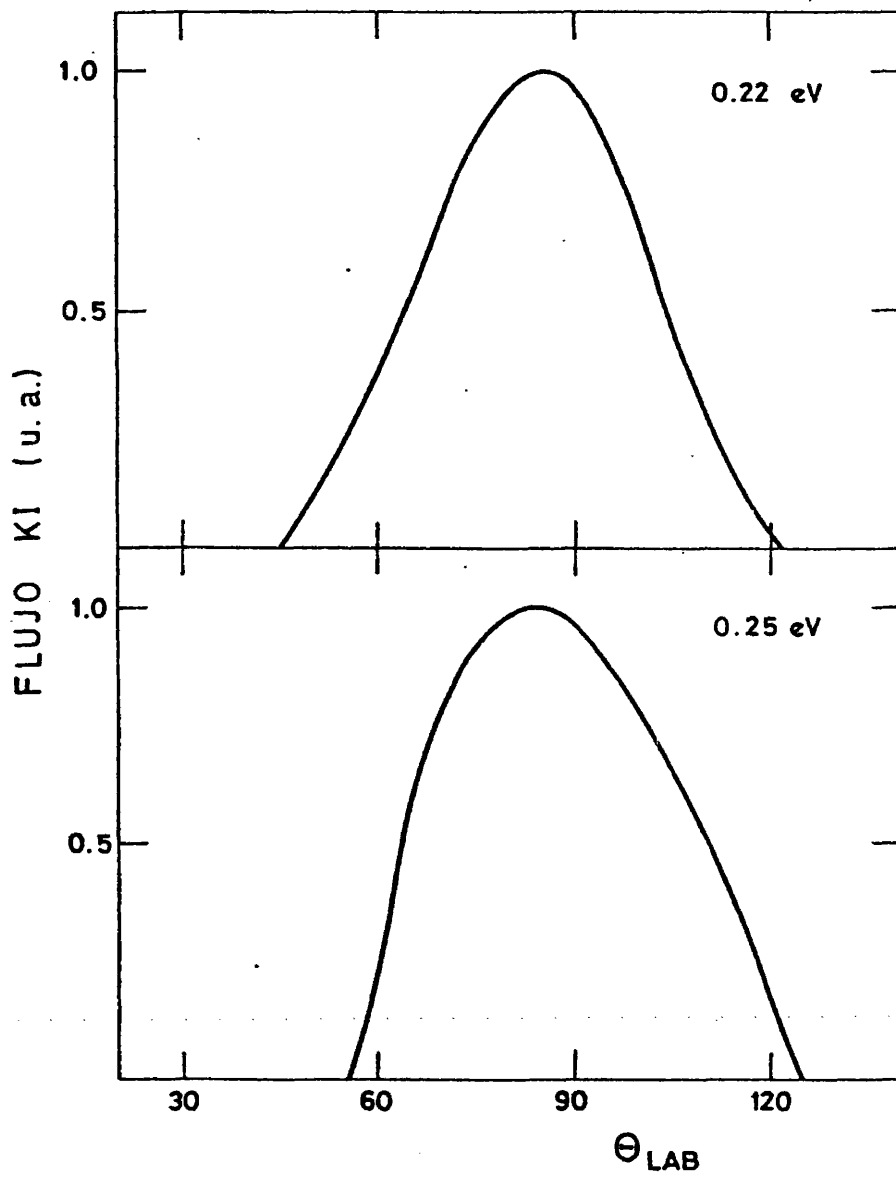


FIG. III-15

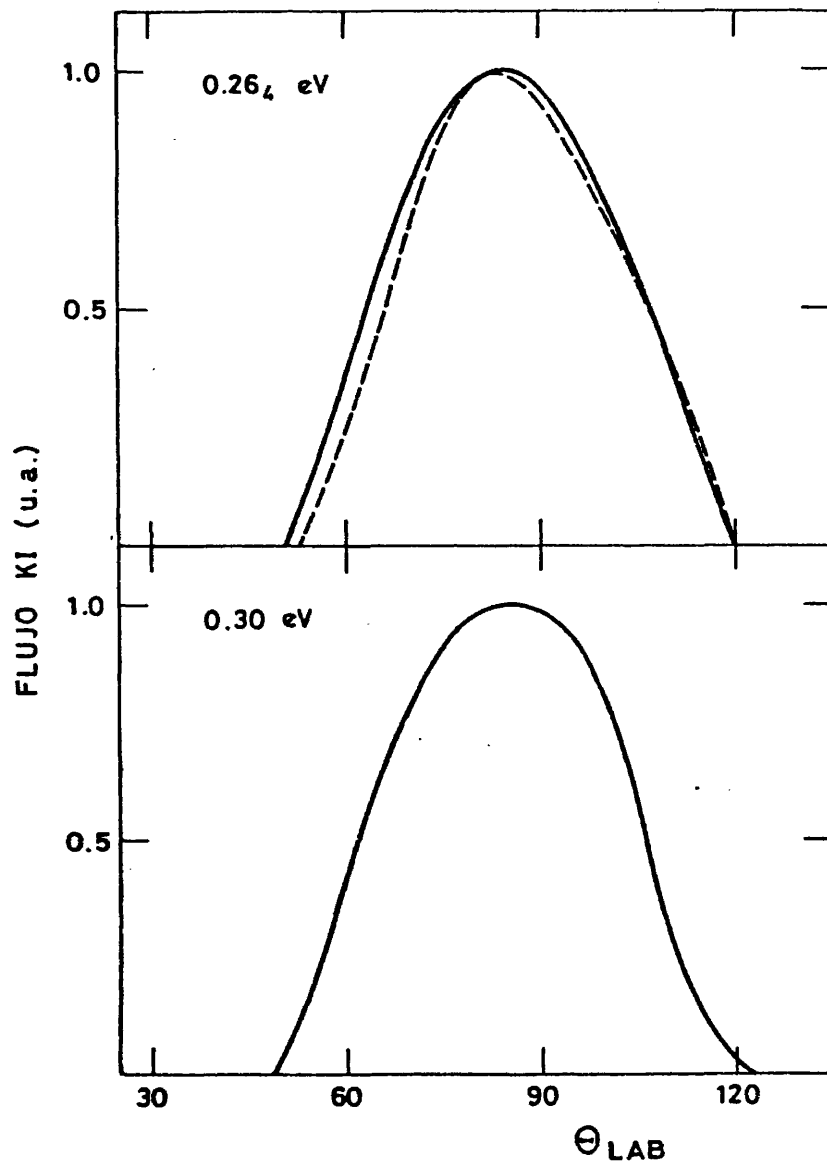


FIG. III-16

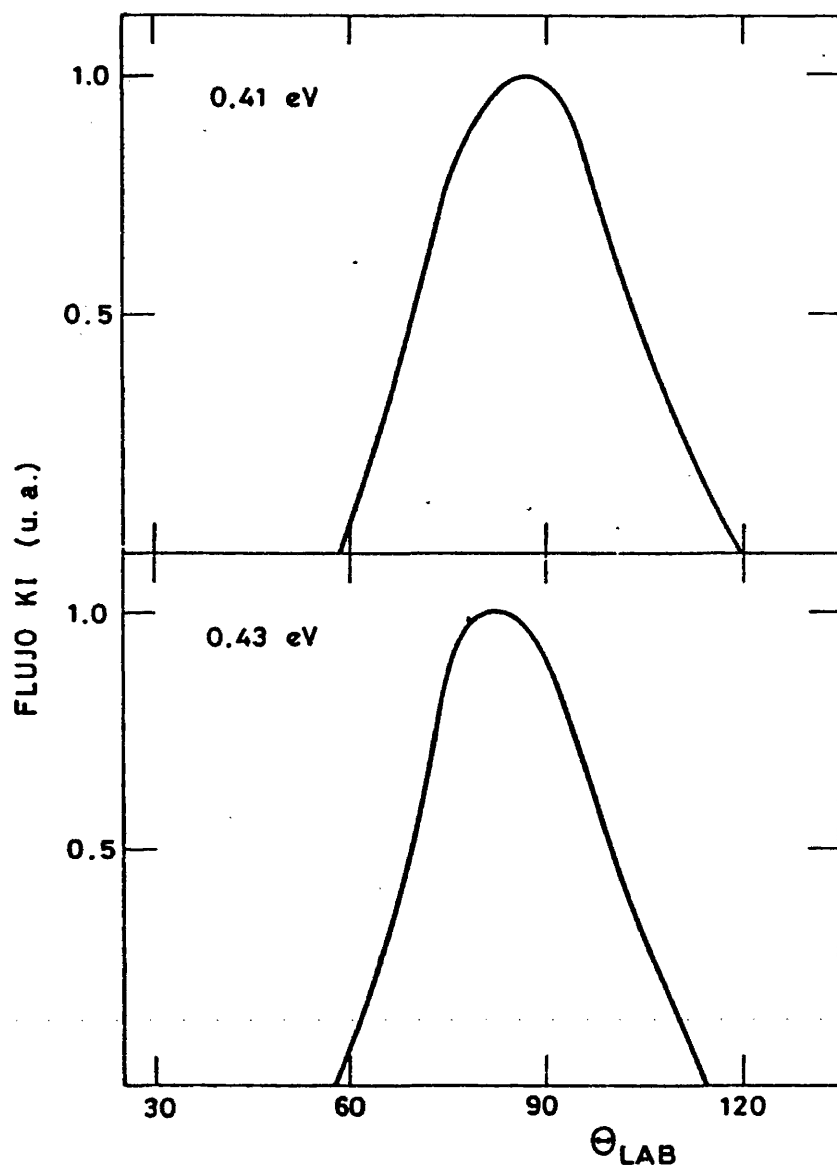


FIG. III-17

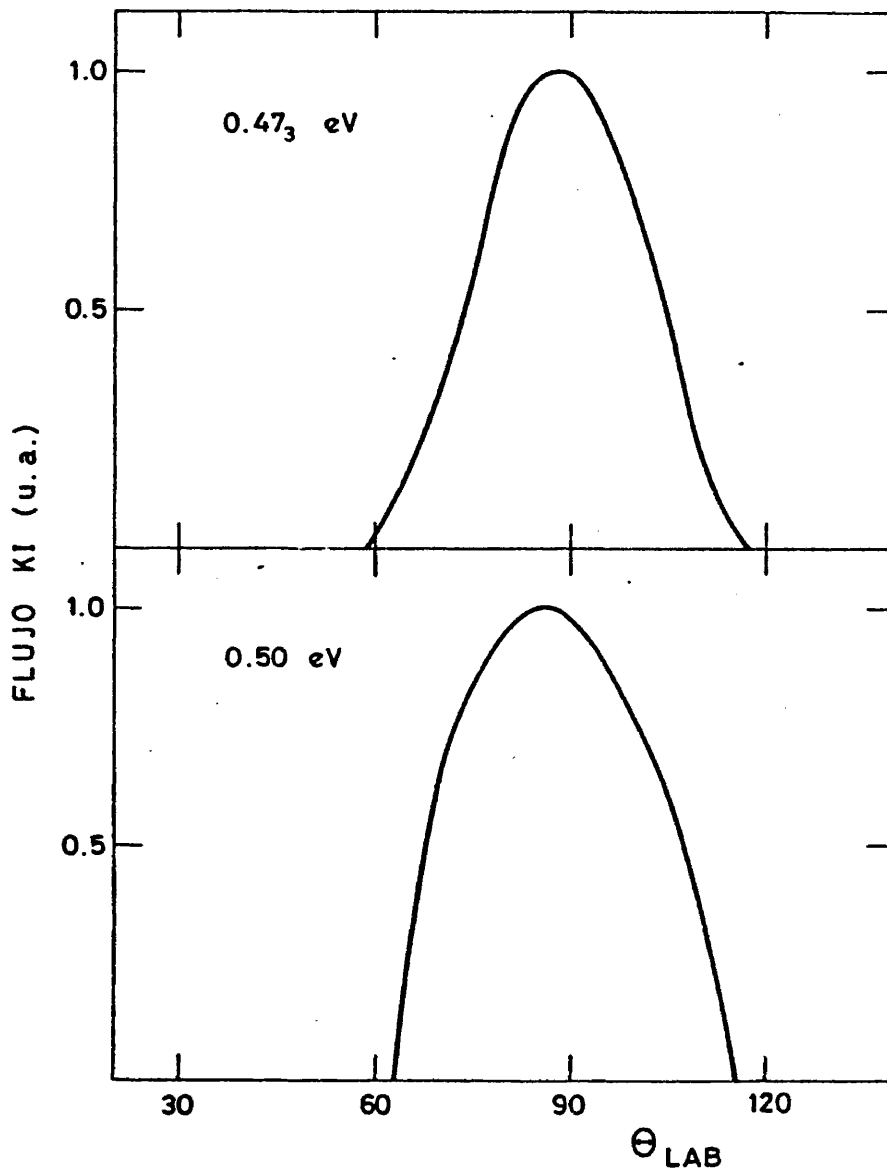


FIG. III-18

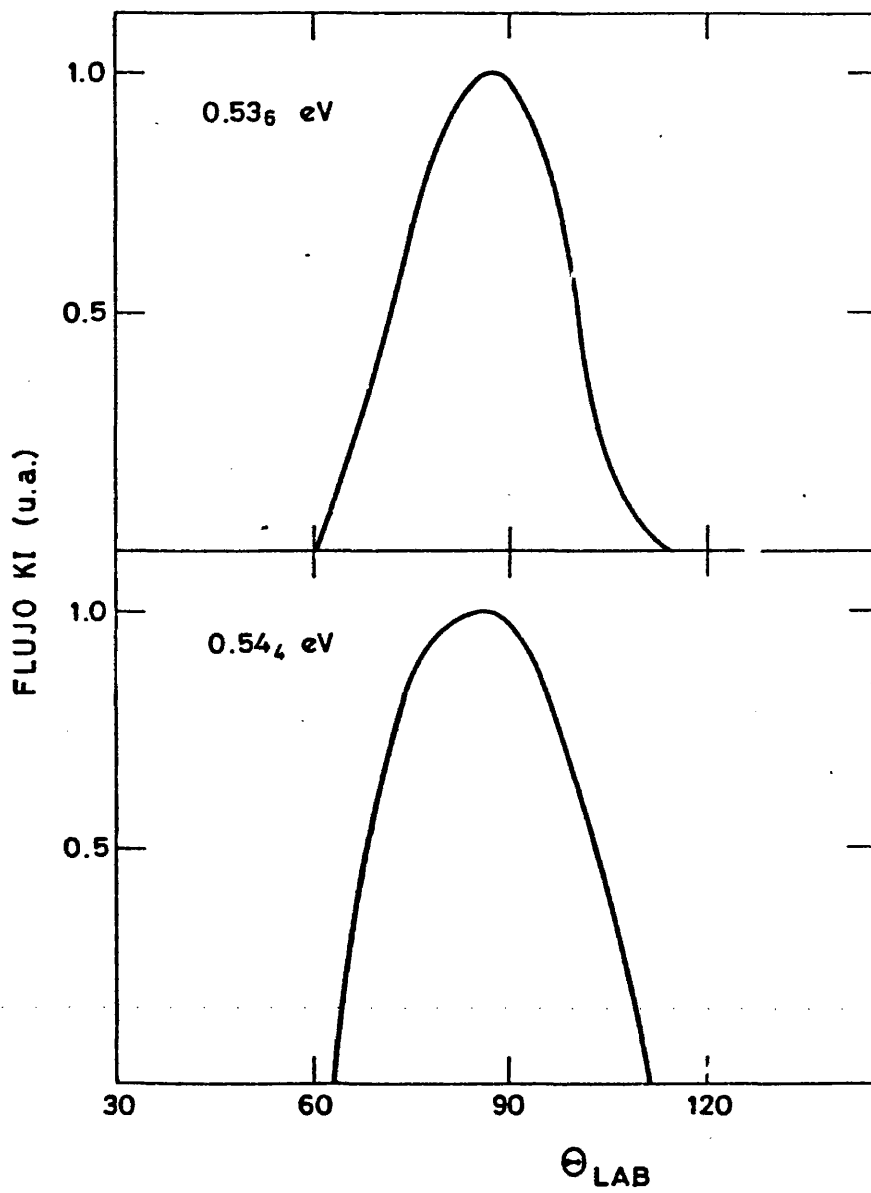


FIG. III-19

La relación entre $I(\theta, \phi) \equiv \frac{d^2 I(\Omega)}{d^2 \Omega d^3 \sigma}$ y la sección diferencial en el sistema de velocidades LAB, $\frac{d^3 \sigma}{d^2 \Omega dv'}$ ¹²⁶, es:

$$I(\theta, \phi) = n_1 n_2 \Delta V \int_{v_1} \int_{v_2} v_r f(v_1) f(v_2) \int_{v'} \frac{d^3 \sigma}{d^2 \Omega dv'} dv' dv_1 dv_2 \quad (\text{III-19})$$

donde n_1, n_2 son las densidades medias de los haces; ΔV es el volumen de dispersión; v_r la velocidad relativa de los haces; $f(v_1)$ y $f(v_2)$ las distribuciones de densidad de velocidad en ambos haces; y v es la velocidad del KI dispersado en el sistema LAB.

La integración en v_1 y v_2 se hace necesaria, dado que los haces no son monoenergéticos. En el caso (hipotético) de que esto fuera así, la expresión III-19 se simplifica¹²⁶ a:

$$I(\theta, \phi) = K v_r \frac{d^2 \sigma(\theta, \phi)}{d^2 \Omega} \quad (\text{III-20})$$

donde K es una constante ($= n_1 n_2 \Delta V$) y^{3, 126}

$$\frac{d^2 \sigma}{d^2 \Omega} = \int_{v'} \frac{d^3 \sigma}{d^2 \Omega dv'} dv' \quad (\text{III-21})$$

El área de las curvas experimentales de las distribuciones angulares experimentales normalizadas es:

$$A^* = \frac{1}{I(\theta)_{\max}} \int I(\theta) d\theta = \int I_N(\theta) d\theta \quad (\text{III-22})$$

donde $I(\theta)_{\max}$ es la señal máxima, factor de normalización de cada distribución angular, y $I_N(\theta) = I(\theta)/I_{\max}$.

En la fig. III-20 se representa en escala semi-long. el área total A^* (normalizada) en función de la velocidad relativa de colisión. Como puede verse el ajuste lineal es satisfactorio dentro del margen de error experimental; de forma que es posible tomar directamente de la curva los valores de las áreas que vayan a utilizarse en los cálculos posteriores.

Hay que hacer notar que aunque la nomenclatura es análoga a la utilizada en otros trabajos^{80, 82}, la correspondencia no es estricta, ya que allí se realizan medidas separadas en y fuera del plano, y el tratamiento de los resultados es diferente. Así el área total que allí se define es⁸⁰ :

$$T.A. = \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} I_N(\theta, \phi) \cos\phi d\phi d\theta \quad (III-23)$$

siendo

$$I_N(\theta, \phi) = \frac{I(\theta, \phi)}{I(\theta, \phi = 0)_{\max}} \quad ; \quad (III-24)$$

mientras que desarrollando la expresión III-22, el área definida por nosotros es:

$$A^* = \frac{\iint I(\theta, \phi) \cos\phi d\phi d\theta}{\left(\iint I(\theta, \phi) \cos\phi d\phi \right)_{\max}} \quad (III-25)$$

No obstante esta diferencia, el comportamiento de A^* es análogo al del T.A. de estos trabajos; monótonamente decreciente con la velocidad relativa, dependencia que refleja el estrechamiento cinemático en el rango de ángulos en que puede aparecer el producto dispersado al aumentar la velocidad relativa.

FIGURA III-20.- AREA TOTAL FRENTE A VELOCIDAD RELATIVA MEDIA DE COLISION.

Los distintos símbolos se refieren a las medidas de distintos experimentos. El área total, A^* , es el área bajo las curvas de las distribuciones angulares de KI normalizadas a uno en el máximo.

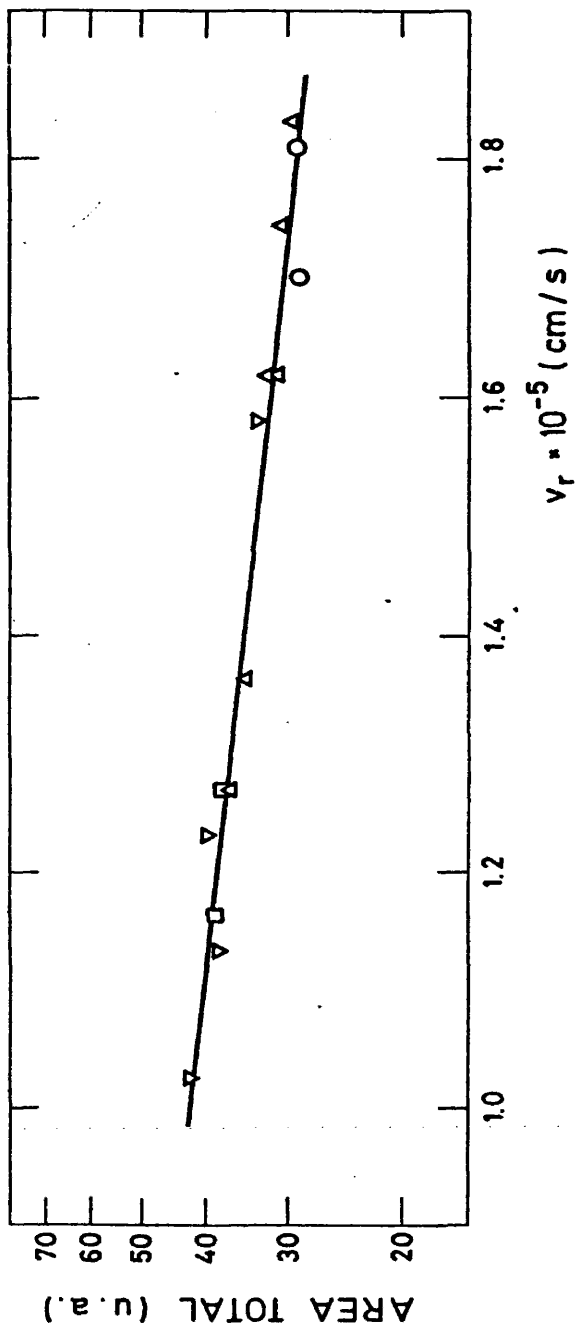


FIG. III-20

En la fig. III-21 se han representado los ángulos límite experimentales (θ_{\max} y θ_{\min}) junto con los calculados en base a la cinemática nominal del experimento (triángulos de Newton; véase apéndice III). En general la concordancia entre los ángulos límite experimentales y calculados es solamente aproximada $81,119,62$. En especial a bajas velocidades los θ_{\min} experimentales difieren sensiblemente de los calculados. Todo ello no es más que un reflejo de la dinámica de la reacción (dispersión hacia atrás en el c.m.), como se verá más adelante. (Hay que notar que si la distribución en el c.m. fuese isotrópica los ángulos límite experimentales sobrepasarían siempre a los calculados, al llevarse a cabo los experimentos con haces no monoenergéticos y con una anchura angular finita.)

FIGURA III-21.- ANGULOS DE CONFINAMIENTO DEL KI DISPERSADO FRENTE
A LA VELOCIDAD RELATIVA.

Los distintos símbolos son los valores de θ_{\max} y θ_{\min} de los distintos experimentos. Las líneas continuas representan los ángulos θ_{\max} y θ_{\min} calculados en base a los triángulos de Newton nominales en el plano ($\phi = 0^\circ$).

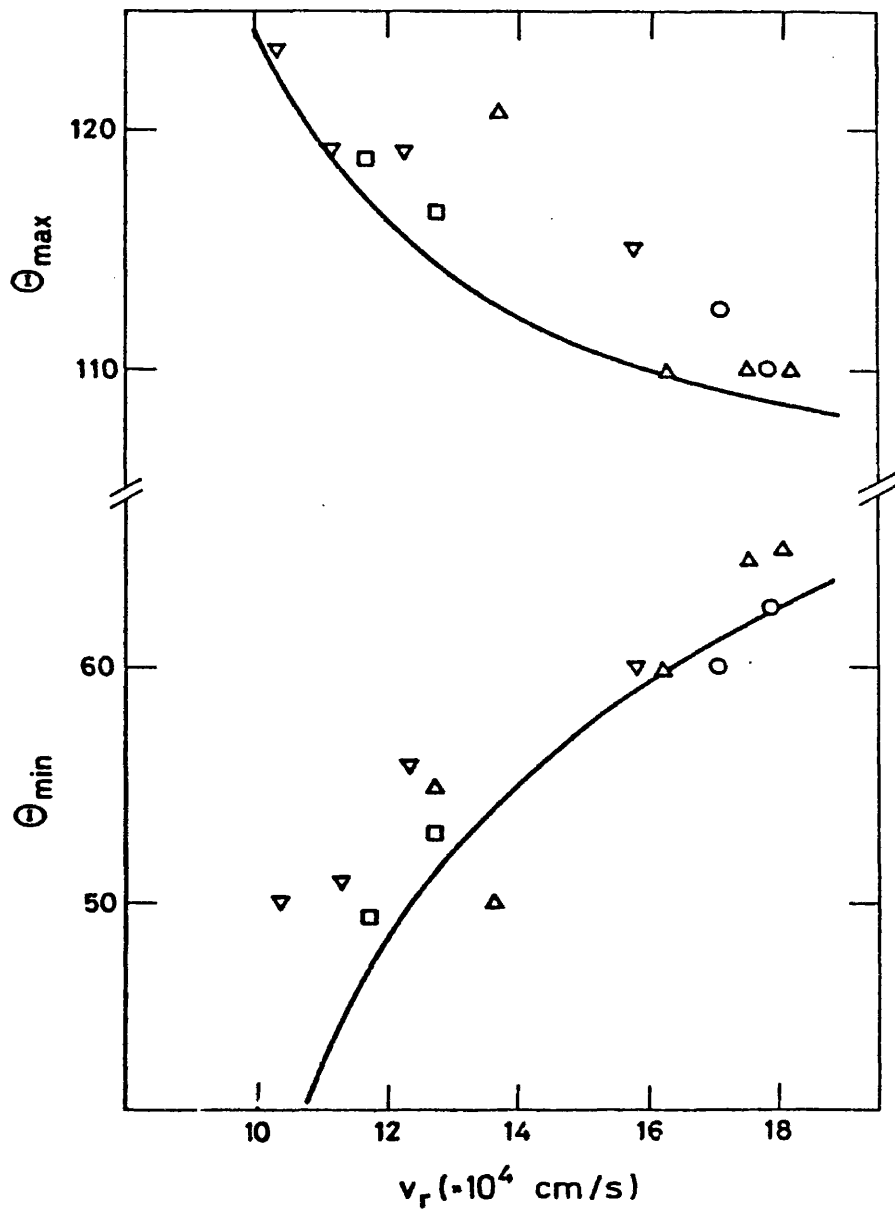


FIG. III-21

B. Determinación de la sección eficaz reactiva.

Mediante la integración de las características angulares en el LAB a distintas energías puede calcularse la función de excitación $\sigma_R(E_T)$. A partir de la ec. III-19 e integrando ambos miembros en θ y ϕ se obtiene:

$$\int_{-\pi}^{\pi} I(\theta) d\theta = n_1 n_2 \Delta V \int_{v_1} \int_{v_2} v_R f(v_1) f(v_2) \sigma_R(v_R) \quad (\text{III-26})$$

Teniendo en cuenta que la distribución de velocidades relativas es relativamente estrecha y suponiendo que $\sigma_R(v_R)$ es una función que varía con suficiente lentitud en el rango de velocidades relativas que se consideran, se tiene:

$$F = A^* I(\theta)_{\max} = n_1 n_2 \Delta V \bar{v}_R \sigma_R(\bar{v}_R) \quad (\text{III-27})$$

que corresponde a la ec. I-179-81, 119, 120

$$\sigma_R = \frac{F}{n_1 n_2 \Delta V \bar{v}_R} = \frac{A^* I(\theta)_{\max}}{n_1 n_2 \Delta V \bar{v}_R} \quad (\text{III-28})$$

n_1 y n_2 son las densidades de los haces de C_2H_5I y de K respectivamente. De n_1 se conoce con precisión la variación relativa de unos haces a otros, aunque haya una gran incertidumbre en sus valores absolutos (secc. II-7), n_2 se mide en cada experimento con el detector de dispersión (realmente se mide el flujo de K , es decir, $I_K = n_2 \bar{v}_K$; pero como la \bar{v}_K es prácticamente la misma de unos experimentos a otros, puede, en términos de medida relativa, tomarse directamente la señal correspondiente al flujo).

$I(\theta)_{\max}$ es la señal máxima de KI de la distribución angular correspondiente. Para poder comparar los valores de $I(\theta)_{\max}$ de un experimento a otro, se ha normalizado $S_{\max} = \frac{I(\theta)_{\max}}{n_1 n_2}$ (al dividir por las densidades de los haces quedan sólo los factores incontrolables que puedan haber cambiado) para cada experimento de cruce de haces. El procedimiento seguido ha sido descrito en la sec. II-9.

A^* es el área de la distribución angular normalizada a la unidad en el máximo.

ΔV es el volumen de dispersión, que es el mismo para todos los experimentos.

\bar{v}_r es la velocidad relativa de colisión, calculada conociendo las distribuciones de velocidad de los dos haces (secc. III-1).

Debido a las incertidumbres en los valores absolutos de n_1 , $I(\theta)_{\max}$ y ΔV , el cálculo de la sección eficaz reactiva en valor absoluto (\bar{A}^2) sólo podría estimarse con un considerable margen de error ($\pm 100\%$)^{79, 80}. Sin embargo, la variación relativa de σ_R con la \bar{E}_r es posible determinarla con una buena precisión, ya que se conoce bien cómo varía de una energía a otra cada una de las magnitudes que se han discutido.

En la tabla III-6 se dan sus valores y se calcula la $\sigma_R(\bar{E}_r)$, normalizada a la unidad a la $\bar{E}_r = 0,17_3 \text{ eV}$. Los valores tanto de n_1 , n_2 como de A^* y S_{\max} se expresan en unidades arbitrarias. En la fig. III-22 se representa σ_R frente a la energía; la línea a través de los puntos corresponde a un ajuste por mínimos cuadrados. Las barras en cada punto se refieren al error más probable estimado a partir de los errores de cada una de las magnitudes de la ecuación III-28, que se recogen en la tabla III-7.

El valor absoluto de la sección eficaz reactiva de esta reacción se ha estimado por comparación con la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$, de la que se conoce bien su función de excitación en unidades absolutas (\AA^2) en el rango de 0,1 a 1eV^{118, 120}.

Para ello se llevó a cabo un experimento de dispersión de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K}$ y $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$ a aproximadamente la misma energía de colisión, 0,41eV¹²⁴. Se midieron las densidades de los haces en cada caso, y se registraron las distribuciones angulares de KI en cada caso, y aplicando la ec. I-1, se encontró que el cociente de secciones eficaces $\sigma_R(\text{CH}_3\text{I})/\sigma_R(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) = 1,5 \pm 0,3$. Teniendo en cuenta el valor de $\sigma_R(\text{CH}_3\text{I})$ a esta energía, interpolado de la curva de la función de excitación, el valor estimado para $\sigma_R(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})$ es de $\approx 10\text{\AA}^2$ a esta energía.

En la Fig. IV-8 se representan las dos funciones de excitación escaladas una a otra, con las ordenadas en \AA^2 .

El resultado obtenido, si bien es razonable, hay que considerarlo como una estimación aproximada. Para confirmar este resultado sería necesario medir el cociente de secciones eficaces a varias energías distintas y en un rango lo más amplio posible de éstas¹²⁰.

TABLA III-6

MAGNITUDES PARA LA DETERMINACION DE $\sigma_R(E_T)$

E_T^a	$v_T \times 10^{-4}^b$	I_K^c	$n_{C_2H_5I}^c$	A^*^c	S_{max}^c	$\sigma_R(E_T)^d$
0,173	10,25	3,3	39	41,6	14,2	1,00
0,210	11,33	2,6	46,5	39,6	13,1	0,79
0,220	11,60	3,2	45	39,1	11,0	0,66
0,248	12,32	3,5	53	37,9	9,6	0,51
0,264	12,70	2,6	55	37,2	9,1	0,47
0,304	13,63	1,0	50	35,7	10,6	0,48
0,408	15,78	3,7	45	32,3	9,9	0,35
0,429	16,21	1,3	45	31,7	11,1	0,37
0,473	17,00	3,0	44	30,6	8,7	0,27
0,498	17,45	1,5	38	29,9	9,0	0,27
0,537	18,12	3,0	38	29,0	8,7	0,24
0,544	18,28	1,6	35	28,0	8,0	0,22

a.- Energía media en eV.

b.- Velocidad relativa media en cm/s.

c.- I_K , $n_{C_2H_5I}$, A^* y S_{max} en unidades arbitrarias.

d.- Valores normalizados a la unidad en la energía más baja.

TABLA III-7

ERRORES ESTIMADOS EN EL CALCULO DE $\sigma_R(E_T)$

El error en σ_R se calcula como $\epsilon(\sigma_R) = \left[\sum_i \epsilon_i^2 \right]^{1/2}$, donde ϵ_i son los errores más probables, en %, de cada una de las magnitudes que entran en el cálculo de $\sigma_R(\bar{E}_T)$, (ec. III-28).

\bar{E}_T (eV)	ϵ_1 (A*)	ϵ_2 (S _{max})*	ϵ_3 (v _r)	$\epsilon(\sigma_R)$
0,173	3	8	3	9
0,210	3	8	3	9
0,220	3	8	4	10
0,248	5	8	3	10
0,264	3	8	3	9
0,304	6	14	5	16
0,408	6	9	3	11
0,429	3	9	4	10
0,473	8	10	4	13
0,498	3	10	4	11
0,537	5	10	4	12
0,544	7	10	4	13

* El error en S_{max} se calcula como

$$\epsilon(S_{\max}) = \left[\epsilon^2(n_k) + \epsilon^2(n_{C_2H_5I}) + \epsilon^2(I(\theta)_{\max}) \right]^{1/2}$$

FIGURA III-22.- VARIACION DE LA SECCION EFICAZ REACTIVA CON LA
ENERGIA TRASLACIONAL (FUNCION DE EXCITACION)
PARA LA REACCION $C_2H_5I + K \rightarrow KI + C_2H_5$.

La línea sólida representa un ajuste a los valores experimentales (círculos). Las barras de error representan una estimación de los errores más probables en cada punto.

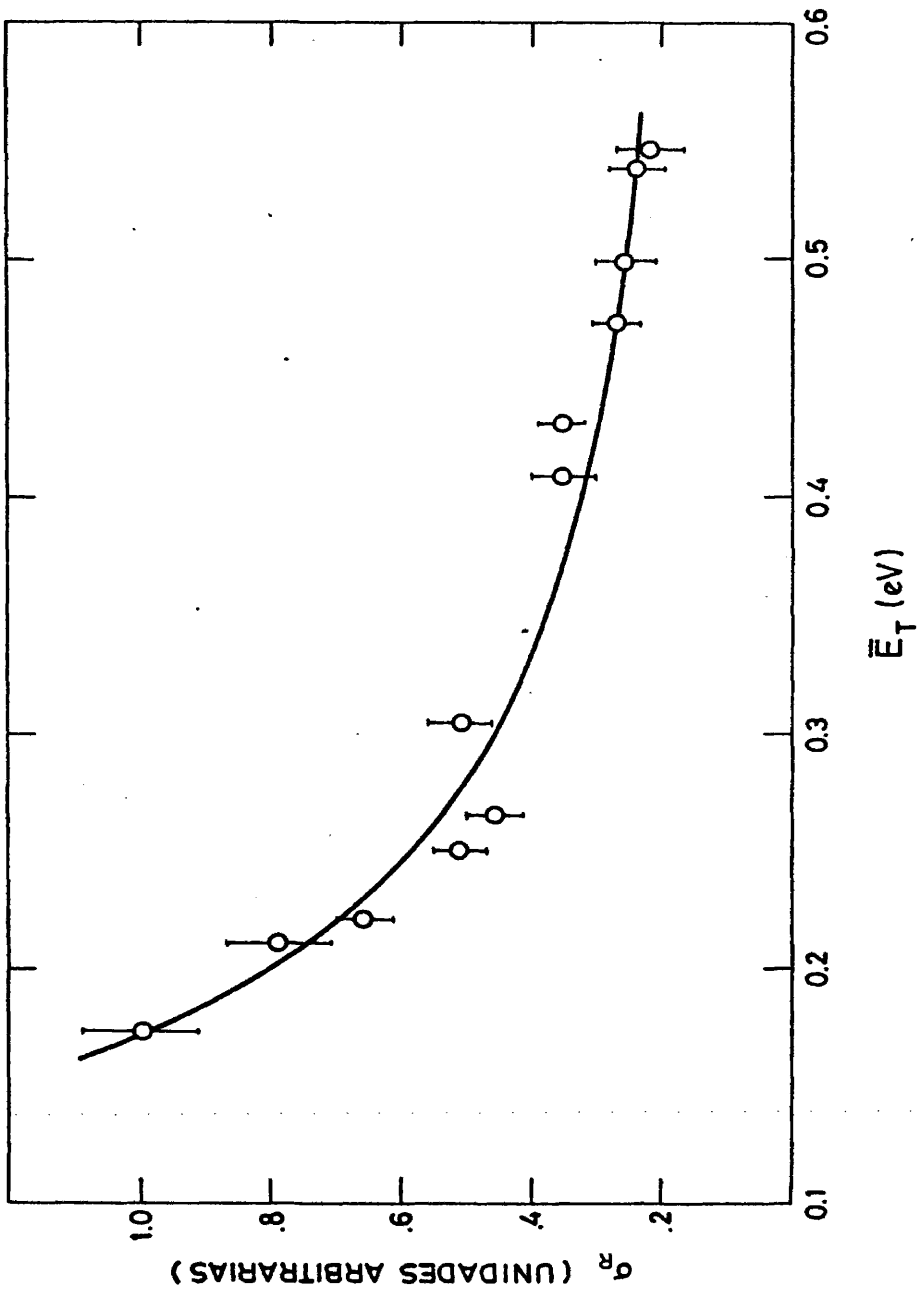


FIG. III-22

DISTRIBUCIONES DE VELOCIDAD Y ANGULARES DE LOS PRODUCTOS EN
c.m.

Para extraer la información general sobre la dinámica de una reacción, es necesario evitar las dependencias de los resultados con las características propias (fundamentalmente cinemáticas) del experimento mediante el cual se obtienen. Ello implica la transformación de los resultados del sistema del laboratorio, LAB, al sistema del centro de masas, c.m., en que aquellos tendrán una expresión general.^{2, 6}

Concretamente, mediante la oportuna transformación LAB \rightarrow c.m. de distribuciones angulares que se obtienen el sistema LAB, puede conseguirse un conocimiento muy detallado de los mecanismos a través de los cuales transcurre la reacción química, distribución de velocidades de los productos formados, etc.^{2, 11}

Por esta transformación, un punto en el espacio de velocidades LAB, caracterizado por v', θ, ϕ , se redefine por w' (velocidad en el c.m.) y los ángulos θ y ϕ . Las expresiones concretas de esta transformación han sido descritas en numerosos trabajos (véase, por ejemplo, ref.¹²⁵ y ¹³⁰; ver también apéndice II).

Dado que la transformación directa LAB \rightarrow c.m. es, en general, ambigua ¹³¹(y en el caso de colisiones reactivas sin análisis de velocidad, impracticable)^{131, 132}, el procedimiento al que generalmente se recurre, es simular la distribución experimental en el LAB a partir de una sección eficaz diferencial en el c.m., $d^3\sigma/d^2\omega dw'$, ajustable con varios parámetros ^{62, 126, 129}. En muchas ocasiones (en especial cuando no se dispone de resultados detallados de análisis de velocidades) se factoriza la sección diferencial en dos contribuciones desacopladas ¹²⁹:

$$\frac{d^3\sigma}{d^2\omega dw'} = P(\theta) P(w') \quad (\text{III-29})$$

donde $P(\theta)$ es la distribución angular en el c.m. (independiente de w') y $P(w')$ es la distribución de velocidades (densidad) del producto formado en el c.m. Hay que hacer hincapié que es la sección diferencial ¹²⁶

$$\frac{d^3\sigma}{d^2\omega dw'} \equiv \sigma(v_r) w'^2 f(\theta, \phi, w) \quad (\text{III-30})$$

la magnitud con significado real, $P(\theta)$ y $P(w')$ son, en definitiva, funciones escogidas para ajustar los resultados experimentales. (En rigor, la distribución angular c.m. es:

$$I_{\text{c.m.}}(\theta) = \int \frac{d^3\sigma}{d^2\omega dw'} dw' = \frac{d^2\sigma}{d^2\omega}$$

que en el caso presente coincide con $P(\theta)$ porque se emplea la forma factorizada III-29).

El formalismo que se emplea es el mismo que el de las ref. ^{126, 130}. Teniendo en cuenta que la relación entre las secciones diferenciales del LAB y c.m. es: ^{2, 126}

$$\frac{d^3\sigma}{d^2\Omega dv'} = \frac{v'^2}{w'^2} \frac{d^3\sigma}{d^2\omega dw'} \quad (\text{III-31})$$

Se sustituye en III-19, teniendo en cuenta III-29.

Según esto la expresión del flujo de producto dispersado en el sistema LAB viene dada por: ¹²⁶

$$I(\theta, \phi) = \int_{v_1} \int_{v_2} \int_{v'} \sigma v_r f(v_1) f(v_2) \frac{v'^2}{w'^2} P(\theta) P(w') dv' dv_1 dv_2 \quad (\text{III-32})$$

donde $\theta = (\theta, \phi, v', v_1, v_2)$ y $w' = w'(\theta, \phi, v', v_1, v_2)$ según ref.¹²⁵.
Teniendo en cuenta la integración del detector en ángulos ϕ :

$$I(\theta) = \int I(\theta, \phi) \cos \phi d\phi \quad (\text{III-33})$$

Para el cálculo de esta transformación se emplea un programa puesto a punto en este laboratorio* (ref.¹³⁰) que calcula $I(\theta, \phi)$ para cada experimento de dispersión a distintos ángulos ϕ , integrando el resultado para obtener $I(\theta)$. La integración III-32 se lleva a cabo, análogamente a otros trabajos^{119, 126, 129, 130}, utilizando el método de Zaremba^{127, 128}.

La función de distribución angular c.m. $P(\theta)$ que se ha empleado es:^{62, 129}

$$P(\theta) = \exp \left[- \ln 2 \left[\frac{\theta - \theta^*}{\beta} \right]^2 \right] \quad (\text{III-34})$$

donde θ es el ángulo del c.m., θ^* el ángulo correspondiente al pico de la distribución angular en el c.m. y β su anchura. Para la distribución de velocidades c.m. del KI dispersado se ha utilizado¹¹⁹:

$$P(r) = \exp \left[- \ln 2 \left[\frac{r - r^*}{\alpha} \right]^2 \right] \quad (\text{III-35})$$

donde $r = \frac{w'}{w'_{\max}}$ es la velocidad reducida (dividida por w'_{\max} la máxima velocidad c.m. del KI, permitida por la conservación de la energía para un experimento dado); $r^* = w'_{\text{mp}}/w'_{\max}$ el pico de la distribución, y α (también adimensional) la anchura media de la distribución. Evidentemente θ^* , β , r^* y α son los parámetros ajustables para simular las distribuciones angulares $I(\theta)$ experimentales.¹³⁰

Los cálculos hasta ahora realizados (y posiblemente, susceptibles de mejora) indican que los parámetros que mejor ajustan las distribuciones experimentales son $\theta^* = 180$, $\beta = 80$, $r^* = 0,85$ y $\alpha = 0,15$.^{**}

En la Fig. III-23 se representan $P(\theta)$ y $P(w')$ normalizados a uno en el máximo para estos parámetros.

En las Figs. III-24 y III-25 se representan las distribuciones angulares LAB simuladas y experimentales a cuatro energías. La coincidencia es aceptable, a pesar de la diferencia entre ambas curvas, teniendo en cuenta que en los cálculos no se ha simulado la anchura de los haces (divergencia) y la falta de resolución angular del detector utilizado. En cualquier caso las características más salientes de este tipo de reacciones que es posible obtener sin análisis de velocidades ¹³³ que dan bien establecidas y serán discutidos en el capítulo siguiente.

* Deseo agradecer a V. Saéz y V.J. Herrero su inestimable ayuda en los cálculos que se han llevado a cabo con el programa puesto a punto por el primero de ellos.

** El sentido de estos valores debe considerarse, a falta de nuevos cálculos, con un carácter cualitativo; parece bien establecido que r^* y θ^* tendrán valores cercanos a los asignados, pero cabe pensar que α y β puedan ser ligeramente distintos.

FIGURA III-23. DISTRIBUCIONES DE VELOCIDAD Y ANGULAR EN EL
CENTRO DE MASAS DEL KI DISPERSADO

En la parte superior se representa la distribución de velocidades c.m. normalizada a la unidad en el máximo, frente a la velocidad reducida $r = w'/w'_{\max}$.

En la parte inferior se representa la distribución angular c.m. frente al ángulo θ del c.m.

Estas distribuciones son las que se utilizan para ajustar las distribuciones angulares en el LAB experimentales, y corresponden a los valores de $r^* = 0,85$, $\alpha = 0,15$, $\theta^* = 180^\circ$ y $\beta = 80$

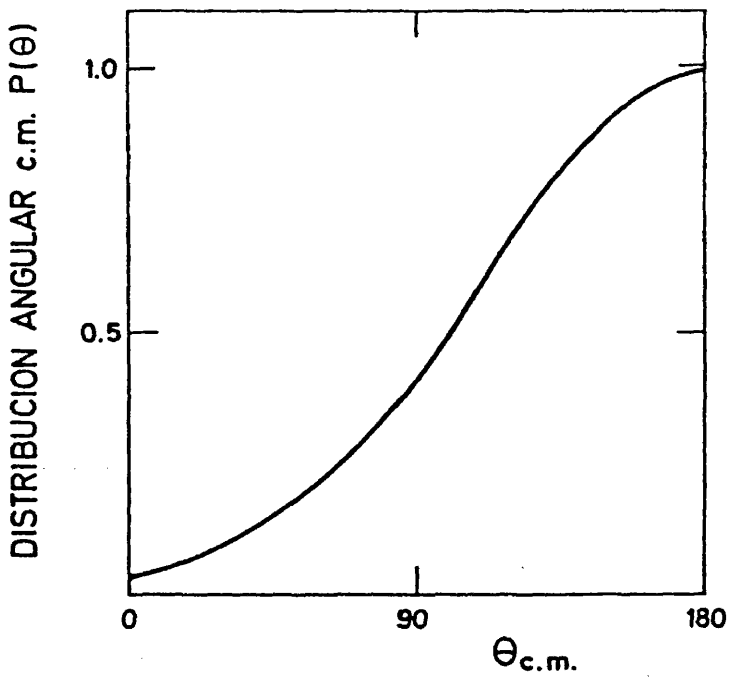
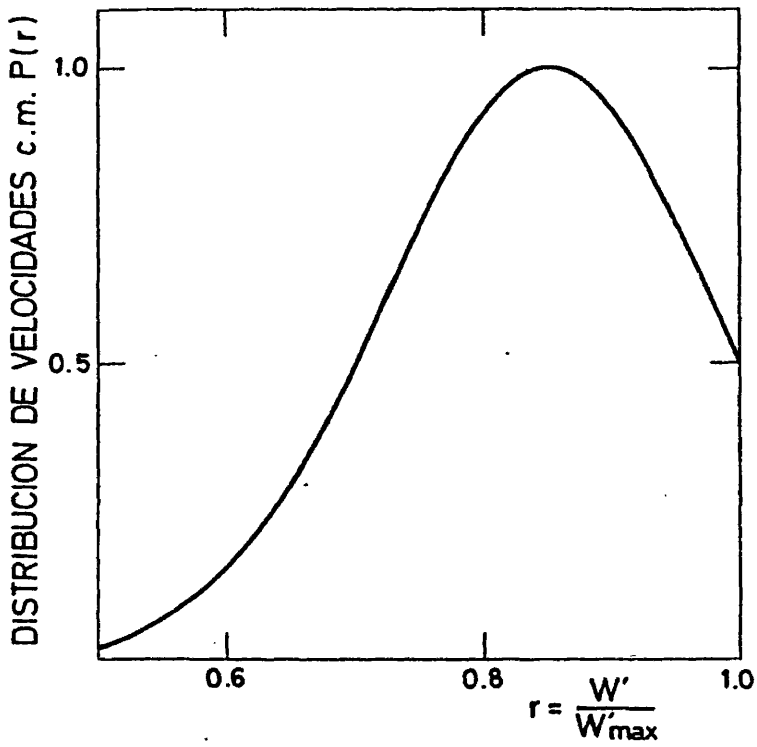


FIG. III-23

FIGURAS III-24 y 25. COMPARACION DE LAS DISTRIBUCIONES ANGULARES LAB EXPERIMENTALES Y SIMULADAS.

La línea sólida representa la distribución angular experimental que se compara con las calculadas a partir de las distribuciones c.m. antes citadas, representadas por la línea a trazos.

Para todas las energías se han utilizado las mismas distribuciones de velocidad (en unidades reducidas) y angular con los mismos parámetros.

En las figuras se representan los cálculos a cuatro energías diferentes (0,21, 0,30, 0,40 y 0,54 eV).

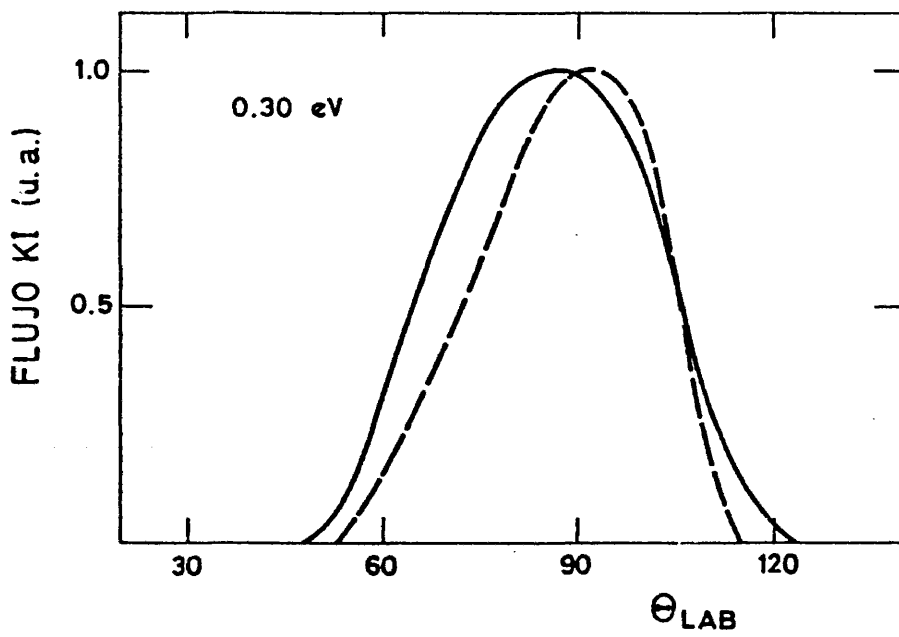
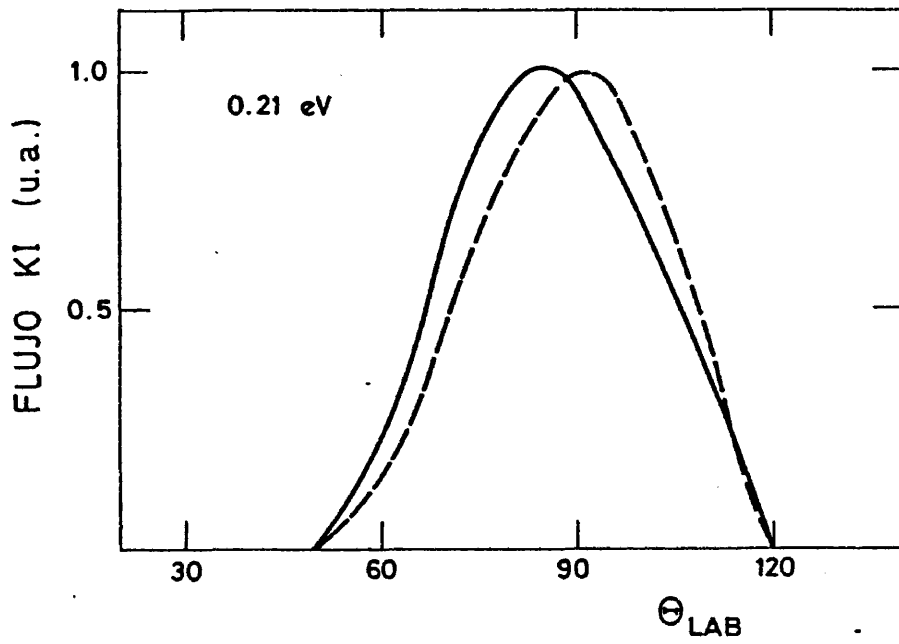


FIG. III-24

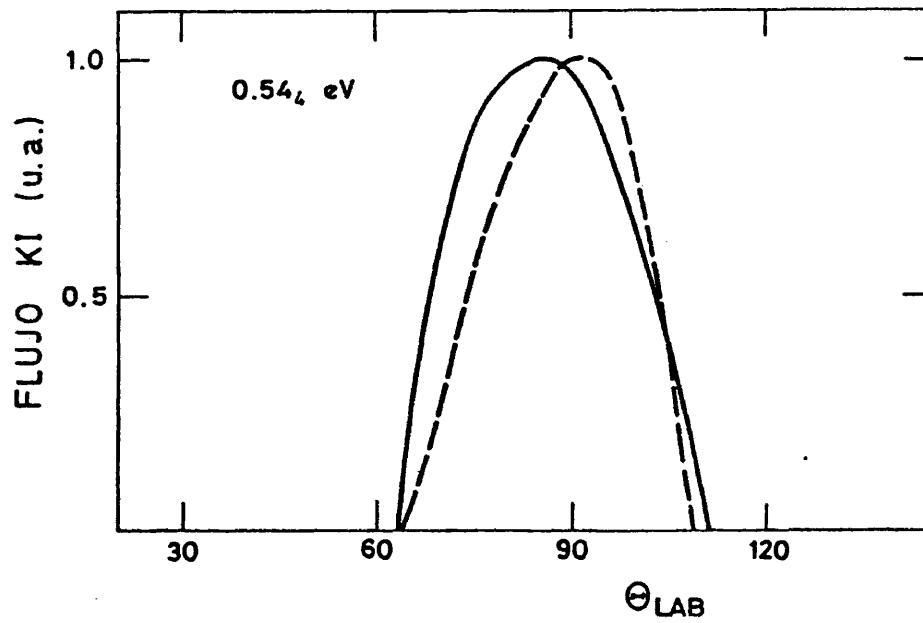
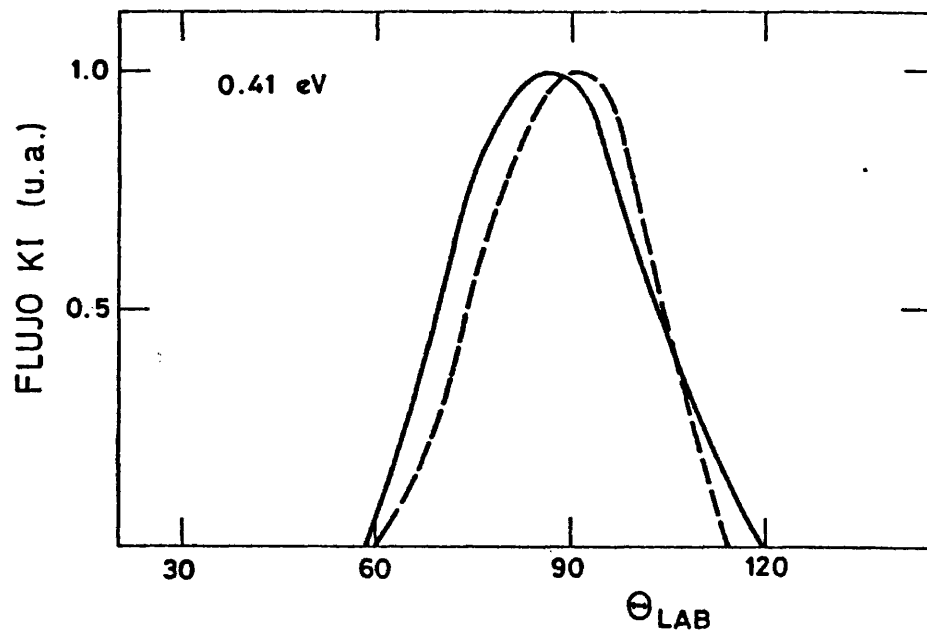


FIG. III-25

IV .- D I S C U S I O N D E R E S U L T A D O S

IV.1.- MECANISMO DE LA REACCION $C_2H_5I + K \rightarrow KI + C_2H_5$.

El estudio de una reacción mediante la técnica de haces moleculares permite, como se ha dicho en el capítulo I, determinar aspectos dinámicos de la reacción química elemental². Cuestiones como cuál es la influencia de la energía liberada en los distintos grados de libertad de los productos, etc., son algunas de las que es posible obtener información mediante esta técnica⁵⁹. Aún más, al llevarse a cabo los experimentos en condiciones de colisiones simples, se elimina toda posibilidad de reacciones consecutivas y puede determinarse el mecanismo dinámico de la reacción elemental que se pretende estudiar.

En el rango de energías de colisión en que se han llevado a cabo los experimentos, y en las condiciones en que se han planeado, sólo es posible (energéticamente accesible) la reacción $C_2H_5I + K \rightarrow KI + C_2H_5$.^{78, 153}

En esta sección se presenta una breve discusión sobre los aspectos dinámicos de esta reacción que pueden derivarse del análisis de las distribuciones angulares del KI dispersado. La transformación de estos resultados del sistema de referencia LAB al sistema c.m. (secc. III-3-C) permite extraer conclusiones acerca del mecanismo dinámico de la reacción y el reparto de energía en los productos.²

Los experimentos de medida global de productos dispersados sin análisis de velocidades de los productos, no son, en principio, los más idóneos para la determinación de la distribución angular c.m., y sobre todo, para la distribución de velocidades de c.m.¹³³. Ello ha dado lugar a serios errores cualitativos a la hora de determinar el reparto de energía en los productos a partir de medidas de distribuciones angulares sin resolución de velocidades^{111, 115}

Afortunadamente la familia de reacciones $\text{XR} + \text{M}$ (R radical alquílico, X halógeno, M metal alcalino) ha sido objeto de exhaustivos estudios, y sus características más importantes han sido establecidas ^{17, 63, 133}. Ello nos permite comparar las conclusiones que puedan extraerse para nuestra reacción con otras análogas, y establecer el grado de fiabilidad que puedan tener.

Desde los primeros experimentos de haces moleculares, realizados por Herschbach y colaboradores en la década de los sesenta ^{111, 112}, la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{CH}_3$ aparecía como prototipo de colisión tipo impulsivo de "rebote". La distribución angular en el c.m. era fuertemente anisotrópica, con el máximo en la dirección opuesta al álcali incidente, $\theta = 180^\circ$, (backward).

Ello indica que por una parte el tiempo de colisión era menor que el período rotacional ($\approx 10^{-12}$ s) de cualquier complejo que pudiera formarse, y por otra que la colisión reactiva sólo era efectiva a parámetros de impacto bajos, comparables a los radios atómicos e iónicos². La sección eficaz reactiva es, por consiguiente baja (en una primera aproximación, $\sigma_R = R b_{\text{max}}^2$) y levemente dependiente del tamaño del grupo alquílico en concordancia con el modelo colisional esbozado, y la suposición de que la reacción tiene lugar para orientaciones favorables del halogenuro de alquilo ^{41, 42}.

Los estudios realizados con las reacciones $\text{M} + \text{X}_2 \rightarrow \text{KX} + \text{X}$ (X halógeno) ^{60, 61, 68}, y los modelos propuestos por la explicación de los resultados experimentales (modelo del "arpón" o del "espectador") ¹⁴⁶, constituyeron la contrapartida del mecanismo dinámico válido para las reacciones $\text{M} + \text{RX}$. También en este caso el mecanismo de la colisión era de tipo directo, pero su distribución angular c.m., con el máximo en la dirección del M incidente ($\theta = 0^\circ$), indicaba que esta vez la colisión era de tipo refilón. La reacción se producía a parámetros de impacto altos ($b_{\text{max}} > 7\text{\AA}$) en una zona en la que predomina el componente atractivo del potencial.

¹⁴⁶ El mecanismo del "arpón", propuesto por M. Polanyi y Magee, bastantes años antes de las primeras experiencias de haces moleculares, explicaba de forma semicuantitativa los hechos experimentales que se iban encontrando². Según este modelo, a distancias relativamente grandes, se produce una transferencia electrónica del átomo alcalino a uno de los halógenos, lo que provoca un cruce de la curva covalente a la iónica¹⁴⁹. Las fuerzas atractivas de Coulomb entre los iones formados, determinarían el curso posterior de la reacción. Lógicamente al producirse la reacción a grandes distancias (parámetros de impacto altos), la sección eficaz reactiva debe ser mucho más alta que en el caso de las reacciones RX + M, hecho que está bien demostrado experimentalmente^{2,19,68}

En la fig. IV-1 (versión adaptada de la que aparece en la ref. 2) se presenta una visión de los mecanismos de ambas reacciones.

Los estudios posteriores con análisis de velocidad de los productos formados, confirmaron el carácter impulsivo de las reacciones RI + M⁶³, determinando la distribución de energía traslacional de los productos. En general, se encontró que la fracción de energía total que aparece como energía traslacional de los productos es $f_T = E'_T/E_{Tot.} \geq 0,5$.^{62,63,17}

Se han propuesto numerosos modelos dinámicos, para explicar el carácter impulsivo de estas reacciones y las distribuciones de velocidad experimentales¹³³

Las reacciones M + RX pueden explicarse también por un mecanismo de transferencia de carga electrónica^{6,147,149}



La diferencia fundamental con las reacciones X₂ + M estriba en que el proceso se produce a una distancia mucho más corta, por lo que va seguido de una fuerte repulsión del haluro alcalino formado.

Uno de los modelos más interesantes es el de "fotodisociación" de Herschbach¹⁷, donde se resalta la analogía existente con los procesos de fotodisociación y de captura electrónica^{155,157}. Este modelo ofrece una explicación muy sugerente de la energía liberada y predice una distribución de momentos del haluro alcalino formado, de tipo gaussiano, lo que se corresponde con las medidas experimentales^{63,154}.

Otros modelos, como el de Harris y Herschbach¹⁵⁸, basado en el DIPR de Kuntz y Polanyi¹⁵⁰, suponen una extensión del anterior.

Herschbach y colaboradores¹⁵⁴, han determinado la distribución de velocidades (c.m.) para once de las reacciones M+RI (entre las que no se cuenta la del $C_2H_5I + K$)¹⁷. Se encontró que la representación más significativa es la de momentos (y no de energías traslacionales)¹³³, y en concordancia con los resultados obtenidos por Bernstein y colaboradores^{63,129,133}, presentaban una forma gaussiana, explicada por el modelo de fotodisociación de Herschbach¹⁷. Un hecho muy notable es que el máximo de las distribuciones varía muy poco al cambiar el grupo alquílico añadiendo átomos de carbono.

Los resultados obtenidos hasta el momento, de la inversión LAB + c.m. de las distribuciones angulares experimentales, están de acuerdo con las anteriores predicciones y los resultados experimentales obtenidos para las reacciones $M + CH_3I$ ($M=K, Rb$)^{63,129}. En primer lugar, conviene destacar el máximo de la distribución angular c.m. a 180° , típico de una reacción directa que procede por un mecanismo impulsivo, en el que predominan las fuerzas repulsivas.

Por otra parte, el pico máximo de la distribución de velocidades (ec. III-35) es $r^* = w'_{mp}/w'_{max} \approx 0,85$, ajustándose este valor en todo el rango de energías medidas. Disminuciones sensibles de este valor son incapaces de reproducir las distribuciones experimentales. El segundo momento de la distribución es $\overline{r^2} \approx 0,68$. La

anchura estimada de esta distribución es de 30% FWHM.

Estos resultados están en concordancia con los determinados para la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$ ⁶³, teniendo en cuenta el ligero desplazamiento que se ha observado en la velocidad más probable en la serie de estas reacciones¹⁵⁴.

En la fig. IV-2 se representa la \bar{E}'_T en función de \bar{E}_T . Como en el caso del $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$ y $\text{CH}_3\text{I} + \text{Rb}$ (y $\text{CH}_3\text{Br} + \text{K}$ y $\text{CH}_3\text{Br} + \text{Rb}$ ¹¹⁹) se observa un comportamiento lineal. La pendiente $d\bar{E}'_T/d\bar{E}_T \approx 0,65$. Para el $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$ la pendiente encontrada fué de 0,7 y 0,9.^{159,63}

Aunque los resultados que se dan tienen un carácter fundamentalmente cualitativo, se ajustan esencialmente a las predicciones existentes, algunas de las cuales se representan en la fig. IV-2.

Kaplan y Levine⁸⁷ utilizando la teoría de la información, proponen un modelo basado en la mínima transferencia de momento durante la colisión¹⁰⁵ y calculan las funciones de excitación y distribuciones de energía de los productos para las reacciones $\text{M} + \text{CH}_3\text{I}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) y $\text{K} + \text{RI}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ etc.). Sus resultados concuerdan cualitativamente con los resultados experimentales.

Para el caso de la reacción $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K}$, la representación de \bar{E}'_T en función de \bar{E}_T (línea a trazopunto doble en la figura IV-2) es lineal y de pendiente superior a la correspondiente del $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$ (aunque ésta es menor que la experimental). Como puede verse en la figura IV-2 el resultado concuerda de forma semicuantitativa con los resultados presentados.

Hay otro modelo dinámico de colisiones de esferas rígidas que basándose en la conservación del momento angular, predice la dependencia \bar{E}'_T frente a \bar{E}_T ¹²². El resultado es también prác

ticamente lineal en todo el rango de E_T . Dicho modelo propone dos ecuaciones:

$$E'_T = \frac{3(E_T + Q_{\max}) - Y^2 E_T^2}{6(E_T + Q_{\max}) - 3Y E_T} \quad (\text{IV-1})$$

si $E_T \leq Q_{\max}/(Y-1)$, donde $Y = \frac{\mu}{\mu'}$ cociente de masas reducidas de reactivos y productos; y

$$E'_T = 2/3 (E_T + Q_{\max}) \quad (\text{IV-2})$$

si $E_T > Q_{\max}/(Y-1)$

En la figura IV-2 se representan las dos dependencias, IV-1 y IV-2, siendo la última de ellas la que mejor ajusta los resultados experimentales.

En la Fig. IV-3 se representa un mapa polar de cotas ángulo-velocidad para la sección diferencial reactiva $\frac{d^3\sigma}{d^2\omega d\omega'}$, para la energía $E_T = 0,41\text{eV}$. Cada cota representa el flujo de KI (c.m.) dispersado, normalizado a 10 en el máximo.

Este tipo de representaciones resultan muy intuitivas, y puede verse fácilmente el carácter "backward" (hacia atrás) y la distribución de velocidades (c.m.) del producto dispersado.^{2,62}

Aunque, como ya se ha mencionado, no se hayan efectuado en este trabajo medidas de distribución de velocidades de los productos dispersados, el método de análisis y ajuste de la distribución angular del KI está lo suficientemente comprobado¹²⁹ como para que el mapa polar ángulo-velocidad, que de él pueda derivarse, represente, en líneas generales, las características más notables de la topología de la superficie de potencial que gobierna la dinámica de la reacción. Así, por ejemplo, el hecho de que

las cotas (flujo) más altas se den a ángulos cercanos a 180° , indica que la reacción es de dispersión "backward" (hacia atrás), y que el mecanismo es directo (tiempo de colisión $\approx 10^{-13}$ seg.) de rebote. Este mecanismo es típico de fuerzas repulsivas de corto alcance, con bajos valores del parámetro de impacto para las colisiones reactivas², aspecto que se ve reforzado por el valor, mas bien pequeño, de la sección total reactiva (véase más adelante) no superior a 20 ó 30 Å² según la energía de colisión.

Es de notar el fuerte carácter anisotrópico (las cotas están en el hemisferio izquierdo) que indica la ausencia de un complejo de larga vida^{2,17} (supermolécula con configuración en el estado de transición). Si éste se produjera, viviría uno o más períodos de rotación antes de descomponerse, y la distribución angular (c.m.), sería simétrica respecto a $\theta = 90^\circ$. Estamos pues ante un caso típico de superficie repulsiva similar a la de reacciones de la misma familia.^{2,133}

Estos resultados difieren de las predicciones teóricas para esta reacción de Raff¹²¹, mediante un estudio clásico de trayectorias para cuatro cuerpos. Utilizando una superficie de potencial atractiva, llega a la conclusión de que la fracción de la energía total en la vibración de K-I formado es, aproximadamente, un 70-80%, y la energía vibracional en el enlace C-C del grupo alquílico un 15%. Sólo una pequeña fracción de la energía total aparece como energía traslacional de los productos. Estos resultados están fuertemente condicionados por los primeros estudios experimentales de estas reacciones, que calculaban que hasta un 90% de la energía total aparecía como energía interna en los productos formados^{112,115}.

Sí resulta interesante, sin embargo, la predicción de que el grupo alquílico juegue un papel secundario en el reparto de energía (aún cuando se calcule que la mayor parte de la energía total aparece como energía interna de los productos), debido al carácter directo de la colisión. Si ésta transcurriera a tra-

vés de un mecanismo de formación de un complejo, la energía podría distribuirse entre los distintos modos de vibración, de acuerdo con una simple predicción estadística. En este caso, en una sencilla estimación, el reparto estadístico daría para la energía traslacional de los productos $\bar{E}'_T = a E_{Tot}$, donde a valdría $0,25$ ó $3/7^{162}$ según se considerase el grupo C_2H_5 como un diátomo o una partícula simple, respectivamente. Así pues, nuestros resultados indican un cierto predominio, sorpresa^{104,162}, en el modo traslacional, como consecuencia de la dinámica repulsiva que antes mencionábamos.

FIGURA IV-1. ESQUEMA COMPARATIVO DE LOS MECANISMOS DE COLI-
SION REACTIVA DE $C_2H_5I + K$ y $I_2 + K$.

La figura es una adaptación de la de la ref.2 (pag.70)

En la parte superior se muestra el mecanismo de la colisión reactiva $C_2H_5I + K$. El KI dispersado aparece principalmente en la dirección contraria al K incidente (backward). Este mecanismo se deriva de las transformaciones LAB+c.m. de nuestros resultados experimentales. El esquema de la colisión corresponde al tipo rebote, con parámetros de impacto bajos y predominio del componente repulsivo del potencial.

En la parte inferior se muestra su contrapartida, representada por la colisión reactiva $K + I_2$. El KI dispersado aparece ahora fundamentalmente en la dirección del K incidente. El esquema de la colisión corresponde al tipo "refilón", del espectador o de "despojo" (uno de iodios permanece insensible a la captura del átomo gemelo por el K, que sigue casi sin desviación su dirección incidente).

Este mecanismo se correlaciona con parámetros de impacto altos y predominio del componente atractivo, de largo alcance, del potencial.

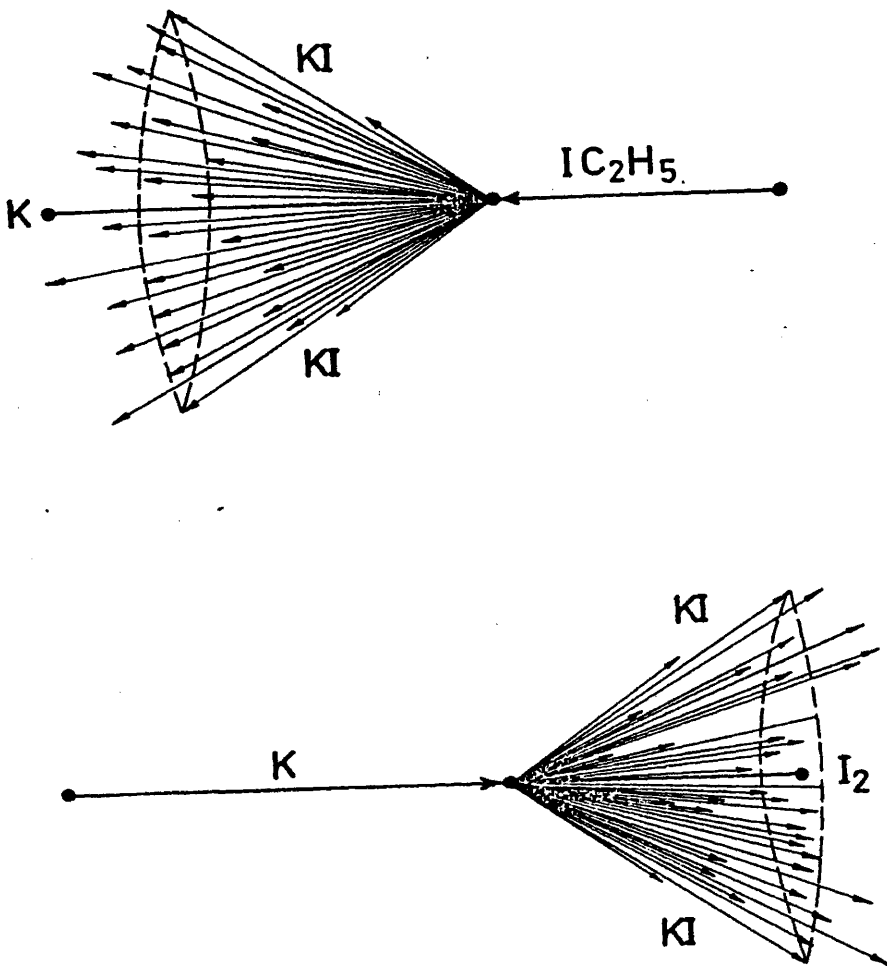


FIG. IV-1.

FIGURA IV-2. REPRESENTACION DE LA ENERGIA MEDIA TRASLACIONAL DE LOS PRODUCTOS EN FUNCION DE LA ENERGIA MEDIA TRASLACIONAL DE LOS REACTIVOS

Los círculos representan los puntos experimentales calculados a partir de la distribución de velocidades c.m. La línea continua es un ajuste para estos puntos. Las barras de error representan la incertidumbre en los valores de \bar{E}_T' .

La línea de trazos corresponde a la ec.IV-1, y la línea a trazo-punto a la ec.IV-2 (ref.122)

La línea a trazos-doble punto representa la predicción teórica de Kaplan-Levine (ref.87)

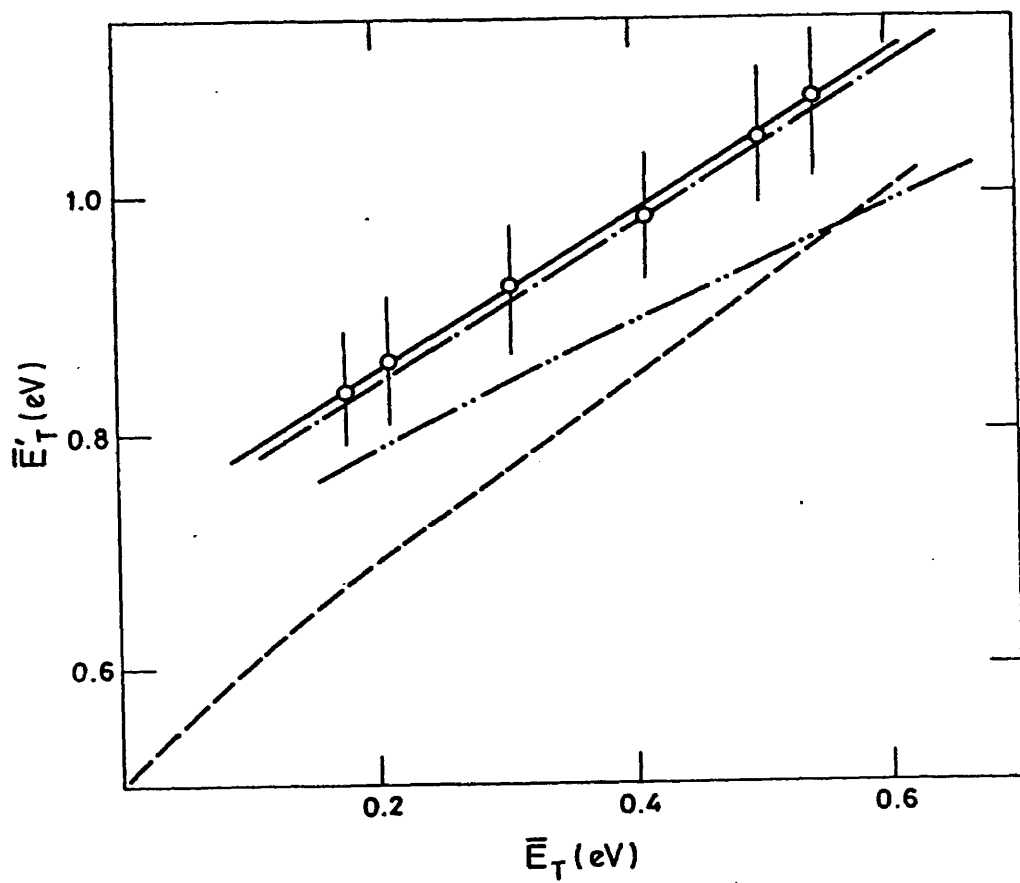


FIG. IV-2

FIGURA IV-3. MAPA POLAR DE FLUJO ANGULO-VELOCIDAD (c.m.)

En la figura se representan las distintas cotas de valores de $P(\theta, w') = \left[\frac{d^3 \sigma(\theta, w')}{d^2 \omega dw'} \right] / \sigma_R$ frente al ángulo θ a distintos valores de la w' del KI dispersado. Cada cota representa el lugar de los puntos con un mismo valor de $P(\theta, w')$.

El valor de $\theta=0^\circ$ corresponde a la dirección del vector w_K , que como el $w_{C_2H_5I}$, se representan por sendos vectores en la figura.

El círculo a trazos que rodea al mapa representa la velocidad máxima w'_{max} , permitida por la conservación de la energía.

Para la construcción de este mapa se han utilizado las distribuciones $P(r)$ y $P(\theta)$ de la fig.III-23 (particularizada para $E_T = 0,41$ eV)

Puede verse en la figura el marcado carácter anisotrópico y hacia atrás de la sección diferencial reactiva. De la misma forma, puede también verse que los valores más altos corresponden a w'_{KI} cercanos al correspondiente de la velocidad máxima permitida por la conservación de la energía.

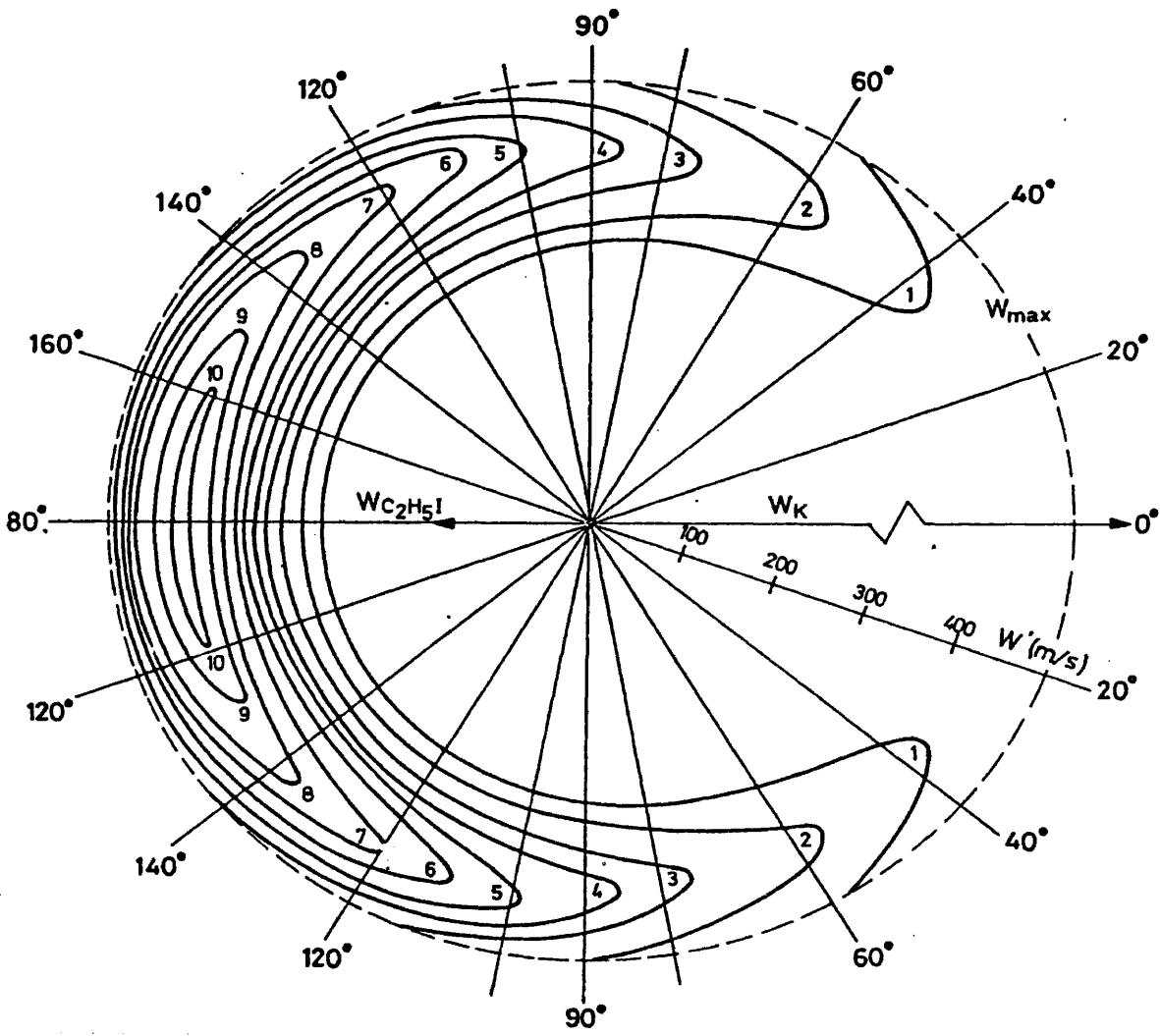


FIG. IV-3

IV-2.- FUNCION DE EXCITACION $\sigma_R(E_T)$

El objetivo fundamental de este trabajo ha sido la determinación de la función de excitación $\sigma_R(E_T)$ de la reacción $C_2H_5I + K \rightarrow KI + C_2H_5$, en el rango de 0,17 a 0,55 eV.

Este resultado viene a complementar las funciones de excitación para esta familia de reacciones $M + RI$, de las que se han medido la del $CH_3I + K$ ^{7,9} y $CH_3I + Rb$ ^{80,82}. Por otra parte, sirve para comprobar las predicciones teóricas que existen sobre la dinámica de esta familia de reacciones.

La sección eficaz reactiva, directamente relacionada con la constante de velocidad de las reacciones^{2,3,20}, es una medida de la probabilidad de reacción y representa según la ec. I-1 el flujo total de moléculas que se han dispersado reactivamente, dividido por el número total de colisiones por unidad de tiempo en el volumen de dispersión. Su variación con la energía de colisión es una precisa indicación sobre la dinámica de la reacción y viene a contestar la pregunta de cómo influye la energía traslacional en la reactividad. La relación entre potenciales intermoleculares y la sección eficaz reactiva ha sido objeto de una gran atención desde los primeros estudios dinámicos.^{2,21}

La forma de la función de excitación en el rango de energías en que se ha medido (véase Fig. III-22) es análoga a las del CH_3I con K y con Rb¹²⁰; monótonamente decreciente con la energía. Más adelante se comparará más detalladamente con éstas.

En las reacciones de $CH_3I + K$ y $CH_3I + Rb$ se ha encontrado una energía umbral inferior a 0,05 eV¹²⁶³ (0,04 eV para la primera de ellas y 0,03 para la segunda). De la existencia de una energía umbral y del posterior decrecimiento de σ_R con la energía surge la presencia de un máximo, (experimentalmente determinado

en la primera de las reacciones citadas) a energías traslacionales entre 0,10 eV y 0,18 eV.

En todo el rango de energías medidas no se ha podido determinar este máximo que de existir, deberá estar a $E_T < 0,17$ eV.

Como se verá en el apartado IV-2-A, la aplicación de un modelo simple de captura electrónica prevee para nuestra reacción, que de existir una energía umbral, deberá ser inferior a la de $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$.

A.- ENERGIA UMBRAL DE LA REACCION $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K}$. MODELO DE CAPTURA ELECTRONICA.

La medida de la sección eficaz reactiva variando la energía de colisión permite en ocasiones determinar la energía umbral, definida como el valor máximo de la energía traslacional a la cual $\sigma_R(E_T) = 0$. Para la determinación experimental de la energía umbral es preciso que su valor sea lo suficientemente alto para que sea accesible a las energías de colisión más bajas que pueden alcanzarse (para una cinemática típica de estas reacciones y utilizando selector de velocidades, este valor es de $\approx 0,08$ eV).

En todo el rango de energías en que se ha medido no se ha encontrado ni siquiera un tramo ascendente en $\sigma_R(E_T)$ que permita extrapolar para determinar la energía umbral.

Kaplan y Levine, en el trabajo citado⁸⁷, proponen un umbral para esta reacción de $\approx 0,17$ eV. Este valor es evidentemente muy alto e incompatible con los resultados presentes.

Kwei et al.¹¹⁵, dan el valor de $\sigma_R = 23 \text{ \AA}^2$ a la energía de 1,2 Kcal/mol. Aunque al utilizar haces térmicos, la dispersión de energía es muy alta, y el valor dado para σ_R sea sólo un promedio de $\sigma_R(E_T)$ en un intervalo de energías, cabe concluir, que la energía umbral es presumiblemente menor de 0,05 eV, si existe.

Los procedimientos teóricos para E_0 para estas reacciones se basan en conceptos derivados del modelo de transferencia de carga electrónica¹⁵⁶

Recientemente Wu ha propuesto un modelo muy simple¹⁵⁷, basado en la captura electrónica, que reproduce bastante bien y explica el valor de E_0 experimentalmente determinado para las reacciones $\text{CH}_3\text{X} + \text{M} \rightarrow \text{MX} + \text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$)¹¹⁸⁻¹²⁰. Su fundamento estriba en suponer que estas reacciones se inician por una súbita transferencia de carga del M al CH_3X en las cercanías del cruce de curvas iónica-covalente. Como una aproximación, supone, además, que la molécula CH_3X no entra en interacción con el átomo alcalino hasta justo antes del salto electrónico, y que el ión CH_3X^- representa el estado final después del mismo y, por tanto, el primer paso para los productos. En estas condiciones la superficie multidimensional se reemplaza por un potencial unidimensional en la zona inicial de la reacción.

Como potencial para la molécula $\text{CH}_3\text{-X}$ y $\text{CH}_3\text{-I}^-$ se emplean respectivamente un potencial de Morse y uno de Wentworth¹⁵⁵, dependiente de la distancia C-X exclusivamente.

La energía umbral para estas reacciones en esta aproximación (que considera que la distancia C-X es independiente del átomo alcalino¹⁵⁷) es simplemente la energía que se requiere para la transferencia electrónica, es decir, la diferencia de energía entre el nivel vibracional $v = 0$ de la molécula y la intersección de las dos curvas de potencial.

En la Fig. IV-4 se reproducen los potenciales para el I^- y CH_3I^- de la ref. 157. El valor de E_0 resultante es de $\approx 0,03$; aunque su valor puede estar comprendido entre las dos líneas trazos que muestra el detalle de la figura.

En la Fig. IV-5 se representan los mismos potenciales a la molécula e ión $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^-$, tomando el C_2H_5 como una la partícula.

Los potenciales que se han utilizado son los mismos que la ref. 157. El potencial de Wentworth viene dado por¹⁵⁵:

$$V(r) = D_0 \left[-2ke^{-\beta x} + e^{-2\beta x} \right] - E_A(\text{I}) \quad (\text{IV-3})$$

nde $x = r - r_0$, diferencia a la distancia de equilibrio; D_0 es la energía de disociación $\text{C}_2\text{H}_5\text{-I}$; $\beta = \nu_0 (2\pi^2 \mu / D_0)^{1/2}$; k es una constante empírica y $E_A(\text{I})$ es la electroafinidad del átomo de iodo.

El valor de k que se ha tomado para el cálculo es el mismo que el de la ref. 157. Este valor parece el límite mínimo de valor, ya que éste disminuye al aumentar D_0^{155} , y $D_0(\text{CH}_3\text{I}) > D_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})$.

El resultado se muestra en la Fig. IV-5. La energía real que se obtiene es practicamente nula. En cualquier caso variaciones del valor de k en $\pm 50\%$ de su valor (la línea de trazo de la izquierda corresponde al valor más alto y la de la derecha al valor más bajo de k) dan un valor de E_0 para esta reacción inferior al de la del $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$.

Estas estimaciones, aunque aproximadas, explicarían por qué en el rango de energías medidas no se ha encontrado conducta ascendente del tipo $\sigma_R \sim (E_T - E_0)^n / E_T^{88,89,110}$, o como suele ocurrir en algunas medidas de función de excitación para reacciones exotérmicas con umbral a energías cercanas mismo.^{93-96,79,161}

FIGURA IV-4. CURVAS DE POTENCIAL UNIDIMENSIONALES PARA UN
MODELO DE CAPTURA ELECTRONICA EN LA REACCION
 $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$

Las curvas representan los potenciales aproximados para la molécula CH_3I (potencial de Morse) y el ión CH_3I^- (potencial de Wentworth) en función de la distancia C - I (ref.157).

En el círculo superior se representa un detalle de la zona de cruce de las curvas.

Las líneas a trazos representan el rango de distancias C - I en que puede darse el salto electrónico (cruce de curvas iónica-covalente) 10^8 .

La energía umbral en este modelo corresponde a la diferencia de energía entre el punto de cruce de curvas y el nivel vibracional fundamental $v=0$.

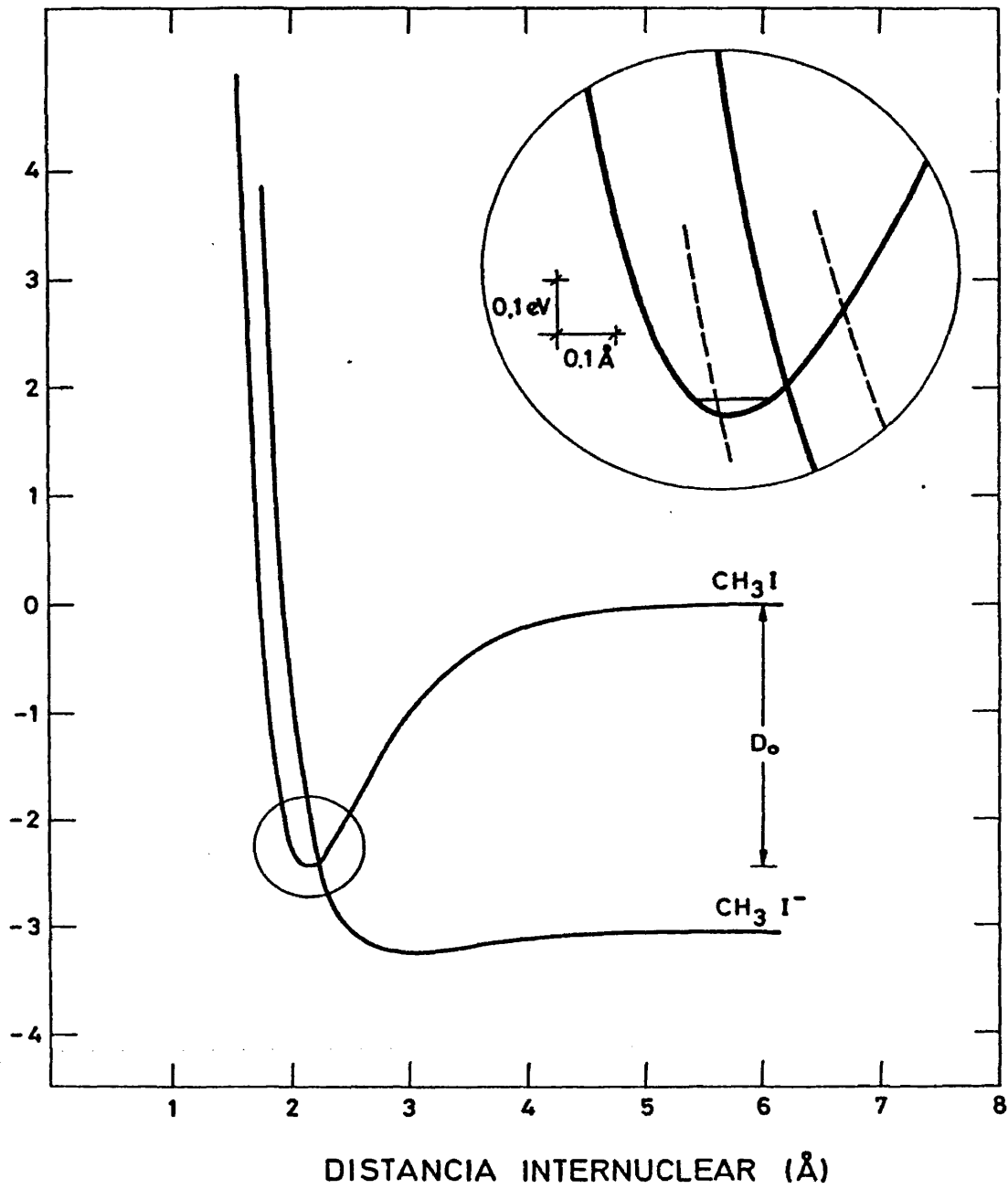


FIG. IV-4

FIGURA IV-5. CURVAS DE POTENCIAL UNIDIMENSIONALES PARA UN
MODELO DE CAPTURA ELECTRONICA EN LA REACCION
 $C_2H_5I + K.$

Las curvas representadas tienen el mismo significado que en la fig.IV-4.

En el detalle de la parte superior, las dos líneas a trazos representan el potencial de Wentworth con valores de k superior (línea de la izquierda) e inferior (línea de la derecha) en un 50% al valor de k empleado para el CH_3I^- , y con el que se ha construido la curva de potencial para el ión $C_2H_5I^-$. Basándose en consideraciones muy simples el valor de k aumentaría al disminuir la energía de disociación, a igualdad de valores de la electroafinidad del halógeno.

El umbral que predice el modelo es cero o tiene un valor muy bajo (inferior al del $CH_3I + K$).

En todo el cálculo el C_2H_5 se considera como una partícula simple.

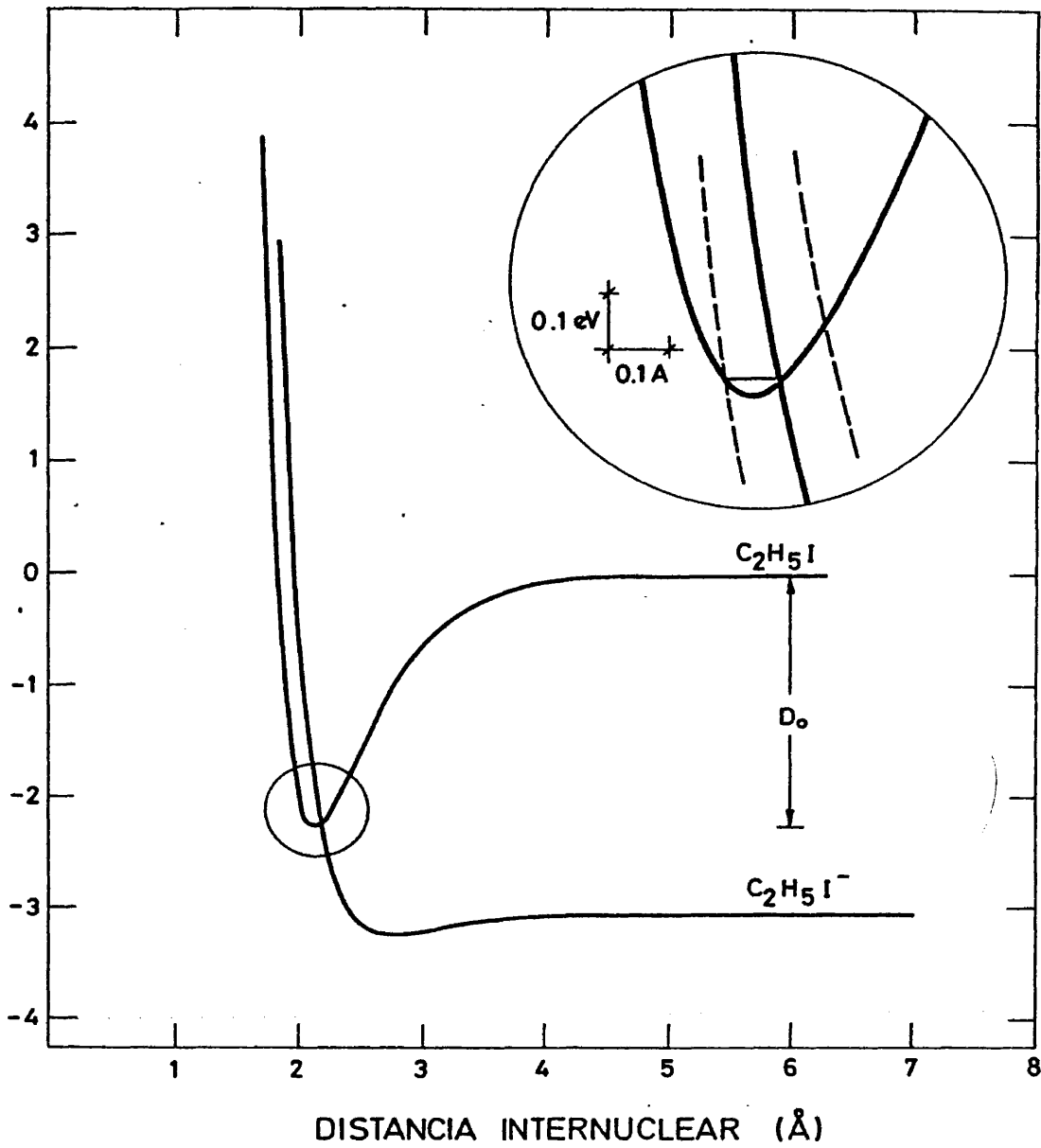


FIG. IV-5

B.- COMPARACION DE LA FUNCION DE EXCITACION EXPERIMENTAL CON TRATAMIENTOS TEORICOS.

En la Fig. IV-6 se representa la función de excitación experimental con las funciones de excitación que pueden esperarse en base a determinados supuestos y considerando varios modelos dinámicos.

Kaplan y Levine establecen que la sección eficaz reactiva a priori⁸⁷, puede expresarse como:

$$\sigma_R^o(E_T) \propto E_T^{-1/2} \frac{\rho_b(E)}{\rho_a(E) + \rho_b(E)} \quad (\text{IV-4})$$

donde $\rho_b(E)$ es la densidad de estados totales de los productos:

$$\rho_b(E) = \int_0^E \rho_b(E_T', E) dE_T' \quad (\text{IV-5})$$

y $\rho_a(E)$ es la densidad de estados totales de los reactivos

$$\rho_a(E) = \int_0^{E_T + E_I} \rho_a(E_T', E) dE_T' \quad (\text{IV-6})$$

En ambos casos la función $\rho(E_T, E)$ es la densidad total de estados traslacionales con la energía E_T para una energía total $E = E_T + Q_{\max}$ disponible.

En una forma resumida, la idea central de esta teoría estadística radica en considerar que la constante de velocidad de colisión, relacionada con la sección eficaz reactiva por $k_R = \sigma_R v_R$

es independiente de la energía traslacional y para un determinado canal de reactivos su expresión viene dada por:

$$K^0(E_T) \propto \frac{\rho_r(E)}{\Sigma \rho_r(E)} \quad (\text{IV-7})$$

donde la suma se extiende a todos los canales energéticamente accesibles. En el caso en que sólo haya un posible canal reactivo:

$$\Sigma \rho_r(E) = \rho_a + \rho_b$$

donde ρ_a representa la densidad de estados totales en el canal no reactivo y ρ_b la densidad de estados totales en el canal reactivo.

Para reacciones muy exotérmicas de las ecs. IV-5 y IV-6 se deduce que $\rho_b \gg \rho_a$ y por tanto el cociente IV-7 es prácticamente la unidad; por lo que

$$\sigma_R^0 \propto \frac{1}{v} = E_T^{-1/2} \quad (\text{IV-8})$$

La aplicación de la conservación del momento angular al cálculo de densidades de estados, no modifica prácticamente este resultado ^{100b}.

Como puede verse en la Fig. IV-6 (parte superior) esta dependencia no explica la caída de $\sigma_R(E_T)$ experimental con la energía. Cabe, por tanto, pensar que existen factores dinámicos no contenidos en la de la dependencia estadística.

Un modelo de esferas rígidas basado en la conservación del momento angular ¹²², predice la siguiente funcionalidad para la función de excitación:

$$\sigma_R(E_T) = \sigma_{LC} \left[1 - \frac{1}{2} \gamma \frac{E_T}{E_T + Q_{\max}} \right] \quad (\text{IV-9})$$

si $E_T \leq Q_{\max}/\gamma - 1$; γ

$$\sigma_R(E_T) = \sigma_{LC} (1/2\gamma) \left(1 + \frac{Q_{\max}}{E_T} \right) \quad (\text{IV-10})$$

si $E_T > Q_{\max}/\gamma - 1$. Donde $\gamma = \mu/\mu'$, cociente de masas reducidas y $\sigma_{LC} = \pi D^2(1 - E_0/E_T)$, la sección eficaz reactiva del modelo de la línea de los centros, en que E_0 es la energía umbra².

En la Fig. IV-6 se representa la ec. IV-9 suponiendo un $E_0 = 0,01$ eV y utilizando el valor de γ correspondiente a nuestra reacción. El recorte de estados accesibles a los productos por la conservación del momento angular es muy pequeño, y predice un descenso muy suave de $\sigma_R(E_T)$.

La caída más abrupta que prevee este modelo, de σ_R con la energía es la dada por la ec. IV-10, para un valor de γ suficientemente alto, tal que $(\gamma - 1)E_0 > Q_{\max}$. En este caso la dependencia (a E_T sustancialmente mayores que E_0) es

$$\sigma_R \propto \left(1 + \frac{Q_{\max}}{E_T} \right) \quad (\text{IV-11})$$

que también se representa en la Fig. IV-6 (parte superior). Aunque se ajuste mejor a los resultados experimentales que las dependencias anteriores, sigue sin explicar la dependencia experimental encontrada.

Esta última funcionalidad es la que predice otro modelo dinámico para σ_R , también basado en argumentos similares de conservación del momento angular¹⁰⁰.

A la vista de ésto, cabe concluir que la conservación del momento angular desarrollada en estos tratamientos no basta para explicar el descenso experimental encontrado en la función de excitación.

Para la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{CH}_3$, Eu propuso una teoría⁸⁶ basada en la aproximación de Born de onda distorsionada (DWBA). La función de excitación que predice es:

$$\sigma_R = A E_T^{-3/2} (E_T + Q_{\text{max}})^{2,5} \quad (\text{IV-12})$$

donde A es una constante, y el factor $(E_T + Q_{\text{max}})^{2,5}$ proviene de la densidad de estados finales para un sistema átomo-diátomo^{110, 162}

Aunque la ecuación IV-12 ajusta muy bien la caída de $\sigma_R(E_T)$ después del máximo para la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$, sin embargo no daba cuenta de la función de excitación experimental del $\text{CH}_3\text{I} + \text{Rb}$.

No obstante se encontró que la ecuación modificada⁸⁰:

$$\sigma_R = A E_T \left(1 + \frac{Q_{\text{max}}}{E_T}\right)^{1,9} \quad (\text{IV-13})$$

análoga a la ec. IV-12, ajustaba con gran precisión los resultados experimentales. Esta ecuación, versión semiempírica de la de Eu, predecía un mínimo en σ_R a $E_T \approx 0,9$ eV, mínimo que, más tarde, se determinó experimentalmente⁸², encontrándose concordante con el que predecía la ecuación IV-13.

Para la función de excitación $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K}$, se ha ajustado una ecuación del mismo tipo:

$$\sigma_R = A E_T \left(1 + \frac{Q_{\text{max}}}{E_T}\right)^n \quad (\text{IV-14})$$

encontrándose el valor de $n = 2,9$, superior a $n = 2,5$, que ajusta la $\sigma_R(E_T)$ para la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$.

En la Fig. IV-6 (parte superior, línea continua) se representa la ec. IV-14 con $n = 2,9$, que ajusta muy bien, dentro del error experimental los puntos, que se han medido.

Aunque la ecuación IV-14 de cuenta de la funcionalidad de $\sigma_R(E_T)$, su carácter semiempírico le priva de una interpretación del resultado, y hace difícil su comparación con la del $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$. Como más adelante se verá, la sustitución en la ec. IV-12 de $(E_T + Q_{\text{max}})^{2,5}$ (densidad de estos átomo-diátomo en la aproximación rotor rígido-oscilador armónico, RRHO) por $(E_T + Q_{\text{max}})^{4,5}$ (densidad de estados para un sistema diátomo-diátomo) tampoco reproduce el exponente $-3/2$, que predice la teoría de Eu.

Kaplan y Levine, en su estudio sistemático de las reacciones $\text{RI} + \text{M}^{87}$, predicen también una función de excitación para la reacción $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K}$. Esta presenta un acusado máximo a $E_T = 0,35\text{eV}$, y una energía umbral de $\approx 0,17\text{eV}$. La caída después del máximo es algo más suave que la de la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$.

Este comportamiento es sensiblemente diferente al encontrado, y sólo con una modificación de los supuestos sistemáticos del modelo, podría explicarse.

Por otra parte Shin ha desarrollado un modelo clásico de colisión colineal de tres cuerpos¹⁰³, suponiendo un potencial de barrera muy simple. Los cálculos se han llevado a cabo para las reacciones $\text{M} + \text{CH}_3\text{I}$ y reproducen aceptablemente bien los resultados experimentales para el K y el Rb.

En esta aproximación de tres cuerpos (considerando el C_2H_5 como una sola partícula), se ha aplicado este modelo a nuestra reacción. El resultado concuerda sólo aproximadamente con la

medida experimental, prediciendo un descenso más suave con la energía que el encontrado experimentalmente (Fig. IV-6, parte inferior).

Estos cálculos se han llevado también a cabo para el hipotético sistema $\text{CH}_2\text{I} + \text{K} + \text{K} + \text{CH}_2$ (en el que el grupo metilo restante estaría tan habilmente unido que no jugaría ningún papel en la colisión). El descenso calculado para $\sigma_R(E_T)$ es ligeramente más rápido, acercándose casi satisfactoriamente al experimental.

Hay que notar que la parte descendente de la función de excitación que predice este modelo está influenciada por los valores de la energía vibracional del $\text{C}_2\text{H}_5\text{-I}$ incidente y de la energía umbral. Para los cálculos se ha utilizado $E_T = 0,06 \text{ eV}$ y $E_0 = 0,04 \text{ eV}$; valores que cabe pensar sean mayores de los que en realidad debiera suponerse. Valores inferiores reproducían peor la función de excitación experimental.

Un modelo simple de esferas rígidas muy difundido es una modificación del de barrera centrífuga, que supone que existe no sólo ésta, derivada de la componente de largo alcance del potencial, sino, además, una energía umbral E_0 a distancias de colisión pequeñas. La funcionalidad para $\sigma_R(E_T)$ que predice este modelo es:

$$\sigma_R(E_T) = A E_T^{-1} (E_T - E_0)^{1-2/s} \quad (\text{IV-15})$$

donde s es el exponente atractivo del potencial, $s > 2$, y A es una constante.

Para $E_T \gg E_0$, la función de excitación se corresponde a la de barrera centrífuga:

$$\sigma_R(E_T) = A E_T^{-2/s} \quad (\text{IV-16})$$

Harris y Herschbach propusieron un modelo simple derivado de éste¹⁰², utilizando un potencial suma de una energía de barrera y un potencial atractivo.

La función de excitación ajustable con tres parámetros, reproducía aceptablemente la experimental del $\text{CH}_3\text{I}+\text{K}$, para $s \rightarrow 2$.

Ninguno de estos modelos, concretamente el de barrera centrífuga, ec. IV-16, en el supuesto de que nuestras medidas son a $E_T \gg E_0$ (si este umbral existe), es capaz de ajustar nuestros resultados para un $s \geq 2$.

Resulta importante señalar el carácter insatisfactorio de estos modelos atractivos, particularmente el de barrera centrífuga, para justificar la caída de σ_R al aumentar la energía de colisión. Dicho descenso no se debe tanto al recorte de las trayectorias reactivas por la barrera centrífuga, en una superficie atractiva de interacción de largo alcance (al igual que en otros sistemas exotérmicos, de baja energía de activación, y de superficie atractiva) sino al predominio de las fuerzas repulsivas, es decir, al rebote de trayectorias en la pared repulsiva del potencial (tal y como se contempla en el tratamiento de Shin) a medida que crece la energía de colisión. Además esta conclusión parece verse reforzada por la conducta observada de la sección diferencial reactiva (sec. IV-1) y es concordante con el carácter anisotrópico y "backward" por un lado, y el contenido de energías traslacional de los productos, por el otro, tal y como antes mencionábamos.

FIGURA IV-6. COMPARACION DE LA FUNCION DE EXCITACION EXPERIMENTAL CON DIVERSAS PREDICCIONES Y MODELOS TEORICOS

En ambas figuras los círculos representan los puntos experimentales con sus errores estimados.

Parte superior:

Línea continua; ajuste semiempírico de la ecuación de Eu con $n=2,9$

Línea punteada; dependencia estadística con $E_T^{-1/2}$

Línea de trazo-punto; aplicación de un modelo de esferas rígidas basado en la conservación del momento angular l^2 .

Línea de trazo-punto doble; dependencia como $(1+Q_{\max}/E_T)$

Parte inferior:

Línea continua; ajuste de la funcionalidad $\sigma_R = A E_T^{-s} E_{\text{Tot}}^n$ donde $E_{\text{Tot}} = E_T + Q_{\max}$; con $n=4,5$ y $s=2,3$

Línea a trazos; modelo dinámico de colisión colineal de tres cuerpos con potencial de barrera (modelo de Shin 10^3).

Todas las curvas están escaladas en un factor arbitrario.

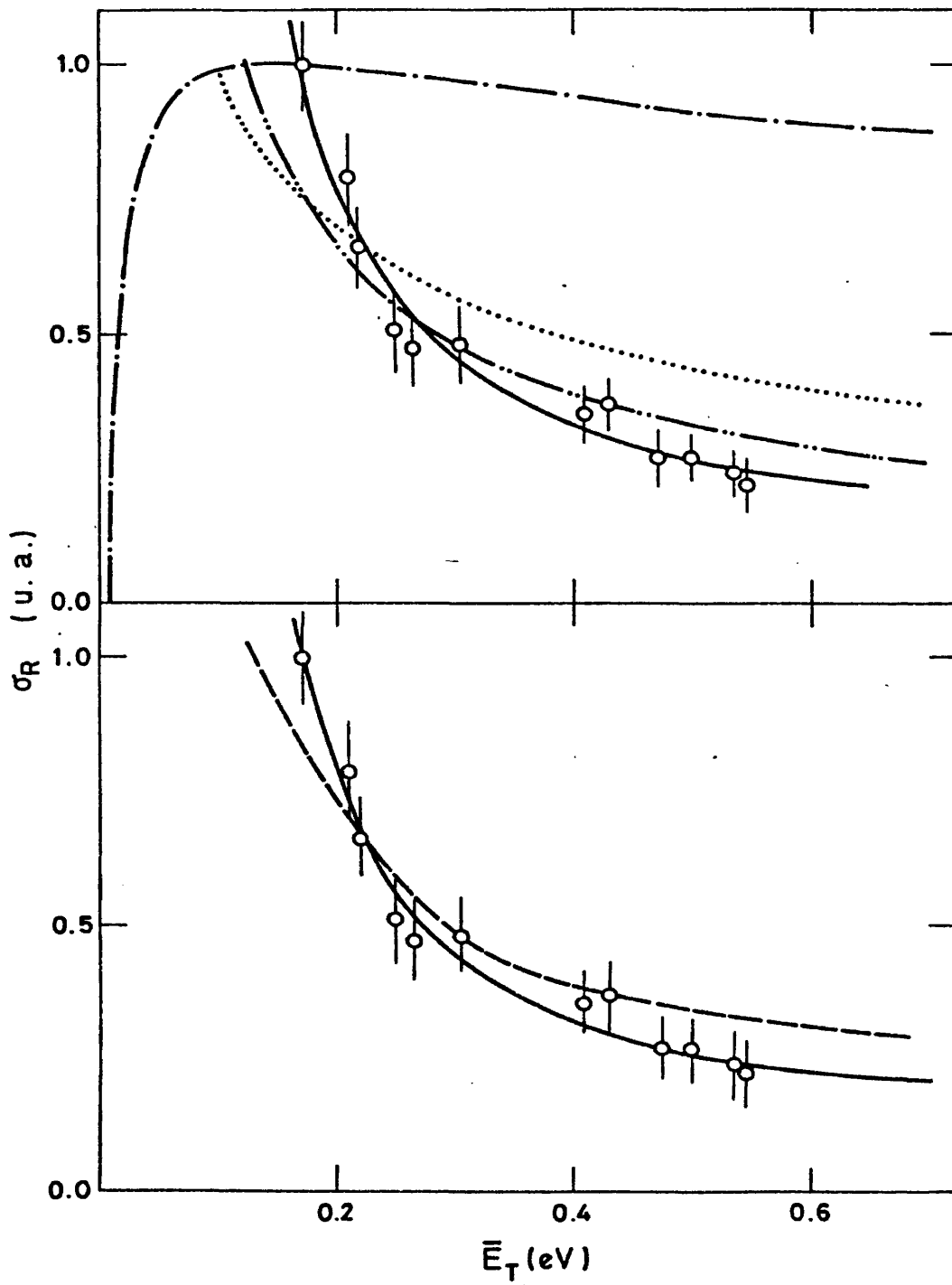


FIG. IV-6

C.- INTERPRETACION ESTADISTICA DE LA FUNCION DE EXCITACION. COM-
PARACION CON LA REACCION $\text{CH}_3\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{CH}_3$.

Menzinger y Yokozeki¹¹⁰, entre otros^{90, 161}, proponen la factorización de la función de excitación observada en una parte dinámica, que contendría la información relevante sobre las características específicas de la reacción, y una parte estadística, análoga a la "prior" de la teoría de la información¹⁰⁴, que simplemente daría cuenta de la reacción si todos los estados de los productos fueran equiprobables.

La formulación presentada es análoga a la de Fermi, Nikitin y Light¹⁶⁰, que supone que la sección eficaz reactiva de un canal es proporcional a la densidad de estados accesibles en ese canal, para los productos.

Según esto, la sección eficaz reactiva promedio de estado a estado, $\bar{\sigma}(\Gamma, \Gamma'; E_T)$, se define como¹¹⁰:

$$\sigma_R(\Gamma, \Gamma'; \bar{E}_T) \equiv \bar{\sigma}(\Gamma, \Gamma'; \bar{E}_T) \rho(E') \quad (\text{IV-17})$$

donde $\sigma_R(\Gamma, \Gamma'; \bar{E}_T)$ es la sección eficaz reactiva observada de un conjunto de estados Γ de los reactivos, a otro Γ' en los productos. En nuestro caso la especificación de estados de partida viene dada por \bar{E}_T ; y Γ' es el conjunto total de estados para el estado electrónico fundamental, $\rho(E')$, donde $E' = E_T + E_I + \Delta D_0$, es la densidad total de estados para los productos; que en la aproximación RRHO viene simplemente dada por:

$$\rho(E') = B (E')^n \quad (\text{IV-18})$$

donde B es una constante y $n = 2,5$ (átomo-diátomo) ó $4,5$ (diátomo-diátomo).

La doble barra en $\bar{\sigma}(E_T)$ se refiere al doble promedio entre los estados de los reactivos y productos (suma en los estados finales y promedio en los iniciales).

En la Fig. IV-17 se representa $\sigma(E_T)$ para las reacciones del $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$ (cuadrados) y del $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K}$ (triángulos y círculos). Para el primero de ellos:

$$\bar{\sigma}(E_T) = \sigma_R^{\text{exp}} / (E_T + Q_{\text{max}})^{2,5} \quad (\text{IV-19})$$

La representación log-log frente a E_T da una funcionalidad

$$\bar{\sigma}(E_T) = A E_T^{-1,5} \quad (\text{IV-20})$$

que no es otra que la de la ecuación de Eu.

Para el $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K}$ se representan $\bar{\sigma}(E_T) = \sigma_R / (E_T + Q_{\text{max}})^{2,5}$ (círculos) y $\bar{\sigma}(E_T) = \sigma_R / (E_T + Q_{\text{max}})^{4,5}$ (cuadrados); que conducen a las funcionalidades

$$\bar{\sigma}(E_T) = A E_T^{-1,8} \quad (\text{IV-21})$$

Y

$$\bar{\sigma}(E_T) = A' E_T^{-2,3} \quad (\text{IV-22})$$

Este tipo de factorización:

$$\sigma_R(E_T) = A (E_T + Q)^n E_T^{-s} \quad (\text{IV-23})$$

proporciona un procedimiento adecuado para la comparación de ambas reacciones.

Menzinger y Yokozeki¹¹⁰ proponen una funcionalidad para $\bar{\sigma}$, generalización del modelo modificado de colisión con barrera centrífuga:

$$\bar{\sigma} = A E_T^{-1} (E_T - E_0)^q \quad (\text{IV-24})$$

donde q no queda restringido a $1-2/s$, para $s > 2$, sino que puede tomar incluso valores negativos.

Para $E_T \gg E_0$, la funcionalidad de $\bar{\sigma}$ encontrada es la de la ec. IV-24, con $q = -0,8$ (átomo-diátomo) y $q = -1,3$ (diátomo-diátomo).

El ajuste más preciso para la función de excitación experimental es el dado por la ec. IV-23, con $n = 4,5$ y $s = 2,3$, que se representa en la fig. IV-6 (parte inferior línea continua).

Aunque mediante la función de excitación, no pueda decidirse si la participación del enlace C-C del C_2H_5I juega un papel importante en la colisión, resulta muy claro que el factor $\bar{\sigma}(E_T)$ es distinto para la reacción de $CH_3I + K$, que en la de C_2H_5I , lo que indica que la dinámica de ambas reacciones es, en cierta medida diferente, lo que podría deberse a la presencia del enlace, C-C. Hasta el momento no existe una explicación convincente y rigurosa que pueda dar cuenta de este papel específico y diferente del grupo alquilo. Por un lado, en reacciones con interacción de largo alcance y en la sección diferencial apenas se ha observado,⁸⁶ y por otro las predicciones teóricas tanto de Raff¹²¹ (considerando el enlace C-C) como de Kaplan y Levine⁸⁷ (considerando el C_2H_5 como una partícula) indican un resultado diferente al observado. Por todo ello, no sólo se hace necesario un tratamiento más completo, sino, desde luego, más determinaciones experimentales dirigidas especialmente al estudio del papel específico de dicho grupo alquilo (trabajo en curso en nuestro laboratorio).

La Fig. IV-8 se presenta la comparación relativa de las funciones de excitación de las reacciones $\text{CH}_3\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{CH}_3$ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{C}_2\text{H}_5$, realizada siguiendo el procedimiento descrito en la secc. III-3-B.

Dicha comparación debe interpretarse con ciertas reservas dado su carácter aproximado y cualitativo. Como ya se ha dicho, está basada en una sólo determinación, donde ni siquiera se han corregido las intensidades de los haces de CH_3I y $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ con las eficiencias relativas de ionización y/o fragmentación por bombardeo electrónico. No obstante estos valores parecen razonables, indicándonos un mayor efecto estérico del grupo etilo frente al metilo en el ataque por el K al iodo contiguo.

Este resultado por otra parte es concordante con una comparación análoga, realizada por un método diferente, a energías térmicas.¹¹⁵

FIGURA IV-7. REPRESENTACION DEL FACTOR DINAMICO, $\bar{\sigma}$, FRENTE
A LA ENERGIA TRASLACIONAL

Cuadrados: puntos experimentales de la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$;
 $\bar{\sigma} = \sigma_{\text{exp}} / (E_{\text{T}} + Q_{\text{max}})^{2,5}$ (σ_{exp} de ref.120)

Círculos: puntos experimentales de la reacción $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K}$;
 $\bar{\sigma} = \sigma_{\text{exp}} / (E_{\text{T}} + Q_{\text{max}})^{2,5}$

Triángulos: puntos experimentales de la reacción $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K}$;
 $\bar{\sigma} = \sigma_{\text{exp}} / (E_{\text{T}} + Q_{\text{max}})^{4,5}$

Las líneas a través de los puntos son ajustes por mínimos cuadrados. La dependencia encontrada es $\bar{\sigma} \propto E_{\text{T}}^{-s}$; $s=1,5$; $1,8$ y $2,3$ respectivamente.

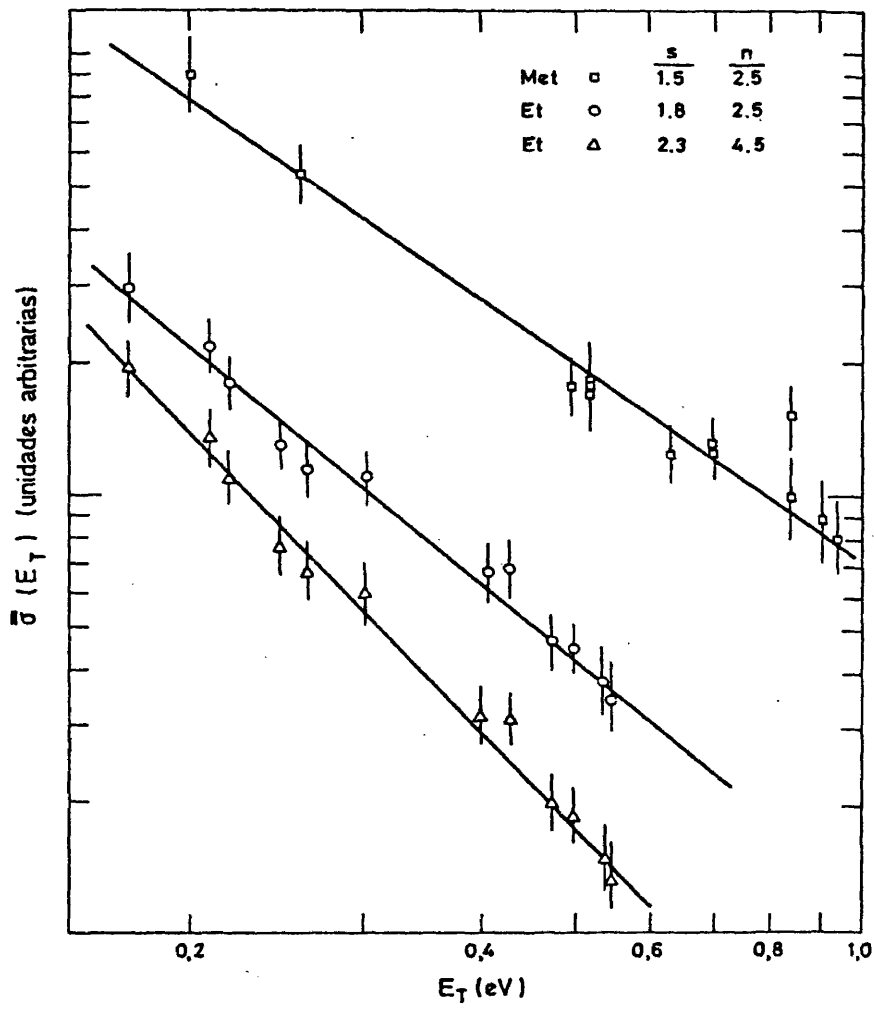


FIG. IV-7

FIGURA IV-8. COMPARACION DE LAS FUNCIONES DE EXCITACION DE
LAS REACCIONES $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K}$.

Símbolos cerrados corresponden a la $\sigma_{\text{R}}(\text{E}_{\text{T}})$ del $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$ (ref.120). Círculos ref.79; triángulos ref.63; cuadrados ref.120

Símbolos abiertos corresponden a la $\sigma_{\text{R}}(\text{E}_{\text{T}})$ del $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K}$ de este trabajo.

Las líneas son ajustes a los puntos experimentales.

Ambas curvas se han escalado midiendo la σ_{R} de las dos reacciones a 0,41 eV.

La incertidumbre es de $\pm 20\%$ en el factor de escala.

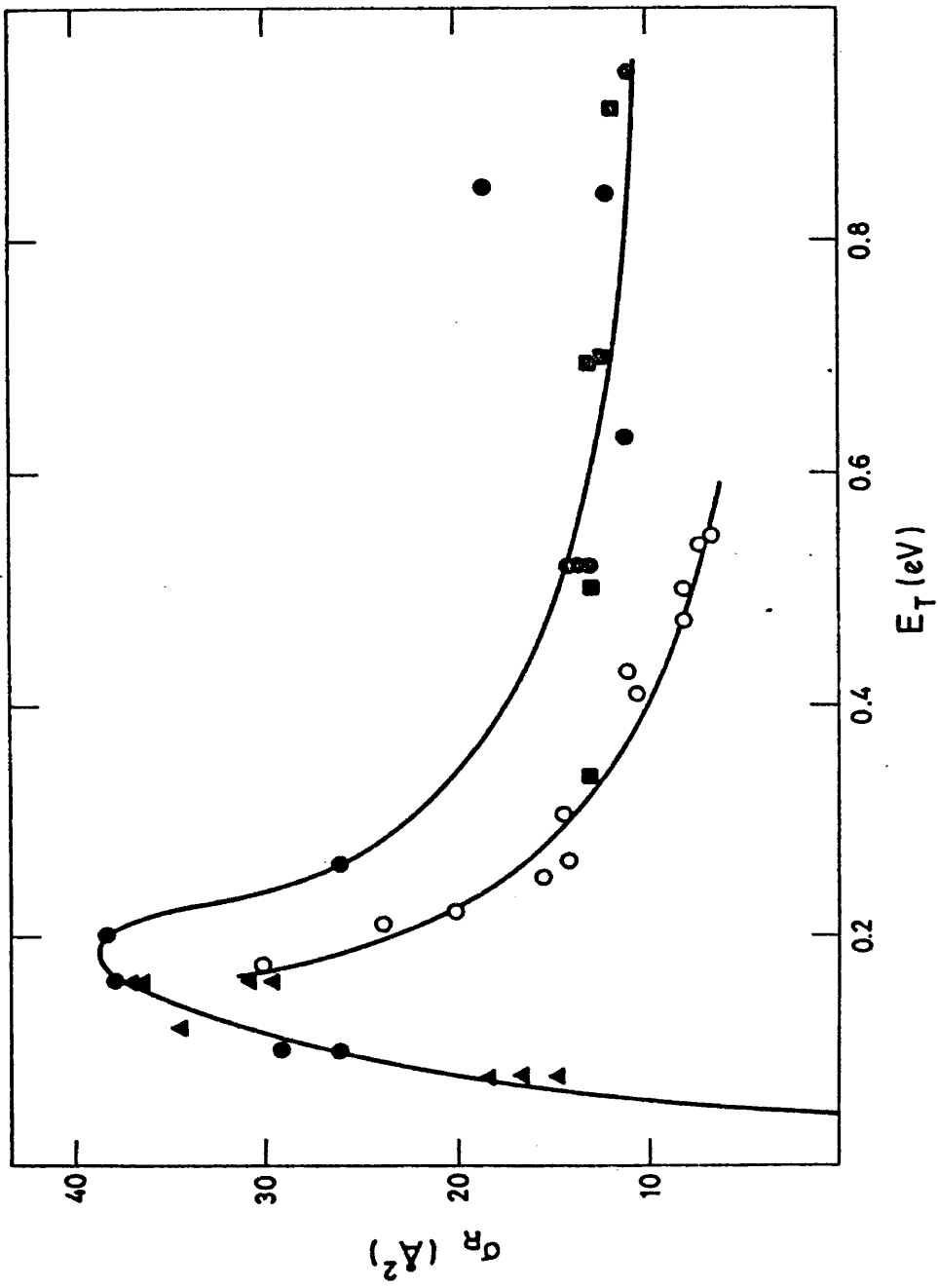


FIG. IV-8

V.- CONCLUSIONES.

En este trabajo se presentan las primeras experiencias realizadas con una máquina de haces que ha sido diseñada y montada por nuestro equipo de investigación dirigido por el Profesor Angel González Ureña. La máquina se encuentra instalada en el Dpto. de Química Física de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, y su construcción se ha llevado a cabo en los Talleres Mecánicos de esta Universidad.

La reacción que ha sido objeto de nuestro estudio es la de $C_2H_5I + K \rightarrow C_2H_5 + KI$, de la que se han medido las distribuciones angulares de productos dispersados en el rango de energías de colisión de 0,17 a 0,55 eV (c.m.). A partir de estas medidas, se ha determinado la función de excitación en el citado rango de energías. La transformación de los resultados del sistema de referencia LAB al sistema c.m. proporciona las características más salientes del mecanismo y distribución de energía en los productos.

Podemos resumir el trabajo presentado en los siguientes apartados:

A. PUESTA A PUNTO DE UNA MAQUINA DE HACES MOLECULARES.

Instalación y puesta a punto del sistema de vacío necesario para las experiencias.

Formación y caracterización de haces térmicos.

Formación de haces supersónicos por expansión hidrodinámica.

Puesta a punto de un sistema ionizador-espectrómetro de masas cuadrupolar para la detección de haces supersónicos.

Puesta a punto de un sistema para medir las distribuciones de velocidad de los haces supersónicos mediante la técnica de tiempo de vuelo (TOF).

Construcción y puesta a punto de un detector de ionización superficial capaz de hacer barridos angulares automáticamente para la detección de los productos dispersados.

B. MEDIDAS REALIZADAS.

Medida de las intensidades (densidades) de cada uno de los haces y registro de su divergencia.

Medida de las distribuciones de velocidad de los haces empleados.

Medida de las distribuciones angulares de los productos dispersados en la colisión de $C_2H_5I + K$ en el rango de energías traslacionales (c.m.) de 0,17 a 0,55 eV .

Determinación de las distribuciones angulares de KI dispersado reactivamente.

Determinación de la función de excitación $\sigma_R(E_T)$ para esta reacción en el rango de energías citado.

C. CONCLUSIONES.

La inversión de los resultados del sistema LAB \rightarrow c.m. (determinación de la reacción diferencial reactiva indica:

Que el mecanismo de la reacción es de tipo directo (sin formación de complejos de larga vida). La distribución angular de los productos en el c.m. es fuertemente anisotrópica.

El mecanismo de la colisión reactiva es de tipo rebote, con predominio de fuerzas repulsivas y parámetros de impacto bajos.

La distribución de velocidades de productos dispersados indica que una fracción elevada de la energía total aparece como energía traslacional de los productos, comportamiento típico de mecanismos impulsivos de superficie de energía potencial repulsiva.

La función de excitación medida $\sigma_R(E_T)$ decrece con la energía traslacional de colisión. En el rango medido no se ha encontrado máximo en σ_R , ni una conducta que permita determinar su energía umbral.

Un modelo teórico, basado en un proceso de captura electrónica, prevee una energía umbral inferior a la de la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}^{157}$.

La función de excitación no puede explicarse por un modelo estadístico⁸⁷ que prevee un simple descenso con la velocidad, ni por la conservación del momento angular¹²², ni por el recorte de las trayectorias reactivas debido a la barrera centrífuga consecuencia de un potencial atractivo de largo alcance.

Sin embargo la aplicación de modelos con un potencial de barrera muy simple¹⁰³ explica a nivel satisfactorio el comportamiento observado; permitiendo concluir que el descenso en $\sigma_R(E_T)$ puede deberse a la disminución de las trayectorias reactivas al chocar y rebotar en la pared repulsiva del potencial cuando aumenta la energía de colisión. Esta explicación satisface igualmente

el comportamiento encontrado en la sección diferencial reactiva (carácter backward, hacia atrás, y excitación traslacional de los productos).

La factorización de la sección eficaz reactiva observada, en una componente dinámica y otra de carácter estadístico^{110,161} permite una comparación con la reacción de $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$. La dependencia encontrada para $\bar{\sigma}_v$, factor dinámico, con la energía traslacional es distinta de la observada en la reacción de $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$.

Este comportamiento dinámico diferente podría, en principio, deberse no sólo a la masa diferente del grupo C_2H_5 frente al CH_3 , sino también por la presencia de un nuevo tipo de enlace C-C. De hecho la comparación de secciones eficaces reactivas de la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{CH}_3$ frente a $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{C}_2\text{H}_5$ indica que la de la primera es aproximadamente 1,4 veces mayor que la de la segunda, lo que muy bien puede achacarse a un mayor impedimento estérico, en el caso del etilo, en el ataque del potasio al iodo.

A P E N D I C E S

APENDICE I

CALCULO TEORICO DE LAS VELOCIDADES MAS PROBABLES DE UN
HAZ DE EXPANSION

Una cuestión muy interesante con respecto a los haces de expansión hidrodinámica es saber si puede disponerse de una fórmula teórica que permita calcular las velocidades más probables de este tipo de haces, incluso en el caso general en que el haz se produzca por la expansión de una mezcla de gases. Dada esta fórmula, es preciso determinar su grado de fiabilidad con respecto a las medidas experimentales de TOF, y en qué extensión éstas pueden sustituirse por los cálculos teóricos. El tratamiento que sigue es análogo al de la ref.81 (capítulo II-E).

En el caso de la expansión de un gas puro, la velocidad más probable en el caso ideal, es decir expansión isentrópica de un gas ideal, viene dada por la sencilla expresión ^{4,64-67} :

$$v_{mp} = \left[\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{2RT}{m} \right]^{1/2} \quad (\text{A-I-1})$$

donde γ es la razón de calores específicos, T la temperatura del horno y m el peso molecular del gas.

A pesar de la idealidad de la ecuación A-I-1 ⁴, demuestra ser perfectamente válida para números de Mach suficientemente altos, $M > 10$, (expansión completa) incluso para gases poliatómicos ⁸¹. Esto ha hecho que se haya utilizado para calibrar algunos experimentos de TOF, utilizando Ar ^{78,81}.

Esta concordancia se ha confirmado en las experiencias de puesta a punto de nuestra máquina. Así el cociente $v_{calc.}/v_{obs.}$ fué de 0,99 para el argón ($\gamma=5/3$); y 1,11 para el C_2H_5I (utilizando un $\gamma=1,13$) ¹²³. De esta forma, incluso con números de Mach inferior-

res, la ecuación A-I-1 puede utilizarse con gran exactitud (dentro de los límites de error experimentales) para predecir la velocidad más probable de un haz de sustancia pura.

Para la expansión de una mezcla de gases se emplea también la fórmula A-I-1, en la que γ y m se sustituyen por γ_F y m_F dadas por las ecuaciones :

$$\gamma_F = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \gamma_1 + \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} \gamma_2 \quad (\text{A-I-2})$$

$$m_F = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} m_1 + \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} m_2 \quad (\text{A-I-3})$$

donde el subíndice 1 se refiere al de uno de los componentes (el gas acelerador, por ejemplo) y el 2 al otro. Q_1 (Q_2) es la velocidad de flujo en moles/s del componente 1 (2) y Q_F es la velocidad de flujo de la mezcla, que se supone igual a $Q_1 + Q_2$.

Las expresiones de Q_i vienen dadas en el caso ideal ^{123,136,137}, a partir de la ecuación de continuidad, por :

$$Q_i = \frac{A^* P_i}{(m_i RT)^{1/2}} \left[\gamma_i \left(\frac{2}{\gamma_i + 1} \right)^{\frac{\gamma_i + 1}{\gamma_i - 1}} \right]^{1/2} \quad (\text{A-I-4})$$

donde A^* es el área crítica ¹²³ (sección transversal más pequeña, en que el flujo adquiere la velocidad local del sonido), γ_i y m_i el cociente de calores específicos y el peso molecular respectivamente de la sustancia i ($=1,2$). Por tanto

$$Q_i = K \frac{P_i}{(m_i)^{1/2}} f(\gamma_i) \quad (\text{A-I-5})$$

donde K es un factor de proporcionalidad que es el mismo para Q_1 y Q_2 .

Aunque no se han medido velocidades de flujo, el problema de cálculo de los cocientes Q_i/Q_F de las ecuaciones A-I-2 y A-I-3, puede resolverse conociendo las presiones P_1 del flujo estacionario del gas acelerador y la presión final $P_F = P_1 + P_2$ al añadir el componente reactivo (y, naturalmente el cociente de calores específicos de las dos sustancias).

Así a partir de A-I-5 puede determinarse los valores de γ_F y m_F para sustituirlas en la expresión A-I-1. De esta forma puede comprobarse la validez de esta fórmula para mezcla de gases transportador-reactivo.

En la Fig. III-3 se ha mostrado la comparación de los cálculos realizados con las anteriores expresiones con los resultados experimentales de TOF para nuestras mezclas C_2H_5I/He . La concordancia es, en general, muy buena, de forma que los resultados predichos coinciden dentro del error experimental, con los valores de v_{mp} experimentales. Los valores de γ que se han utilizado han sido 1,3 para el C_2H_5I (a diferencia del utilizado en la ref.123) y 3/5 para el He. Hay que hacer notar que la v_{mp} que predice la ecuación A-I-1 es función solamente de la fracción molar (y, por tanto, del cociente de presiones $P_{C_2H_5I}/P_F$) y no de las presiones absolutas de cada uno de los componentes, lo que parece estar de acuerdo con los resultados experimentales.

Se han realizado también estos cálculos de forma rigurosa (sin las aproximaciones de la ref.81) para haces formados a partir de mezclas de CH_3I/H_2 , CH_3I/He , CH_3Br/H_2 y CH_3Br/He , cuyas velocidades más probables han sido medidas en otros laboratorios (ref.81, 82, 118).

En la Fig. A-I-1 se representa la v_{mp} de haces CH_3I/H_2 frente a la fracción molar (las medidas experimentales son de las ref. 81,82). En la Fig.A-I-2 se hace lo mismo para haces de CH_3Br/He y CH_3Br/H_2 (medidas experimentales de la ref.118).

En ambas la concordancia es excelente; en especial para las mezclas con He, en los que el $\gamma_{He} = 5/3$ ajusta perfectamente los resultados en todo el rango de fracciones molares (salvo, quizás, a fracciones molares muy bajas del gas reactivo, en las que la

desviación está dentro del margen de error).

En los haces acelerados con H_2 se observa un comportamiento muy particular, tanto en las mezclas de CH_3I/H_2 como de CH_3Br/H_2 . Para un mismo valor del γ de la molécula poliatómica ($\gamma=1,3$ en ambos casos) correspondiente, a fracciones molares altas ($>0,7$), la curva que mejor ajusta los resultados experimentales corresponde a la de un $\gamma_{H_2} = 5/3$ (molécula monoatómica); a fracciones molares intermedias (de $0,25$ a $0,6$) es, sin embargo, la curva para un $\gamma_{H_2} = 7/5$ (molécula diatómica) la que mejor ajusta. Por fin, para haces de baja concentración (fracciones molares inferiores a $0,15$) es, de nuevo, el $\gamma_{H_2} = 5/3$ el que da una mayor concordancia con los resultados experimentales.

Como puede verse, este efecto se produce con gran coincidencia en las medidas correspondientes a experimentos y trabajos distintos para las dos moléculas CH_3I y CH_3Br a que nos referimos.

Con los resultados que se tienen, es difícil aventurar una explicación a este comportamiento, que quizá esté relacionado con una extensión mayor o menor de relajación de los grados internos de libertad de tanto el H_2 como de la molécula poliatómica, al cambiar las condiciones de expansión. Siendo, como es el proceso de expansión hidrodinámica, un proceso típicamente de desequilibrio, cabe suponer que los γ de las sustancias implicadas no coincidan con los valores de equilibrio y puedan cambiar al variar las concentraciones. En cualquier caso, parece necesario disponer de resultados más precisos, y quizá, correspondientes a medidas de velocidad de haces de H_2 con una sustancia monoatómica, de la que se pudiera asegurar su valor de γ .

La adecuada predicción de las v_{mp} con las fórmulas expuestas hace pensar en sustituir las medidas de TOF, al menos parcialmente, por los cálculos teóricos. El principal problema para ello, es el conocimiento del γ de la molécula poliatómica, y quizá el realizar ciertas correcciones debido a que la velocidad del componente pesado del haz, es más baja que la del gas acelerador^{67, 81}. Sin embargo estos efectos son poco importantes para fracciones molares del gas poliatómico menores de $0,8$.

En resumen:

- Los cálculos predicen bien, en general, las velocidades más probables de los haces "seeding", constituyendo en el peor de los casos, una aproximación aceptable a su valor.
- La concordancia es excelente para mezclas con He. Bastaría medir algunos puntos para obtener con gran fiabilidad toda la curva.
- En las mezclas con H_2 el valor obtenido puede diferir del experimental sustancialmente, debido al γ que se utilice para el H_2 .
- Cálculos más precisos exigirían un conocimiento exacto de los γ de las sustancias implicadas y plantear las correcciones de velocidad entre ambas especies^{6,7}. Hay que tener presente las aproximaciones en las que se basan las fórmulas expuestas^{123,136}, que cabe esperar se cumplan tanto mejor cuanto menos grados de libertad puedan relajarse en la expansión, y más drástica sea ésta. De ahí que para fracciones molares bajas de gas pesado la aproximación mejore.

FIGURA A-I-1. VELOCIDAD MAS PROBABLE FRENTE A LA FRACCION
MOLAR DEL CH_3I EN MEZCLA $\text{CH}_3\text{I}/\text{H}_2$

Comparación de resultados experimentales (triángulos ref. 80, círculos 82) con las curvas calculadas con las ecuaciones A-I-1 a A-I-5. Las dos líneas se refieren a distintos valores del γ_{H_2} .

FIGURA A-I-2. VELOCIDAD MAS PROBABLE FRENTE A LA FRACCION
MOLAR DE CH_3Br EN MEZCLAS $\text{CH}_3\text{Br}/\text{He}$ Y $\text{CH}_3\text{Br}/\text{H}_2$

Comparación de resultados experimentales (ref.118, 119; cuadrados $\text{CH}_3\text{Br} + \text{H}_2$; círculos $\text{CH}_3\text{Br} + \text{He}$) con las curvas calculadas con las expresiones de este apéndice. (línea a trazo-punto cálculo para $\text{CH}_3\text{Br} + \text{He}$; líneas sólida y a trazos para $\text{CH}_3\text{Br} + \text{H}_2$)

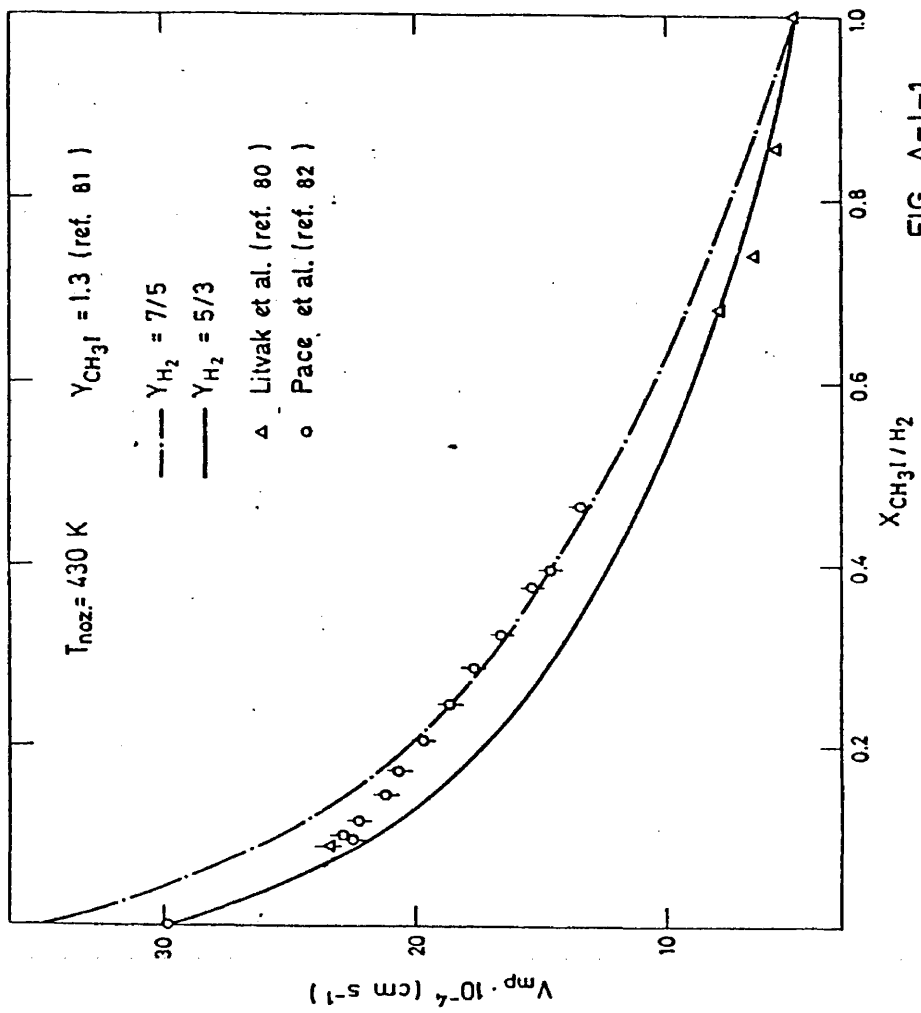


FIG. A-1-1

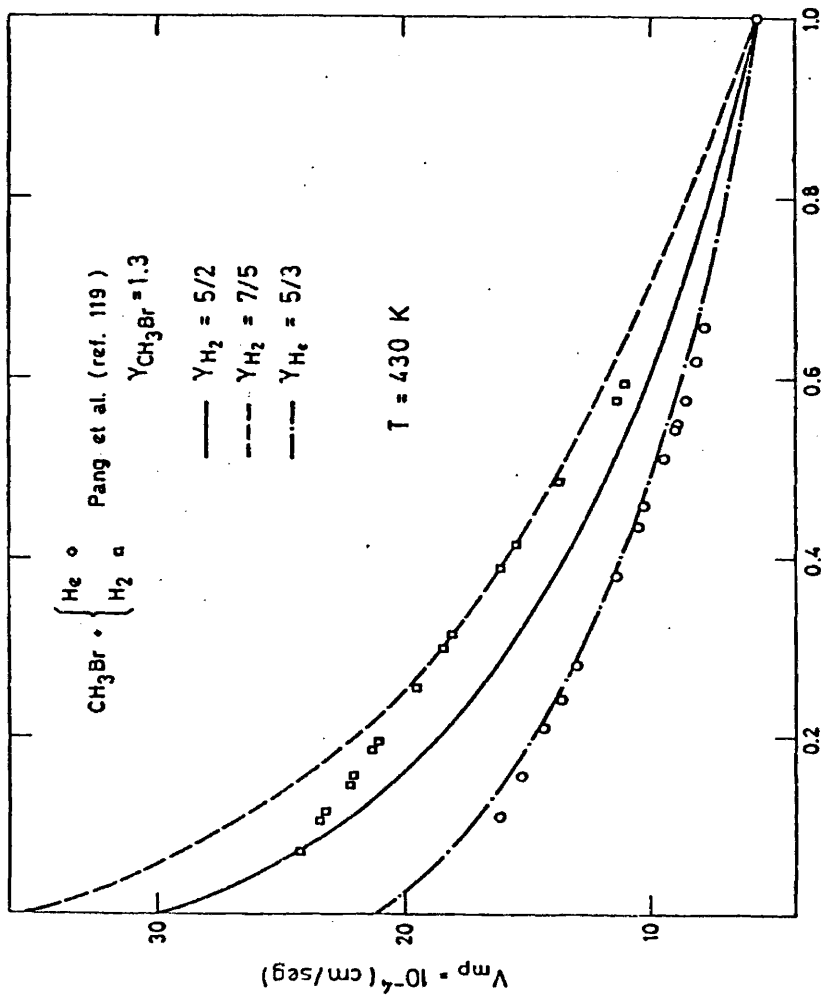


FIG. A-1-2

APENDICE II

EXPRESIONES CINEMATICAS EN EL SISTEMA LAB Y c.m. CALCULO DE LAS VELOCIDADES RELATIVAS Y ENERGIAS MEDIAS DE COLISION DE DOS HACES MOLECULARES

La finalidad de este apéndice es la de recoger las expresiones que relacionan ángulos y velocidades del sistema de referencia del laboratorio con los ángulos y velocidades correspondientes al sistema del centro de masas¹²⁵. Estas expresiones se emplean en el programa de transformación LAB \rightarrow c.m. de las distribuciones angulares de productos, que se ha utilizado en este trabajo (Ver ref.130) Se describe también un sencillo programa para el cálculo de triángulos de Newton para cada experimento de cruce de haces, y que puede llevarse a cabo durante los mismos, utilizando una calculadora de bolsillo programable.

En el apartado final se describe un procedimiento de cálculo para las velocidades relativas y energías medias de dos haces de los que se conocen sus distribuciones de velocidad.

A.- Cálculos cinemáticos en los sistemas LAB y c.m.

En general interesa expresar los resultados de un experimento en un sistema de referencia independiente de las características cinemáticas en las que se haya realizado el experimento. Ello permite comparar los resultados de un experimento con los obtenidos en otros con distintas condiciones, o con resultados teóricos¹²⁶.

Como, en general, la transformación directa LAB \rightarrow c.m. es ambigua (a una misma velocidad y ángulo en el c.m. pueden corresponder diferentes valores de velocidades y ángulos en el sistema LAB)¹³¹, a lo que generalmente se recurre es a la simulación de la

distribución angular observada, suponiendo unas expresiones para la distribución angular y de velocidades en el c.m.¹²⁶. Por ello, interesa calcular las velocidades y ángulos en el sistema c.m. en función de los ángulos y velocidades del sistema LAB, conocidas las velocidades de los reactivos.

Sea ψ el ángulo de cruce de dos haces idealmente monoenergéticos y no divergentes. En nuestro caso, y en gran parte de los experimentos con haces moleculares $\psi=90^\circ$; no obstante para no perder generalidad (y poder tratar el problema de haces divergentes) seguiremos considerando un ángulo ψ cualquiera.

Supongamos que la colisión se produce entre dos especies 1, 2 para dar como productos 1' y 2' (en nuestro caso, por ejemplo, $1 \equiv K$, $2 \equiv C_2H_5I$, $1' \equiv KI$ y $2' \equiv C_2H_5$). Sean v_1 y v_2 las velocidades de los dos haces, y las masas de las moléculas correspondientes m_1 y m_2 .

La energía traslacional total será:

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} \mu v_r^2 + \frac{1}{2} M V_{cm}^2 \quad (A-II-1)$$

donde μ es la masa reducida y $M=m_1+m_2$ la masa total. La velocidad relativa, v_r , viene dada por:

$$v_r = \left[v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \psi \right]^{1/2} \quad (A-II-2)$$

Mientras que la velocidad del centro de masas $V_{c.m.}$, puede expresarse como:

$$V_{c.m.} = \left[w_1^2 + v_1^2 - 2w_1 v_1 \cos \xi_1 \right]^{1/2} \quad (A-II-3)$$

donde w_1 es la velocidad en el c.m. de la especie 1, dada por:

$$w_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2} v_r \quad (A-II-4)$$

con una expresión análoga para w_2 .

ξ_1 es el ángulo formado por w_1 y v_1 dado por:

$$\xi_1 = \arccos \left[\frac{v_1^2 + v_r^2 - v_2^2}{2v_1 v_r} \right] \quad (\text{A-II-5})$$

En el caso de que $\psi = 90^\circ$, ξ_1 es, simplemente:

$$\xi_1 = \arctg \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \quad (\text{A-II-6})$$

y la expresión A-II-3 se reduce a:

$$V_{\text{c.m.}} = \left[w_1^2 + v_1^2 - \frac{2w_1 v_1^2}{v_r} \right]^{1/2} = \frac{(m_1^2 v_1^2 + m_2^2 v_2^2)^{1/2}}{m_1 + m_2} \quad (\text{A-II-7})$$

En la Fig.A-II-1 se ha representado un esquema de la colisión en el espacio, donde se definen todos los ángulos y vectores velocidad¹²⁵.

El ángulo que forman v_1 y $V_{\text{c.m.}}$ (que es el ángulo del laboratorio θ correspondiente al c.m.) viene dado por:

$$\alpha = \arccos \left[\frac{v_1^2 + V_{\text{c.m.}}^2 - w_1^2}{2V_{\text{c.m.}} v_1} \right] \quad (\text{A-II-8})$$

que cuando $\psi=90^\circ$ se reduce a :

$$\alpha = \arctg \left(\frac{m_2 v_2}{m_1 v_1} \right) \quad (\text{A-II-9})$$

Sea v_1' la velocidad final del producto 1' en el sistema LAB y sean θ y ϕ los ángulos LAB que definen la dirección de v_1' . Sea, por otra parte, w_1' la velocidad correspondiente del c.m., y θ y ϕ los ángulos c.m. que definen en el espacio dicha velocidad. El elemento de volumen en el sistema LAB es :

$$d^3 v_1' = v_1'^2 \cos \phi d\theta d\phi dv_1' \quad (\text{A-II-10})$$

mientras que en el sistema c.m.:

$$d^3 w_1' = w_1'^2 \sin \theta d\theta d\phi dw_1' \quad (\text{A-II-10'})$$

Si $E_T = \frac{1}{2} \mu v_r$ es la energía cinética relativa antes de la colisión y $Q = E'_T - E_T$ es la exotermicidad de la colisión, w'_1 viene dada por:

$$w'_1 = \frac{m'_2 v'_r}{M} = \left[2 \frac{m'_2}{m'_1 M} E'_T \right]^{1/2} = w_1 \left\{ \frac{m_1 m'_2}{m'_1 m_2} \left[1 - \frac{Q}{E_T} \right] \right\}^{1/2} \quad (\text{A-II-11})$$

w'_1 puede también expresarse en función de v'_1 , θ y ϕ como:

$$w_1'^2 = v_1'^2 + v_{\text{c.m.}}^2 - 2v_1' v_{\text{c.m.}} \cos(\alpha - \theta) \cos\phi \quad (\text{A-II-12})$$

El valor máximo de w'_1 , $w'_{1\text{max}}$, compatible con la conservación de la energía puede obtenerse poniendo en A-II-11, $E'_{T\text{max}}$ ó Q_{max} dados por :

$$E'_{T\text{max}} = E_T + E_I + \Delta D_0$$

$$Q_{\text{max}} = E_I + \Delta D_0$$

donde ΔD_0 es la diferencia de energías de disociación en el punto cero, y Q_{max} es la exotermicidad máxima de la reacción (Sec.II-1).

Para calcular el ángulo de deflexión θ en el c.m. puede usarse la expresión ¹³⁰ :

$$\theta = \arccos \left[\frac{w_1^2 + w_1'^2 - (v_1^2 + v_1'^2) + 2v_1 v_1' \cos\theta \cos\phi}{2w_1 w_1'} \right] \quad (\text{A-II-13})$$

donde θ se expresa en función de las velocidades iniciales y finales del LAB y c.m. y de los ángulos θ y ϕ del LAB.

De forma análoga puede determinarse, cuando interese, el ángulo ϕ del c.m.:

$$\phi = \arcsen \left[\frac{v_1' \sin\phi}{w_1' \sin\theta} \right] \quad (\text{A-II-14})$$

Cuando se trate de determinar la correspondencia LAB-c.m. en el plano, todas las fórmulas anteriores se simplifican poniendo $\phi=0$ (y también, lógicamente, $\phi=0$). En este caso puede usarse otro algoritmo más simple para calcular θ . Sea ζ el ángulo formado por w_1' y v_1' cuyo valor viene dado por:

$$\zeta = \arccos \left[\frac{v_1' + w_1'^2 - v_{c.m.}^2}{2v_1'w_1'} \right] \quad (\text{A-II-15})$$

Se puede demostrar que :

$$\begin{aligned} \theta &= \theta + \xi_1 - \zeta \text{ si } \theta < \alpha \text{ y} \\ \theta &= \theta + \xi_1 + \zeta \text{ si } \theta > \alpha \end{aligned} \quad (\text{A-II-16})$$

En la parte inferior de la Fig. A-II-1 puede verse el diagrama cinemático correspondiente a este caso.

Los ángulos límites del laboratorio θ_{\max} y θ_{\min} entre los que debe quedar confinado el producto $1'$ en base a la conservación de la energía vienen dados por:

$$\begin{aligned} \theta_{\min} &= \alpha - \arcsen \left[\frac{w_{1\max}'}{v_{c.m.}} \right] \\ \theta_{\max} &= \alpha + \arcsen \left[\frac{w_{1\max}'}{v_{c.m.}} \right] \end{aligned} \quad (\text{A-II-17})$$

donde α viene dado por la fórmula A-II-8 ó A-II-9 y $w_{1\max}'$ por la fórmula A-II-11 con $E_{T\max}'$.

Evidentemente, en el caso en que $w_{1\max}' > v_{c.m.}$ no habrá confinamiento del producto dispersado, pudiendo aparecer a cualquier valor de θ .

El programa para el cálculo de triángulos de Newton que se ha utilizado opera de la siguiente forma:

- Se introducen los valores de T_K y T_{nozz} , temperaturas de los hornos.

- Se introducen los valores de P_{He} y $P_{C_2H_5I}$.

- El programa calcula \bar{v}_K suponiendo una distribución maxwelliana para este haz. Utilizando las fórmulas del Apéndice I, calcula $v_{C_2H_5I}$ (más probable). En el caso en que se haya medido mediante TOF, puede meterse directamente su valor.

- Calcula v_r y E_T (eV) para estos valores de las velocidades y para un ángulo de cruce ψ dado.

- Calcula w_1 , w'_{1max} y θ_{max} y θ_{min} , lo que posibilita construir el diagrama de Newton correspondiente.

Evidentemente el diagrama de Newton es el correspondiente a los valores nominales de las velocidades y en el plano de cruce de los haces. A pesar de resultar sólo aproximado es muy útil en la planificación e interpretación del experimento.

B.- Cálculo de las velocidades relativas y energías medias de colisión de dos haces

Ya se ha visto en la Sec. III-1, que era necesario determinar \bar{v}_r y \bar{E}_T para el cálculo de la sección eficaz reactiva. Para ello se necesitaba conocer las distribuciones de velocidad de ambos haces.

En el caso del haz de K se supone una distribución maxwelliana de velocidades (ec. III-8). Para los haces de expansión hidrodinámica se adopta una forma gaussiana de distribución de velocidades, cuyos parámetros se determinan mediante la técnica de TOF (ecs. III-14 y III-16).

Para evaluar las integrales III-1 y III-2 se emplea el método de integración de Zaremba, que es un método cuasi Monte-Carlo utilizando la secuencia de números de Fibonacci.

La fórmula de integración es:

$$\int_0^1 \int_0^1 f(x,y) dx dy \equiv \frac{1}{u_n} \sum_{k=0}^{u_n-1} f \left[\frac{k}{u_n}, \left\{ \frac{ku_n-1}{u_n} \right\} \right] \quad (A-II-18)$$

donde u_n son los números de Fibonacci definidos como : $u_1 = u_2 = 1$

$$u_n = u_{n-1} + u_{n-2}.$$

El término entre corchetes $\{Z\}$ se refiere a la parte fraccionaria de Z . Usando este método de integración se calculan las integrales:

$$\bar{v}_r = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} (v_1 + v_2)^{1/2} f(v_1) f(v_2) dv_1 dv_2 \quad y \quad (A-II-19)$$

$$\bar{E}_T = \frac{1}{2} \mu \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} (v_1 + v_2) f(v_1) f(v_2) dv_1 dv_2 \quad (A-II-19')$$

donde $f(v_1) = 4\pi \left[\frac{m_1}{2\pi kT} \right]^{3/2} \exp \left[- \frac{m_1 v_1^2}{2kT} \right] v_1^2 \quad y \quad (A-II-20)$

$$f(v_2) = \frac{2L}{D\sqrt{2\pi}} \frac{1}{v_2^2} \exp \left[- \frac{2}{D^2} \left(\frac{L}{v_2} - t_p \right)^2 \right]$$

son las distribuciones de velocidad del haz de K y del haz supersónico respectivamente. (Secc. III-2).

Para poder calcular las integrales A-II-19, se sustituyen los límites de integración por v_{1min} , v_{1max} , v_{2min} , v_{2max} ; tal que en estos valores $f(v_1)$ y $f(v_2)$ tiendan a cero.

Para utilizar la fórmula A-II-18 es preciso hacer los siguientes cambios de variable:

$$x = \frac{v_1 - v_{1min}}{v_{1max} - v_{1min}} \quad (A-II-21)$$

$$y = \frac{v_2 - v_{2min}}{v_{2max} - v_{2min}}$$

de tal manera que :

$$\int_{v_{1min}}^{v_{1max}} \int_{v_{2min}}^{v_{2max}} f(v_1, v_2) dv_1 dv_2 = (v_{1max} - v_{1min})(v_{2max} - v_{2min}) \int_0^1 \int_0^1 f[v_1(x), v_2(y)] dx dy \quad (A-II-22)$$

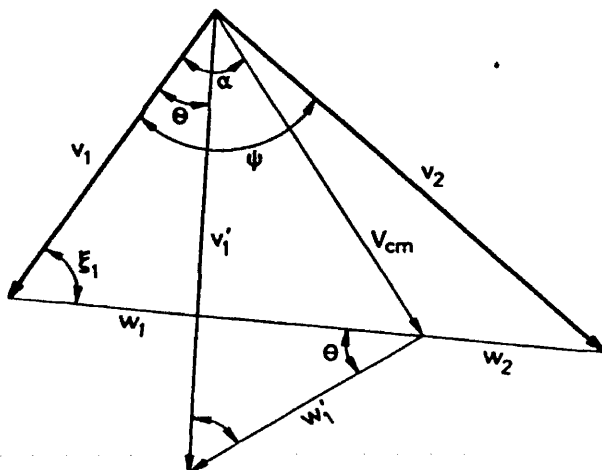
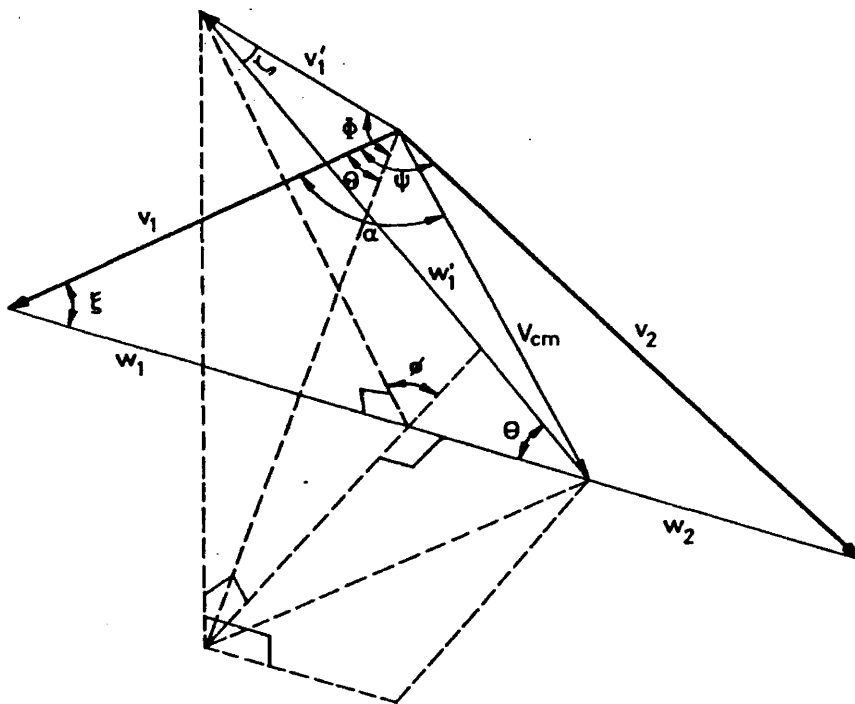
Los resultados que se obtienen mediante esta integración con $u_n=55$, pueden compararse con la integración analítica de A-II-19', utilizando para $f(v_2)$ la función de distribución III-14. En este caso;

$$\bar{E}_T = \frac{1}{2} \mu \overline{v_r^2} = \frac{1}{2} \mu (\overline{v_1^2} + \overline{v_2^2}) \quad (\text{A-II-23})$$

donde

$$\overline{v_1^2} = \frac{3kT}{m_1} \quad \text{y} \quad \overline{v_2^2} = \left(v_p^2 + \frac{5}{2} \alpha^2 \right) - \frac{\alpha^4}{2v_p^2 + \alpha^2}$$

La integración analítica permite comprobar la bondad del método de integración (que se emplea también en las integrales de la Secc. III-3-C), encontrándose que los resultados son iguales, más allá de la precisión requerida.



TRIANGULOS CINEMATICOS EN Y FUERA DEL PLANO DE CRUCE DE LOS HACES

FIG. A-II-1

256

APENDICE III

Publicación en la revista Chemical Physics Letters, Vol.74
398-399, (1980).

OBSERVED TRANSLATIONAL ENERGY DEPENDENCE OF THE $K + C_2H_5I \rightarrow KI + C_2H_5$ REACTION CROSS SECTION FROM 0.17 TO 0.55 eV (c.m.) *

F.J.L. AOIZ, V.J. HERRERO † and A. GONZÁLEZ UREÑA

Departamento de Química Física, Universidad Complutense, Madrid 3, Spain

Received 25 July 1980

Relative values of the total reaction cross section σ_R for the crossed molecular beam reaction $K + C_2H_5I \rightarrow KI + C_2H_5$ have been measured over the translational energy (E_T) range 0.17–0.55 eV. It is found that σ_R decreases monotonically with E_T over this range; any maximum in $\sigma_R(E_T)$ is presumed to lie below 0.17 eV.

The translational energy dependence of the molecular beam reaction cross section [1] has been a subject of increasing interest [2] since the $K + CH_3I \rightarrow KI + CH_3$ study by Gersh and Bernstein [3] which revealed a sharp maximum in σ_R at 0.18 eV followed by a monotonic decline out to 1 eV.

The present communication reports relative values

of the total reaction cross section for the $K + C_2H_5I \rightarrow KI + C_2H_5$ system measured as a function of E_T , the mean translational energy in the center-of-mass (c.m.) system, using our crossed molecular beam machine [4]. Our measurements have been carried out using a K thermal effusive (603 K) beam and a C_2H_5I supersonic He seeded, beam (nozzle temperature 375 K).

Over the collision energy range studied (0.17–0.55 eV), σ_R decreases with energy and any maximum in the reaction cross section must be presumed to lie below $E_T \approx 0.17$ eV.

* The work received financial support from the Commission Asesora, and the Juan March Foundation of Spain.

† Fellow of Juan March Foundation, Madrid, Spain, 1979–80.

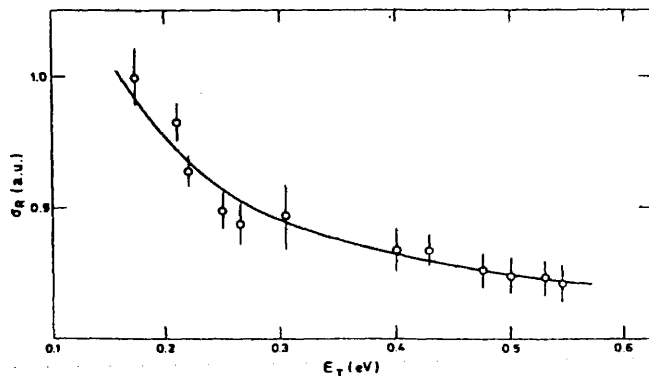


Fig. 1. $\sigma_R(E_T)$ for the $K + C_2H_5I \rightarrow KI + C_2H_5$ reaction. The solid line is a best-fit of Eu's equation (see text). Ordinate scale: arbitrary units.

The reactively scattered KI was detected by means of a conventional surface ionization (SI) detector mounted on a synchronous motor mount which allowed measurement of the product scattered in different laboratory angles. A network circuit, coupled to the synchronous motor, allows us to program automatically the detector movement by setting (externally) its stepping rate, making it possible to produce "continuous scans" of the scattering flux over the laboratory angle range as in refs. [5-7]. The K and C₂H₅I densities n_1 and n_2 were monitored with a Re SI detector and a quadrupole mass spectrometer (with an electron-bombardment ionizer), respectively. The C₂H₅I beam velocity was measured using the time of flight technique.

Complete laboratory differential reaction cross section measurements were carried out at twelve different velocities, then integrated and normalized to yield the total flux, F_{KI} , at each velocity. The reaction cross section was calculated [2] via:

$$\sigma_R = F_{KI}/n_1 n_2 v_r \Delta V,$$

where v_r is the average relative velocity and ΔV is the beam intersection volume (fixed for all the experiments).

Fig. 1 shows the result of the present study. The solid curve drawn through the present results is a modified Eu equation [8] with $n = 2.9$; i.e., a different value than found for the analogous K + CH₃I post-maximum cross section, where n was found to have a value of 2.5. Since the only previous estimation of the cross sec-

tion for the present reaction is that of Kwei et al. [9] at $E_T \approx 0.06$ eV, work is now in progress in our laboratory to estimate the low energy reaction cross section. A full account of the present work is in preparation, including the differential cross sections over the collision energy range studied.

References

- [1] R.B. Bernstein, *Advan. At. Mol. Phys.* 15 (1979) 167.
- [2] A. González Ureña, V.J. Herrero and F.J. Aoiz, *Chem. Phys.* 44 (1979) 81.
- [3] M.E. Gersh and R.B. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 4661; 56 (1972) 6131.
- [4] A. González Ureña, F.J. Aoiz, V.J. Herrero, F.L. Tabarés and V. Saez, 75 Aniversario de la R.S.E.F.Q. 27 (1978) 57; F.J. Aoiz, V.J. Herrero and A. González Ureña, to be published.
- [5] S.A. Pace, H.F. Pang and R.B. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3635.
- [6] K.T. Wu, H.F. Pang and R.B. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 1064.
- [7] H.F. Pang, K.T. Wu and R.B. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 5267.
- [8] B.C. Eu, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1178; *Chem. Phys.* 5 (1974) 95; H.E. Litvak, A. González Ureña and R.B. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 4091.
- [9] G.H. Kwei, J.A. Norris and D.R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1317.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- (a) H.Bentler and M.Polanyi, *Z.Phys.Chem.*, B1, 3 (1928)
(b) M.Polanyi, "*Atomic Reactions*", Williams and Northgate, London (1932)
- 2.- R.D.Levine and R.B.Bernstein, "*Molecular Reaction Dynamics*" Oxford University Press (1974)
- 3.- R.B.Bernstein, "*State-to-State Chemistry*", (ed.P.R.Brooks and E.Hayes), A.C.S.Symp.Ser., vol.56, p.3, Washinton D.C. (1977)
- 4.- M.A.D.Fluendy and K.P.Lawley, "*Chemical Applications of Molecular Beam Scattering*", Chapman Hall, London (1973)
- 5.- Ch.Schlier (Ed.) "*Molecular Beams and Reaction Kinetics*", Academic Press, New York (1970)
- 6.- D.R.Herschbach, *Adv.Chem.Phys.*, 10, 319 (1966)
- 7.- M.A.D.Fluendy (Ed.) *Adv.Chem.Phys.*, 30 (1974)
- 8.- J.P.Toennies, in "*Chemische Elementarprozesse*", pag.157 (H.Hartman Ed.) Springer-Verlag, Berlin 1968
- 9.- M.S.Child, "*Molecular Collision theory*", Academic Press, New York (1974)
- 10.- W.H.Miller (Ed.) "*Dynamics of molecular collisions*", Part B, Plenum Press, New York (1976)
- 11.- T.Carrington, *Discuss.Faraday Chem.Soc.*, 33, 44 (1962)
- 12.- K.J.Laidler and J.C.Polanyi, *Progress in Reaction Kinetics* 3, 1 (1965)

- 13.- J.C.Polanyi, *Discuss.Faraday Chem.Soc.*, 44, 293 (1967)
- 14.- H.Pauly and J.P.Toennies, in "*Methods in Experimental Physics*", Vol.7, Part A (Eds.B.Bederson and W.L.Fite) Academic Press, New York (1966)
- 15.- T.Carrington and J.C.Polanyi, *MTP International Review of Science, Physical Chemistry Series 1*, Vol.9, p.135, (Ed. J.C.Polanyi), Butterworth, Oxford (1972)
- 16.- J.L.Kinsey, *MTP International Review of Science, Physical Chemistry Series 1*, Vol.9, p.123, (Ed.J.C.Polanyi), Butterworth, Oxford (1972)
- 17.- D.R.Herschbach, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, 55, 233 (1973)
- 18.- R.N.Zare and P.J.Dagdigian, *Science*, 185, 739 (1974)
- 19.- J.P.Toennies in *Physical Chemistry an Advanced Treatise*, Vol.VIA, p.227, (Eds.H.Eyring, D.Henderson and W.Jost) Academic Press, New York (1974)
- 20.- J.C.Polanyi and J.L.Schreiber in *Physical Chemistry an Advanced Treatise*, Vol.VIA, p.383 (Eds.H.Eyring, D.Henderson and W.Jost) Academic Press, New York (1974)
- 21.- J.M.Farrar and Y.T.Lee, *Ann.Rev.Phys.Chem.*, 25, 357 (1974)
- 22.- I.W.M.Smith, *Adv.Chem.Phys.*, 28, 1 (1975)
- 23.- D.R.Herschbach, *Pure and Appl.Chem.*, 47, 61 (1976)
- 24.- R.B.Bernstein, *Advan.At.Mol.Phys.*, 15 (1979)

- 25.- M.R.Levy, "Dynamics of Reactive Collisions" in *Progress in Reaction Kinetics*, Vol.10, Pergamon Press (1979)
- 26.- R.N.Zare, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, 67, 7 (1979)
- 27.- R.Grice, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, 67, 16 (1979)
- 28.- C.B.Moore and I.W.M.Smith, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, 67, 146 (1979)
- 29.- N.Basco and R.G.W.Norrish, *Discuss.Faraday Soc.*, 3i, 99 (1962)
- 30.- K.G.Anlauf, P.J.Kuntz, D.H.Maylotte, P.D.Pacey and J.C. Polanyi, *Discuss.Faraday Soc.*, 44, 183 (1967)
- 31.- K.L.Kompa, J.H.Parker and G.C.Pimentel, *J.Chem.Phys.*, 49, 4257 (1968)
- 32.- J.H.Parker and G.C.Pimentel, *J.Chem.Phys.*, 51, 91 (1969)
- 33.- M.J.Berry, *J.Chem.Phys.*, 59, 6229 (1973)
- 34.- P.R.Brooks, "Chemical Applications of lasers", (Ed.C.B. Moore), Academic Press, New York (1974)
- 35.- Dubrin, *MTP International Review of Science, Physical Chemistry Series 1*, Vol.9, (Ed.J.C.Polanyi), Butterworth Oxford (1972)
- 36.- E.E.Muschlitz Jr., *Adv.Chem.Phys.*, 10, 171 (1966)

- 37.- T.Carrington and D.Garvin, "*The Chemical Production of Excited States*" in *Comprehensive Chemical Kinetic*, Vol.3, p.107, (Eds.C.H.Bamford and C.F.H.Tipper) Elsevier, London (1969)
- 38.- K.R.Wilson, "*Chemistry of the excited state*", (Ed.J.Pitts) Gordon and Breach, London (1970)
- 39.- T.J.Odiorne, P.R.Brooks and J.V.Kasper, *J.Chem.Phys.*, 55, 1980 (1971)
- 40.- F.Engelke, J.C.Whitehead and R.N.Zare, *Faraday Chem.Soc.*, 62, 222 (1976)
- 41.- (a) R.J.Beuhler and R.B.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 56, 6131 (1972)
(b) *ibid. Chem.Phys.Lett.*, 2, 166 (1968)
- 42.- (a) P.R.Brooks and E.M.Jones, *J.Chem.Phys.*, 45, 3449 (1966)
(b) P.R.Brooks, *Faraday Discuss. Chem.Soc.*, 55, 299 (1973)
- 43.- M.Menzinger, "*Electronic Chemiluminescence in gases*" in *Potential Energies Surfaces*, (Ed.K.P.Lawley), John Wiley Sons (1980)
- 44.- C.D.Jonah, Ch.Ottinger and R.N.Zare, *J.Chem.Phys.*, 56, 263 (1972)
- 45.- M.R.Levy, C.T.Rettner and J.P.Simons, *Chem.Phys.Lett.*, 54, 120 (1978)
- 46.- H.W.Cruse, P.J.Dagdikian and R.N.Zare, *Faraday Discuss. Chem.Soc.*, 55, 277 (1973)

- 47.- (a) G.P.Smith, J.C.Whitehead and R.N.Zare, *J.Chem.Phys.*, 67, 4912 (1977)
(b) G.P.Smith and R.N.Zare, *J.Chem.Phys.*, 64, 2632 (1976)
- 48.- J.G.Pruett and R.N.Zare, *J.Chem.Phys.*, 64, 1774 (1976)
- 49.- (a) M.P.Sinha, C.D.Calwell and R.N.Zare, *J.Chem.Phys.*, 61, 491 (1974)
(b) J.L.Kinsey, *J.Chem.Phys.*, 66, 2560 (1977)
- 50.- (a) G.E.Busch and K.R.Wilson, *J.Chem.Phys.*, 56, 3626 (1972)
(b) *ibid.*, *J.Chem.Phys.*, 56, 3655 (1972)
- 51.- (a) D.S.Y.Hsu, G.M.Weinstein and D.R.Herschbach, *Mol.Phys.*, 29, 257 (1975)
(b) D.S.Y.Hsu, G.M.McClelland and D.R.Herschbach, *J.Chem.Phys.*, 61, 4927 (1974)
- 52.- J.E.Mosch, S.A.Safron and J.P.Toennies, *Chem.Phys.*, 8, 304 (1975)
- 53.- D.A.Dixon and D.R.Herschbach, *J.Am.Chem.Soc.*, 96, 3328 (1974)
- 54.- J.T.Cheung, D.A.Dixon and D.R.Herschbach, *J.Am.Chem.Soc.*,
- 55.- A.Gonzalez Ureña, R.B.Bernstein and G.R.Phillips, *J.Chem.Phys.*, 62, 1818 (1975)
- 56.- D.H.Levy, L.Wharton and R.E.Smalley, "*Laser Spectroscopy in Supersonic Jets*" in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, (Ed.C.B.Moore),

- 57.- (a) L.Zandee and R.B.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 70, 2574 (1978)
(b) *ibid.*, 71, 1359 (1979)
- 58.- (a) Aa.S.Sudbø, P.A.Schulz, Y.R.Shen and Y.T.Lee, *J.Chem.Phys.*, 69, 2312 (1978)
(b) Aa.S.Sudbø, P.A.Schulz, E.R.Grant, Y.R.Shen and Y.T.Lee, *J.Chem.Phys.*, 70, 912 (1979)
- 59.- R.B.Bernstein, "Reaction Dynamics by Molecular Beams" in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, (Ed. C. B.Moore), Vol.III, Academic Press, New York (1977)
- 60.- K.T.Gillen, C.Riley and R.B.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 50, 4019 (1969)
- 61.- K.T.Gillen, A.M.Rulis and R.B.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 54, 2831 (1971)
- 62.- A.M.Rulis, *Ph.D.Thesis*, University of Wisconsin, Madison, Report WIS-TCI-476X (1972)
- 63.- (a) A.M.Rulis and R.B.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 57, 5497 (1972)
(b) R.B.Bernstein and A.M.Rulis, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, 55, 293 (1973)
- 64.- H.Pauly and J.P.Toennies, *Adv.At.Mol.Phys.*, 1, 195 (1965)
- 65.- J.B.Anderson and J.B.Fenn, *Phys.Fluids*, 8, 780 (1965)

- 66.- (a) J.B.Anderson, R.P.Andres and J.B.Fenn, *Adv.Chem.Phys.*, 10, 275 (1966)
(b) N.Abuaf, J.B.Anderson, R.P.Andres, J.B.Fenn and D.G.H. Marsden, *Science*, 155, 997 (1967)
- 67.- N.Abuaf, J.B.Anderson, R.P.Andres, J.B.Fenn and D.R.Miller, *Rarified Gas Dynamics*, 5, Vol.II, Academic Press, New York (1967)
- 68.- G.H.Kwei and D.R.Herschbach, *J.Chem.Phys.*, 51, 1742 (1969)
- 69.- M.K.Bullit, C.H.Fisher and J.L.Kinsey, *J.Chem.Phys.*, 60, 478 (1974)
- 70.- J.D.McDonald, P.R.Lebreton, Y.T.Lee and D.R.Herschbach, *J.Chem.Phys.*, 56, 769 (1972)
- 71.- T.P.Schaefer, P.T.Siska, J.M.Parson, F.P.Tully, Y.C.Wong and Y.T.Lee, *J.Chem.Phys.*, 53, 3385 (1970)
- 72.- J.M.Parson, K.Shobatake, Y.T.Lee and S.A.Rice, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, 55, 344 (1973)
- 73.- (a)H.G.Bennewitz, R.Haerten, O.Klais, G.Muller, *Z.Phys.*, 249, 168 (1971)
(b)H.G.Bennewitz, R.Haerten and G.Muller, *Chem.Phys.Lett.*, 12, 335 (1971)
(c)S.M.Freund, G.A.Fisk, D.R.Herschbach and W.Klemperer, *J.Chem.Phys.*, 58, 3785 (1971)
- 74.- (a)S.Datz and E.H.Taylor, *J.Chem.Phys.*, 25, 289 (1956)
(b)S.Datz and E.H.Taylor, *J.Chem.Phys.*, 25, 395 (1956)
- 74.- T.R.Touw and J.W.Trishka, *J.App.Phys.*, 34, 3635 (1963)

- 76.- (a) A.Persky, E.F.Greene and A.Kuppermann, *J.Chem.Phys.*, 49, 2347 (1968)
(b) A.Persky, *J.Chem.Phys.*, 50, 3835 (1969)
- 77.- Y.T.Lee, J.D.McDonald, P.R.LeBreton and D.R.Herschbach, *Rev.Sci.Instr.*, 40, 1402 (1969)
- 78.- M.E.Gersh, *Ph.D.Thesis*, University of Wisconsin, Madison Report WIS-TCI-451X (1971)
- 79.- (a) M.E.Gersh and R.B.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 55, 4461 (1971)
(b) *ibid.*, 56, 6131 (1972)
- 80.- (a) H.E.Litvak, A.G.Ureña and R.B.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 61, 738 (1974)
(b) *ibid.*, 61, 4091 (1974)
- 81.- H.E.Litvak, *Ph.D.dissertation*, University of Wisconsin, Madison (1974)
- 82.- S.A.Pace, H.F.Pang and R.B.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 66, 3635 (1977)
- 83.- (a) J.R.Airey, E.F.Greene, G.P.Reck and J.Ross, *J.Chem.Phys.*, 46, 3295 (1967)
(b) E.F.Greene and J.Ross, *Science*, 159, 587 (1968)
- 84.- R.M.Harris and J.F.Wilson, *J.Chem.Phys.*, 54, 2088 (1971)
- 85.- (a) M.Karplus, R.N.Porter and R.D.Sharma, *J.Chem.Phys.*, 43, 3259 (1965)
(b) *ibid.*, *J.Chem.Phys.*, 45, 3871 (1966)

- 86.- (a) B.C.Eu, *Chem.Phys.*, 5, 95 (1974)
(b) B.C.Eu, *J.Chem.Phys.*, 60, 1178 (1974)
- 87.- (a) H.Kaplan and R.D.Levine, *Chem.Phys.*, 18, 103 (1976)
(b) *ibid.*, *J.Chem.Phys.*, 63, 5064 (1975)
(c) *ibid.*, *Chem.Phys.Lett.*, 39, 1 (1974)
- 88.- R.L.LeRoy, *J.Phys.Chem.*, 73, 4338 (1969)
- 89.- R.D.Levine and R.B.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 56, 2211 (1972)
- 90.- J.G.Pruett, F.R.Grabiner and P.R.Brooks, *J.Chem.Phys.*, 63, 1173 (1975)
- 91.- M.W.Geis, H.Dispert, T.L.Budzynski and P.R.Brooks, (ed. P. R.Brooks and E.Hayes), *A.C.S.Symp.Ser. No 56*, 103 (1977)
- 92.- T.J.Odiorne and P.R.Brooks, *J.Chem.Phys.*, 51, 4676 (1969)
- 93.- (a) A.E.Redpath and M.Menzinger, *Can.J.Chem.*, 49, 1063 (1971)
(b) *ibid.*, *J.Chem.Phys.*, 62, 1987 (1975)
- 94.- A.E.Redpath, M.Menzinger and T.Carrington, *Chem.Phys.*, 27, 409 (1978)
- 95.- A.Yokozeki and M.Menzinger, *Chem.Phys.*, 20, 9 (1977)
- 96.- (a) D.J.Wren and M.Menzinger, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, 67, 97 (1979)
(b) *ibid.*, *J.Chem.Phys.*, 63, 4557 (1975)
- 97.- M.Menzinger and D.J.Wren, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, 67, 142 (1979)

- 98.- D.J.Wren and M.Menzinger, *Chem.Phys.Lett.*, to be publ. (1980)
- 99.- A.van der Meulen, A.M.Rulis and A.E.de Vries, *Chem.Phys.*, 7, 1 (1975)
- 100.- (a) A.Gonzalez Urefia, V.J.Herrero and F.J.Aoiz, *Chem.Phys.*, 44, 81 (1979)
(b) *ibid.*, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, 67, 138 (1979)
- 101.- (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)
(c) R.E.Roberts, *J.Chem.Phys.*, 64, 3311 (1976)
- 102.- R.M.Harris and D.R.Herschbach, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, 55, 121 (1973)
- 103.- (a) H.K.Shin, *Chem.Phys.Lett.*, 34, 546 (1975)
(b) *ibid.*, 38, 253 (1976)
(c) *ibid.*, 45, 533 (1977)
- 104.- R.D.Levine and R.B.Bernstein, "Thermodynamic approach to Collision Processes", in *Dynamic of Molecular Collisions* (Ed.W.H.Miller), Part B, p.323, Plenum, New York (1976)
- 105.- A.Kafri, E.Pollak, R.Kosloff and R.D.Levine, *Chem.Phys.Lett.*, 33, 201 (1975)
- 106.- (a) N.C.Blais and D.L.Bunker, *J.Chem.Phys.*, 37, 2713 (1962)
(b) D.L.Bunker and N.C.Blais, *J.Chem.Phys.*, 41, 2377 (1964)
- 107.- (a) M.Karplus and L.M.Raff, *J.Chem.Phys.*, 41, 1267 (1964)

- (b) L.M.Raff and M.Karplus, *J.Chem.Phys.*, 44, 1212 (1966)
- 108.- (a) R.A.LaBudde, P.J.Kuntz, R.B.Bernstein and R.D.Levine, *J.Chem.Phys.*, 59, 6286 (1973)
(b) *ibid.*, *Chem.Phys.Lett.*, 19, 7 (1973)
- 109.- (a) D.L.Bunker and E.A.Goring-Simpson, *Faraday Discuss. Chem.Soc.*, 55, 93 (1973)
(b) *ibid.*, *Chem.Phys.Lett.*, 15, 521 (1972)
- 110.- M.Menzinger and A.Yokozeke, *Chem.Phys.*, 22, 273 (1977)
- 111.- D.R.Herschbach, G.H.Kwei and J.A.Norris, *J.Chem.Phys.*, 34, 1842 (1961)
- 112.- D.R.Herschbach, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, 33, 149 (1962)
- 113.- C.Ottinger, *J.Chem.Phys.*, 51, 1170 (1969)
- 114.- J.H.Birely, E.A.Entemann, R.R.Herm and K.R.Wilson, *J.Chem.Phys.*, 51, 5461 (1969)
- 115.- G.H.Kwei, J.A.Norris and D.R.Herschbach, *J.Chem.Phys.*, 52, 1317 (1970)
- 116.- J.L.Kinsey, G.H.Kwei and D.R.Herschbach, *J.Chem.Phys.*, 64, 1914 (1976)
- 117.- A.Gonzalez Ureña, F.J.Aoiz, F.L.Tabarés, V.Sáez y V.J. Herrero, *75 Aniversario de la R.S.E.F.Q., Simposio 27*, 57 (1978)
- 118.- H.F.Pang, *Ph.D.dissertation*, The University of Texas at Austin, (1978)

- 119.- H.F.Pang, K.T.Wu and R.B.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 69, 5267 (1978)
- 120.- K.T.Wu, H.F.Pang and R.B.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 68, 1064 (1978)
- 121.- (a) I.M.Raff, *J.Chem.Phys.*, 44, 1202 (1966)
(b) Erratum: *J.Chem.Phys.*, 50, 2276 (1969)
- 122.- (a) A.Gonzalez Ureña and F.J.Aoiz, *Chem.Phys.Lett.*, 51, 281 (1977)
(b) A.Gonzalez Ureña, F.J.Aoiz y F.L.Tabarés, *75 Aniversario de la R.S.E.F.Q., Simposio 27*, 59 (1978)
- 123.- V.J.Herrero, *Tesina de Licenciatura*, Universidad Complutense de Madrid (1978)
- 124.- A.Gonzalez Ureña, F.J.Aoiz, V.J.Herrero y V.Sáez, *3º Encuentro Nacional de Química*, Coimbra (1980)
- 125.- F.A.Morse and R.B.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 37, 2019 (1962)
- 126.- T.T.Warnock and R.B.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 49, 1878 (1968); Erratum 51, 4682 (1969)
- 127.- T.T.Warnock, Report WIS-TCI-247G, University of Wisconsin (1967)
- 128.- S.K.Zaremba, *Ann.Matematica*, 4, 73 (1966)
- 129.- A.Gonzalez Ureña and R.B.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 61, 4101 (1974)

- 130.- V.Sáez, *Tesina de Licenciatura*, Universidad Complutense de Madrid (1978)
- 131.- D.Beck, "Collisions Mechanics" in "Molecular Beams and Reaction Kinetics", (Ed.Ch.Schlier), p.1, Academic Press, New York (1970)
- 132.- D.R.Herschbach, "Reactive Collisions of Thermal Neutral Systems" in "Molecular Beams and Reaction Kinetics", (Ed.Ch.Schlier), p.77, Academic Press, New York (1970)
- 133.- R.B.Bernstein and B.E.Wilcomb, *J.Chem.Phys.*, 67, 5809 (1977)
- 134.- L.Vályi, "Atom and Ion Source", John Wiley Sons, London (1977)
- 135.- N.F.Ramsey, "Molecular Beams", Oxford University Press (1956)
- 136.- M.J.Zucrow and J.D.Hoffmann, "Gas Dynamics" Wiley (1975)
- 137.- T.R.Govers, R.L.LeRoy and J.M.Deckers, "Rarefied Gas Dynamics" 6th Symp. (Ed.L.Friling and H.Y.Wachman), Vol.II, Academic Press, New York (1969)
- 138.- (a) R.Campargue, *J.Chem.Phys.*, 52, 1795 (1970)
(b) R.Campargue, A.Lebhot and J.C.Lemonnier, "Rarefied Gas Dynamics" 9th Symp. C11-1, Academic Press, New York (1974)
(c) R.Campargue, *REV.Sci.Instr.*, 35, 111 (1964)
- 139.- L.P.Phillips, "Modulation Techniques in Chemical Kinetics" in *Progress in Reaction Kinetics*, Vol.7, p.83, Pergamon

Press (1975)

- 140.- T.L.Cottrell, "*The Strength of Chemical Bonds*", Butterworth, London (1958)
- 141.- A.G.Gaydon, "*Disociation energies and spectra of diatomic molecules*", Chapman and Hall, London (1968)
- 142.- (a) G.Herzberg, "*Molecular Spectra and Molecular Structure*", Vol.I, Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, New York (1950)
(b) *ibid.*, Vol.III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. Van Nostrand, New Jersey (1966)
- 143.- K.P.Huber and G.Herzberg, "*Molecular Spectra and Molecular Structure*", Part IV, Constants of Diatomic Molecules. Van Nostrand, New York (1979)
- 144.- W.A.Chupka, J.Berkowitz and M.E.Russell, *Proc.Int.Conf. Phys.Electron.At.Collisions*, 6th, p.71, M.I.T., Cambridge Massachusetts (1969)
- 145.- B.Jaffe and J.B.Anderson, *J.Chem.Phys.*, 51, 1057 (1969)
- 146.- (a) R.A.Ogg and M.Polanyi, *Trans.Faraday Soc.*, 31, 604 (1935)
(b) J.L.Magee, *J.Chem.Phys.*, 8, 687 (1940)
(c) M.Polanyi, *Endeavour*, 8, 3 (1949)
- 147.- K.R.Wilson and R.D.Herschbach, *Nature*, 203, 182 (1965)
- 148.- D.D.Parrish and R.R.Herm, *J.Chem.Phys.*, 53, 2431 (1970)

- 149.- R.Grice and D.R.Herschbach, *Mol.Phys.*, 27, 159 (1974)
- 150.- (a) P.J.Kuntz, M.H.Mok and J.C.Polanyi, *J.Chem.Phys.*, 50, 4623 (1969)
(b) P.J.Kuntz, *Mol.Phys.*, 23, 1035 (1972)
(c) P.J.Kuntz, *Trans.Faraday Soc.*, 66, 1035 (1972)
- 151.- M.D.Pattengill and J.C.Polanyi, *Chem.Phys.*, 3, 1 (1974)
- 152.- M.T.Marron, *J.Chem.Phys.*, 58, 153 (1973)
- 153.- P.E.McNamee, K.Lacman and D.R.Herschbach, *Faraday Discuss. Soc.*, 55, 318 (1973)
- 154.- Ch.Ottinger, P.M.Strudler and D.R.Herschbach, *J.Chem.Phys.*, (to be published). Un avance de los resultados se presenta en la ref.17 y 113.
- 155.- W.E.Wentworth, R.George and H.Keith, *J.Chem.Phys.*, 51, 1791 (1969)
- 156.- S.M.Lin, D.J.Marcord and R.Grice, *Mol.Phys.*, 28, 975 (1974)
- 157.- K.T.Wu, *J.Phys.Chem.*, 83, 1043 (1979)
- 158.- M.Harris and D.R.Herschbach (sin publicar); aparece como referencia en la ref.17.
- 159.- G.Rotzll, R.Viard and K.Schügerl, *Chem.Phys.Lett.*, 35, 353 (1975)
- 160.- R.A.Marcus, *J.Chem.Phys.*, 46, 959 (1967)

- 161.- A.Gupta, D.S.Berry and R.N.Zare, *J.Chem.Phys.*, 72, 6250
(1980)
- 162.- (a) A.Ben-Shaul and R.D.Levine, *J.Chem.Phys.*, 57, 5427
(1972)
(b) E.Pollak and R.D.Levine, *Chem.Phys.*, 21, 61 (1977)



BIBLIOTECA