

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
Departamento de Física Fundamental



TESIS DOCTORAL

**Estudio de algunos estados electrónicos del  $\text{Co}^+$**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Fernando Arqueros Martínez**

DIRECTOR:

**José Campos Gutierrez**

Madrid, 2015

Fernando Arqueros Martínez

TP  
1981  
-----  
055



\* 5 3 0 9 8 5 5 2 7 9 \*  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

2-58-02-1937-6

ESTUDIO DE ALGUNOS ESTADOS ELECTRONICOS DEL CO<sup>+</sup>

Departamento de Física Fundamental  
Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1981



BIBLIOTECA

© Fernando Arqueros Martínez  
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-6006-1981

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
EN CIENCIAS FÍSICAS PRESENTA

FERNANDO ARQUEROS MARTINEZ

ESTUDIO DE ALGUNOS ESTADOS ELECTRONICOS DEL  $CO^+$

DIRECTOR: JOSÉ CAMPOS GUTIERREZ  
PROF. ADJUNTO DE FÍSICA  
ATÓMICA Y NUCLEAR

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS  
DEP. DE FÍSICA FUNDAMENTAL

1980

— —

- Todas estas borrascas que nos suceden son señales de que presto ha de serenar el tiempo, y han de sucedernos bien las cosas, ya que no es posible que el mal ni el bien sean durables, y de aquí se sigue que, habiendo durado mucho el mal, el bien está ya cerca.

DON QUIJOTE DE LA MANCHA

Este trabajo ha sido realizado en el laboratorio de la Cátedra de Física Atómica y Nuclear de la Facultad de Ciencias Físicas bajo la dirección de D. José Campos. A él debo todo lo que en este Laboratorio he aprendido así como su diaria ayuda y estímulo.

No olvido tampoco a ninguno de los compañeros que he tenido en la Cátedra de los que siempre he podido contar con su desinteresada colaboración, ni a todos mis amigos de la Facultad que han contribuido, sin darse cuenta, a hacer agradable mi trabajo.

A Julia Cereceda debo el cuidadoso mecanografiado del texto.

I N D I C E

	<u>Página</u>
INTRODUCCION . . . . .	1
I. METODO DE MEDIDA DE VIDAS MEDIAS E INTENSIDADES RELATIVAS. RELACIONES CON OTROS PARAMETROS	
I.1 Métodos actuales de medida de vidas medias. .	5
I.2 Método y dispositivo experimental utilizado en este trabajo . . . . .	7
I.2.1 Descripción general. . . . .	7
I.2.2 Sistema óptico . . . . .	9
I.2.3 Sistema de medida de tiempos . . . . .	11
I.3 Determinación de la vida media a partir de las curvas de desexcitación . . . . .	16
I.3.1 En ausencia de efectos secundarios . .	16
I.3.2 Problemas de desexcitación colisional.	16
I.3.3 Los efectos de la carga de espacio . .	19
I.4 Método y dispositivo experimental para la medida de intensidades relativas. . . . .	33
I.4.1 Descripción general. . . . .	33
I.4.2 Influencia del sistema de medida. . . .	35
I.4.3 Eficiencia del sistema óptico. . . . .	37
I.5 Relaciones con otros parámetros . . . . .	44
I.5.1 Definiciones . . . . .	44
I.5.2 Cálculo de factores de Franck-Condon .	49
I.5.3 Dependencia del momento de transición con la distancia internuclear. Método del r-centroide. . . . .	54
I.5.4 Cálculos teóricos de intensidades relativas. . . . .	57

II. METODO Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA LA MEDIDA DE SECCIONES EFICACES DE EXCITACION	
II.1 Métodos de medida. . . . .	60
II.1.1 Métodos más usuales. . . . .	60
II.1.2 El método óptico . . . . .	62
II.2 Dispositivo para la medida de funciones ópticos de excitación. . . . .	64
II.2.1 Descripción general. . . . .	64
II.2.2 Cámara de colisión y sistema óptico. .	66
II.2.3 Dispositivo de detección en fase . . .	70
II.2.4 Integrador de corriente. . . . .	73
II.2.5 Calibraciones y Medidas previas. . . .	76
II.3 Medida del valor absoluto de la sección eficaz	81
II.3.1 Descripción del método . . . . .	81
II.3.2 Medida de la presión . . . . .	82
II.3.3 Corrección por la eficiencia . . . . .	83
II.3.4 El nivel $5^1S$ del He . . . . .	87
II.4 Posibles fuentes de error. Correcciones. . . .	90
II.4.1 Cascadas radiativas. . . . .	91
II.4.2 Insuficiente resolución óptica . . . .	93
II.4.3 Desexcitaciones colisionales . . . . .	95
II.4.4 Anisotropía de la radiación. . . . .	97
II.4.5 Atrape radiativo . . . . .	99
II.4.6 Presencia de campos eléctricos en la región de colisión . . . . .	99
III. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA MEDIDA DE VIDAS MEDIAS E INTENSIDADES RELATIVAS. OTROS PARAMETROS	
III.1 Diagrama de niveles y espectro de la molécula $CO^+$ . . . . .	101
III.2 Vidas medias radiativas. . . . .	103
III.2.1 Estados $A^2\Pi_i$ . . . . .	103
III.2.2 Estado $B^2\Sigma^+$ . . . . .	109

	<u>Página</u>
III.3 Intensidades relativas. . . . .	113
III.3.1 Sistema COLA DE COMETA . . . . .	113
III.3.2 Primer Sistema Negativo. . . . .	118
III.4 Parámetros deducidos. Factores de Franck-Condon y r-centroides. Razones de ramificación. Momento de transición electrónica. Probabilidades absolutas de transición. Secciones eficaces relativas de excitación. Comparación con cálculos teóricos. . . . .	121
III.4.1 Factores de Franck-Condon y r-centroides. . . . .	122
III.4.2 Razones de ramificación. . . . .	122
III.4.3 Momento de transición electrónica. . . . .	128
III.4.4 Probabilidades absolutas de transición . . . . .	134
III.4.5 Secciones eficaces de excitación relativas. . . . .	136
III.4.6 Cálculos teóricos de intensidades relativas. . . . .	138
IV. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA MEDIDA DE SECCIONES EFICACES DE EXCITACION DEL CO <sup>+</sup>	
IV.1 Funciones de excitación . . . . .	141
IV.1.1 Estado $A^2\Pi_1$ . . . . .	142
IV.1.2 Estado $B^2\Sigma^+$ . . . . .	145
IV.2 Valor absoluto de la sección eficaz . . . . .	145
IV.2.1 Sección eficaz parcial $\sigma_{3,0}$ del Sistema COLA DE COMETA . . . . .	146
IV.2.2 Secciones eficaces parciales del Sistema COLA DE COMETA. Secciones eficaces de excitación de los niveles $v'=0,1,2,3,4,5,6,7$ , y $8$ del estado $A^2\Pi_1$ . Sección eficaz total de excitación del estado $A^2\Pi_1$ . . . . .	155

	<u>Página</u>
IV.2.3 Sección eficaz parcial $\sigma_{0,0}$ del Primer Sistema Negativo. . . . .	157
IV.2.4 Secciones eficaces parciales del Primer Sistema Negativo. Secciones eficaces de excitación de los niveles $v' = 0,1,2$ y $3$ del estado $B^2\Sigma^+$ . Sección eficaz total de excitación del estado $B^2\Sigma^+$ . . . . .	161
CONCLUSIONES . . . . .	164
BIBLIOGRAFIA . . . . .	168

## INTRODUCCION

El estudio de los procesos de excitación y desexcitación molecular es de gran interés en numerosas ramas de la física. Particularmente el conocimiento de los parámetros que rigen la excitación de moléculas por colisión con electrones es de gran importancia para la comprensión del mecanismo de las descargas en gases, y el estudio del proceso de desexcitación radiativa proporciona abundante información en campos como la Astrofísica, Física de plasmas, etc.

Se presenta en esta Memoria un estudio, fundamentalmente experimental, de estos parámetros para la molécula  $\text{CO}^+$ . Esta molécula interviene en el espectro de emisión de las colas de los cometas, concretamente la transición  $A^2\Pi_i \rightarrow \chi^2\Sigma^+$  da lugar a un sistema de bandas llamado por este motivo Sistema COLA DE COMETA. Por todo ello el estudio en el laboratorio de la excitación y desexcitación de esta molécula ha presentado siempre gran interés.

Uno de los parámetros fundamentales en el proceso de desexcitación radiativa es la vida media de los estados excitados que junto a las intensidades relativas permite conocer las probabilidades absolutas de las transiciones. La determinación experimental de la vida media del estado  $A^2\Pi_i$  presenta algunos problemas como se deduce de la gran discrepancia entre los resultados de los diferentes trabajos experimentales aparecidos en la bibliografía. Esto es debido a que la vida media es relativamente larga (del orden de microsegundos) y ade-

más el hecho de que se trate de un ión hace que se presenten fenómenos de carga de espacio que pueden conducir a importantes errores sistemáticos.

El parámetro que fundamentalmente determina el proceso de excitación por colisión con electrones es la sección eficaz de excitación cuya medida es de indudable dificultad. Uno de los métodos más comúnmente empleados, el llamado método óptico, está basado en la medida de la intensidad luminosa correspondiente a una transición que tenga como nivel de partida el nivel en estudio. Para la determinación del valor absoluto de la sección eficaz es necesario conocer con precisión magnitudes tales como la presión de gas en el recinto de colisión, la intensidad del haz de electrones que provoca la excitación de las moléculas y la eficiencia absoluta del sistema óptico siendo este último punto el que conlleva mayores dificultades. En el método comúnmente empleado para la calibración absoluta del sistema óptico se toma como patrón una lámpara de tungsteno generalmente de dimensiones diferentes al haz de electrones por lo que es necesario hacer correcciones geométricas. Para evitar los errores a que pueden dar lugar este tipo de correcciones se ha ideado para este trabajo un nuevo método consistente en la comparación de la intensidad luminosa de la banda molecular de interés con la de la línea de  $4437 \text{ \AA}$  del Helio. De este modo se toma como patrón la sección eficaz de excitación del nivel  $5^1S$  del Helio que es el nivel de partida de la transición mencionada. Con este método no es necesario hacer ninguna corrección geométrica pues se compara la intensidad que proviene de dos fuentes luminosas con idéntica forma. Al tener el Helio una estructu-

ra atómica sencilla la sección eficaz de excitación por electrones puede ser determinada teóricamente pues existen métodos de cálculo muy precisos para energías altas e intermedias.

Además del interés del conocimiento de estos parámetros en relación con diversas ramas de la Física el estudio experimental de los procesos de excitación y desexcitación tiene un interés intrínseco pues las predicciones teóricas son, aun en moléculas tan sencillas como el  $\text{CO}^+$ , de gran dificultad y el cálculo de los valores absolutos de las vidas medias y las secciones eficaces de excitación es hasta la fecha inabordable. Sin embargo es posible determinar teóricamente los valores relativos de las probabilidades de transición y de las vidas medias haciendo la hipótesis de que el *momento de transición electrónica* es independiente de la distancia internuclear. Se ha considerado interesante completar este trabajo experimental con un estudio teórico de los valores relativos de los parámetros mencionados con el objeto de compararlos con los valores determinados experimentalmente. De este modo se ha obtenido información acerca de la dependencia con la distancia internuclear del momento de transición electrónica y de la llamada *integral de perturbación* correspondientes a las transiciones en estudio.

Se ha dividido esta Memoria en cuatro capítulos. En los dos primeros se detallan el método y dispositivo experimental para la medida de vidas medias, intensidades relativas y secciones eficaces de excitación. En el tercero se presentan los resultados experimentales

obtenidos en las medidas de vidas medias e intensidades relativas asi como los valores de otros parámetros deducidos de estas medidas. Se muestran asi mismo los resultados teóricos obtenidos comparándolos con los valores experimentales. Por último en el cuarto capítulo se presenta los resultados conseguidos en la medida de las secciones eficaces de excitación de los niveles en estudio.

## CAPITULO I

### METODO DE MEDIDA DE VIDAS MEDIAS E INTENSIDADES RELATIVAS. RELACIONES CON OTROS PARAMETROS

#### I.1.- METODOS ACTUALES DE MEDIDA DE VIDAS MEDIAS

Pueden ser clasificados atendiendo al modo de excitar los átomos o moléculas que inicialmente se encuentran en el estado fundamental (1). Citaremos en primer lugar al método de excitación óptica que hoy día se reduce casi por completo a la excitación por laser. Debido a su gran monocromaticidad es un método enormemente selectivo, es decir, solo se puebla el nivel en estudio, evitándose los problemas de cascadas radiativas.

Otra forma de producir la excitación es mediante un haz de partículas de energía controlada que aunque generalmente suelen ser electrones, también pueden ser protones, partículas  $\alpha$ , etc. Este método es razonablemente selectivo aunque nunca tanto como el laser. A veces la excitación se produce en una descarga incontrolada y en ese caso se pueblan indiscriminadamente todos los niveles.

El último método importante es el conocido con el nombre de *beam-foil*. Un haz de iones del átomo o molécula en estudio es acelerado contra una delgada lámina de algún material de número atómico bajo

produciendo un haz de átomos o moléculas en numerosos estados de excitación e ionización.

La intensidad de la luz emitida en una transición entre dos niveles es proporcional a la población del nivel de partida. Por tanto, la evolución temporal de la luz nos dá la de la población y de aquí, en ausencia de otros fenómenos, podemos obtener la vida media del estado excitado. En esta propiedad se basan la mayor parte de los métodos de medida.

En el método de *beam-foil* el decaimiento temporal de la intensidad luminosa se obtiene a partir de la disminución con la distancia a la lámina. En los métodos de excitación por electrones o por fotones la vida media se obtiene modulando el haz excitador y analizando la modulación resultante de la intensidad luminosa. Las dos formas de modulación más usuales son la de haz pulsado y haz sinusoidal. En el primero se estudia la intensidad luminosa una vez cesado el impulso de excitación y en el segundo la vida media se obtiene a partir de la diferencia de fase entre el haz excitador y la señal luminosa, por ello recibe el nombre de método del corrimiento de fase.

Para medir la rápida disminución de la intensidad luminosa se pueden emplear varios métodos. Por una parte están las técnicas clásicas de muestreo y por otra el método de coincidencias retardados que consiste en medir de forma repetitiva el tiempo que transcurre entre un impulso sincronizado con el haz y la detección del primer fotón. Se puede demostrar que si el ritmo de recuento es suficientemente bajo la

probabilidad de detectar el primer fotón transcurrido un tiempo  $t$  es proporcional a la intensidad luminosa en el instante  $t$ , (2). También se ha desarrollado recientemente una técnica en la que se mide el tiempo transcurrido entre la llegada de un electrón excitador y el primer fotón, (coincidencias electrón-fotón).

Existe finalmente un método de medida de la vida media totalmente diferente a los anteriores que está basado en el efecto Hanle en el que se estudia la variación de la intensidad luminosa emitida por una fuente en función del campo magnético aplicado.

## 1.2.- METODO Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL UTILIZADO EN ESTE TRABAJO

### 1.2.1.- Descripción general

La excitación de las moléculas se consigue con un haz pulsado de electrones de baja energía y el método de medida de tiempos es el de coincidencias retardadas.

El dispositivo experimental (Fig. 1), es semejante al de otras experiencias realizadas en el laboratorio de la Cátedra de Física Atómica y Nuclear (1),(2) y (3). La ionización y excitación de las moléculas se produce en una cámara metálica en donde el gas se mantiene en régimen dinámico a la presión elegida. El haz de electrones, producidos por un filamento incandescente de tungsteno, es modulado aplicando impulsos positivos al electrodo de control o reja. La energía de los

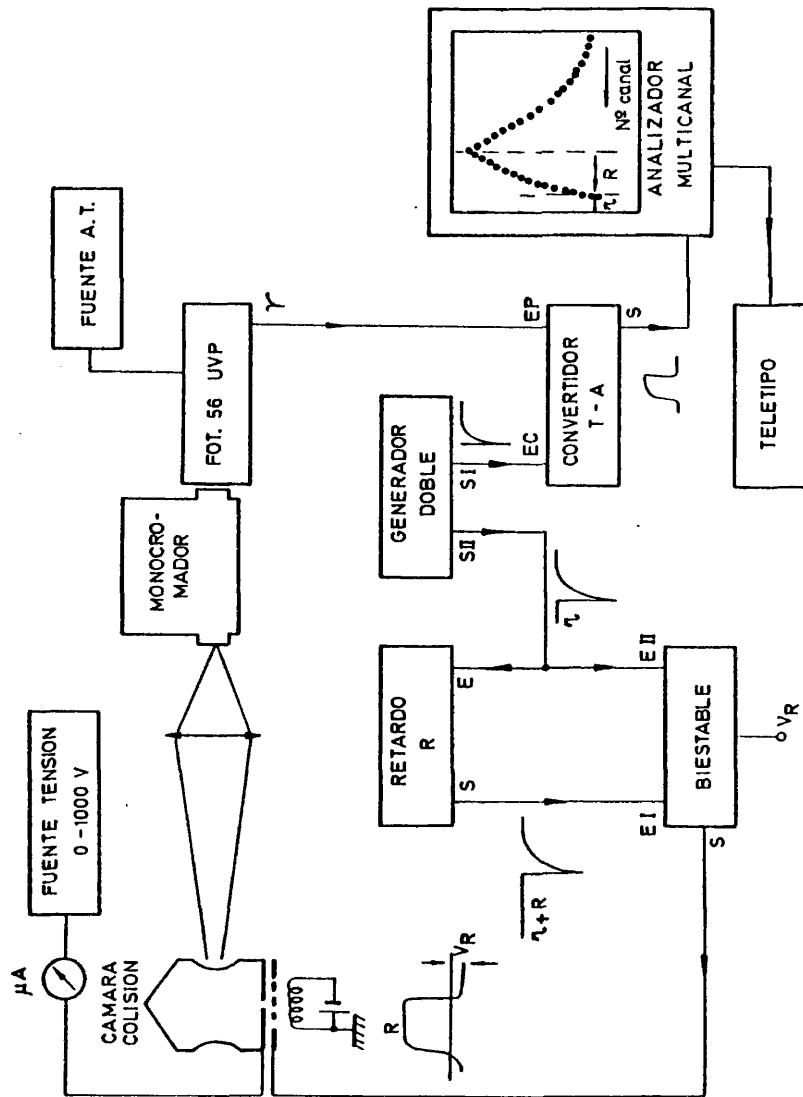


DIAGRAMA BLOQUE DEL DISPOSITIVO DE MEDIDA DE VIDAS MEDIAS

Fig. 1

electrones en la región de observación viene dada por el potencial del ánodo. Un monocromador selecciona la longitud de onda y un fotomultiplicador responde con impulsos negativos de tensión a la detección de fotones individuales.

Un impulso sincronizado con el haz de electrones ataca la entrada de comienzo de un convertidor de tiempo en amplitud. La salida del fotomultiplicador se lleva a la entrada de parada. El espectro de amplitudes que se obtiene a la salida del convertidor de tiempo en amplitud nos da la evolución temporal de la intensidad luminosa. Los datos se almacenan en un analizador multicanal.

### 1.2.2.- Sistema óptico

Está formado por una lente de cuarzo de 20 dioptrías que enfoca la imagen del haz luminoso sobre la rendija de entrada de un monocromador Jarrell-Ash 82-410 de 0,25 metros. Para la zona visible tiene una red de 1180 trazos/mm. Según los casos se han utilizado rendijas de 150  $\mu$  ó 500  $\mu$  teniendo resoluciones de 4,5  $\text{\AA}$  y 15  $\text{\AA}$  respectivamente. Para la zona ultravioleta del espectro tiene una red de difracción de 2360 trazos/mm con un poder de resolución de 2,2  $\text{\AA}$  ó 7,5  $\text{\AA}$  según las rendijas utilizadas.

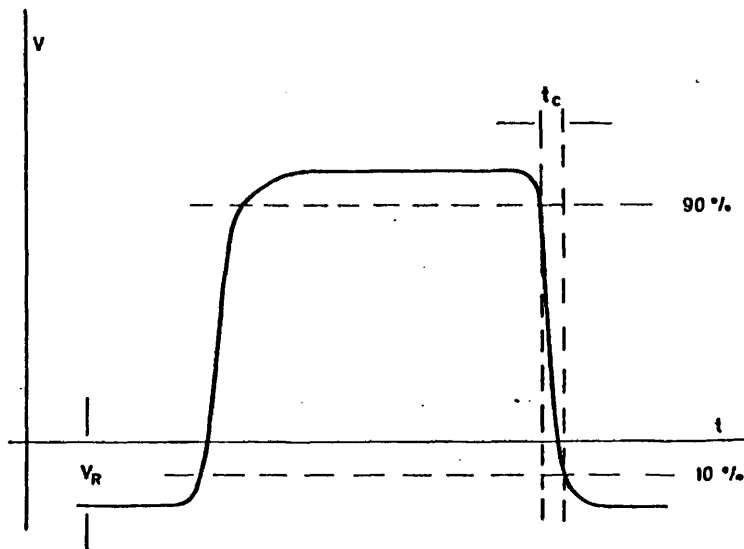
El sistema detector ha sido un fotomultiplicador 56UVP sensible de 2000  $\text{\AA}$  a 6000  $\text{\AA}$ . Su ganancia a 2200 V es de  $10^8$  lo que le hace idóneo para el recuento individual de fotones.

TABLA I

DATOS TECNICOS DEL SISTEMA DE MEDIDA  
DE TIEMPOS

Medida del estado	$A \Pi_i^2$	$B I^+^2$
Frecuencia (KHz)	10	10
r (ns)	1000	90
R (ns)	1100	170
Vr (V)	14	14
tc (ns)	20	5
Rango CTA (ns)	13000	800
Cal. CTA (ns/canal)	21,05	1,55

3000



IMPULSO DE EXCITACION

Fig. 2

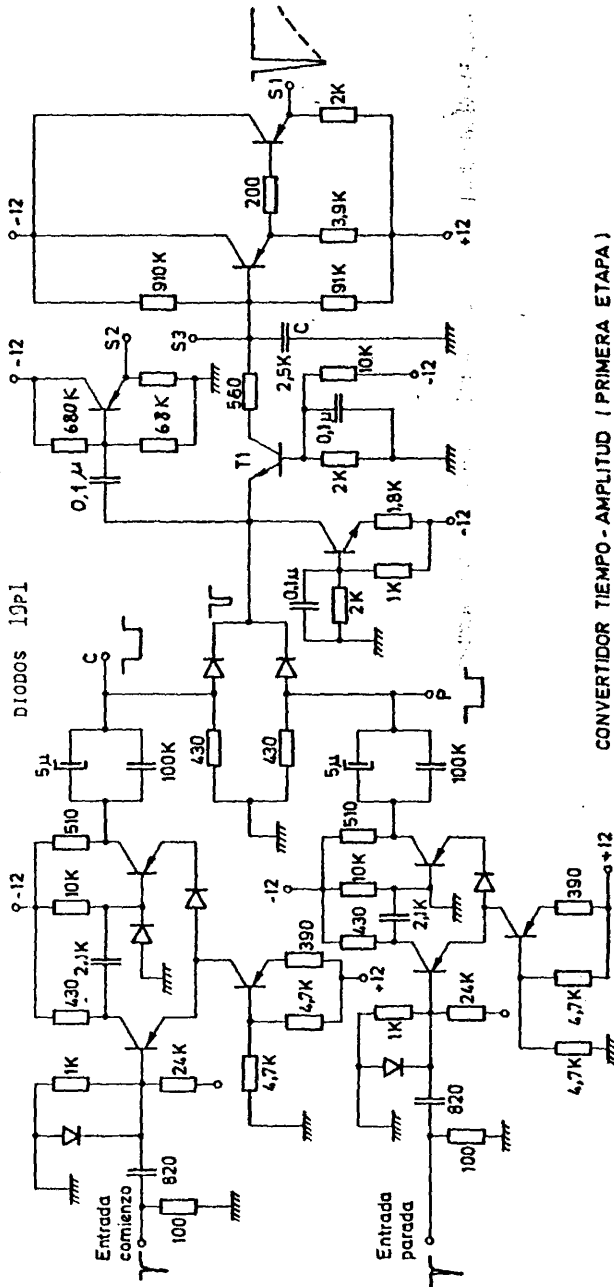
### I.2.3.- Sistema de medida de tiempos

Está formado por un generador doble de impulsos, una de cuyas salidas, SI (Fig. 1), marca el origen de tiempos en el C.T.A. La otra, SII, sale un tiempo  $r$  después y mediante un retardo  $R$  y un circuito biestable, proporciona el impulso de excitación, Fig. 2. Un convertidor de tiempo en amplitud da impulsos de amplitud proporcional al tiempo que transcurre hasta la detección del primer fotón. El espectro de amplitudes se obtiene con un analizador multicanal Hewlett-Packard 5401 B de 1024 canales. En la tabla I aparecen los datos técnicos más importantes.

El estado  $B^2\Sigma^+$  tiene una vida media de decenas de nanosegundos. Para su medida se ha empleado un convertidor de tiempo en amplitud de 800 ns de rango, similar al que aparece en (2) y (3). El estado  $A^2\Pi_1$  tiene una vida media mucho mayor y por ello se ha diseñado un convertidor con un rango de tiempos de microsegundos de suficiente rapidez. Describimos a continuación brevemente su funcionamiento.

En la primera etapa, Fig. 3, las señales de comienzo y parada actúan cada una sobre un circuito monoestable. Durante el tiempo de solapamiento  $T_1$  conduce cargándose el condensador  $C$  con la corriente generada por  $T_2$ . De este modo se genera una rampa lineal de amplitud proporcional al tiempo de solapamiento. Una vez transcurrido éste  $T_1$  se corta y a no ser por la acción de una segunda etapa el condensador  $C$  se descargaría a través del paralelo  $91K||910K$  con una constante de tiempo de aproximadamente  $200 \mu s$  lo que daría lugar al solapamien

TRANSISTORES NPN BSW42A  
 TRANSISTORES PNP BSW22A  
 DIODOS 13P1



CONVERTIDOR TIEMPO-AMPLITUD ( PRIMERA ETAPA )

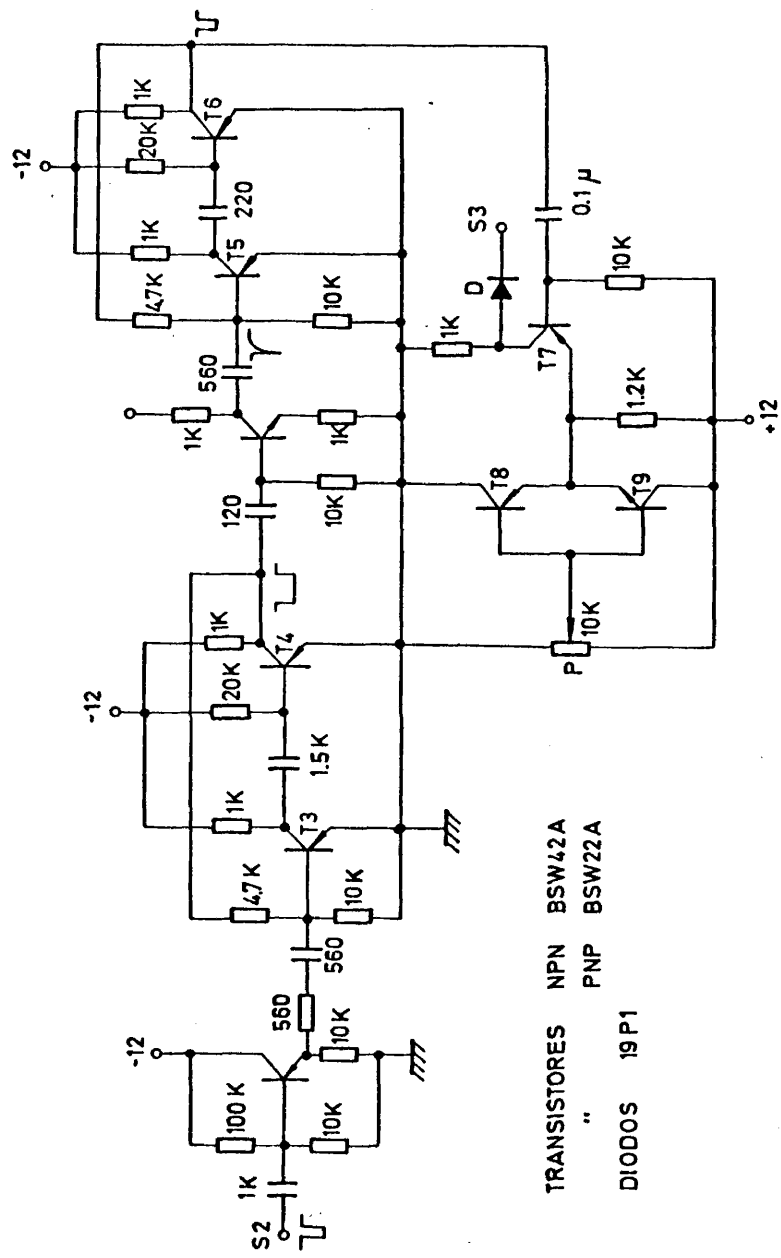
Fig. 3

to de las rampas a no ser que se disminuyera mucho la frecuencia de coincidencias lo que haría inviable las medidas por su larga duración.

Para evitar este problema se diseñó una segunda etapa, Fig. 4, que actúa del siguiente modo. La salida S2 procedente de la puerta Y de diodos, Fig. 3, se aplica a la entrada de este circuito. El monoestable (T3, T4) actúa como circuito de retardo de aproximadamente 20  $\mu$ s formándose a continuación en (T5, T6) una señal negativa de 3  $\mu$ s durante las cuales T7 conduce a saturación polarizando el ánodo del diodo D a una tensión suficientemente positiva para que el actuar sobre S3 en la primera etapa conduzca, descargando C en muy poco tiempo. Para mantener constante la línea de base en S3 el emisor de T7 se polariza con una fuente de tensión (T8, T9) variable con el potenciómetro P.

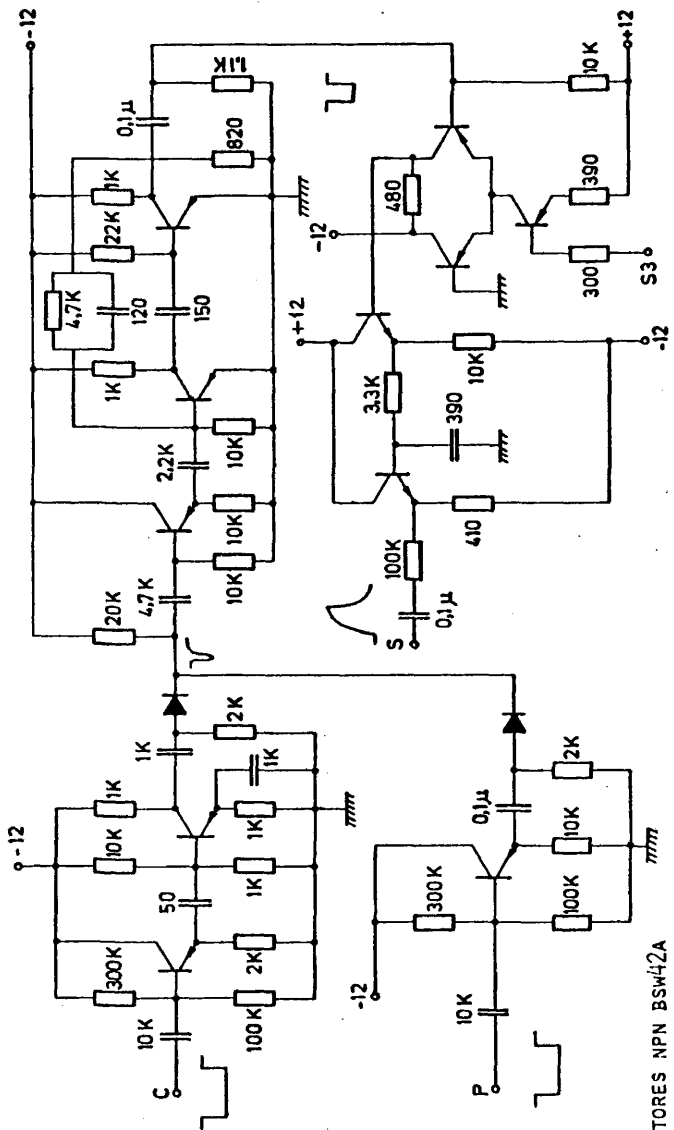
El circuito formador del impulso de salida, Fig.5, es análogo al descrito en las referencias (2) y (3).

El rango de tiempos es de 13  $\mu$ s y se ha medido con una frecuencia de pulsación de 10  $\text{KHz}$ . Se comprobó la linealidad por el método habitual (2),(3). Las medidas de calibración dieron una relación de conversión de 0,38 V/ $\mu$ s que, con los niveles de amplificación del analizador multicanal se convierten en 21,05 ns/canal.



CONVERTIDOR TIEMPO-AMPLITUD (SEGUNDA ETAPA)

Fig.- 4



TRANSISTORES NPN BSW42A  
 TRANSISTORES PNP BSW22A  
 DIODOS 19P1

CONVERTIDOR TIEMPO AMPLITUD (FORMADOR DEL IMPULSO)

Fig. 5

### I.3.- DETERMINACION DE LA VIDA MEDIA A PARTIR DE LAS CURVAS DE DESEXCITACION

#### I.3.1.- En ausencia de efectos secundarios

La intensidad luminosa de una banda es proporcional a la población del nivel de partida. Una vez cesado el impulso de excitación la población del nivel excitado disminuye exponencialmente con la vida media del nivel y por tanto la intensidad luminosa disminuye con esa misma vida media.

En muchos casos aparecen, sin embargo, efectos secundarios que pueden falsear la medida. Los más importantes son el atrape radiativo, la población por cascadas desde niveles superiores, la desexcitación colisional y los efectos de carga de espacio.

Vamos a estudiar a continuación los dos últimos ya que han aparecido en la medida del nivel  $A^2\Pi_1$ .

#### I.3.2.- Problemas de desexcitación colisional

Aparecen generalmente en la medida de niveles de vida media larga. Debido a las desexcitaciones por colisión con las demás moléculas (la mayor parte en el estado fundamental), la población decae con una vida media más corta que la del nivel.

Sean  $N_n$  y  $N_0$  la densidad de moléculas excitadas en el nivel  $n$  y en el fundamental respectivamente.

La población del nivel  $n$  sigue la ley:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n \left( \frac{1}{\tau_n} + N_0 \sigma_{cn} \bar{v}_n \right) + Q(t) \quad (I.1)$$

en donde  $\tau_n$  es la vida media del nivel  $n$ ,  $\sigma_{cn}$  la sección eficaz de desexcitación colisional de la especie  $n$  con el fundamental y  $\bar{v}_n$  es la velocidad relativa media de las moléculas en el estado  $n$  con respecto a los del fundamental. En ausencia de cascadas desde otros niveles y atrape radiativo  $Q(t)$  representa la velocidad de población de la especie debido al impulso de excitación.

Una vez cesado el impulso de excitación  $Q(t) = 0$  y (I.1) se convierte en la llamada ecuación de Stern-Volmer cuya solución es:

$$N_n(t) = N_n(0) e^{-t/S\tau_n}$$

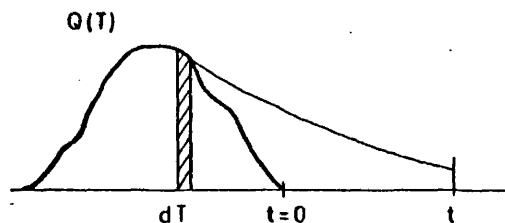
en donde  $S = [1 + N_0 \sigma_{cn} \bar{v}_n \tau_n]^{-1}$  es el llamado factor de Stern-Vólmer.

La población decae con una vida media aparente  $\tau_a = S\tau_n < \tau_n$  debido a las desexcitaciones colisionales.

Supongamos un impulso de excitación  $Q(t)$  que se anula en  $t = 0$ . La intensidad luminosa observada debido a los electrones que llegaron entre  $T$  y  $T + dT$  será:

$$Q(t)e^{-(t-T)/\tau_a} E(t-T) dT$$

en donde  $E$  es la eficiencia de detección del sistema óptico.



La intensidad total observada en una transición al nivel  $n'$  será:

$$I_{nn'}(t) = A_{nn'} e^{-t/\tau_a} \int_{-\infty}^t e^{T/\tau_a} E(t-T) Q(T) dT \quad (I.2)$$

en donde  $A_{nn'}$  es la probabilidad de transición correspondiente.

En el caso muy común de que  $E$  no sea función del tiempo, una vez cesado el impulso de excitación, se cumple que:

$$I_{nn'}(t) \propto e^{-t/\tau_a}$$

es decir, la luz también decae exponencialmente con la vida media aparente de la población.

Haciendo medidas de la vida media aparente a diferentes presiones podemos inferir el valor de  $\tau_n$ ,

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{1}{\tau_n} + N_0 \sigma_{cn} \bar{v}_n \quad (I.3)$$

Como  $N_0$  es directamente proporcional a la presión, representando  $1/\tau_a$  en función de la presión (diagrama de Stern-Volmer), obtenemos una recta cuya ordenada en el origen es  $1/\tau_n$ .

Conociendo la temperatura podemos obtener la velocidad relativa media  $\bar{v}_n$ . Según las leyes de un gas ideal esta vale  $\bar{v}_n = \sqrt{\frac{16KT}{\pi M}}$ . A partir de la pendiente del diagrama de Stern-Volmer podemos obtener la sección eficaz de desexcitación colisional.

### I.3.3.- *Los efectos de la carga de espacio*

Aparecen en el estudio de iones y son de gran importancia en la medida de niveles de vida media grande como por el ejemplo el  $\tilde{A}^2A_1$  del  $H_2S^+$ , el  $^2A_1$  del  $H_2O^+$ , el  $A^3\Pi_i$  del  $OH^+$  o el  $A^2\Pi_i$  del  $CO^+$ , objeto de nuestro estudio.

La posibilidad de que la carga de los iones atómicos o moleculares pudiera afectar a la medida de sus vidas medias fue planteada hace mucho tiempo por L.R. Maxwell (4),(5),(6) y más recientemente por G.R. Mohlmann y F.J. de Heer (7),(8). Los efectos de la carga de espacio no son aun perfectamente conocidos y dependen del dispositivo experimental utilizado. Es por esto que la medida de los niveles anteriormente citados ha suscitado muchas discusiones.

El modelo teórico más completo (9) fue propuesto durante la realización de este trabajo y parte de la idea de que muchos iones desa-

parecen de la zona de visión por repulsión electrostática antes de desexcitarse.

Se parte de las siguientes hipótesis:

- 1) El haz tiene forma cilíndrica y la densidad de iones al paso de un impulso de electrones es homogénea.
- 2) El sistema óptico ve un cilindro concéntrico.

Los símbolos que utilizaremos son:

$r$  , la posición radial de un ión dado.

$t$  , el tiempo a partir del cese de la excitación.

$B$  , el radio de la región de excitación.

$R$  , el radio de la región de visión.

$\rho_0$  , la densidad inicial de iones.

$i$  , la intensidad media del impulso.

$\Gamma$  , la duración del impulso.

$E_c$  , la fracción de iones que vemos respecto al instante inicial.

$\sigma_{ion}$  , la sección eficaz total de ionización.

$M$  , masa del ión.

Cada ión se moverá radialmente movido por el campo creado por el resto de los iones.

Utilizando como unidad de tiempo

$$T_c = [2M\epsilon_0/\rho_0 e^2]^{1/2}$$

y como unidad de distancia la posición del ión en el origen de tiempos,  $r(0)$ , el movimiento de un ión cualquiera viene regido por la ley

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{1}{r(t)}$$

y por tanto

$$\frac{dr}{dt} = [2 \ln r(t)]^{1/2} \quad (I.4)$$

La ley de movimiento de todos los iones es la misma salvo un factor de escala que es  $r(0)$ . Por tanto la homogeneidad inicial se conservará aunque la densidad disminuirá con el tiempo a partir del cese de la excitación.

La ecuación de movimiento se obtiene integrando (I.4)

$$\int_0^{t/T_c} dt' = \int_1^{r(t)/r(0)} (2 \ln r')^{-1/2} dr' \quad (I.5)$$

La densidad de iones es proporcional a  $r^{-2}$  y por tanto la fracción de iones vista por el sistema detector será:

$$E_c(t) = [r(t)/r(0)]^{-2} \quad \text{si} \quad R \leq B \quad (I.6)$$

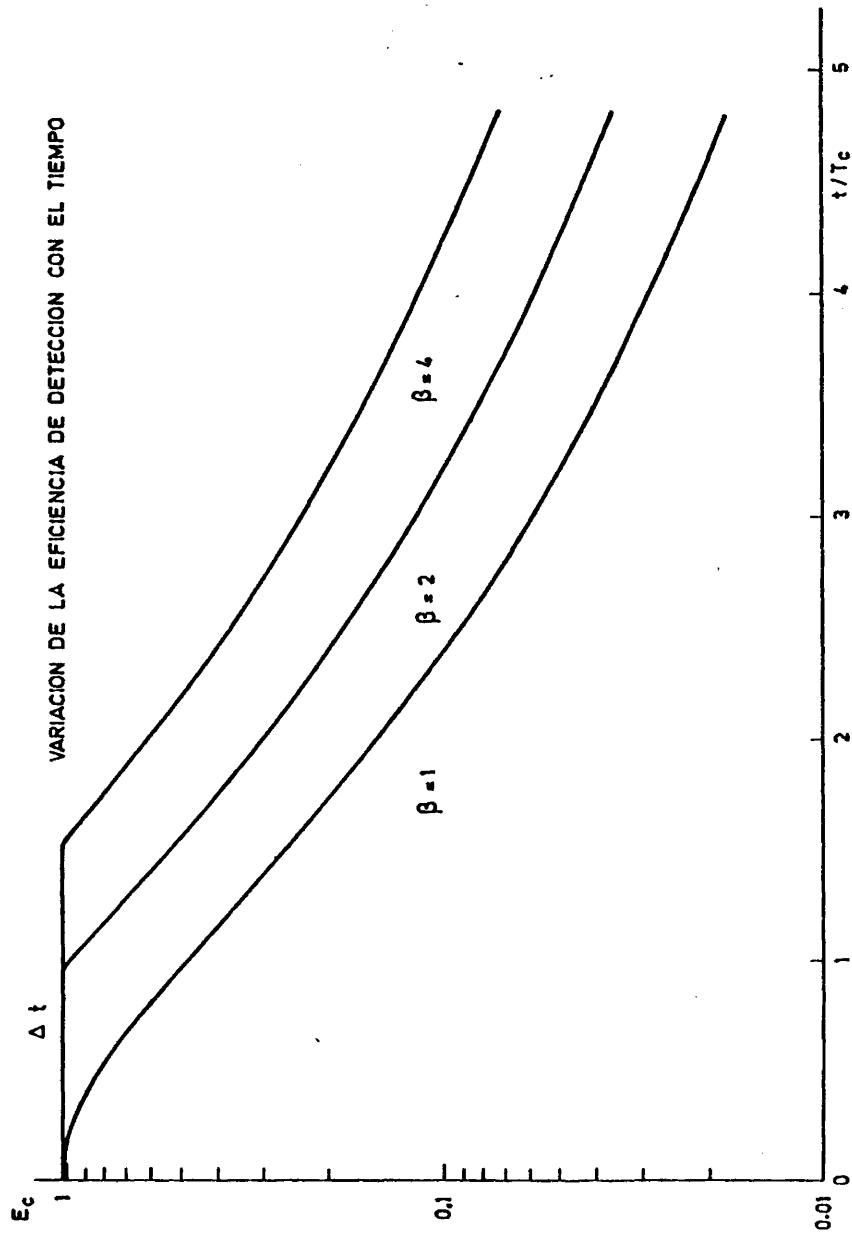


Fig. 6

es decir cuando desde el principio toda la zona de visión está ocupada.

Si inicialmente el haz tiene un radio inferior a la zona de visión ( $R > B$ )

$$E_c(t) = 1 \quad \text{si} \quad t < \Delta t$$

$$E_c(t) = \frac{R^2}{B^2} [r(t)/r(0)]^{-2} \quad \text{si} \quad t \geq \Delta t$$

(I.7)

en donde  $\Delta t$  es el tiempo que tarda la nube en ocupar todo el campo de visión.

Introduciendo (I.6) y (I.7) en (I.5) e integrando para  $t \geq \Delta t$  obtenemos:

$$\frac{t}{T_c} = \left(\frac{2B}{E_c}\right)^{1/2} D\left([\ln(\beta/E_c)]^{1/2}\right) \quad (I.8)$$

en donde  $\beta = 1$  si  $R \leq B$  y  $\beta = R^2/B^2$  si  $R > B$ ,  $D$  es la integral de Dawson definida por la expresión:

$$D(z) = e^{-z^2} \int_0^z e^{x^2} dx \quad (I.9)$$

De (I.8) obtenemos como varía  $E_c$  con  $t$  para  $t \geq \Delta t$ . Evidentemente para  $t < \Delta t$ ,  $E_c = 1$ .

En la Fig. 6 se ha representado  $E_c$  en función de  $t/T_c$  a par

tir de (I.8) tomando los valores tabulados (10) de la integral de Dawson (I.9). Vemos que en el caso de que toda la zona de visión este originalmente ocupada ( $\beta = 1$ ) los iones desaparecen desde el principio. En caso contrario tardan un cierto tiempo  $\Delta t$  en llegar los más exteriores a la frontera y es a partir de este instante cuando comienzan a desaparecer.

Para un impulso de excitación instantáneo la eficiencia del sistema óptico variará en el tiempo según  $E_c(t)$ . Por tanto podemos hallar la variación de intensidad detectada en función del tiempo a partir de la ecuación (I.2), haciendo  $E(t) = E_c(t)$ .

Hemos integrado numéricamente (I.2) para un impulso de anchura  $0,5 \tau_a$ . En la Fig. 7, vemos el resultado para  $\beta = 1$  y diferentes valores de  $T_c/\tau_a$  y en la Fig. 8 otra familia para  $\beta = 2$ . En el caso  $\beta = 1$ , es decir, cuando los iones desaparecen de nuestra vista desde el comienzo de la desexcitación, la intensidad luminosa decrece de forma no exponencial y siempre más rápidamente que en el caso de no existir este fenómeno ( $T_c = \infty$ ). En la Fig. 7 vemos que cuando  $\beta > 1$  la intensidad luminosa decae exponencialmente durante el tiempo  $\Delta t$  que transcurre hasta que los iones comienzan a escaparse; pasado este tiempo, el decrecimiento aumenta dejando de ser exponencial.

En la medida del nivel  $A^2\Pi_1$  del  $CO^+$  aparecen estos problemas de carga de espacio. Estudiamos cual era la influencia de la intensidad de corriente en la curva de desexcitación obtenida trabajando en un rango de presiones comprendido entre 1 mtorr y 50 mtorr. La intensidad de corriente se con-

CURVAS DE DESEXCITACION SEGUN EL MODELO DE L.J. CURTIS Y P. ERMAN

$$\beta = 1$$

$$t_1 = 0.5 \tau_a$$

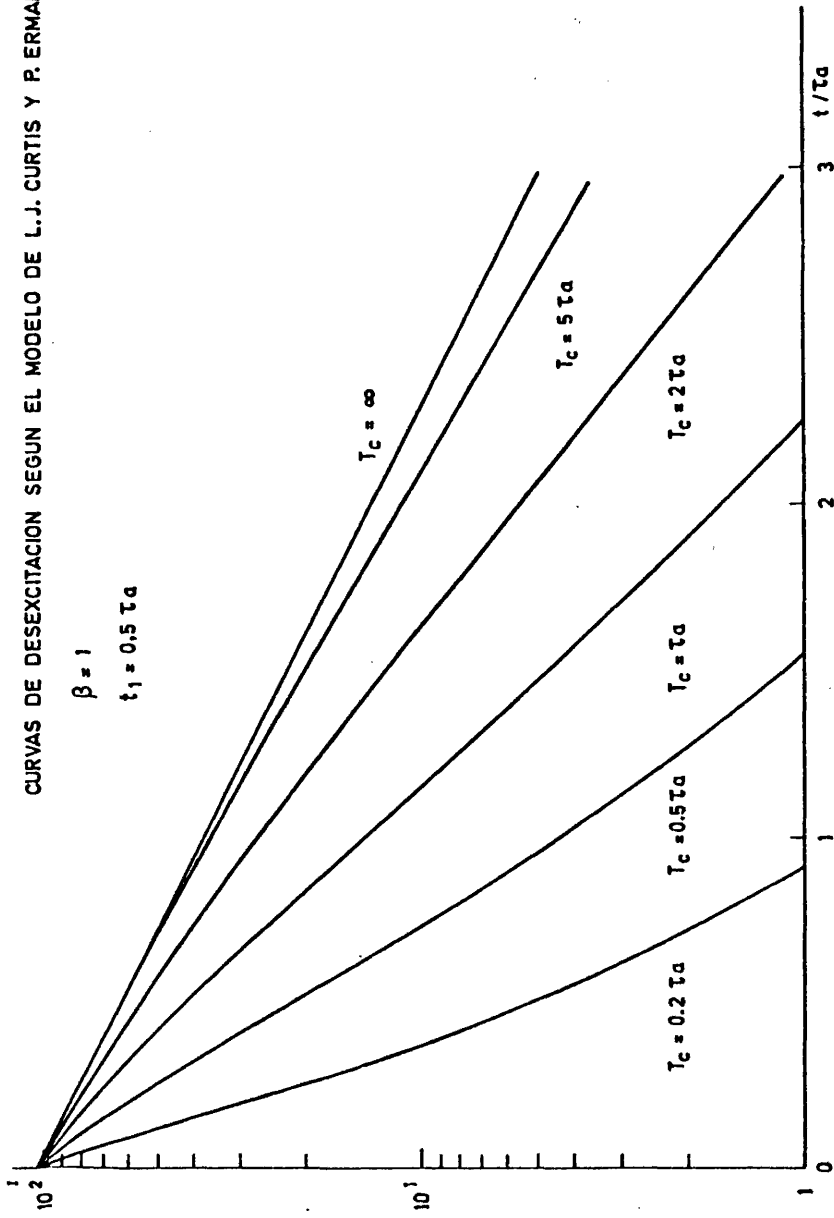


Fig. 7

CURVAS DE DESEXCITACION SEGUN EL MODELO  
DE L.J. CURTIS Y P. ERMAN

$$\beta = 2$$

$$t_1 = 0.5 \tau_a$$

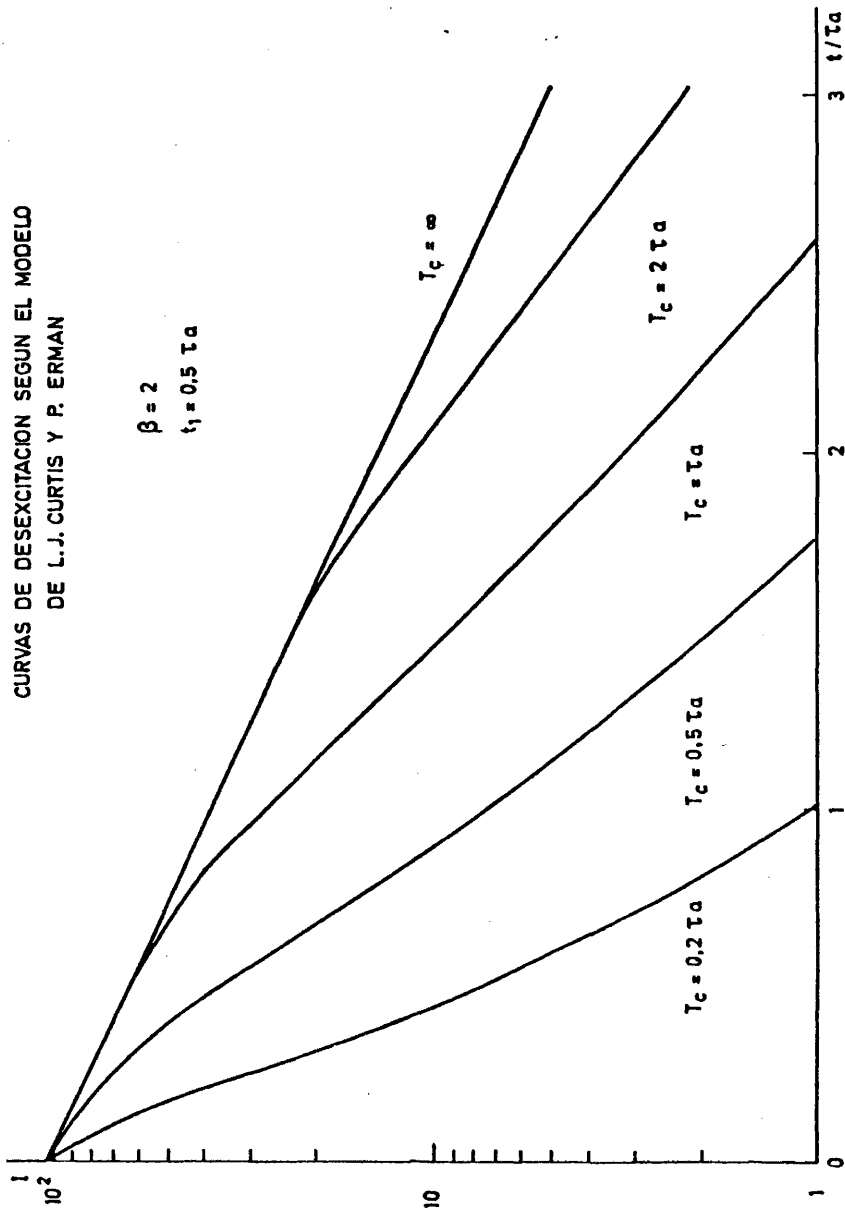


Fig. 8

troló mediante la tensión de caldeo del filamento y su valor medio se midió con un microamperímetro de precisión. El rango de intensidades de pico estuvo comprendido entre  $0,5 \mu\text{A}$  y  $60 \mu\text{A}$ . El haz luminoso se encontraba en la misma dirección que la rendija de entrada del monocromador, para obtener la máxima cantidad posible de luz.

En las Figs. 9, 10 y 11 se muestran algunas de las curvas de desexcitación obtenidas para la banda de  $4011 \text{ \AA}$  ( $3+0$ ) del sistema COLA DE COMETA. Para cada curva se ha tomado como unidad de tiempos la vida media aparente obtenida en los resultados definitivos (Capítulo III). Analizando todas las medidas llegamos a las siguientes conclusiones:

- 1) Para intensidades de corriente altas ( $\approx 30 \mu\text{A}$ ) y presiones grandes ( $\approx 10 \text{ mtorr}$ ) la curva de desexcitación no es exponencial.
- 2) Disminuyendo suficientemente la corriente se observa una desexcitación exponencial. Esta intensidad máxima es menor cuanto mayor sea la presión.
- 3) En todos los casos en que no tenemos una desexcitación exponencial la intensidad luminosa cae con una mayor rapidez con la que lo hace para la misma presión en el caso de haber disminuido suficientemente la corriente para tener desexcitación exponencial.

El modelo anteriormente descrito puede explicar estos fenómenos ya que, como la unidad de tiempo utilizada  $T_c$  vale:

$$T_c (\mu s) = 1070 \times [M(\text{u.a.m.})/\rho_0(\text{iones/cm}^3)]^{1/2}$$

que en el caso de que solo esté presente la carga de los iones se convierte en:

$$T_c (\mu s) = 0,0244 \times B(\text{cm}) \times \left( \frac{M(\text{u.a.m.})T(^{\circ}\text{K})}{i(\text{mA})\Gamma(\mu s)\sigma_{\text{ion}}(10^{-16}\text{cm}^2) p(\text{mtorr})} \right)^{1/2}$$

En la práctica una fracción de carga positiva se verá neutralizada por la presencia de electrones y  $T_c$  será algo mayor. Vemos que  $T_c \sim (p \times i)^{-1/2}$  y por tanto la velocidad de deriva aumenta tanto con la presión como con la corriente. Los dos primeros puntos quedan explicados así y el tercero está también de acuerdo con la teoría.

Suponiendo una anchura de haz de 0,4 cm, una temperatura aproximada de 450°K, una sección eficaz total de ionización del CO a 100 eV de  $0,6 \times 10^{-16} \text{cm}^2$  (11), para un impulso cuadrado de excitación de 1  $\mu s$  de duración obtenemos

$$T_c (\mu s) = 1,2 \times [i(\text{mA}) \times p(\text{mtorr})]^{-1/2}$$

La vida media aparente está comprendida entre 2  $\mu s$  y 3  $\mu s$  y por tanto para los valores de presión e intensidad de corriente utilizados  $T_c$  está dentro del orden de magnitud para el que los efectos de deriva sean apreciable.

$A^2 \pi_i - X^2 \Sigma^+$   
4018 Å (3→0)  
I = 60 μA

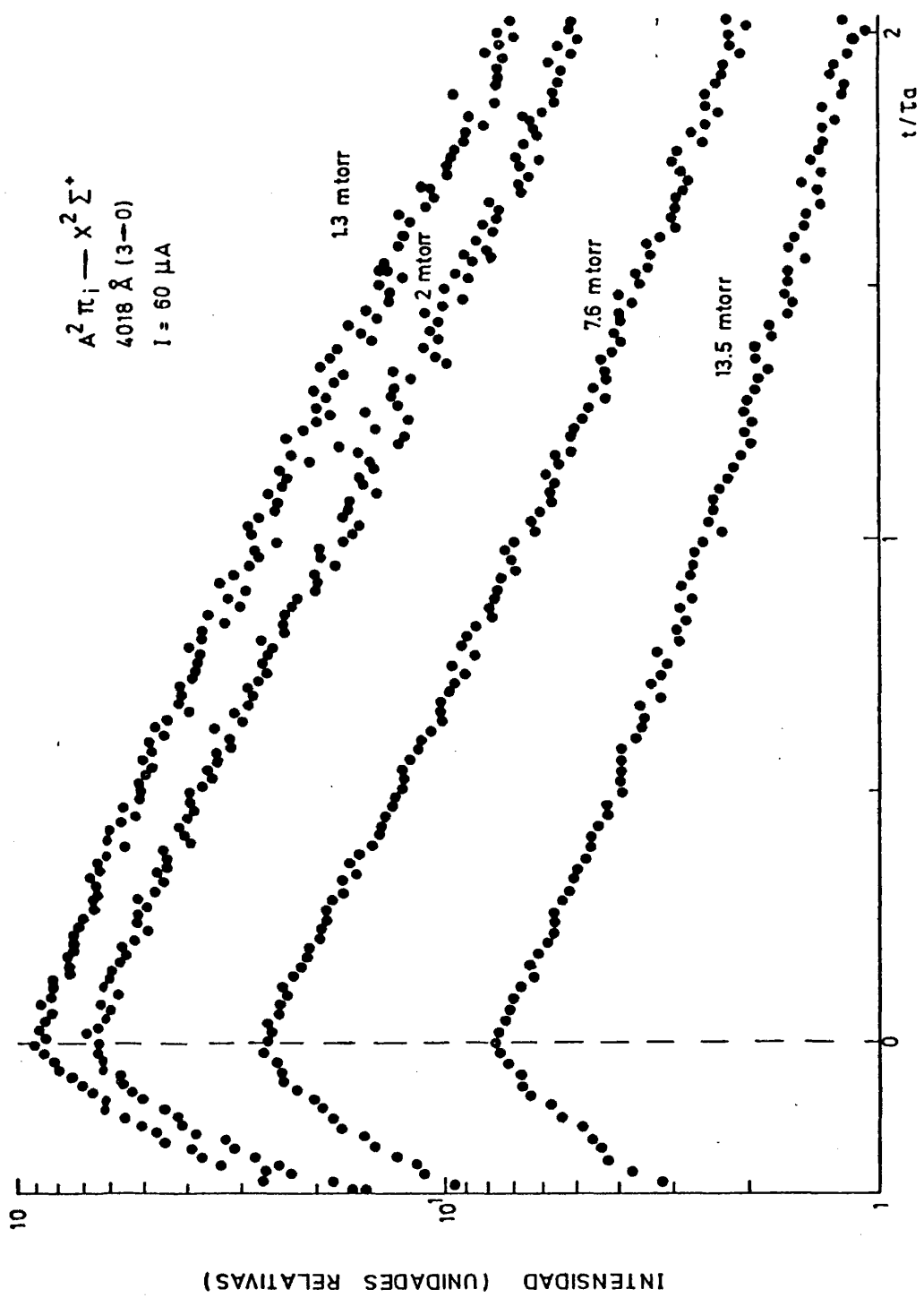
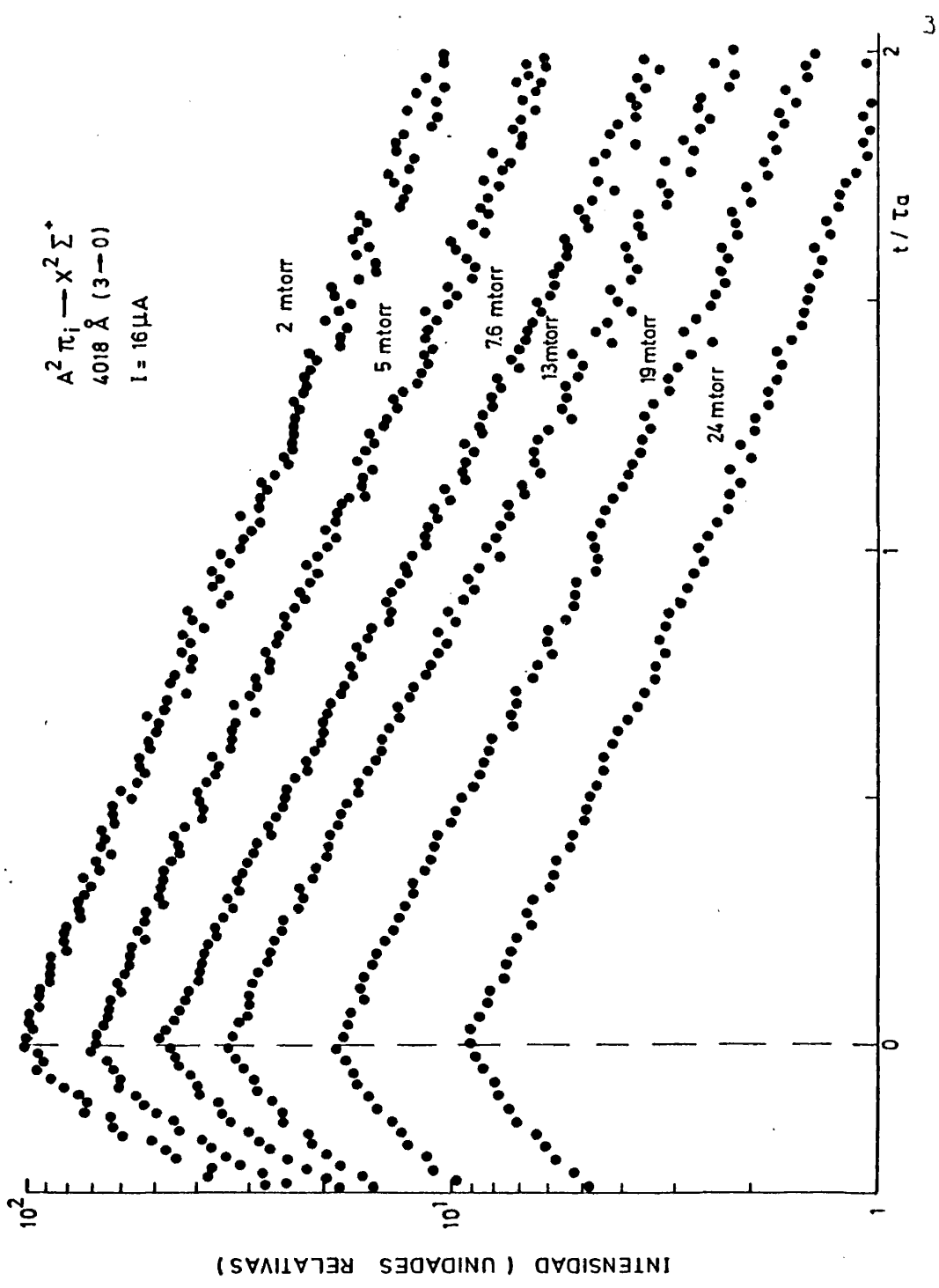


Fig.-9



$2\pi_i - X^2 \Sigma^2$   
 $A \text{ (3-0)}$   
 $1.008 \text{ \AA} > 1 < 5 \text{ H}_2\text{A}$   
 $0.1510$

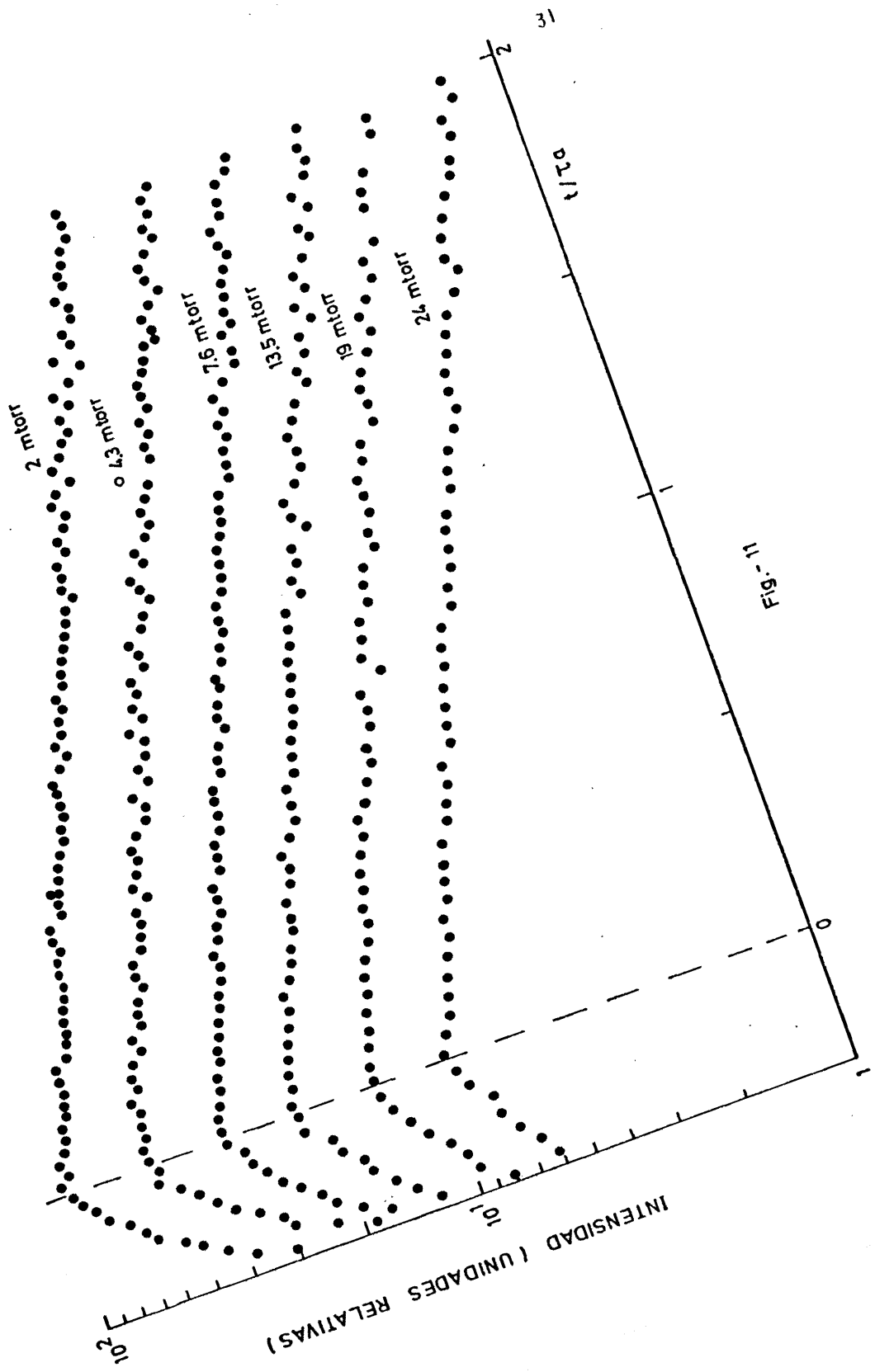


FIG. 11

Se han comparado las curvas de las Figs. 9, 10 y 11 con las teóricas (para  $\beta = 1$ , ya que la anchura de la rendija del monocromador es mucho menor que la imagen óptica del haz). El rango de tiempos estudiado experimentalmente es de  $1,5 \tau_a$  a  $2 \tau_a$ . De dicha comparación podemos concluir que si bien este modelo explica cualitativamente los efectos observados no es capaz de predecir cuantitativamente la evolución temporal de la intensidad luminosa observada por el sistema óptico de nuestro dispositivo. Posiblemente sea debido a la simplicidad de las hipótesis tanto físicas como geométricas que en nuestro sistema se cumplen solo de una forma grosera. Un resultado importante es que queda demostrado que estos efectos anómalos dependen tanto de la presión como de la intensidad de corriente.

Las medidas de la vida media aparente se han hecho con intensidades de corriente para las cuales se observa desexcitación exponencial. Se comprobó además que la vida media aparente no variaba al disminuir la intensidad de corriente lo que nos asegura que no se escapan los iones de la zona de visión antes de desexcitarse y por tanto los efectos de la carga de espacio son despreciables.

La vida media real se obtuvo a partir del diagrama de Stern-Volmer obtenido con las vidas medias aparentes medidas.

#### 1.4.- METODO Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA LA MEDIDA DE INTENSIDADES RELATIVAS

##### 1.4.1.- Descripción general

Se han medido las intensidades relativas de las bandas moleculares a partir del análisis del espectro a baja presión. La excitación de las moléculas se consigue con el mismo método que para la medida de vidas medias (I.2.1). La polarización de la rejilla es continua y positiva teniendo así un haz luminoso ininterrumpido.

Las medidas se han hecho con presiones de CO que han variado en el rango de 0,1 mtorr a 10 mtorr teniendo en cuenta que nuestro estudio se refiere al ion  $CO^+$  la probabilidad de atrape radiativo es despreciable.

El sistema óptico utilizado es el descrito en I.2.2. Los impulsos de salida del fotomultiplicador se llevan a un amplificador y a un discriminador de amplitudes que los prepara adecuadamente para ser llevados a una unidad de recuento.

En algunos casos se ha utilizado un frecuencímetro de impulsos cuya salida es llevada a un registrador gráfico. Sin embargo, para la medida de intensidades, se ha utilizado como unidad de recuento un analizador multicanal operando como multiescala. En la Fig. 12 se pueden ver un esquema del dispositivo experimental.

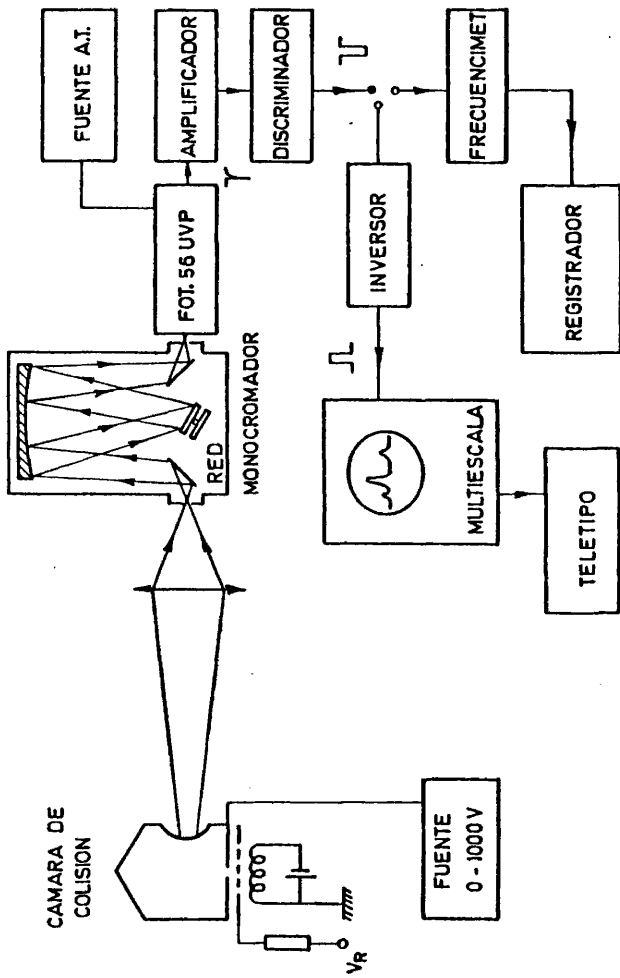


DIAGRAMA BLOQUE DEL DISPOSITIVO DE MEDIDA DE INTENSIDADES RELATIVAS

Fig-12

La longitud de onda del monocromador se varía lentamente con un motor. La respuesta del fotomultiplicador se almacena en forma digital en la memoria del analizador. El contenido de la memoria es llevado a un computador HP9866A que convenientemente programado puede dibujar el espectro en una unidad PLOTTER 9862A e integrar el área de cada banda.

#### I.4.2.- Influencia del sistema de medida

Sea  $I(\lambda)$  la forma natural de una banda molecular y  $P_i(\lambda)$  el perfil instrumental del sistema dispersor. La forma observada por el fotomultiplicador será:

$$\int_0^{\infty} I_F(\lambda) = \int_0^{\infty} P_i(\lambda - \lambda') I(\lambda') d\lambda' \quad (I.10)$$

y la intensidad total aparente

$$\begin{aligned} I_F(\lambda) d\lambda &= \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} P_i(\lambda - \lambda') I(\lambda') d\lambda' d\lambda \\ &= \int_0^{\infty} I(\lambda') d\lambda' \end{aligned}$$

es igual a la real ya que el perfil cumple por definición

$$\int_0^{\infty} P_i(\lambda) d\lambda = 1$$

La multiescala responde de forma inmediata a las variaciones de

intensidad, por tanto la forma de la banda que obtenemos es (I.10) y su área nos dá la intensidad real salvo un factor independiente de la longitud de onda.

Supongamos que llevamos la salida del fotomultiplicador a un frecuencímetro de constante de tiempo  $\alpha$ .

Si es  $\beta$  la velocidad de barrido de longitudes de onda y  $\lambda_0$  la longitud de onda inicial

$$\lambda = \lambda_0 + \beta t$$

la respuesta del frecuencímetro en  $t$  será:

$$I_{FR}(t) \sim \int_0^t I_F(t') e^{-\alpha(t-t')} dt'$$

o bien

$$I_{FR}(\lambda) \sim \int_{\lambda_0}^{\lambda} I_F(\lambda') e^{-\frac{\alpha}{\beta}(\lambda - \lambda')} d\lambda'$$

El área registrada será:

$$\int_{\lambda=\lambda_0}^{\infty} \int_{\lambda'=\lambda_0}^{\lambda} I_F(\lambda') e^{-\frac{\alpha}{\beta}(\lambda - \lambda')} d\lambda' d\lambda \quad (I.11)$$

Se puede deducir a partir de (I.11) que, solo en el caso de que todos las bandas a comparar tengan la misma forma ( $I_i(\lambda) = K I_j(\lambda)$ ) o cuando la anchura de las bandas sea mucho menor que la del perfil

instrumental, la relación entre las áreas registradas es igual al de las áreas reales. También se demuestra que, en este caso, la relación de áreas es igual a la de alturas en el máximo. Es por esto que en los espectros atómicos obtenidos con no muy alta resolución, basta con medir las alturas de las líneas.

En nuestro caso comprobamos que la forma de las bandas no se mantenía constante a lo largo del espectro siendo estas, además, de anchura superior a la resolución del monocromador. Por este motivo se utilizó la multiescala para la medida de intensidades.

#### I.4.3.- Eficiencia del sistema óptico

La medida del área de las bandas debe ser corregida debido a la diferente eficiencia del sistema óptico en las diferentes zonas del espectro. Sea  $S(\lambda)$  la respuesta de nuestro sistema a una fuente  $F(\lambda)$ . Se define la eficiencia  $\epsilon(\lambda)$  por la relación  $S(\lambda) = \epsilon(\lambda)F(\lambda)$ . Para corregir la medida de las intensidades relativas de las bandas basta con conocer la dependencia de  $\epsilon$  con  $\lambda$  de forma relativa.

Para obtener la eficiencia relativa de nuestro sistema óptico medimos la respuesta a una fuente luminosa de las mismas características geométricas que el haz y de espectro continuo conocido.

Para la calibración del sistema óptico visible se utilizó una fuente de tungsteno "Bausch and Lomb" junto a un monocromador de la mis

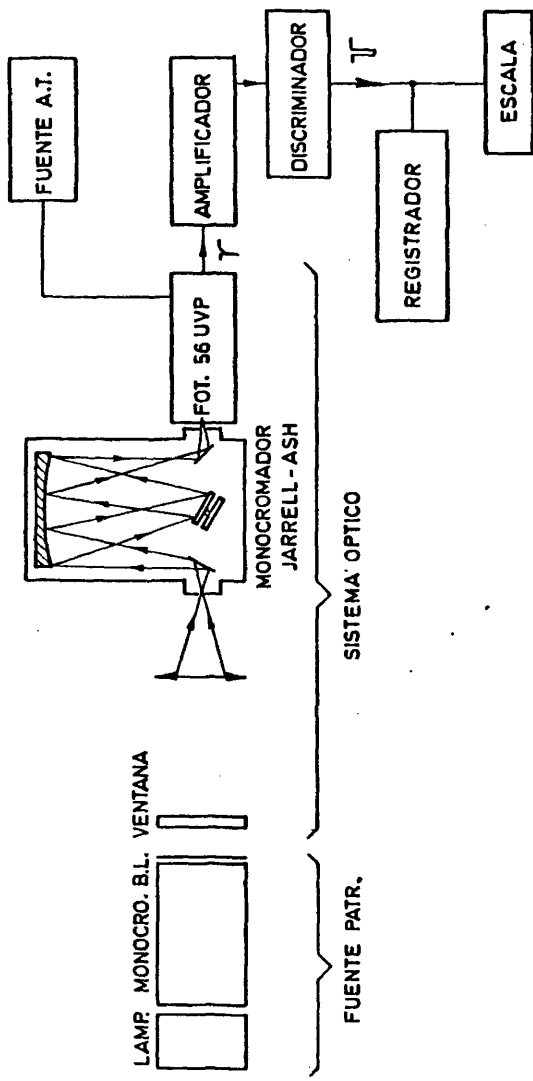
ma marca con una red de 1350 trazos/mm que tenía colocado en un vidrio deslustrado en la rendija de salida. El conjunto constituía una fuente de longitud de onda variable con una anchura de  $50 \text{ \AA}$ , de las mismas dimensiones y colocado en la misma posición que el haz de electrones de la cámara.

El espectro de este sistema fue medido independientemente con una termopila "SENSOR" L66 con ventana de KBr y un fotomultiplicador EMI 9781B de respuesta conocida encontrándose buen acuerdo.

Para el sistema óptico ultravioleta se ha procedido de forma análoga utilizando una lámpara de Deuterio "Bausch and Lomb" junto a un monocromador de 2700 trazos/mm y un cuarzo esmerilado. La anchura en este caso era de  $25 \text{ \AA}$ . La respuesta fue medida con el fotomultiplicador EMI 9781B de gran eficiencia en el ultravioleta.

En la Fig. 13 aparece el esquema del dispositivo experimental de calibrado.

La eficiencia obtenida con estas medidas ha servido para corregir tanto las intensidades relativas de las bandas como las medidas de la sección eficaz de excitación. En ambos casos la energía de los electrones era muy superior al umbral de excitación por lo que, como veremos mas adelante, la luz emitida no se encuentra polarizada. Por tanto la eficiencia que debemos medir es la correspondiente a luz no polarizada.



DISPOSITIVO DE CALIBRACION DEL SISTEMA OPTICO

Fig. 13

EFICIENCIA DEL SISTEMA OPTICO EN FUNCION DEL ANGULO DE POLARIZACION DE LA LUZ

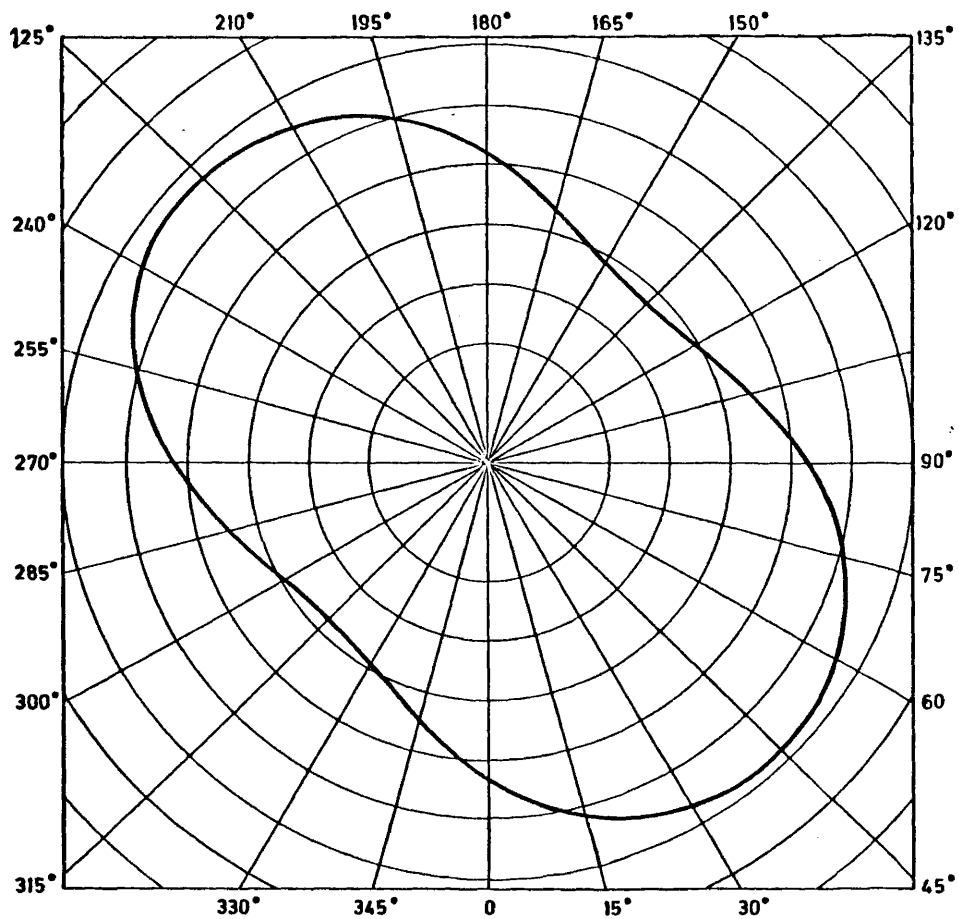


FIGURA 14

Se comprobó, sin embargo, que debido a la presencia del monocromador "Bausch and Lomb" la luz de la fuente de calibración se encontraba parcialmente polarizada en la dirección perpendicular a la rendija del monocromador "Jarrell-Ash".

Mediante una fuente no polarizada y un polarizador medimos la respuesta de nuestro sistema en función del ángulo de polarización, Fig. 14. En esta gráfica se ve como el monocromador "Jarrell-Ash" transmite de forma diferente con el ángulo de polarización. Sigue una ley del tipo:

$$R(\phi) = I \left| \epsilon_1 \cos^2(\phi - 45^\circ) + \epsilon_2 \sin^2(\phi - 45^\circ) \right|$$

en donde  $I$  es la intensidad de la fuente. El ángulo  $\phi = 0^\circ$  corresponde a la dirección perpendicular a la rendija del monocromador "Jarrell-Ash".

Vemos que  $R(0^\circ) = R(90^\circ)$  por lo que para cualquiera de estas dos direcciones de polarización la eficiencia del sistema óptico es la misma que para luz no polarizada. Se eligió el ángulo  $\phi = 0^\circ$  porque de este modo la fuente luminosa tiene la misma dirección que el haz de electrones.

En la Fig. 15 vemos la eficiencia obtenida para el sistema óptico visible constituido por los elementos citados en I.2.2, junto a la ventana de vidrio de la cámara que es responsable de la rápida caída de la eficiencia por debajo de  $4000 \text{ \AA}$ . En la Fig. 16 aparece la efi

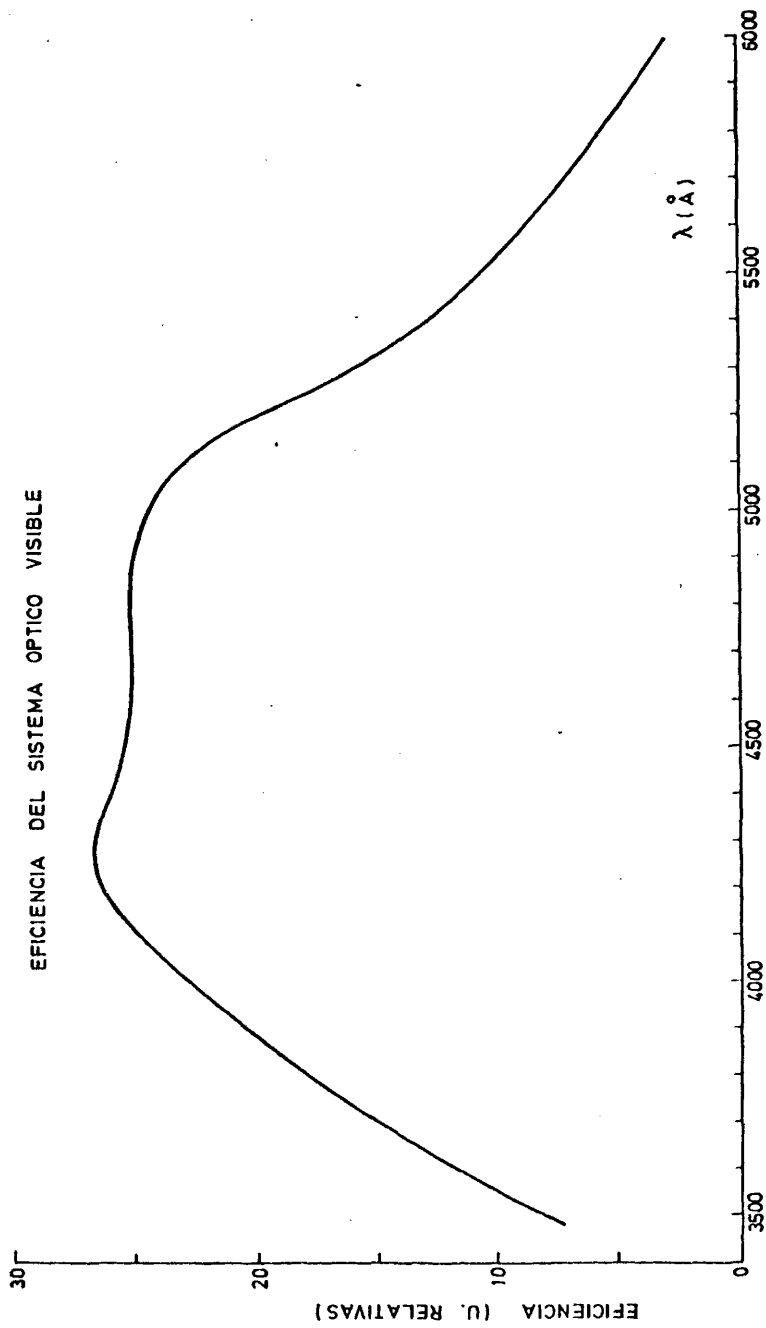


Fig. 15

EFICIENCIA DEL SISTEMA  
OPTICO ULTRAVIOLETA

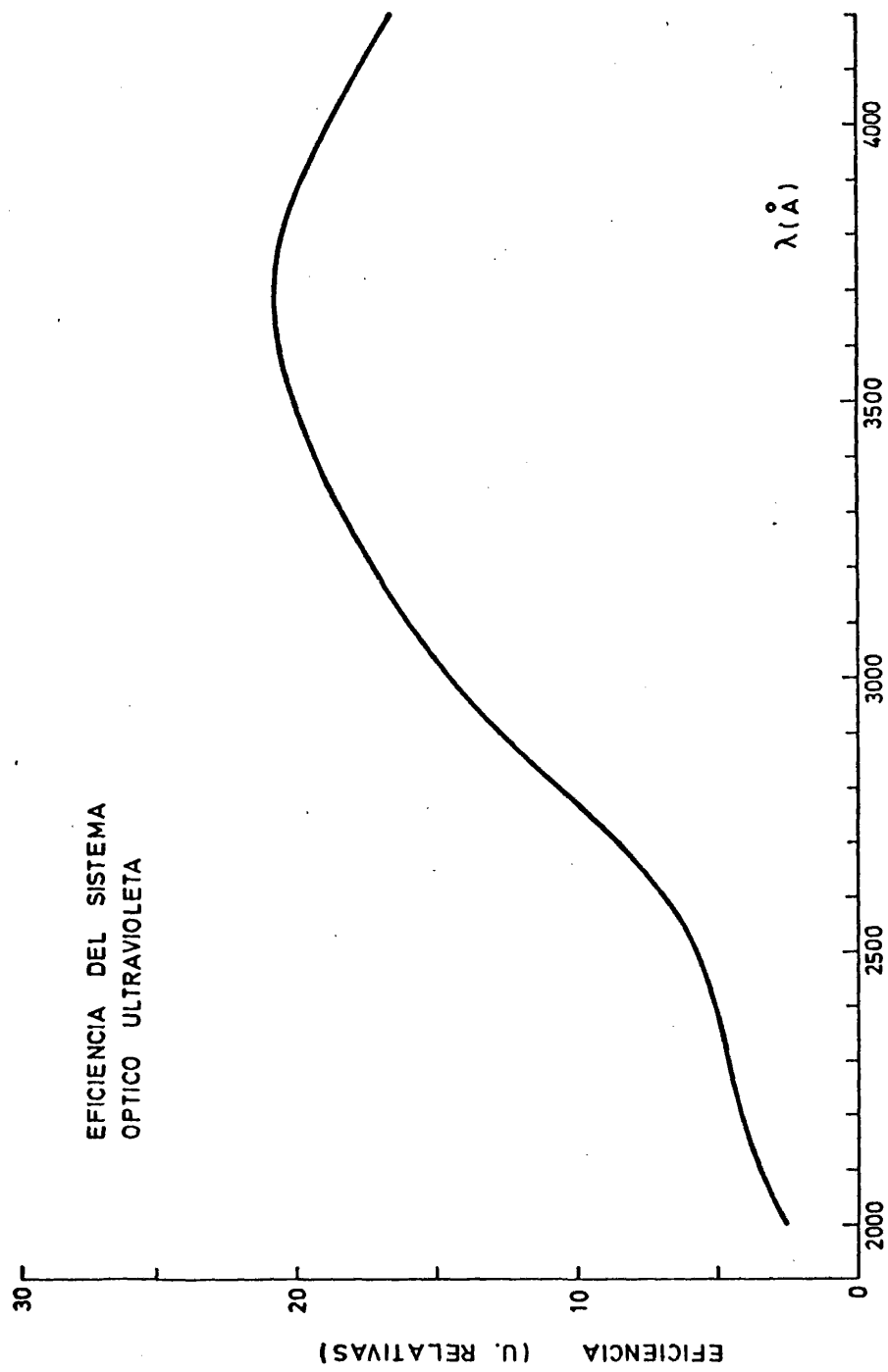


Fig. 16

ciencia del sistema ultravioleta. Para las medidas en esta zona del espectro se colocó una ventana de cuarzo.

#### I.5.- RELACIONES CON OTROS PARAMETROS MOLECULARES

##### I.5.1.- Definiciones

Igual que para los átomos, la vida media de un nivel molecular excitado  $j$  viene dado por:

$$\frac{1}{\tau_j} = \sum_i A_{ji} \quad (I.12)$$

en donde  $A_{ji}$  es la probabilidad de emisión espontánea, que para radiación dipolar eléctrica vale:

$$A_{ji} = \frac{64\pi^4}{3h\lambda_{ji}^3 g_j} S_{ji} \quad (I.13)$$

$g_j$  es la degeneración del nivel  $j$ ,  $\lambda_{ji}$  la longitud de onda del tón emitido en la transición y  $S_{ji}$  la llamada fuerza de la línea, que en el caso atómico toma el valor:

$$S_{ji} = \sum_{m_i, m_j} |\bar{R}_{m_i, m_j}|^2 = \sum_{m_i, m_j} |\langle m_i | - \sum_s e^{\vec{r}_s} | m_j \rangle|^2$$

en donde  $m_i$  y  $m_j$  se refieren a los estados degenerados de  $j$  e  $i$  y el subíndice  $s$  sirve para denotar a cada uno de los electrone

Supongamos que una molécula diatómica mantuviera sus núcleos a una distancia fija  $r$  durante la transición. La emisión de radiación tendría lugar por un cambio en el estado electrónico y la fuerza de la línea sería (no considerando estados degenerados, para simplificar):

$$S_{ji}(r) = |R_{eij}(r)|^2$$

con:

$$R_{eij}(r) = \int \psi_j^*(\vec{r}_s, r) \left\{ - \sum_s e r_s \right\} \psi_i(\vec{r}_s, r) d\tau$$

$R_e$  es el llamado *momento de transición electrónica*.

Los lentos movimientos vibracionales y rotacionales no varían apreciablemente la probabilidad total de transición, lo que ocurre simplemente es que esta se distribuye entre muchas líneas (12).

Según la aproximación de Born-Oppenheimer la función de ondas de la molécula puede ser escrita como:

$$\psi_{ivJ} = \psi_i(\vec{r}_s, r) \psi_v(r) \psi_J(\theta, \chi, \phi)$$

$\psi_i$  es la función de ondas electrónica,  $\psi_v$  la que representa el movimiento vibracional y  $\psi_J$  la rotación de la molécula;  $i$  denota al conjunto de números cuánticos del estado electrónico,  $v$  es el número cuántico vibracional y  $J$  representa a los números cuánticos que defi

nen el estado rotacional;  $r_s$  son las coordenadas de los electrones,  $r$  es la distancia internuclear y  $\theta$ ,  $\chi$  y  $\phi$  las coordenadas angulares del eje internuclear (12), (13).

Supongamos una transición entre dos niveles rotacionales ( $J'$ ,  $J''$ ) pertenecientes a dos niveles vibracionales ( $v'$ ,  $v''$ ) de dos estados electrónicos distintos ( $j$ ,  $i$ ). La fuerza de la línea rotacional a que da lugar vale (12), (14):

$$S_{iv''J''}^{jv'J'} = S_{J''}^{J'} P_{iv''}^{jv'} \quad (I.14)$$

en donde  $S_{J''}^{J'}$  son los llamados factores de Hönl-London cuya suma vale

$$\sum_{J''} S_{J''}^{J'} = g_{J'} \quad (I.15)$$

y  $P_{iv''}^{jv'}$  es la llamada fuerza de la banda, que vale:

$$P_{iv''}^{jv'} = \left| \int \psi_{jv'} R_{eij} \psi_{iv''} dr \right|^2 \quad (I.16)$$

La probabilidad de transición ( $j, v', J' \rightarrow i, v'', J''$ ), según (I.14), será:

$$A_{iv''J''}^{jv'J'} = \frac{64 \pi^4}{3 h g_{J'} (\lambda_{iv''J''}^{jv'J'})^3} S_{J''}^{J'} P_{iv''}^{jv'} \quad (I.17)$$

La vida media de un nivel rotacional  $J'$  viene dado por (I.12) y teniendo en cuenta (I.15) y (I.17) podemos escribir:

$$\frac{1}{\tau_{jv'j'}} = \frac{64 \pi^4}{3h} \sum_{i,v''} \frac{P_{iv''}^{jv'}}{(\lambda_{iv''}^{jv'})^3} \quad (I.18)$$

en donde se ha tenido en cuenta que la longitud de onda de las líneas rotacionales de una banda es aproximadamente la misma,  $\lambda_{iv''}^{jv'}$ . Bajo esta aproximación (I.18) implica que la vida media de un nivel vibracional es la misma para los distintos niveles rotacionales.

La probabilidad de transición entre dos niveles vibracionales será:

$$A_{v'v''} = \frac{64 \pi^4}{3h} \frac{P_{v'v''}}{\lambda_{v'v''}^3} \quad (I.19)$$

(en adelante se dará por supuestos los índices  $i$  y  $j$ ).

Las intensidades relativas de las bandas del espectro de una fuente ópticamente delgada están relacionadas con las probabilidades de transición por:

$$I_{v'v''} = K N_{v'} A_{v'v''} \quad (I.20)$$

en donde  $I_{v'v''}$  viene expresado en número de fotones,  $K$  es una constante de proporcionalidad y  $N_{v'}$  es la población del nivel de partida.

En general  $R_e$  varía muy suavemente con  $r$  y en muchos casos es correcto considerar al momento de transición constante. En este caso (I.16) se reduce a:

$$P_{v'v''} = q_{v'v''} R_e^2$$

en donde

$$q_{v'v''} = \left| \int \psi_{v'} \psi_{v''} dr \right|^2 \quad (I.21)$$

son los llamados *factores de Frank-Condon*.

Bajo la hipótesis de un momento de transición constante (I.19) se convierte en:

$$A_{v'v''} = \frac{64 \pi^4}{3h} \frac{q_{v'v''}}{\lambda_{v'v''}^3} R_e^2 \quad (I.22)$$

y la relación de intensidades entre dos transiciones que parten del mismo nivel vibracional será:

$$\frac{I_{v'v''}}{I_{v'u}} = \frac{q_{v'v''}}{q_{v'u}} \frac{\lambda_{v'u}^3}{\lambda_{v'v''}^3} \quad (I.23)$$

De los parámetros anteriormente definidos tanto la vida media de los niveles vibracionales  $\tau_{v'}$ , como las intensidades relativas de las bandas  $I_{v'v''}$  pueden ser obtenidas experimentalmente por el método descrito en los anteriores apartados. A partir de estos se pueden obtener las llamadas *razones de ramificación* del nivel definidas como:

$$\beta_{v'v''} = \frac{A_{v'v''}}{\sum_{v''} A_{v'v''}} = \frac{I_{v'v''}}{\sum_{v''} I_{v'v''}}$$

Y por tanto conocida la vida media podemos obtener las probabilidades de transición absolutas según la expresión:

$$A_{v'v''} = \frac{I_{v'v''}}{\sum_{v''} I_{v'v''}} \frac{1}{\tau_{v'}} \quad (\text{I.24})$$

solo a partir de datos experimentales

### 1.5.2.- Cálculo de factores de Franck-Condon

El conocimiento de los factores de Franck-Condon (I.21) junto a las medidas de vidas medias e intensidades relativas permite obtener información sobre la dependencia de  $R_e$  con la distancia internuclear.

Estos factores pueden ser calculados conociendo las funciones de onda vibracionales,  $\psi(r)$ , que son las soluciones de la ecuación de Schrödinger:

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{h^2} [E - V(r)] \psi(r) = 0 \quad (\text{I.25})$$

en donde  $\mu$  es la masa reducida del sistema y  $V(r)$  el potencial.

El potencial de Morse (15) representa con gran exactitud la interacción vibracional:

$$V(r) = D_e \left[ 1 - e^{-a(r-r_0)} \right]^2 - 2 D_e e^{-a(r-r_0)}$$

en donde  $D$ ,  $a$  y  $r_0$  dependen para cada molécula del estado electrónico.

Con los siguientes cambios de variable:

$$\begin{aligned} u &= r - r_0 \\ y &= e^{-au} \\ \psi(r) &= r R(r) \\ d &= \frac{2\pi}{ah} (2\mu D)^{1/2} \\ R(r) &= e^{-dy} (2 dy)^{b/2} F(y) \\ E &= -a^2 h^2 b^2 / 32\pi^2 \mu \\ z &= 2dy \end{aligned}$$

(I.25) se transforma en:

$$z \left( \frac{d^2 F}{dz^2} \right) + (b + 1 - z) \left( \frac{dF}{dz} \right) + \left( \frac{8\pi^2 \mu D}{a^2 d h^2} - \frac{b}{2} - \frac{1}{2} \right) F = 0 \quad (\text{I.26})$$

que es la ecuación diferencial de Laplace cuyas solución (15) es un polinomio de grado  $v$  finito si el coeficiente de  $F$  es igual a un entero  $v \geq 0$ , o sea, si:

$$b = \frac{4\pi}{ah} (2\mu D)^{1/2} - 1 - 2v = k - 1 - 2v$$

Para tener un espectro discreto de energías ha de ser  $K$  mayor que 1, pues únicamente para valores de  $b$  positivos  $R$  es finito sobre el rango  $0 \leq z \leq \infty$  como se desprende de la relación de  $R$  con  $F(y)$ , por tanto  $v$  varía entre 0 y  $(K - 1)/2$ .

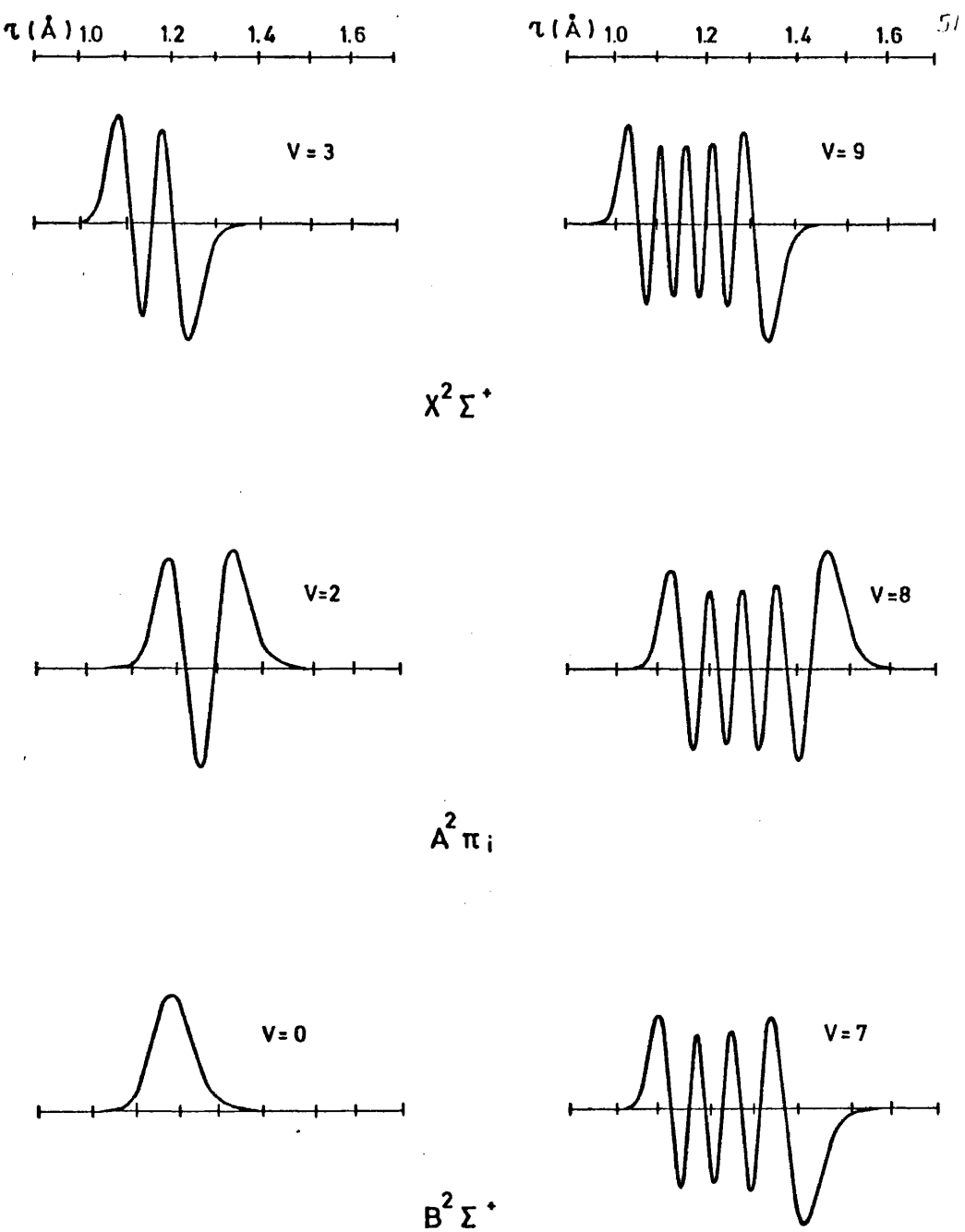


Fig.- 17

FUNCIONES DE ONDA VIBRACIONALES DE LOS ESTADOS ELECTRONICOS DEL  $CO^+$

Las soluciones de la ecuación de Laplace (I.26) son los polinomios generalizados de Laguerre:

$$F(z) = L_{v+b}^b(z) = \sum_{s=0}^v \frac{(-1)^s \Gamma(b+v+1)}{s! v-s! \Gamma(b+s+1)} z^s$$

y

$$R(z) = N_v e^{-z/2} z^{b/2} L_{v+b}^b(z)$$

en donde  $N_v$  es la constante de normalización (16) que vale:

$$N_v^2 = \frac{abv!}{\Gamma(b+v+1)} \quad (\text{I.27})$$

Los valores propios son:

$$E(v) = -D + h\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - h\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

con  $\omega_e = a(D/2\pi^2\mu)$  y  $\omega_e x_e = a^2/8\pi^2\mu$  que son dos constantes características de cada estado electrónico.

Hemos obtenido las funciones de onda vibracionales  $\psi_v(r)$  de los estados  $B^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi_1$  y  $X^2\Sigma^+$  del  $\text{CO}^+$  tomando los valores de  $\omega_e$  y  $\omega_e x_e$  recientemente publicados por K.P.Huber y G.Herzberg, (17). La constante de normalización se ha obtenido de (I.27) y ha sido siempre comprobado integrando el cuadrado de la función obtenida. En la Fig. 17 podemos ver algunos ejemplos de las funciones de onda halladas.

Se han calculado numéricamente los factores de Franck-Condon utilizando el método de integración de las diferencias ascendentes (18):

$$\int_0^n y_x dx = H_{-1}^{-1} (\Delta^{-1} y_n - \Delta^{-1} y_0) + H_{-1}^0 (y_n - y_0) + H_{-1}^1 (\Delta y_n - \Delta y_0) + \\ + H_{-1}^2 (\Delta^2 y_n - \Delta^2 y_0) + H_{-1}^3 (\Delta^3 y_n - \Delta^3 y_0) + \dots$$

en donde

$$\Delta^{-1} y_{n+1} - \Delta^{-1} y_0 = y_0 + y_1 + \dots + y_n$$

$$\Delta y_n = y_{n+1} - y_n$$

$$\Delta^P y_n = \Delta^{P-1} y_{n+1} - \Delta^{P-1} y_n$$

Hemos tomado los cinco primeros términos del desarrollo cuyos coeficientes son, (ver (18)):

$$H_{-1}^{-1} = 1 ; H_0^{-1} = \frac{1}{2} ; H_{-1}^1 = -\frac{1}{12} ; H_{-1}^2 = \frac{1}{29} ; H_{-1}^3 = -\frac{19}{720} .$$

Los cálculos preliminares se hicieron con una calculadora HP9866A en lenguaje BASIC y los definitivos en FORTRAN IV dividiendo el intervalo de integración en mil partes.

I.5.3.- Dependencia del momento de transición con la distancia internuclear. Método del  $\kappa$ -centroide.

A partir de las medidas de intensidades relativas y de los cálculos de factores de Franck-Condon se puede estudiar la dependencia del momento de transición  $R_e$  con la distancia internuclear. Existe un método debido a P.A. Fraser (19) que básicamente consiste en lo siguiente:

Para una transición electrónica dada se define el  $\kappa$ -centroide de una banda por

$$\bar{r}_{v',v''} = \frac{\int \psi_{v'} r \psi_{v''} dr}{\int \psi_{v'} \psi_{v''} dr}$$

en donde  $\psi_{v'}$  y  $\psi_{v''}$  son las funciones de onda vibracionales correspondientes a los estados electrónicos inicial y final de la transición.

Se puede demostrar (19) que, con gran aproximación, se cumple:

$$\int \psi_{v'} f(r) \psi_{v''} dr = f(\bar{r}_{v',v''}) \int \psi_{v'} \psi_{v''} dr \quad (I.28)$$

bajo las siguientes condiciones:

1º)  $\mu$  (u.a.m)  $\times \omega_e$  (cm<sup>-1</sup>) ha de ser del orden de 10<sup>4</sup>.

- 2°) Las separaciones internucleares en las posiciones de equilibrio  $r_1$  y  $r_2$  deben cumplir  $0,01 \text{ \AA} < |r_1 - r_2| < 0,25 \text{ \AA}$
- 3°)  $v'$  y  $v''$  han de ser menores que diez
- 4°)  $f(r)$  debe ser un polinomio de grado máximo diez.

Los factores  $\bar{r}_{v',v''}$  pueden ser calculados numéricamente de forma similar a los factores de Franck-Condon (I.5.2).

Puesto que  $R_e$  varía suavemente con  $r$  podemos obtener, aplicando (I.28), una expresión generalizada para la fuerza de la banda (I.16):

$$P_{v',v''} = R_e^2(\bar{r}_{v',v''}) q_{v',v''}$$

La probabilidad de transición será:

$$A_{v',v''} \sim \frac{q_{v',v''}}{\lambda^3_{v',v''}} R_e^2(\bar{r}_{v',v''})$$

La intensidad

$$I_{v',v''} \sim N_{v'} \frac{q_{v',v''}}{\lambda^3_{v',v''}} R_e^2(\bar{r}_{v',v''})$$

y por tanto

$$R_e^2(\bar{r}_{v',v''}) \sim \frac{1}{N_{v'}} \frac{I_{v',v''} \lambda^3_{v',v''}}{q_{v',v''}} \quad (\text{I.29})$$

Representando  $I_{v',v''} \lambda^3_{v',v''} / q_{v',v''}$  en función  $\bar{r}_{v',v''}$  para cada progresión  $v''$  ( $v' = \text{cte.}$ ) obtendremos la variación relativa de  $R_e$  con  $r$ . Para poder comparar las diferentes progresiones es necesario multiplicar por factores apropiados con el fin de compensar los diferentes poblaciones  $N_{v'}$  y colocar a todos los puntos en una misma escala. En ausencia de datos sobre  $N_{v'}$ , estos factores pueden ser obtenidos numéricamente con el criterio de que la nube total de puntos pueda ser ajustada a una curva con la menor dispersión posible.

En función de las razones de ramificación experimentales  $\beta_{v',v''} = I_{v',v''} / \sum_{v''} I_{v',v''}$  y teniendo en cuenta que

$$\sum_{v''} I_{v',v''} \sim N_{v'} r_{v'}^{-1}$$

(I.29) se convierte en:

$$R_e^2(r_{v',v''}) \sim \frac{1}{r_{v'}} \frac{\beta_{v',v''} \lambda^3_{v',v''}}{q_{v',v''}} \quad (\text{I.30})$$

Si representamos  $\beta_{v',v''} \lambda^3_{v',v''} / q_{v',v''}$  en función de  $\bar{r}_{v',v''}$  obtendremos también la variación de  $R_e$  con  $r$ . En este caso los factores de escala están relacionados con las vidas medias de los niveles. Esta propiedad supone un importante criterio de comprobación pues las vidas pueden ser obtenidos experimentalmente de forma independiente a las intensidades relativas.

#### I.5.4.- Cálculos teóricos de intensidades relativas.

Como ya indicamos en I.5.1, la intensidad de una banda  $I_{v',v''}$  es proporcional a la probabilidad de transición correspondiente  $A_{v',v''}$  así como a la población del nivel de partida  $N_{v'}$ . Como veremos más adelante (II.1.2) en el caso de que las moléculas se exciten con un haz monoenergético de electrones  $N_{v'}$  es proporcional a la sección eficaz de excitación por colisión con electrones  $\sigma_{v'}$  y a la vida media  $\tau_{v'}$ , por tanto:

$$I_{v',v''} \sim \sigma_{v'} \beta_{v',v''} \quad (\text{I.31})$$

Denotemos por  $f$  y  $j$  los estados electrónicos antes y después de la colisión y sean  $v$  y  $v'$  los respectivos números cuánticos vibracionales. La sección eficaz de excitación es proporcional (37) a:

$$\sigma_{fjvv'} \sim \left| \int \psi_{fv} G_{fj}(r) \psi_{jv'} dr \right|^2$$

en donde  $\psi_{fv}$  y  $\psi_{jv'}$  son las funciones de onda vibracionales de ambos estados y  $G_{fj}$  vale:

$$G_{fj}(r) = \frac{8\pi^2 m_e^2}{h^2} \left(\frac{k'}{k}\right)^{1/2} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} \times \\ \times \left| \int \psi_f(\vec{r}_s, r) \psi_j(\vec{r}_s, r) \int_m \exp\{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_s\} d\tau \right|^2$$

siendo  $\vec{k}$  y  $\vec{k}'$  el momento del electrón antes y después de la col-

sión.  $\psi_f$  y  $\psi_j$  las funciones de onda electrónicas de los estados  $f$  y  $j$ ,  $\vec{r}_e$  la posición del electrón molecular  $s$  y  $r$  la distancia internuclear.

Teniendo en cuenta que  $G_{fj}$  depende suavemente de la distancia internuclear  $r$  se puede aplicar el método de Fraser (I.5.3) al proceso de excitación. En este caso, la sección eficaz valdrá

$$\sigma_{fjv,v'} \sim G_{fj}^2(\bar{r}_{v,v'}) q_{v,v'} \quad (I.32)$$

en donde  $q_{v,v'}$  y  $r_{v,v'}$  son los factores de Franck-Condon y  $r$ -centroïdes correspondientes al proceso de excitación.

Prescindiendo en adelante de los subíndices  $f$  y  $j$ , podemos escribir:

$$I_{v',v''} \sim G^2(\bar{r}_{v',v''}) q_{v',v''} \beta_{v',v''} \quad (I.33)$$

que teniendo en cuenta el valor de la razón de ramificación se convierte en:

$$I_{v',v''} \sim G^2(\bar{r}_{v',v''}) q_{v',v''} \times R_e^2(\bar{r}_{v',v''}) q_{v',v''} \lambda_{v',v''}^{-3} / \sum_{v''} R_e^2(\bar{r}_{v',v''}) q_{v',v''} \lambda_{v',v''}^{-3}$$

En el caso de que tanto  $G$  como  $R_e$  sean independientes de la distancia internuclear

$$I_{v',v''} \sim q_{vv'} q_{v',v''} \lambda_{v',v''}^{-3} / \sum_{v''} q_{v',v''} \lambda_{v',v''}^{-3} \quad (I.34)$$

lo que nos permite calcular las intensidades relativas de las bandas a partir del conocimiento de los factores de Franck-Condon y de las longitudes de onda de las transiciones.

Sin embargo son frecuentes los casos en que  $G$ ,  $R_e$  o ambos varían de forma sensible con la distancia internuclear por lo que la fórmula (I.34) tiene una validez muy limitada. En la práctica es la comparación entre datos teóricos y experimentales lo que confirma o no cualquier hipótesis acerca de la dependencia de  $R_e$  y  $G$  con  $r$ .

En el anterior apartado indicamos la forma para obtener la variación de  $R_e$  con  $r$ . De forma análoga se puede estudiar la dependencia de  $G$  a partir de las medidas de intensidades relativas. De (I.33) se obtiene:

$$G^2(\bar{r}_{vv'}) \sim \sum_{v''} I_{v',v''} / q_{vv'}$$

Representando gráficamente  $\sum_{v''} I_{v',v''} / q_{vv'}$  en función del  $r$ -centroide de la excitación,  $\bar{r}_{vv'}$ , podemos conocer la variación de  $G$  con la distancia internuclear. Desgraciadamente, en la práctica, no es frecuente que se puedan medir con precisión un gran número de progresiones  $v''$  por lo que la información obtenida a partir de los datos experimentales es casi siempre insuficiente.

## CAPITULO II

METODO Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA LA  
MEDIDA DE SECCIONES EFICACES DE EXCITACION

## II.1.- METODOS DE MEDIDA

## II.1.1.- Métodos más usuales

Todos los métodos de medida de la sección eficaz de excitación de átomos o moléculas por colisión con electrones están inspirados en la propia definición de sección eficaz de excitación. Sea  $N_0$  la población de átomos o moléculas en el estado fundamental que sufre colisiones con un flujo de electrones  $J$ . El número de átomos o moléculas que pasan al estado excitado  $j$  por unidad de tiempo, es proporcional a  $N_0$  y a  $J$ . A la constante de proporcionalidad se le llama *sección eficaz de excitación*  $\sigma_j$  y tiene unidades de superficie

$$dN_j = N_0 \sigma_j J dt \quad (II.1)$$

En todos los métodos experimentales un haz de electrones monoenergéticos excita a los átomos o moléculas que siempre, se encuentran en estado gaseoso. La diferencia entre ellos reside en la magnitud que se mide para conocer la población del nivel excitado en estudio. Atendiendo a ello los métodos más usuales se dividen en tres grupos.

El primero está basado en la medida de la intensidad de luz emitida en una transición que parta de ese nivel. Este es el llamado método óptico. Generalmente el haz de electrones incide sobre el gas que en conjunto se encuentra inmóvil. Existe sin embargo una variante que consiste en hacer incidir perpendicularmente un haz de átomos o iones sobre el haz de electrones, (crossed beam).

El segundo método está basado en la expulsión de electrones de un blanco metálico que tiene lugar cuando sobre él inciden átomos o moléculas excitados. Es solo válido para la medida de estados metaestables. El problema de la medida estriba en la determinación de la eficiencia de recolección de los átomos o moléculas metaestables y en la de conversión en electrones en la colisión con el blanco metálico.

Existe un tercer método que consiste en la detección de los electrones que han sufrido una pérdida de energía igual a la energía de excitación del estado en estudio. Se utiliza para ello un analizador de energía que debe ir barriando todos los ángulos para poder obtener una sección eficaz total. Esto trae consigo una gran complejidad técnica. En las referencias (20),(21),(22) y (23) se explican con mayor detalle todas las variantes técnicas de estos métodos.

Las medidas de secciones eficaces presentadas en este trabajo han sido hechas por el método óptico, por ello lo describiremos a continuación con mayor detalle.

### II.1.2.- El método óptico

Teniendo en cuenta (II.1) el número de átomos o moléculas excitados al nivel  $j$  por colisión con los electrones del haz sigue la ley

$$\frac{dN_j}{dt} = N_0 \sigma_j J - \frac{N_j}{\tau_j} \quad (\text{II.2})$$

en donde  $\tau_j$  es la vida media del estado  $j$ .

Para  $t \gg \tau_j$  la población alcanza el equilibrio

$$N_j = N_0 J \sigma_j \tau_j \quad (\text{II.3})$$

La intensidad de la luz emitida en las transiciones al nivel  $j$  es  $I_{ji} = N_j A_{ji}$ . Teniendo en cuenta (II.3) y la definición de vida media (I.5.1) podemos escribir

$$I_{ij} = N_0 J \frac{A_{ji}}{\sum_i A_{ji}} \sigma_j \quad (\text{II.4})$$

o bien

$$I_{ij} = N_0 J \sigma_{ji} \quad (\text{II.5})$$

en donde  $\sigma_{ji} = \frac{A_{ji}}{\sum_i A_{ji}} \sigma_j$  es la llamada *sección eficaz parcial*, muy comúnmente utilizada en la bibliografía. Por tanto, en ausencia de

otros fenómenos, la intensidad luminosa es proporcional a la sección eficaz.

Generalmente la medida se divide en dos partes. En primer lugar se obtiene la variación relativa de la sección eficaz con la energía de los electrones o *función de excitación del nivel*. Para ello se mide la variación de intensidad luminosa con la energía del haz, llamada *función óptica de excitación*. En ausencia de efectos secundarios se cumple (II.4) y por tanto ambas funciones son iguales. En el apartado II.4 estudiaremos algunas causas que pueden modificar esta ecuación y los métodos para obtener la función de excitación a partir de la función óptica de excitación.

En segundo lugar se mide el valor absoluto de la sección eficaz para una energía dada de los electrones. A partir de la función de excitación se obtiene el valor de la sección eficaz para todas las energías estudiadas. Según la expresión (II.5) podemos obtener la sección eficaz parcial  $\sigma_{ji}$  si conocemos  $N_0$ ,  $I_{ij}$  y  $J$ . La medida de la intensidad absoluta emitida  $I_{ij}$  es de gran dificultad pues es necesario conocer la eficiencia absoluta de detección del sistema óptico así como los factores geométricos de todos los elementos.

Generalmente se utiliza un filamento de tungsteno calibrado de radiancia espectral conocida. Esto puede ser calculada a partir de la ley de Planck si se conoce la temperatura con precisión por medio, por ejemplo, de un pirómetro óptico. Esta técnica es complicada y como se pone de manifiesto en (24) no es sencillo obtener resultados de

confianza. Para evitar la medida de los factores geométricos se suele colocar el filamento en la misma posición que el haz de electrones. Es muy difícil lograr esto con exactitud por lo que es necesario hacer alguna corrección.

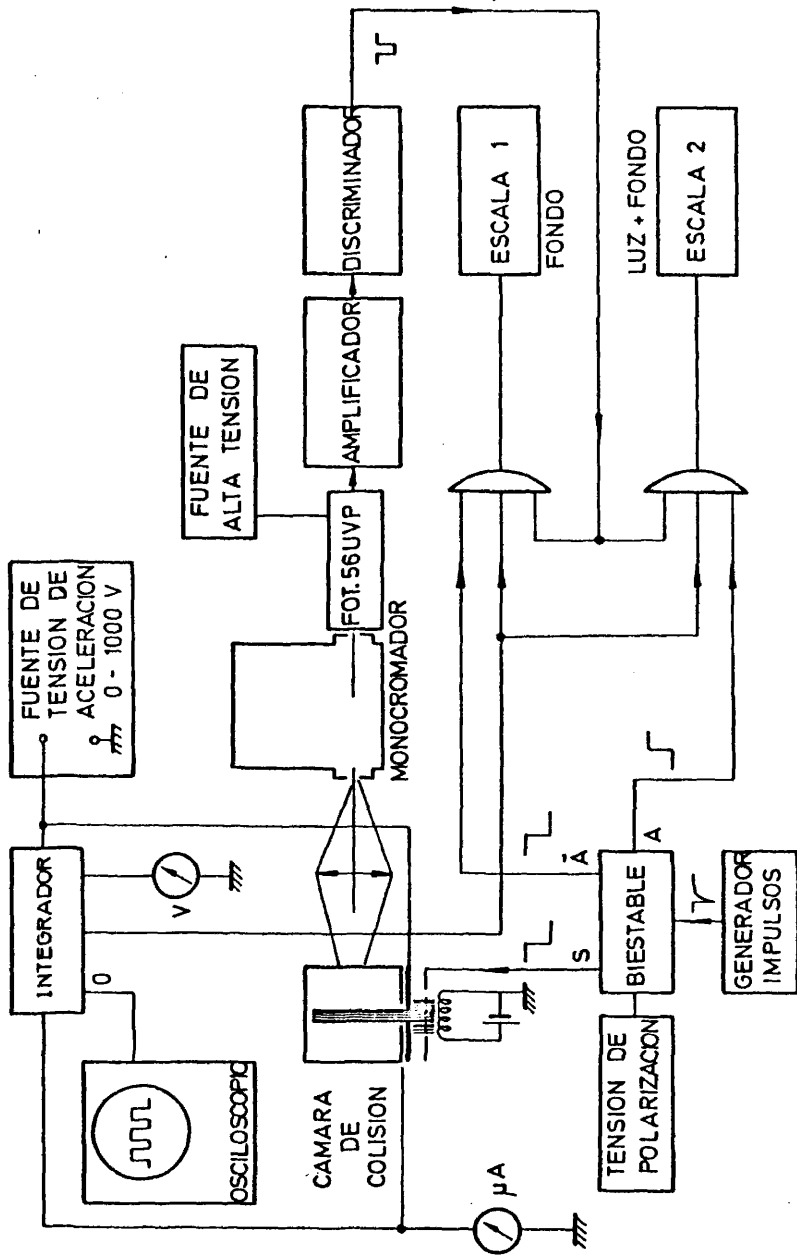
En este trabajo se ha utilizado una técnica diferente. Consiste esencialmente en comparar la intensidad de luz emitida por la banda molecular en estudio con la intensidad emitida en idénticas condiciones experimentales por una línea atómica del Helio. La sección eficaz de excitación de los niveles del Helio se conoce con precisión, pues para energías de excitación altas existen métodos aproximados de cálculo de gran exactitud. De este modo se evitan todos los errores geométricos y, solo se toma como patrón la sección eficaz del nivel elegido del Helio.

## II.2.- DISPOSITIVO PARA LA MEDIDA DE FUNCIONES OPTICAS DE EXCITACION

### II.2.1.- Descripción general

En una cámara de colisión semejante a la utilizada en la medida de vidas medias un fino haz monoenergético de electrones excita a las moléculas produciendo a su paso un haz luminoso. Mediante el sistema óptico se selecciona una banda molecular y se mide su intensidad.

Para hacer una determinación precisa del ruido se ha utilizado



DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA LA MEDIDA DE SECCIONES EFICACES

Fig.- 18

un sistema de detección en fase que consiste en modular el haz de electrones con una onda cuadrada de 1 kHz de frecuencia de tal modo que durante un semiperiodo se extraen electrones y durante el siguiente se corta el paso de estos. La respuesta del fotomultiplicador es llevada a dos equipos diferentes de recuento según que la onda modulante se encuentre en uno u otro semiperiodo. De este modo en una escala se mide el ruido de fondo y en la otra la suma de luz más fondo.

La energía de los electrones se controla mediante la tensión de polarización del último electrodo (ánodo). En estas experiencias se ha trabajado con energías comprendidas entre el umbral de excitación y 500 eV. Se ha utilizado una fuente de tensión variable que alimenta al ánodo a través de un circuito integrador cuya salida es proporcional a la carga total que le ha atravesado. En la Fig. 18 se representa un diagrama bloque del dispositivo.

La función de excitación óptica se obtiene midiendo para cada energía la intensidad luminosa durante el paso de una carga fija medida por el integrador. Quedan de este modo corregidas las variaciones de la corriente con la tensión de polarización así como las posibles fluctuaciones durante el tiempo que dura la medida.

#### 11.2.2.- Cámara de colisión y sistema óptico

La cámara de colisión, fig. 19, es semejante a la utilizada en la medida de vidas medias aunque con una diferente disposición de

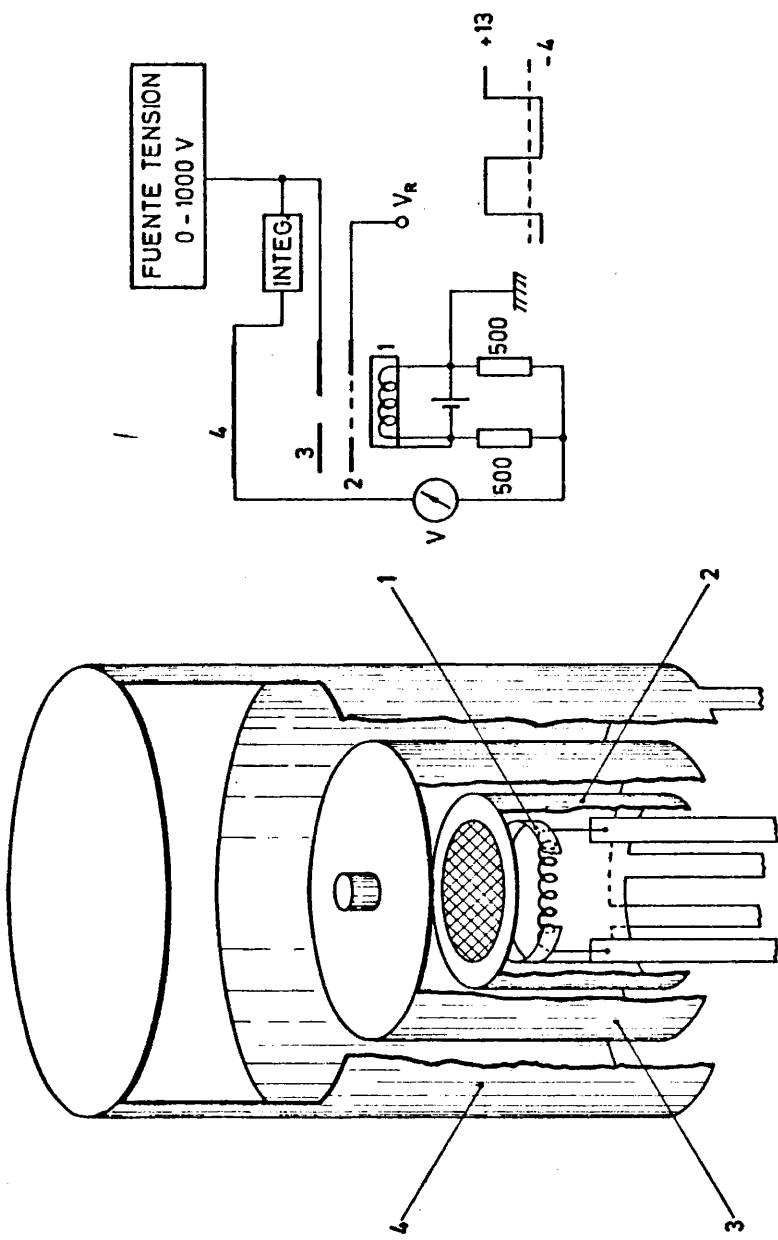


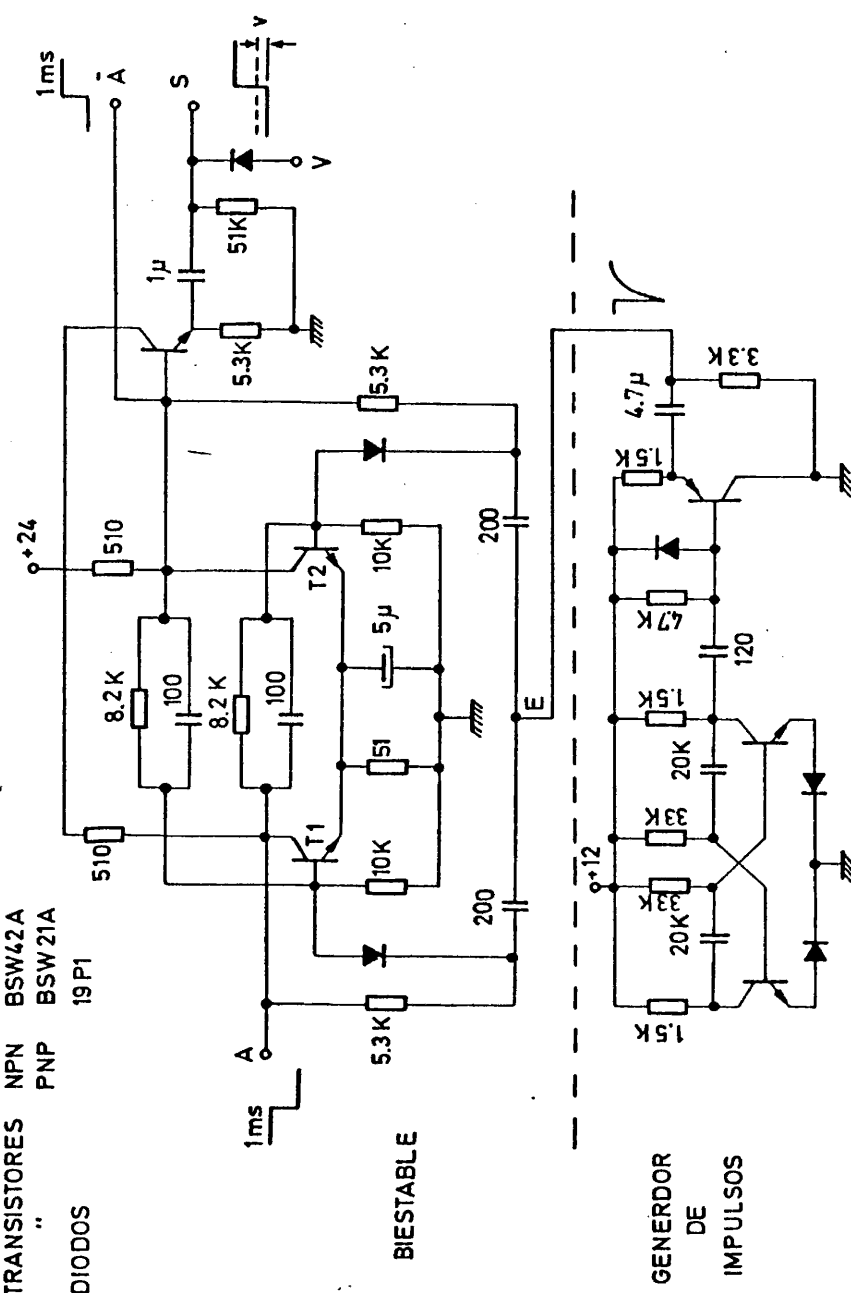
Fig. 19

los electrodos del cañón de electrones con el objeto de que el haz tenga la menor dispersión en energías posible. El filamento es de tungsteno toriado y emite suficiente intensidad con una tensión de caldeo de 4 V . El electrodo 1 unido al polo negativo del filamento concentra los electrones. Sobre la reja de control 2 actúa la señal cuadrada que modula el haz. El electrodo 3 está al mismo potencial que el ánodo 4 con el fin de evitar los problemas de penetración de campo, estando toda la zona de observación al potencial acelerador elegido. El integrador mide solo la corriente de electrones que pasa a través del orificio del electrodo 3 a la región de observación.

El haz tiene un diámetro aproximado de 2 mm y la resolución en energías, medido aplicando un potencial retardador al electrodo 3 y comprobado con el umbral de las funciones de excitación, resultó ser de 2,5 eV . Los electrodos han sido recubiertos con una capa de grafito que además de absorber la mayor parte de la luz dispersa del filamento evita en parte la producción de electrones secundarios.

El sistema óptico es el mismo que el utilizado para la medida de vidas medias (I.2.2). Se colocó el haz luminoso perpendicular a la rendija de entrada del monocromador con el objeto de que las posibles fluctuaciones del haz de electrones durante el tiempo que dura la medida no afecten apreciablemente.

TRANSISTORES NPN BSW42A  
 " PNP BSW21A  
 DIODOS 19P1



BIESTABLE

GENERADOR DE IMPULSOS

Fig.- 20

### II.2.3.- Sistema de detección en fase

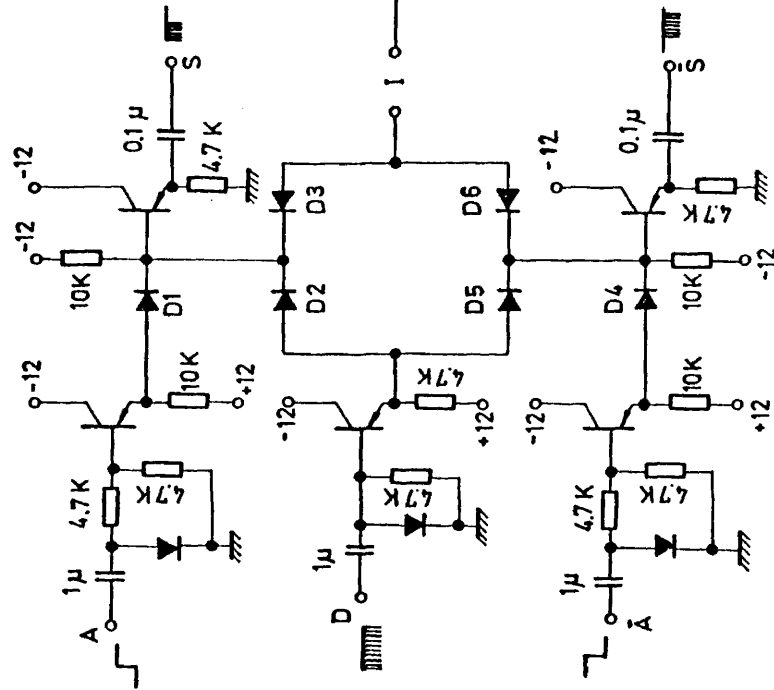
Tiene por objeto dotar al sistema detector de gran sensibilidad lo que permite medir las bandas de pequeña intensidad o bien poder reducir la presión de gas en la cámara a valores muy bajos. Como explicamos en II.2.1 la detección en fase se lleva a cabo modulando el haz de electrones aplicando una onda cuadrada de tensión a la rejilla para lo cual se ha usado un generador de impulsos con una frecuencia de 1 kHz y un circuito biestable (Fig. 20). Cada vez que un impulso negativo ataca a la entrada E del circuito biestable provoca el cambio de estado de los transistores T1 y T2 obteniendo en A y  $\bar{A}$  dos señales cuadradas complementarias. La salida S se lleva a la rejilla. Está en fase con  $\bar{A}$  y su parte negativa se encuentra a una tensión V variable a voluntad con el objeto de cortar por completo la corriente de electrones en el semiperiodo negativo.

La salida del fotomultiplicador es llevada a un amplificador y un discriminador que preparan convenientemente a los impulsos para ser llevados a los equipos de recuento, (ver Fig. 18). En la Fig. 21 se ha representado el esquema del amplificador lineal de impulsos que ha sido utilizado junto a un discriminador de amplitudes que es a su vez un circuito formador dando a la salida impulsos cuadrados de amplitud y anchura constantes e independientes de la forma del impulso del fotomultiplicador.

Las salidas A y  $\bar{A}$  procedentes del biestable y la del discriminador D atacan a un circuito de puertas lógicas, Fig. 22 a,



a) PUERTAS LOGICAS



TRANSISTORES NPN BSW42A

" PNP BSW21A

DIODOS 19 P1

b) CIRCUITO COMPARADOR

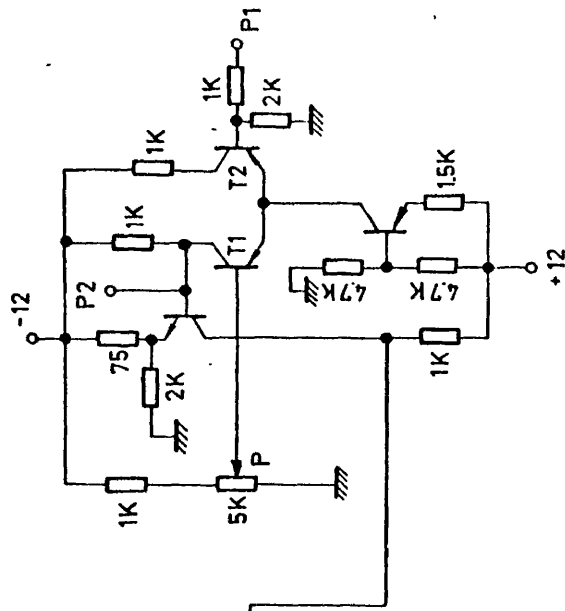


Fig. - 22

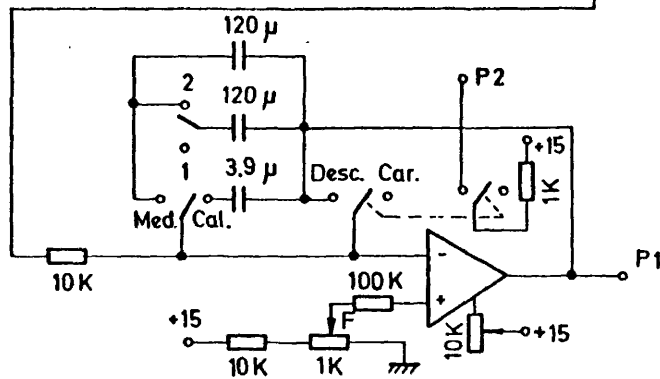
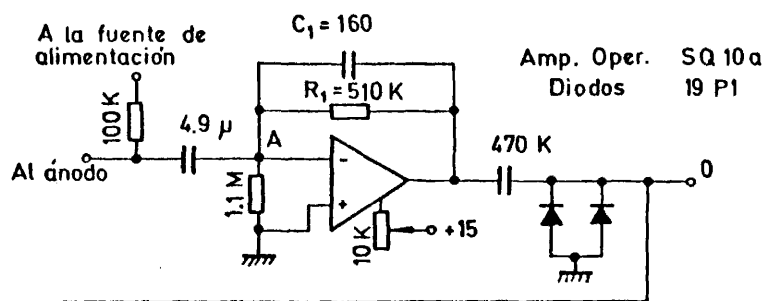
constituido por dos puertas Y de diodos (D1 , D2 , D3) y (D4 , D5 , D6) . A y  $\bar{A}$  son señales de permiso para los impulsos del discriminador cuando se encuentra en su parte negativa. Por tanto los im pulsos que provienen del fotomultiplicador durante el semiperiodo de luz se dirigen a S y los que aparecen en el semiperiodo siguiente a  $\bar{S}$  . Llevando las salidas S y  $\bar{S}$  a dos equipos de recuento de impulsos tenemos simultáneamente una medida de la intensidad luminosa más el fondo y otra solo del fondo. La entrada I está destinada a una señal exterior de inhibición dirigida a ambas puertas a través de D5 y D6 con el objeto de poder cesar automáticamente el recuento.

Se comprobó que en ausencia de gas en la cámara el número de cuentas en ambos equipos era el mismo dentro de la dispersión estadística. A pesar de su sencillez este sistema es especialmente preciso, pues basta que existan vapores en el interior de la cámara a una presión de  $3 \times 10^{-5}$  mm Hg para que el sistema los detecte.

#### II.2.4.- Integrador de corriente

Se ha diseñado este dispositivo con el objeto de conocer la carga total recogida por el ánodo durante cada medida y poder corregir las posibles variaciones de intensidad del haz. Se encuentra colocado en serie con el ánodo, (ver Figs. 18 y 19) y consta de dos etapas cuyo esquema puede verse en la Fig. 23 a). El punto A es tierra virtual para la señal alterna y la corriente atraviesa el paralelo  $C1||R1$  actuando el primer amplificador operacional como convertidor de

a) INTEGRADOR DE CORRIENTE



b) LINEALIDAD DEL INTEGRADOR

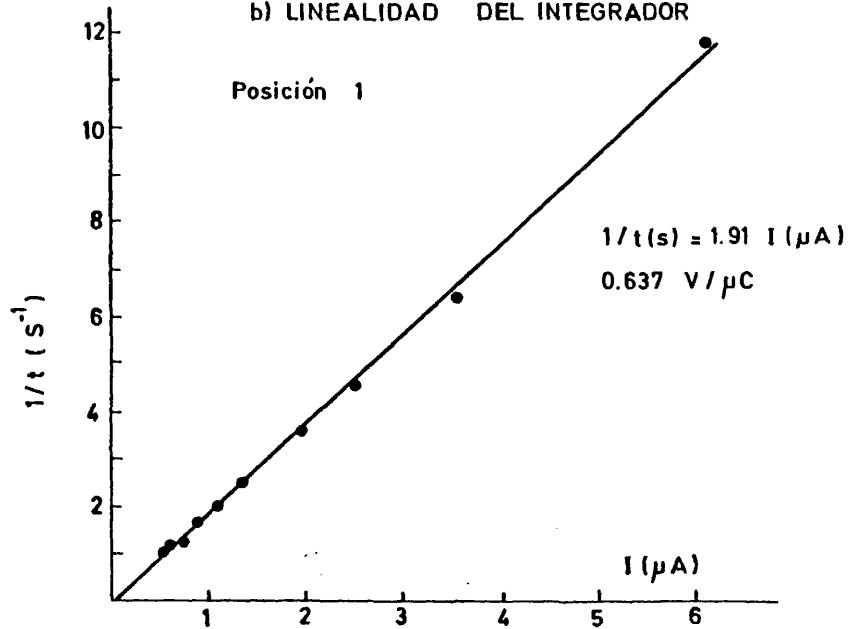


Fig.- 23

los impulsos de corriente en impulsos proporcionales de tensión. La salida  $\text{O}$  está destinada a un osciloscopio con el que puede ser detectado cualquier fluctuación de la corriente durante la medida. En la segunda etapa se integran los impulsos de tensión en el condensador elegido dando en  $\text{P1}$  una tensión negativa proporcional a la carga total recogida en el ánodo. La posible corriente de fuga existente se detecta rápidamente con el condensador de  $3,9 \mu\text{F}$  y puede ser corregida mediante el potenciómetro  $\text{F}$ .

Para automatizar el proceso de medida se ha construido un circuito comparador cuyo esquema aparece en la Fig. 22 b. En esencia es un disparador de *Schmitt* que compara la tensión de salida del integrador,  $\text{P1}$ , aplicado a su entrada, con una tensión fijada de antemano mediante el potenciómetro  $\text{P}$ . Cuando la tensión de base de  $\text{T1}$  es inferior a la de  $\text{T2}$  se produce el cambio de estado de estos transistores y la salida  $\text{I}$  pasa de negativa a positiva, actuando como señal de inhibición en la entrada  $\text{I}$  de las puertas lógicas, Fig. 22 a. La conexión  $\text{P2}$  con el integrador tiene por objeto volver todos los dispositivos a las condiciones iniciales al actuar el interruptor *descargar* (Fig. 23 a).

Con ayuda de este dispositivo los equipos cesan el recuento una vez que ha pasado una cantidad fija de carga quedando de este modo normalizadas las medidas de intensidad.

### II.2.5.- Calibraciones y medidas previas

#### a) Linealidad del integrador

Se comprobó la linealidad del integrador midiendo su respuesta para diferentes intensidades de corriente. Se aplicó para ello un generador de tensión de onda cuadrada de 1 KHz de frecuencia y 18,5 V de amplitud en serie con diferentes resistencias conocidas. En la Fig. 23 b) hemos representado la inversa del tiempo que se necesitó para obtener una salida de -3 V frente a la intensidad de corriente. Se observa que existe linealidad dentro del amplio margen de corrientes estudiado.

#### b) Perfil del haz

En este tipo de medidas es fundamental el conocimiento de la forma geométrica del haz luminoso producido al paso de los electrones. En nuestras experiencias el haz tiene aproximadamente simetría cilíndrica. El diámetro inicial viene dado por el del orificio del ánodo que es de 2 mm. Se ha observado visualmente que se mantiene aproximadamente cilíndrico lo que se comprueba con la huella dejada por los electrones en la pared opuesta del ánodo.

Se ha obtenido el perfil del haz moviendo transversalmente la lente y se ha comprobado que la intensidad luminosa a lo largo de su recorrido es aproximadamente constante e independiente de la tensión de aceleración, de la intensidad del haz y de la presión. En la Fig.

• LUZ DEL HAZ  
— FONDO

4284 Å N<sub>2</sub><sup>+</sup>  
200 eV  
8 mtorr

77

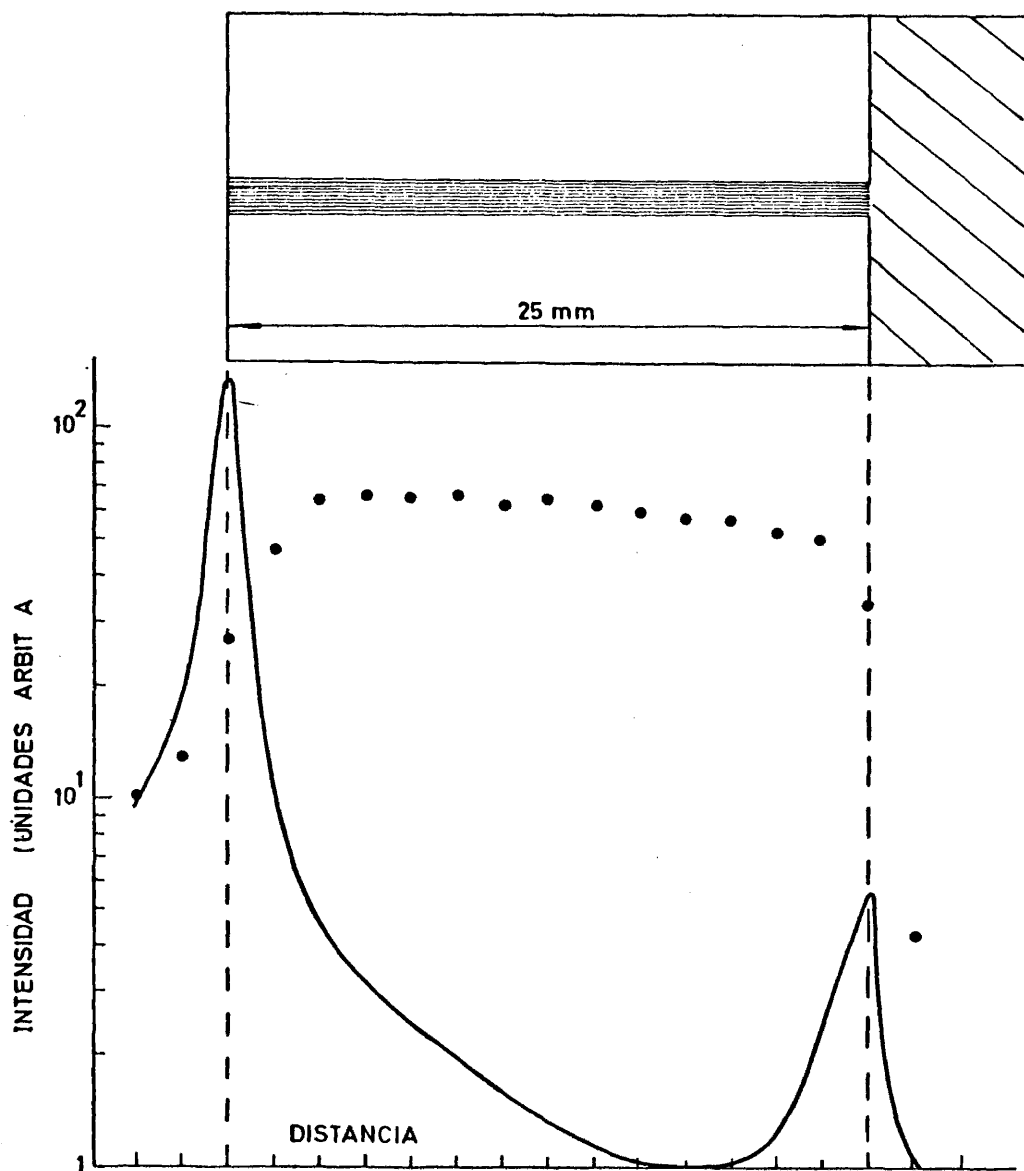


Fig.- 24

24 representamos una medida del perfil obtenida seleccionando la banda de  $4284 \text{ \AA}$  del primer Sistema Negativo del  $N_2^+$ . Se puede observar como aumenta la luz de fondo (línea continua) en las paredes del ánodo debido a luz dispersa proveniente del filamento.

#### c) Medida de comprobación en el Nitrógeno

Para comprobar la fiabilidad del método experimental se midieron las funciones de excitación de los niveles  $C^3\Pi_u$  del  $N_2$  y  $B^2\Sigma_u^+$  del  $N_2^+$  a partir de las transiciones correspondientes al segundo Sistema Positivo de la molécula ( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ ) y del primer Sistema Negativo del ión ( $B^2\Sigma_u^+ + \chi^2\Sigma_g^+$ ), (26). Se eligieron estos niveles, especialmente el  $B^2\Sigma_u^+$ , por existir abundante bibliografía sobre sus funciones de excitación.

Las medidas se hicieron en el rango de energías comprendido entre el umbral correspondiente y  $500 \text{ eV}$ . No se observó ninguna variación con la presión dentro de los márgenes en que se trabajó ( $0,1 \text{ m.torr} - 5 \text{ mtorr}$ ). Como era de esperar tampoco se encontró ninguna dependencia de la función de excitación con la transición elegida.

En la Fig. 25 se compara la función de excitación para el nivel  $C^3\Pi_u$  del  $N_2$  obtenida por nosotros con la de otros autores (27),(28). Se puede apreciar que los resultados son concordantes dentro del rango estudiado por estos autores. Respecto a la función de excitación del  $B^2\Sigma_u^+$  del  $N_2^+$  se ha comparado con los resultados obtenidos por

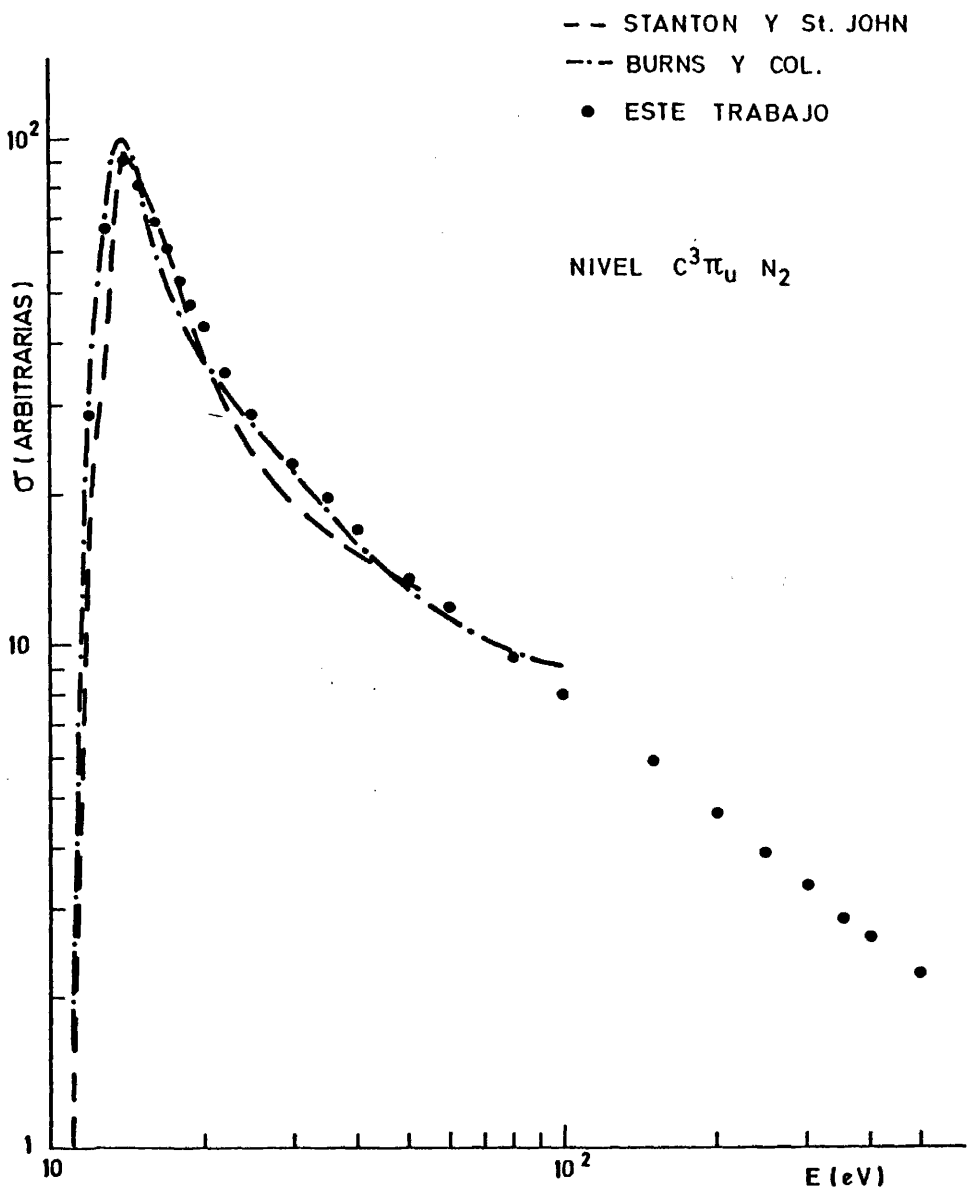


Fig.- 25

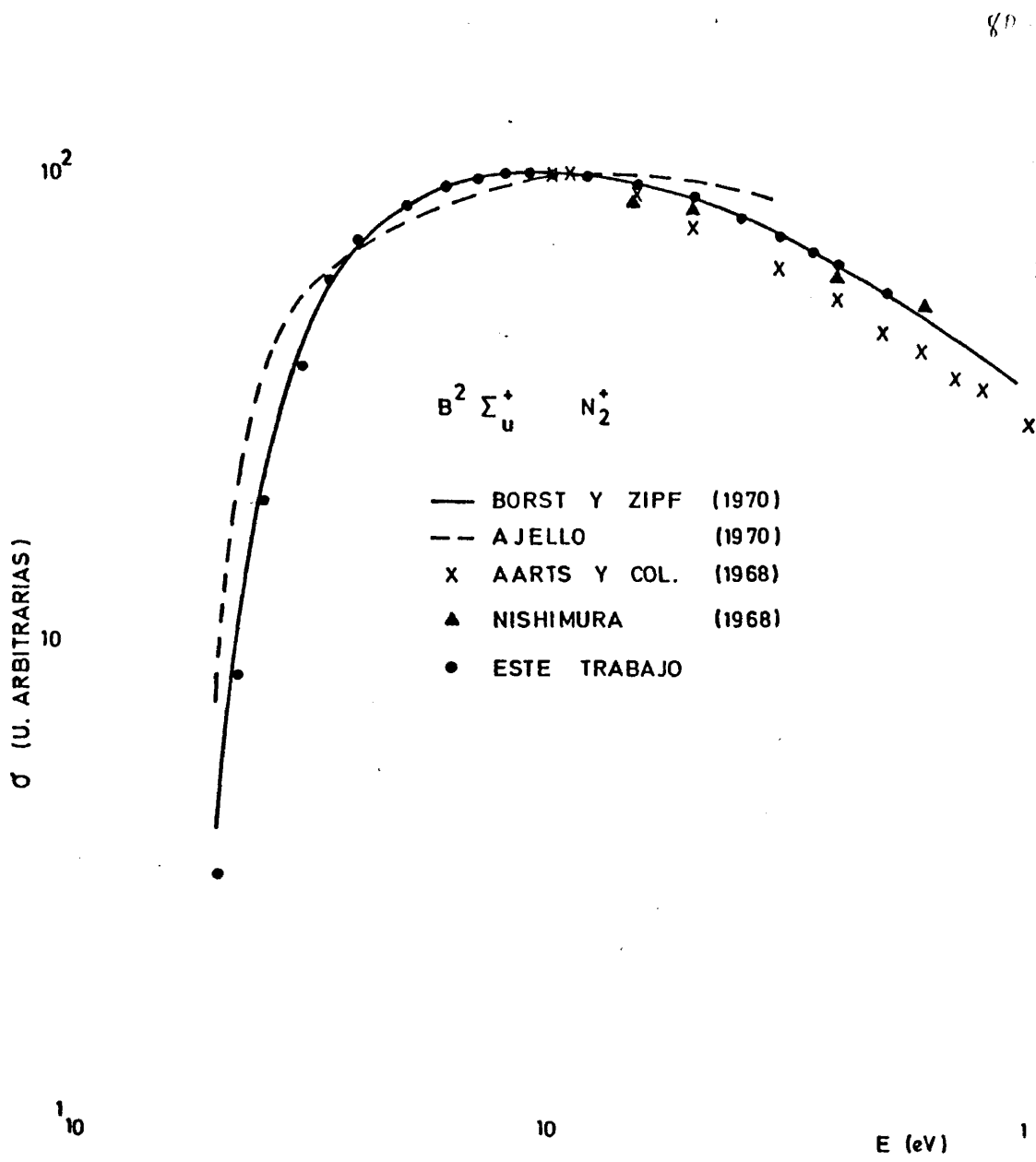


Fig.- 26

diversos autores (28),(29),(30),(31),(32),(34) y (35) observandose en general concordancia. En la Fig. 26 se representan las medidas de las referencias (30), (31), (34) y (35) junto al resultado obtenido en este trabajo. Se puede observar que existe un gran acuerdo con los resultados de W.Borts y E.C.Zipf (34) y algunas discrepancias con los resultados de Aarts y col. (31) y con el trabajo de Ajello (35). Estos, últimos autores han medido también la sección eficaz de los niveles del  $CO^+$  y como veremos en el capítulo IV en las funciones de excitación obtenidas aparecen discrepancias semejantes.

### II.3.- MEDIDA DEL VALOR ABSOLUTO DE LA SECCION EFICAZ

#### II.3.1.- Descripción general

El valor absoluto de la sección eficaz de excitación se ha obtenido experimentalmente tomando como patrón la sección eficaz de un nivel del Helio. El método está basado en la comparación de las intensidades luminosas de una línea del Helio y una banda molecular que partan de los niveles a comparar. El dispositivo experimental es el mismo que el utilizado para la medida de funciones de excitación y descrito en II.2.

El número de fotones detectados por el fotomultiplicador en un cierto intervalo de tiempo,  $L_{ji}$ , correspondiente a una transición atómica o molecular  $j \rightarrow i$  será, teniendo en cuenta II.5:

$$L_{ji} = KE(\lambda)N_0Q\sigma_{ji} \quad (II.6)$$

en donde  $K$  incluye a todos los factores geométricos,  $E(\lambda)$  es la eficiencia de detección de la línea o banda,  $N_0$  es el número de átomos en el estado fundamental,  $Q$  es el número total de electrones que han pasado en ese intervalo de tiempo y  $\sigma_{ji}$  es la sección eficaz parcial. Supongamos dos transiciones  $(j \rightarrow i)$  y  $(j' \rightarrow i')$ , incluso de diferentes especies atómicas o moleculares. Si se conservan los factores geométricos se cumplirá:

$$\sigma_{ji} = \frac{L_{ji}}{L_{j'i'}} \frac{E'(\lambda')}{E(\lambda)} \frac{P'}{P} \frac{Q'}{Q} \sigma_{j'i'}$$

en donde  $P$  y  $P'$  son las presiones de gas, directamente proporcionales al número de átomos o moléculas  $N_0$  y  $N'_0$ .

La forma de operar en la práctica ha consistido en obtener la intensidad luminosa para muchos valores de la presión y representar  $L_{ji}$  en función de  $P$ . Como se deduce de (II.6) se deben ajustar a una recta que pase por el origen y cuya pendiente,  $m$ , será proporcional al valor medio de  $L_{ji}/P$  y por tanto:

$$\sigma_{ji} = \frac{E'(\lambda')}{E(\lambda)} \frac{Q'}{Q} \frac{m}{m'} \sigma_{j'i'} \quad (II.7)$$

Las intensidades luminosas se pueden medir con precisión con el dispositivo de detección en fase y  $Q'/Q$  con el integrador de corriente.

### II.3.2.- Medida de la presión

Para hacer el vacío en la cámara de colisión se ha utilizado

un sistema convencional formado por una bomba rotatoria y una difusora de aceite *Leyboldiff* 40 consiguiendo una presión residual de  $10^{-6}$  torr. El gas CO se introduce en el sistema a través de una llave de aguja manteniéndose una presión constante en régimen de flujo continuo.

Para la medida de la presión de gas en la cámara de colisión se ha utilizado un manómetro tipo *Penníng*, que cubre el rango  $10^{-3}$  torr -  $10^{-6}$  torr, y dos tipo *Pítaní* para el rango  $10^{-3}$  torr - 1 torr. Dada la importancia del conocimiento de la presión en la medida de secciones eficaces se han calibrado periódicamente los manómetros en el rango de trabajo con un manómetro de mercurio tipo *Kammerer*. En las Figs. 27 y 28 se muestran las curvas de calibrado obtenidas.

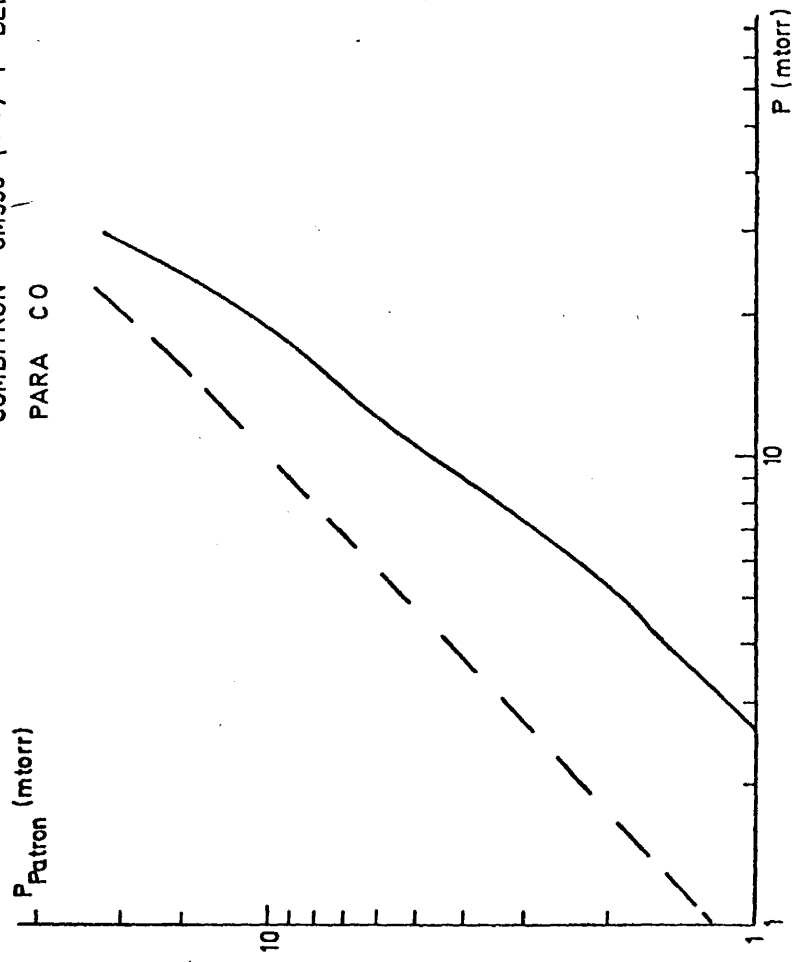
### II.3.3.- Corrección por la eficiencia

En general el sistema óptico tiene diferente eficiencia para la medida de las intensidades de las líneas o bandas a comparar. Esto es debido, por una parte, a la diferente longitud de onda y por otra a la diferente forma espectral.

Si es  $I(\lambda)$  la forma natural de la línea o banda y  $P_i(\lambda)$  el perfil instrumental del sistema dispersor, la forma espectral observada por el fotomultiplicador es la convolución de ambas

$$I_F(\lambda) = \int_0^{\infty} P_i(\lambda - \lambda') I(\lambda') d\lambda'$$

CURVAS DE CALIBRACION DEL MANOMETRO  
COMBITRON CM330 (—) Y DEL AV-6401 (---)  
PARA CO



84

Fig.- 27

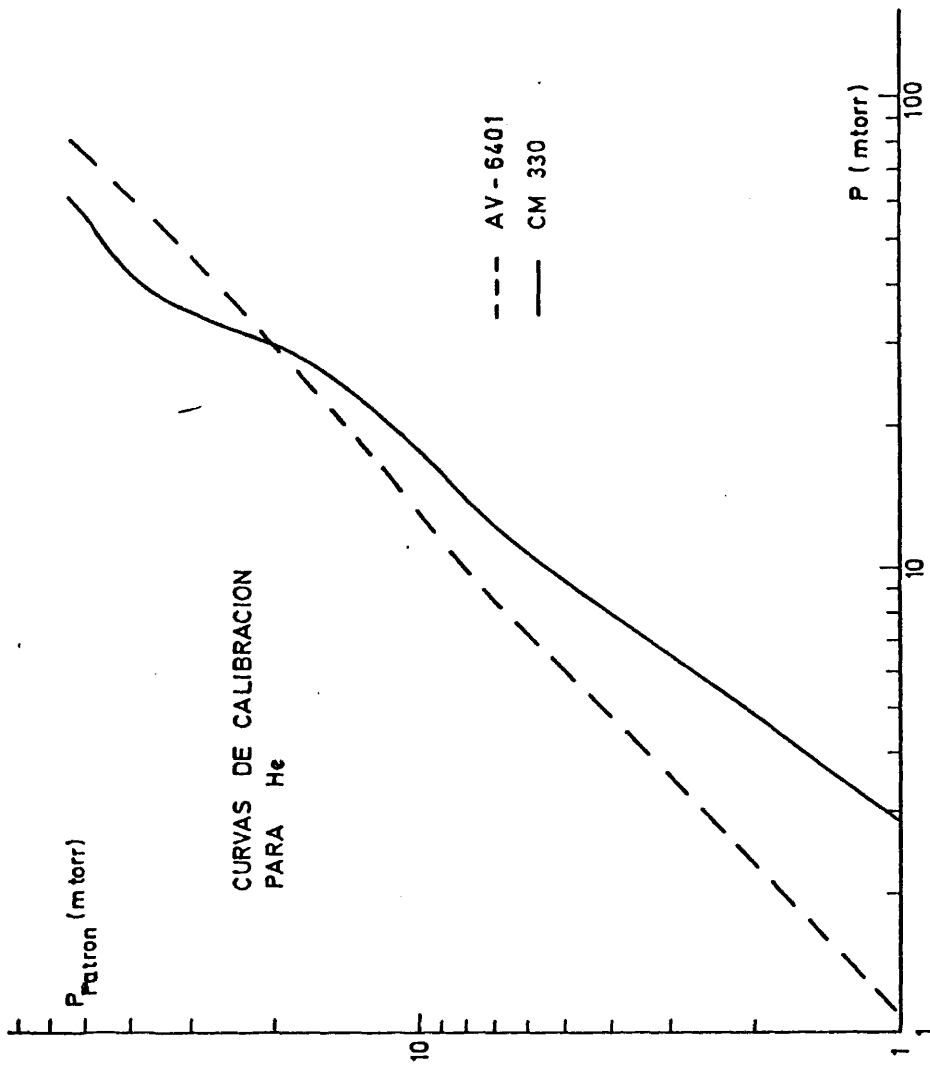


Fig.- 28

y la intensidad detectada en la longitud de onda,  $\lambda_0$ , a la que se efectúa la medida:

$$I_F(\lambda_0) = \int_0^{\infty} P_i(\lambda_0 - \lambda') I(\lambda') d\lambda'$$

en general distinta de la intensidad real

$$I = \int_0^{\infty} I(\lambda') d\lambda'$$

a menos que la anchura de la línea o banda sea mucho menor que la del perfil.

Como vimos en I.4.2 el área total obtenido con el sistema detector es igual a la intensidad total real:

$$A = \int_0^{\infty} I_F(\lambda') d\lambda' = \int_0^{\infty} I(\lambda') d\lambda'$$

Por tanto la relación entre intensidad medida  $I_F(\lambda_0)$  e intensidad real  $I = A$  es:

$$I = \frac{A}{I(\lambda_0)} I(\lambda_0)$$

Se han medido los cocientes  $A/I(\lambda_0)$  para cada línea y banda espectral utilizadas en la comparación por medio de la técnica descrita en el apartado I.4.

Teniendo en cuenta además la diferente eficiencia del sistema

óptico por la diferente longitud de onda (I.4.3), el cociente  $E'(\lambda')/E(\lambda)$  de (II.7) puede ser escrito como:

$$\frac{E'(\lambda')}{E(\lambda)} = \frac{\epsilon(\lambda'_0)}{\epsilon(\lambda_0)} \times \frac{A'/I(\lambda'_0)}{A/I(\lambda_0)}$$

#### II.3.4.- El nivel $5^1S$ del Helio

Como ya hemos comentado en anteriores apartados se ha medido la sección eficaz de los niveles del  $CO^+$  tomando como patrón la de un nivel del Helio. Los niveles  $4^1S$  y  $5^1S$  son apropiados para tal fin (36), pues no están conectados ópticamente con el fundamental no existiendo atrape radiativo y por ser niveles excitados altos son improbables las cascadas radiativas desde niveles superiores. Se ha elegido el nivel  $5^1S$  por existir una transición de  $4437 \text{ \AA}$ , ( $5^1S - 2^1P$ ) más próxima a la zona espectral de interés que las que parten del  $4^1S$ .

Como el Helio tiene una estructura atómica sencilla es posible hacer cálculos teóricos de la sección eficaz de excitación por colisión con electrones (37). Para energías de impacto suficientemente altas la sección eficaz de excitación a un estado singlete puede ser obtenida a partir de la primera aproximación de Born. Bell, Kennedy y Kingston (38) han hecho cálculos para el nivel  $5^1S$  y los resultados obtenidos aparecen representados en la Fig. 29. Los puntos (a) y (a') corresponden al cálculo hecho en las formulaciones longitud y velocidad<sup>(1)</sup> respectivamente tomando funciones de onda de Hartree-Fock

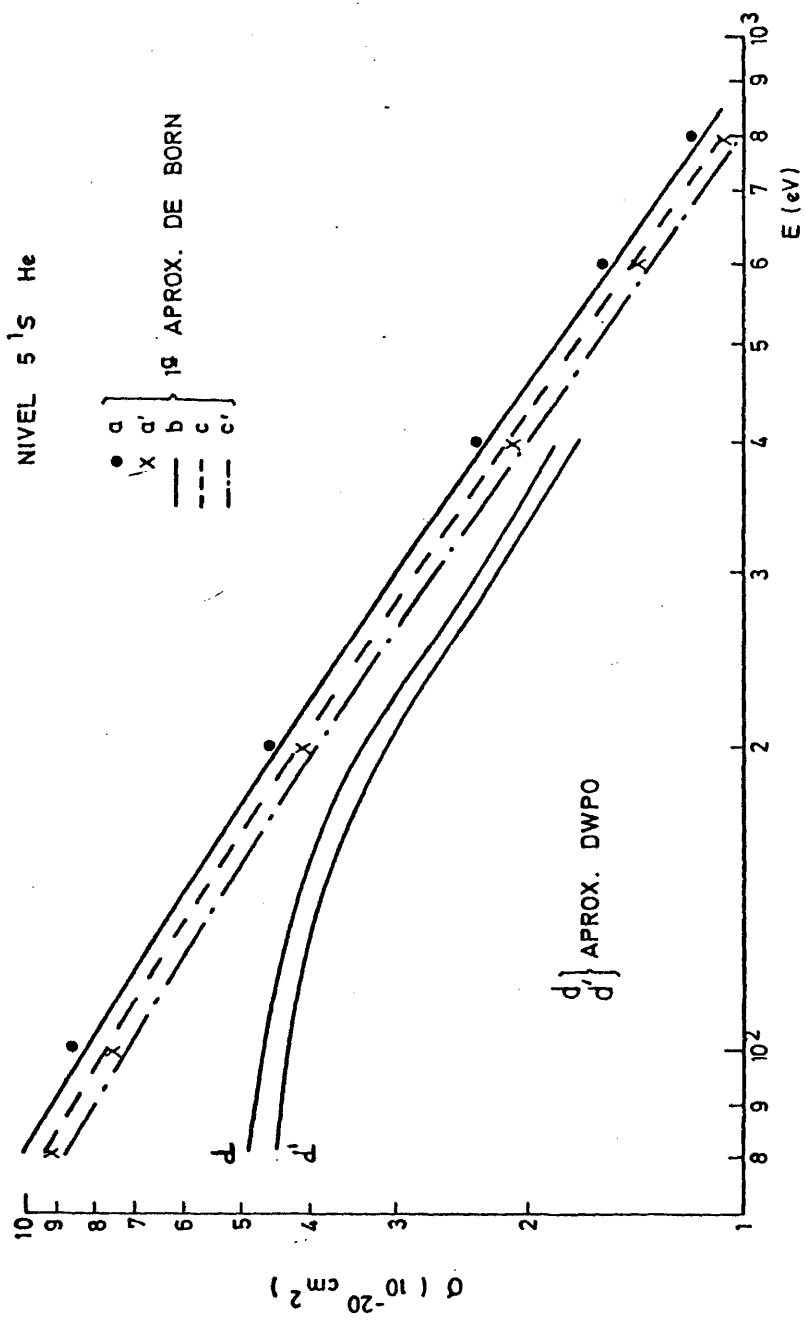


Fig - 29

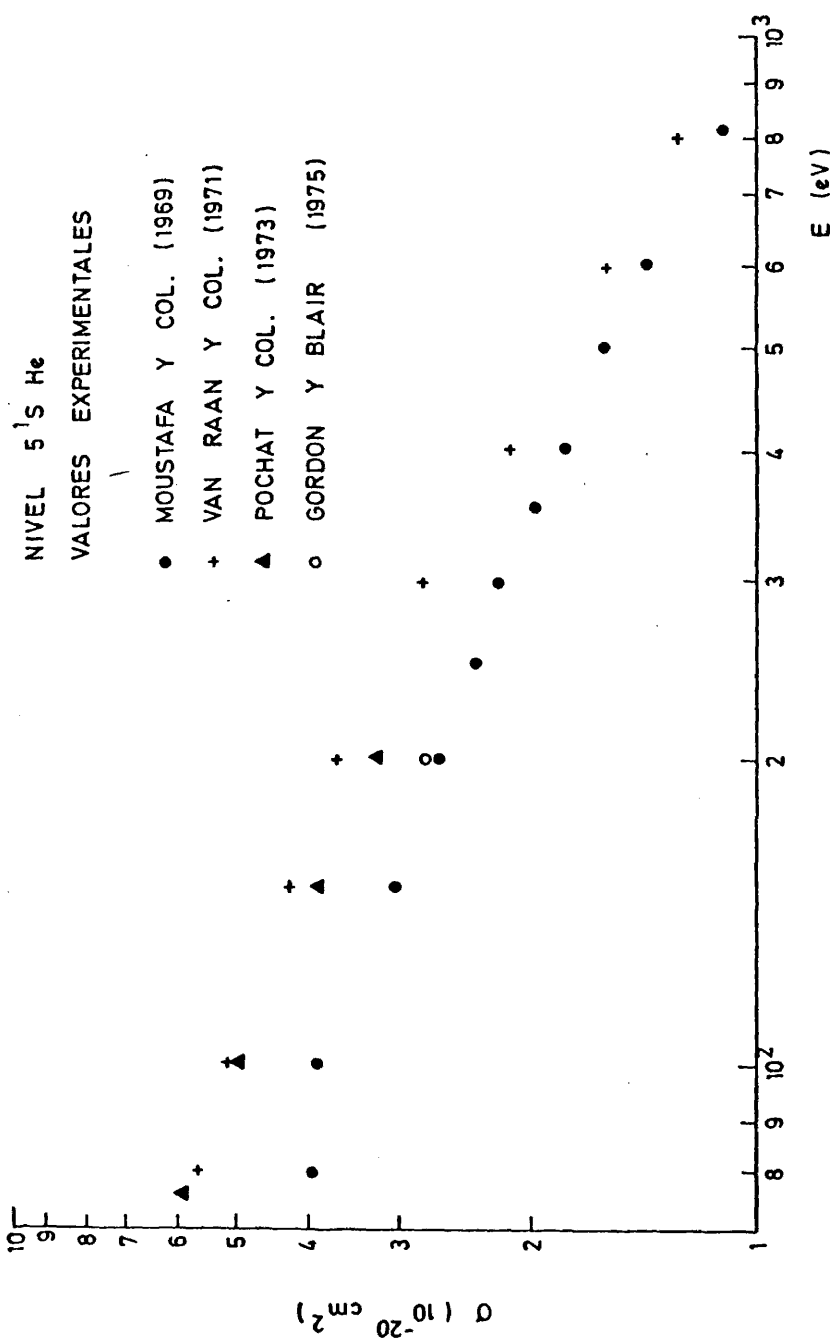


Fig. - 30

no restringidas tanto para el fundamental como para el  $5^1S$  (38) . La curva (b) corresponde al cálculo en formulación longitud tomando funciones de onda multiparamétricas correlacionadas para ambos estados (39) y las curvas (c) y (c') corresponden a los cálculos en formulación longitud y velocidad tomando para el estado fundamental la función de ondas de seis parámetros de Stewart y Webb (40) obtenida por un método variacional y para el excitado una función de ondas del tipo Hartree-Fock no restringida (39). En la misma figura se han representado los resultados obtenidos por Scott y McDowell (41) aplicando dos variantes de la aproximación DWPO (distorted wave polarized orbital). Este método es de mayor precisión que la aproximación de Born para energías intermedias.

Existen también resultados experimentales de la sección eficaz de este nivel. En la Fig. 30 se han representado las medidas más recientes (36),(42),(43) y (44) obtenidas todas ellas por el método óptico. Existen algunas discrepancias entre los diversos autores pero en general comparando con los resultados teóricos, Fig. 29, se puede observar que existen buen acuerdo con los resultados obtenidos por el método DWPO para energías medias y con los obtenidos con la primera aproximación de Born para energía superiores a 400 eV .

#### II.4.- POSIBLES FUENTES DEL ERROR. CORRECCIONES

Vamos a analizar a continuación las posibles causas de error del método óptico y las correcciones que hay que hacer en el caso de que se

presenten.

#### II.4.1.- Cascadas radiativas

Cuando el nivel en estudio puede ser poblado por cascada desde otros niveles la ecuación (II.2) se convierte en:

$$\frac{dN_j}{dt} = N_0 \sigma_j J - \frac{N_j}{\tau_j} + A_{kj} N_k \quad (\text{II.8})$$

en donde  $N_k$  es la población del nivel excitado  $k$  que tiene una probabilidad de transición al nivel en estudio  $j$  de  $A_{kj}$ . En la hipótesis de que  $k$  no sea poblado por ningún otro, se cumple:

$$\frac{dN_k}{dt} = N_0 \sigma_k J - \frac{N_k}{\tau_k} \quad (\text{II.9})$$

Resolviendo el sistema (II.8) y (II.9) se obtiene que una vez transcurrido un tiempo mucho mayor que las vidas medias de los dos niveles  $\tau_j$  y  $\tau_k$  se llega a un equilibrio en el que  $N_j$  vale:

$$N_j = N_0 J \tau_j \sigma_j'$$

en donde

$$\sigma_j' = \sigma_j + A_{kj} \tau_k \sigma_k \quad (\text{II.10})$$

es la llamada *sección eficaz aparente*. Por tanto la ecuación (II.4) se convierte en:

$$I_{ij} = N_o J \frac{A_{ji}}{\sum_i A_{ji}} \sigma_j^i$$

En el caso de que las secciones eficaces de excitación de  $k$  y  $j$  dependan de forma diferente de la energía la función óptica de excitación, proporcional a  $I_{ij}(E)$  y por tanto a  $\sigma_j^i(E)$ , no será igual a la función de excitación del nivel en estudio,  $\sigma_j(E)$ .

Existe un método para corregir la función óptica de excitación basado en el análisis temporal del decaimiento de la intensidad luminosa cuando cesa el haz de electrones.

Si  $J(t)$  verifica

$$\begin{aligned} J(t) &= J & 0 < t < t_o \\ J(t) &= 0 & t \geq t_o \end{aligned}$$

siendo  $t_o \gg \tau_j$  y  $t_o \gg \tau_k$ , para  $t > t_o$  se cumple:

$$N_j(t) = I_1 e^{-(t-t_o)/\tau_j} + I_2 e^{-(t-t_o)/\tau_k}$$

es decir una suma de dos exponenciales con vidas medias  $\tau_j$  y  $\tau_k$  y con amplitudes:

$$I_1 = N_o \sigma_j^j J \tau_j - \frac{A_{kj} N_o \sigma_k^j J}{1/\tau_j (1/\tau_j - 1/\tau_k)} \quad (\text{II.11})$$

$$I_2 = \frac{A_{kj} N_o \sigma_k^J}{1/\tau_k (1/\tau_j - 1/\tau_k)} \quad (\text{II.12})$$

De (II.10), (II.11) y (II.12) se deduce que:

$$\sigma_j = \sigma_j^! \left( \frac{I_1}{I_1 + I_2} + \frac{I_2}{I_1 + I_2} \frac{\tau_j}{\tau_k} \right)$$

Con el método experimental de medida de vidas medias descrito en el capítulo I se puede obtener  $\tau_j$ ,  $\tau_k$ ,  $I_1$  e  $I_2$  siempre que las vidas medias se diferencien al menos en un 50%, (2), (3). Haciendo el análisis temporal de la desexcitación para sucesivas energías del haz de electrones podemos obtener la función de excitación  $\sigma_j(E)$  a partir de la función óptica de excitación  $\sigma_j^!(E)$ . Del mismo modo se pueden corregir las medidas absolutas de la sección eficaz.

Como ya veremos en los siguientes capítulos las medidas presentadas en este trabajo no han presentado problemas de cascadas radiativas.

#### II.4.2.- Insuficiente resolución óptica

Cuando, por no tener suficiente resolución en longitud de onda, el sistema detector ve luz procedente de otra línea o banda es necesario corregir la medida. Lo mismo que en el problema de cascadas radiativas, esto se puede hacer a partir del análisis temporal de la intensidad luminosa. En este caso las amplitudes en el origen de las diferen-

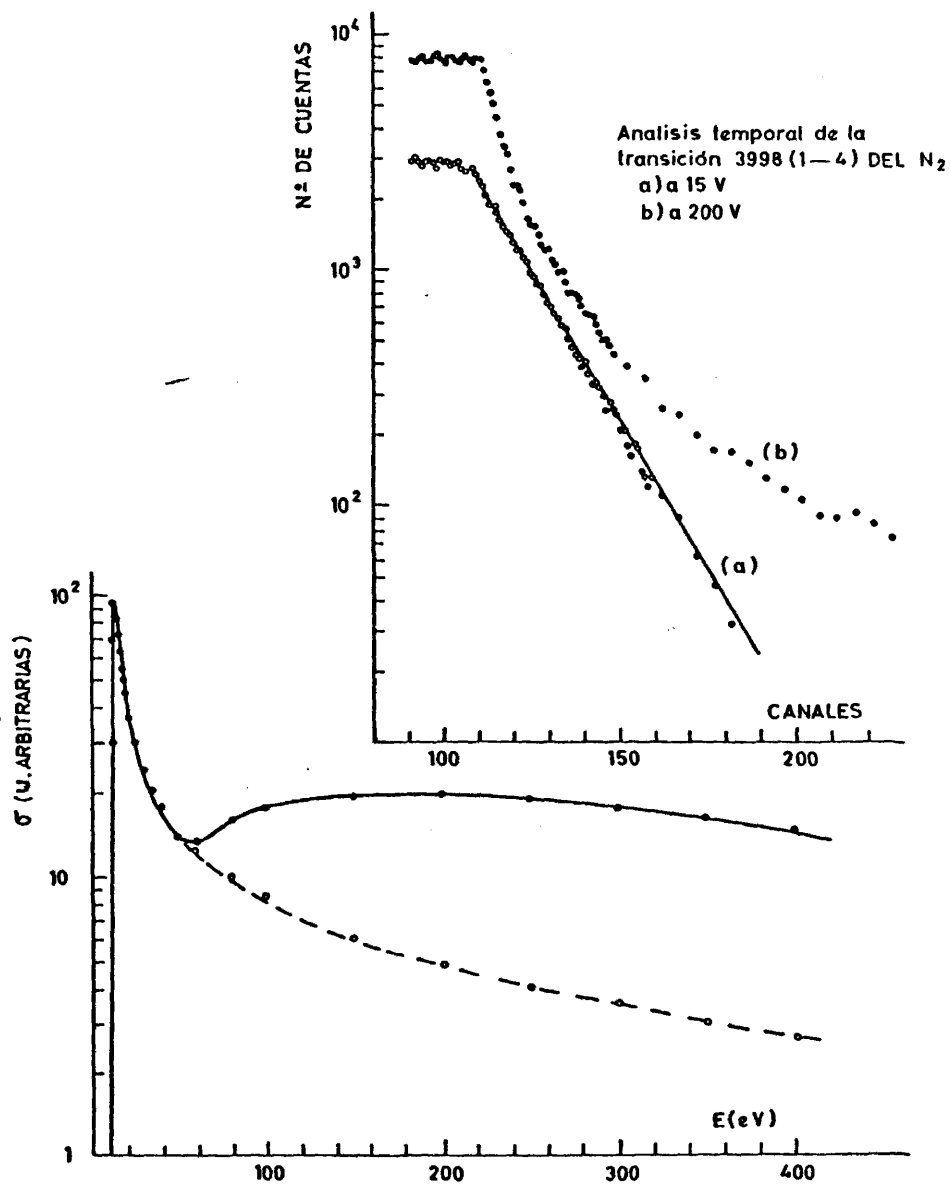


Fig. 31

tes componentes son proporcionales a las fracciones con que contribuyen cada una de las transiciones a la intensidad total observada.

Un caso ilustrativo es el de la banda de  $3998 \text{ \AA}$  correspondiente al nivel vibracional 1 del estado  $C^3\Pi_u$  de la molécula  $N_2$ . Un análisis de la desexcitación a diferentes energías del haz permitió comprobar la presencia de varios componentes exponenciales lo que dio lugar a correcciones de hasta un 65%, siendo la forma de la función de excitación, después de las correcciones, la típica de todo el sistema electrónico al que pertenece la banda. Se ha identificado la presencia de la línea de  $3995 \text{ \AA}$  del  $N^+$  producido en la disociación de la molécula. (Fig. 31).

#### II.4.3.- Desexcitaciones colisionales

Como vimos en I.3.2 en el caso de que la probabilidad de desexcitación colisional de un nivel excitado  $j$  sea importante la vida media aparente de la población  $\tau_{aj}$  está relacionada con la vida media del nivel  $\tau_j$  por:

$$\frac{1}{\tau_{aj}} = \frac{1}{\tau_j} + N_0 \bar{v}_j \sigma_{cj} \quad (\text{II.13})$$

en donde  $N_0$  es la población del fundamental,  $\bar{v}_j$  la velocidad relativa media de las moléculas  $j$  y  $\sigma_{cj}$  la sección eficaz de desexcitación colisional del nivel  $j$ .

Por tanto la población en el equilibrio será:

$$N_j = N_o J \sigma_j \tau_{aj}$$

y la intensidad en una transición al nivel  $i$

$$I_{ji} = N_o J \sigma_{aji} \quad (\text{II.14})$$

en donde

$$\sigma_{aji} = \sigma_{ji} \frac{\tau_{aj}}{\tau_j}$$

es una sección eficaz parcial aparente que, teniendo en cuenta (II.12), vale:

$$\sigma_{aji} = \sigma_{ji} \frac{1}{1 + N_o \bar{v}_j \alpha_{cj} \tau_j} \quad (\text{II.15})$$

Como  $1/(1 + N_o \bar{v}_j \alpha_{cj} \tau_j)$  es independiente de la energía de los electrones la función de excitación no se ve afectada por los procesos colisionales. Sin embargo es necesaria tener en cuenta este fenómeno en la medida del valor absoluto de la sección eficaz.

Como  $N_o$  es proporcional a la presión  $P$ , ( $P = KN_o$ ), la intensidad luminosa vale:

$$I_{ji} = KJ \frac{P}{1 + \alpha P \tau_j} \alpha_{aji} \quad (\text{II.16})$$

con

$$\alpha = \frac{\bar{v}_j \sigma_{cj}}{K}$$

Cuando  $P$  tiende a cero (II.16) se comporta igual que en el caso de no existir desexcitaciones colisionales.

$$\left( \frac{dI_{ji}}{dP} \right)_{P \rightarrow 0} = KJ\sigma_{ji}$$

Por tanto la relación entre las secciones eficaces de dos niveles que sufren desexcitaciones colisionales será, generalizando (II.7):

$$\sigma_{ji} = \frac{E'(\lambda')}{E(\lambda)} \frac{Q'}{Q} \frac{\left( \frac{dI_{ji}}{dP} \right)_{P \rightarrow 0}}{\left( \frac{dI_{j'i'}}{dP} \right)_{P \rightarrow 0}} \sigma_{j'i'} \quad (\text{II.17})$$

#### II.4.4.- Anisotropía de la radiación

En general la radiación emitida en las desexcitaciones está parcialmente polarizada y la emisión no es isótropa (23). La distribución angular para radiación dipolar eléctrica está relacionada con la fracción de polarización de la luz según la ley:

$$I(\theta) = 3(100 - P \cos^2\theta)\bar{I}/(300 - P)$$

siendo  $\theta$  el ángulo de observación con respecto al haz de electrones,

$\bar{I}$  la intensidad promedio y  $P$  el tanto por ciento de polarización

$$P = 100 \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$$

en donde  $I_{\parallel}$  e  $I_{\perp}$  son las intensidades, observadas a  $90^{\circ}$  del haz, de los componentes con vector eléctrico paralelo y perpendicular al haz respectivamente.

En la mayor parte de los casos experimentales  $\theta = 90^{\circ}$  y por tanto:

$$\bar{I} = I(90^{\circ})[1 - P/300] \quad (\text{II.18})$$

La sección eficaz real  $\sigma$  es proporcional a  $\bar{I}$  y según (II.18) está relacionada con la sección eficaz aparente,  $\sigma_1$ , obtenida de la intensidad observada a  $90^{\circ}$ , según

$$\sigma = \sigma_1 [1 - P/300]$$

lo que nos permite corregir la función óptica de excitación si conocemos  $P$ . El tanto por cierto de polarización  $P$  puede ser obtenido con un polarizador teniendo en cuenta que, en la práctica, la eficiencia del sistema óptico varía con el ángulo de polarización (ver Fig. 14).

Los efectos de anisotropía de la radiación son importantes en el estudio de la sección eficaz para energías próximas al umbral en

que el tanto por ciento de polarización es grande. Sin embargo en el estudio o energías intermedias y altas la radiación emitida es prácticamente isótropa (23).

#### II4.5.- *Atrape radiativo*

Aparece en la medida de niveles conectados ópticamente con el fundamental. Este fenómeno aumenta con la presión y lo mismo que en el caso de desexcitaciones colisionales la sección eficaz real se obtiene por extrapolación de las medidas a presión nula.

Este fenómeno no ha aparecido en las medidas presentadas en este trabajo por tratarse de un ión. Aunque los niveles medidos están conectados con el fundamental del ión la población de este último es suficientemente pequeña para que el atrape radiativo sea despreciable.

#### II4.6.- *Presencia de campos eléctricos en la región de colisión*

Este fenómeno se traduce en una pérdida de resolución del haz de electrones y a veces en una cierta indeterminación de la energía de estos. El campo eléctrico en la región de colisión aparece debido principalmente a dos causas. La penetración de campo y la carga de espacio.

Como ya se explicó en II.2.2 en la cámara de colisión diseñado

para este trabajo el electrodo 3 , (Fig. 19), tiene como misión evitar la penetración de campo. En la medida de especies neutras la carga de espacio es debida solo a los electrones y aun con corrientes de mayor intensidad que la empleada en este trabajo las correcciones no superan la décima de electronvoltio. Sin embargo como vimos en I.3.3 en el caso de medida de iones de larga vida media la carga de espacio que afecta fundamentalmente, transcurrido un cierto tiempo desde la excitación, es la debida a los iones positivos. Este fenómeno daba lugar a un ensanchamiento de la nube de iones y a la posibilidad de desaparecer de la zona de visión. En nuestras experiencias con el nivel  $A^2\Pi_1$  este fenómeno no ha aparecido por estar el haz de electrones perpendicular a la rendija de entrada del monocromador. Se comprobó que la intensidad luminosa emitida por unidad de carga por las bandas del sistema *Cola de Cometa* era independiente de la intensidad del haz.

---

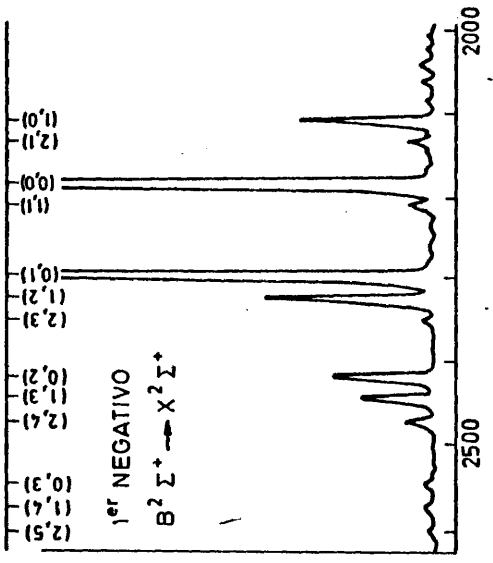
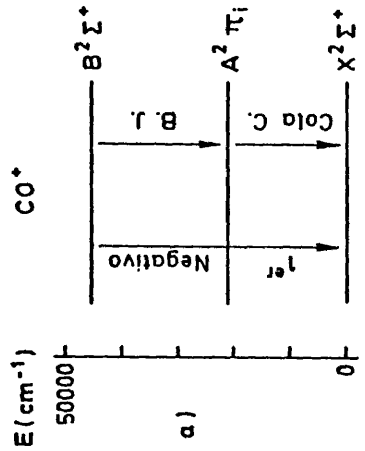
(1) *length* y *velocity* en la bibliografía inglesa.

## CAPITULO III

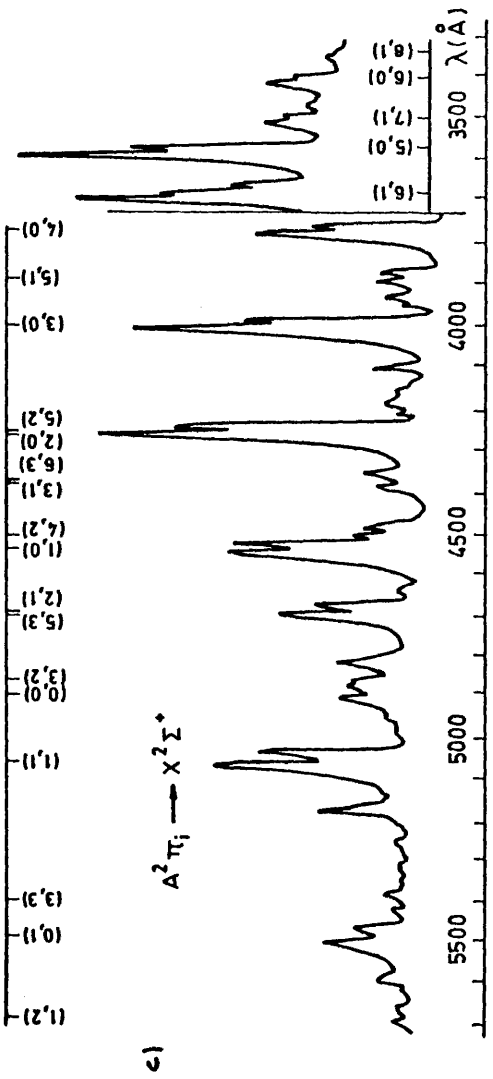
RESULTADOS OBTENIDOS EN LA MEDIDA DE VIDAS  
 MEDIAS E INTENSIDADES RELATIVAS. OTROS PARAMETROS

III.1.- DIAGRAMA DE NIVELES Y ESPECTRO DE LA MOLECULA  $CO^+$ 

Aunque hoy día se sabe de la existencia de hasta once estados electrónicos (17) de la molécula  $CO^+$  solo se conoce la estructura vibracional y rotacional del fundamental  $\chi^2\Sigma^+$  y de los dos primeros excitados  $A^2\Pi_i$  y  $B^2\Sigma^+$  sobre los que se ha centrado el estudio presentado en este trabajo. Las transiciones entre estos estados, Fig. 32 a), dan lugar al espectro de bandas del  $CO^+$  formado por el sistema COLA DE COMETA correspondiente a la transición  $A^2\Pi_i \rightarrow \chi^2\Sigma^+$  que se encuentra en la zona visible y ultravioleta próxima, el Primer Sistema Negativo ( $B^2\Sigma^+ \rightarrow \chi^2\Sigma^+$ ) en el ultravioleta y el Sistema de Baldet-Johnson ( $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_i$ ) en el ultravioleta próximo. En las Figs. 32 b) y c) mostramos el espectro obtenido con nuestro dispositivo experimental en donde aparecen los dos primeros sistemas de bandas mencionados. El sistema de Baldet-Johnson es de mucha menor intensidad y la mayor parte de sus bandas aparecen ocultas bajo las del sistema COLA DE COMETA.



SISTEMA "COLA DE COMETA"



### III.2.- VIDAS MEDIAS RADIATIVAS

#### III.2.1.- Estado $A^2\Pi_i$

Se han medido las vidas medias de los niveles vibracionales  $v' = 1, 2, 3, 4$  y  $5$  mediante el análisis temporal de la luz emitida en las bandas del Sistema COLA DE COMETA. Para evitar los problemas de carga de espacio (I.3.3.) se ha trabajado con intensidades del haz de electrones comprendidas entre  $0.5 \mu A$  y  $5 \mu A$  y dentro de un rango de presiones que va de  $1.7$  mtorr a  $20$  mtorr. Las vidas medias han sido obtenidas por extrapolación a presión nula sobre el diagrama de Stern-Volmer (I.3.2).

Aunque el estado  $A^2\Pi_i$  puede ser poblado desde el  $B^2\Sigma^+$ , Fig. 32 a), la probabilidad de la transición (Sistema Baldet-Johnson) es muy pequeña y además la vida media del estado  $B^2\Sigma^+$  es mucho menor que la del  $A^2\Pi_i$ . Por todo esto las curvas de desexcitación no aparecen afectadas por dicha cascada. En la Fig. 33 aparecen los resultados obtenidos para el nivel  $v' = 3$  a diferentes presiones en donde se puede apreciar claramente una única componente perfectamente exponencial. En la Fig. 34 se muestra el diagrama de Stern-Volmer para este nivel en donde los puntos han sido ajustados a una recta por el método de mínimos cuadrados. De un modo análogo se han obtenido las vidas medias de los demás niveles.

En la tabla II comparamos nuestros resultados con las medidas publicadas por otros autores y en la Fig. 35 presentamos una recopilación

CURVAS DE DESEXCITACION A DIFERENTES PRESSIONES

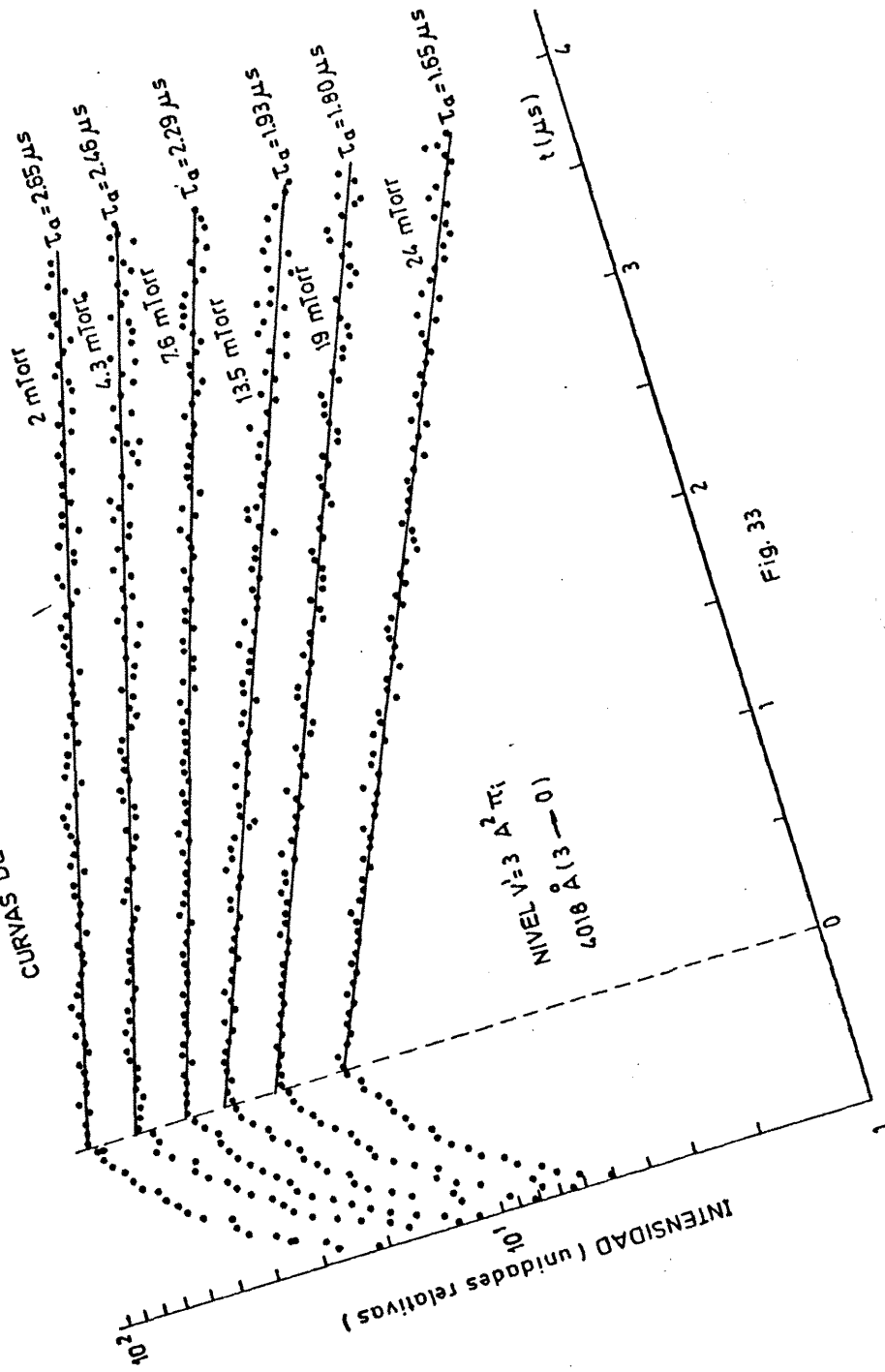


FIG. 33

DIAGRAMA DE STERN - VOLMER

$$CO^+ \quad A^2 \Pi \quad \tau_a^{-1} (S^{-1}) = 3.58 \times 10^5 + 0.108 \times 10^5 \times P \text{ (mTorr)}$$

$v^1 = 3$   
4018 Å

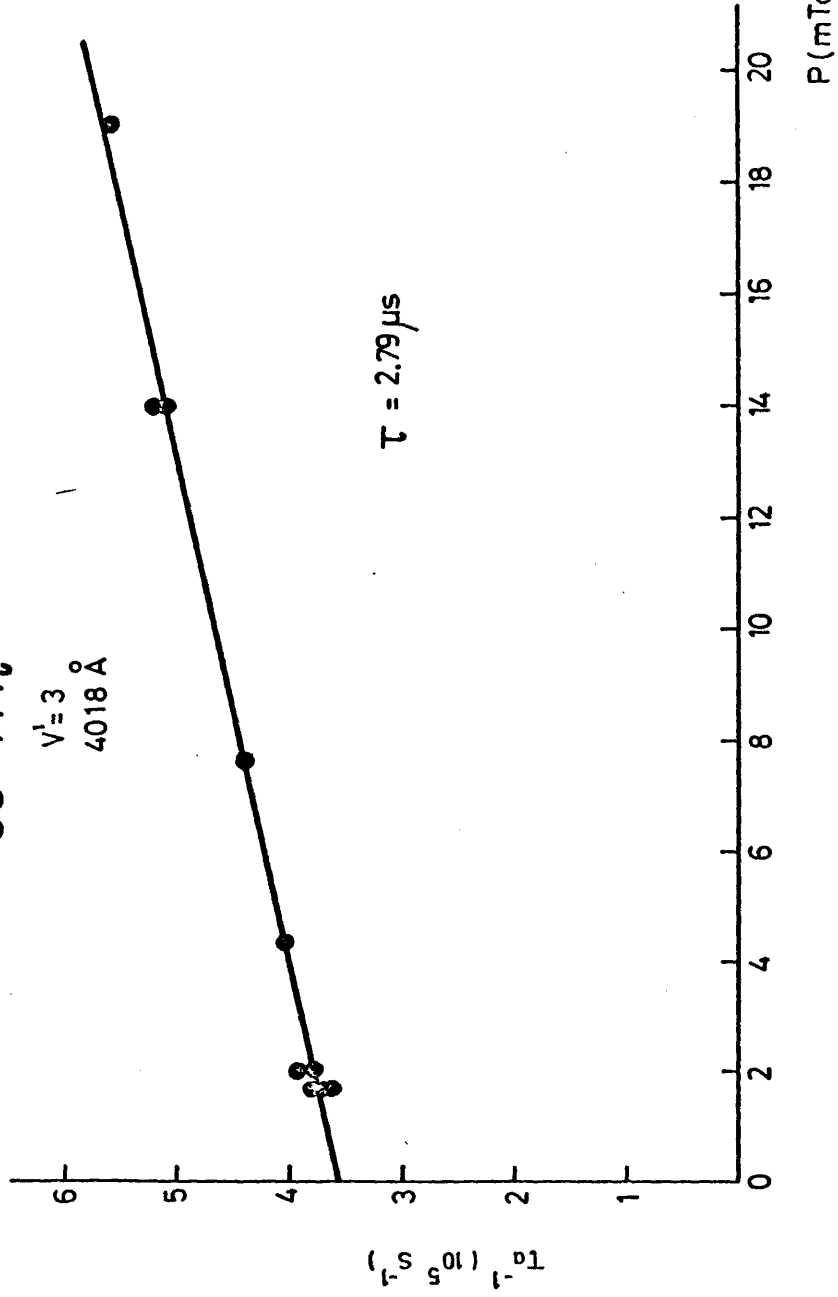


Fig.-34

10.5

ción de los diagramas de Stern-Volmer de dichos autores. Se puede apreciar que existen importantes discrepancias tanto en los valores de las vidas medias como en la dependencia con la presión. Las primeras medidas de estos niveles datan de 1960 (46). Se utilizó un haz pulsado de electrones de gran intensidad y curiosamente no se encontró ninguna dependencia con la presión en el rango comprendido entre 0.2  $\mu$ torr y 6  $\mu$ torr (curva a). La curva b muestra el diagrama de Stern-Volmer obtenido en unas medidas de corrimiento de fase (47) en donde se puede apreciar un acortamiento de la vida media a bajas presiones difícilmente explicable. Los autores toman como vida media real el valor extrapolado de la zona lineal. R. Anderson y col. (48) emplean como método de excitación una descarga pulsada de radiofrecuencia, miden a altas presiones obteniendo un diagrama de Stern-Volmer lineal de pequeña pendiente (curva c). Dan los valores más altos de la tabla II y a diferencia del resto de los autores no encuentra ninguna dependencia de la vida media con el número cuántico vibracional. Una medida posterior del nivel  $v' = 2$  por un método parecido (Anderson y Jur-sich (49)) dio como resultado una vida media mucho más corta y una variación análoga con la presión (curva d).

En ninguno de los trabajos mencionados se cita ninguna dependencia con la intensidad de corriente a pesar de ser esta generalmente alta. No es fácil conocer las causas ya que, como explicamos en I.3.3, los efectos de la carga de espacio dependen de la geometría del sistema sobre la que no se suelen dar detalles en la bibliografía. Molhmann y de Heer (8), trabajando con un haz pulsado de electrones observan estos efectos. El diagrama de Stern-Volmer no lineal que obtienen a

TABLA II

VIDAS MEDIAS DE LOS NIVELES VIBRACIONALES DEL ESTADO A  $\Pi_1^2$  DEL  $CO^+$

$\tau_v (10^{-6} s)$

Ref.	(46)	(47)	(50)	(51)	(48)	(49)	(8)	(9)	Este trabajo
$v'/v''$	(1)	(1)	0	1	0	0	0,1	(1977)	
1	2,61 ± 0,20	2,85 ± 0,22	2,60 ± 0,10	3,09 ± 0,12	3,97 ± 0,12	3,49 ± 0,24	3,58 ± 0,18	2,85 ± 0,12	3,25 ± 0,8
2	2,48 ± 0,21	2,74 ± 0,21	2,46 ± 0,10	2,81 ± 0,12	4,11 ± 0,27	2,08 ± 0,15	3,09 ± 0,15	2,85 ± 0,12	3,04 ± 0,17
3	2,16 ± 0,15		2,22 ± 0,12		2,78 ± 0,19	3,16 ± 0,57	2,85 ± 0,14		2,79 ± 0,15
4	2,22 ± 0,13		2,11 ± 0,10		2,60 ± 0,10	2,83 ± 0,18	2,69 ± 0,13		2,56 ± 0,15
5	2,11 ± 0,13		2,04 ± 0,13				2,58 ± 0,13		2,38 ± 0,16

excitación por electro-nes y medida de tiempos por de vuelo

descarga de radiación secundaria

descarga de radiación secundaria

Has pulsado de electros

Has pulsado de electros

Has pulsado de electros

Has pulsado de electros

Has pulsado de electros

Has pulsado de electros

Has pulsado de electros

Has pulsado de electros

Has pulsado de electros

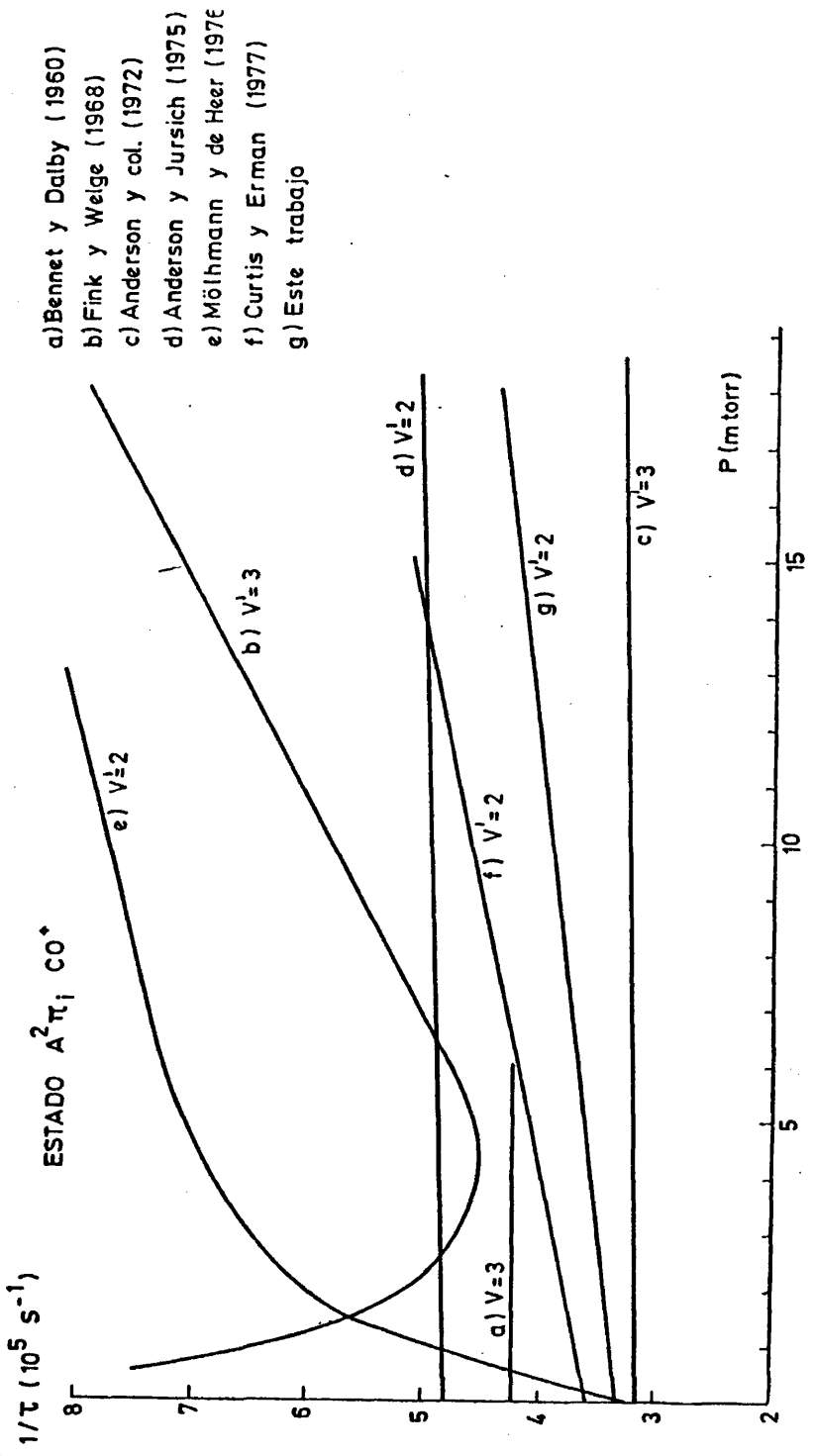
Has pulsado de electros

Has pulsado de electros

Has pulsado de electros

Has pulsado de electros

(1) Los autores dan diferentes resultados según la transición  $v''$  estudiada.



- a) Bennet y Dalby (1960)
- b) Fink y Welge (1968)
- c) Anderson y col. (1972)
- d) Anderson y Jursich (1975)
- e) Mölhmann y de Heer (1976)
- f) Curtis y Erman (1977)
- g) Este trabajo

DIAGRAMAS DE STERN - VOLMER DE DIVERSOS AUTORES

Fig.-35

25  $\mu\text{A}$  (curva e) indica la presencia de carga de espacio. El método que emplean consiste en medir a bajas presiones haciendo la extrapolación a presión nula a partir de valores de la vida media aparente obtenidas a presiones inferiores a 1 mtorr. Curtis y Erman, autores del modelo descrito en I.3.3, han medido la vida media del nivel  $v' = 2$  (9) utilizando una nueva técnica consistente en enviar un haz de electrones de baja energía inmediatamente después del caso de la excitación con el fin de neutralizar la carga de espacio. Obtienen una dependencia lineal aún trabajando con intensidades de corriente elevadas.

Como se puede observar en la tabla II, las medidas presentadas en este trabajo concuerdan dentro de los márgenes de error con los dos últimos mencionados, (8) y (9). Como ya se explicó en I.3.3 el método seguido por nosotros para evitar los problemas de la carga de espacio ha consistido en disminuir la corriente a valores tan pequeñas como 0.5  $\mu\text{A}$ . Es de destacar que nuestros valores también concuerdan con los resultados obtenidos por métodos de medida de tiempo de vuelo, (50) y (51).

### III.2.2.- Estado $B^2\Sigma^+$

De este estado se han medido las vidas medias de los niveles vibracionales  $v' = 0, 1$  y  $2$ . Se ha elegido para ello el Primer Sistema Negativo ( $B^2\Sigma^+ + \chi^2\Sigma^+$ ) por ser de mayor intensidad que la otra posible transición ( $B^2\Sigma^+ + A^2\Pi_1$ ). En la figura 36 se muestran las curvas de desexcitación obtenidas en donde como se puede observar poseen una

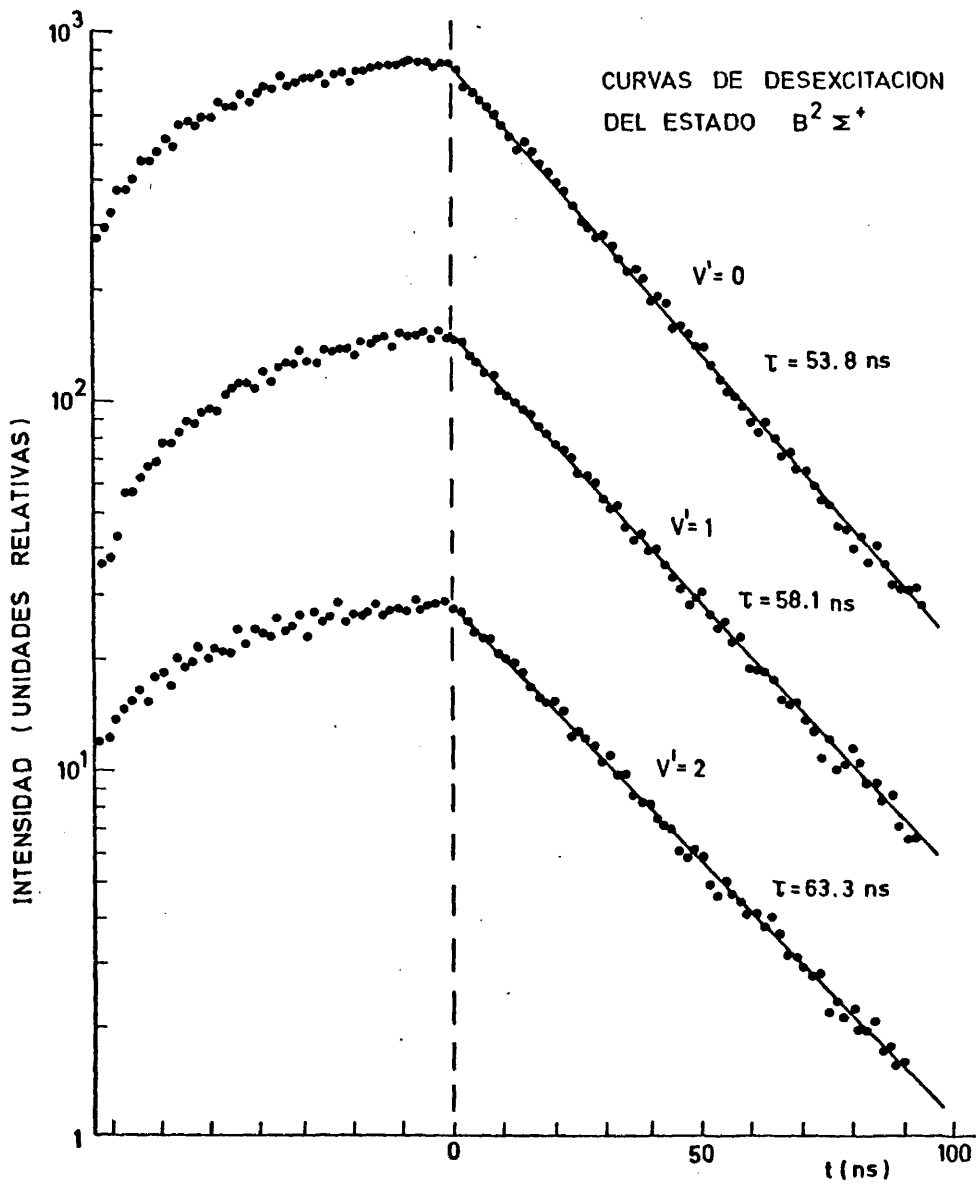


Fig. - 36

única componente exponencial. No se ha encontrado ninguna dependencia con la energía de los electrones dentro de un rango comprendido entre 50 eV y 200 eV ni con la presión en el intervalo comprendido entre 1 mtorr y 40 mtorr .

En la tabla III aparecen los resultados obtenidos comparados con los de otros autores. Como se puede observar existe acuerdo, dentro de los errores experimentales, entre nuestras medidas y las de Hesser (54) que emplea el método de corrimiento de fase. No existe gran discrepancia con los resultados de las referencias (50), (55) y (57) ni tampoco con (47) y (56), salvo que estos dos últimos son los únicos autores que encuentran una dependencia con la presión que parece indicar la presencia de fenómenos de desexcitación colisional, observando este último incluso atrape radiativo. Existe también acuerdo con la medida de Smith y col. (58) que emplean el moderno método de coincidencias electrón-fotón. Posee la ventaja de evitar todo tipo de cascadas pero en cambio es poco sensible por lo que no se puede estrechar mucho el rango de longitudes de onda midiendo un valor promedio sobre todos los  $v'$ , a pesar de todo necesita once horas de acumulación para cada medida. Dado que no existe ningún nivel que pueble por cascada al  $B^2\Sigma^+$  no parece que este método sea en este caso ventajoso. Por último existe gran discrepancia entre los resultados del presente trabajo y las primeras medidas que Lawrence (52) y Schwenker (53) publicaron en 1965.



TABLA III

VIDA MEDIA DE LOS NIVELES VIBRACIONALES DEL ESTADO  $B^2\Sigma^+$  DEL CO<sup>+</sup>

Autor y fecha	v' = 0	$\tau_{v'}$ (10 <sup>-9</sup> s)		Método
		1	2	
Lawrence (1965)	39,5±3	39,5±3	38,9±4	Corrimiento de fase (52)
Schwenker (1965)		101±5 (1)		Haz pulsado de electrones (53)
Hesser (1968)	53,4±5	57,9±5,8	59,4±6,1	Corrimiento de fase (54)
Fink y Welge (1968)	46±8			Corrimiento de fase (47)
Desesquelles y col. (1968)	45±5	45±5		Beam gas (50)
Fowler y col. (1969)	51,0±0,7	52,2±1,8		Descarga pulsada (55)
Dotchin y Chupp (1973)	58,6±0,7	64,1±0,8		Haz pulsado de protones (56)
Jørgensen y Sørensen (1975)	54±5	50±5	52±6	Beam gas (57)
Smith y col. (1975)		54,3±1,8 (1)		Coincidencias electrón-fotón (58)
Este trabajo	53,8±0,8	58,1±0,8	63,3±1,0	Haz pulsado de electrones

(1) Valor promediado sobre todos los v'

### III.3.- INTENSIDADES RELATIVAS

Se han medido las intensidades relativas de las bandas del Sistema COLA DE COMETA y del Primer Sistema Negativo del  $\text{CO}^+$  por el método descrito en el apartado I.4. Se ha trabajado a diferentes presiones dentro de un rango comprendido entre 0.1 mtorr y 10 mtorr y con diferentes energías de los electrones dentro del intervalo comprendido entre 50 eV y 200 eV. La identificación de las bandas se ha llevado a cabo con la ayuda de las tablas de Pearse y Gaydon (59) y del compendio sobre el  $\text{CO}^+$  de Krupenie (60). El error experimental estimado en la medida de intensidades relativas es del 15%. A continuación se exponen los resultados obtenidos comparandolos con los de otros autores que utilizan también como método de excitación un haz de electrones de energía controlada.

#### III.3.1.- Sistema COLA DE COMETA

En las figuras 37 y 38 se muestran los espectros obtenidos con el sistema óptico ultravioleta y visible respectivamente. Se puede apreciar que está formado por bandas degradadas hacia el rojo y con dos cabezas. En la tabla IV se muestran los resultados obtenidos comparados con las demás medidas publicadas, (61), (62), (35) y (51). Para hacer posible la comparación han sido normalizadas dando a la transición (3,0) el valor 100.

Aunque se pueden observar algunas discrepancias debemos tener

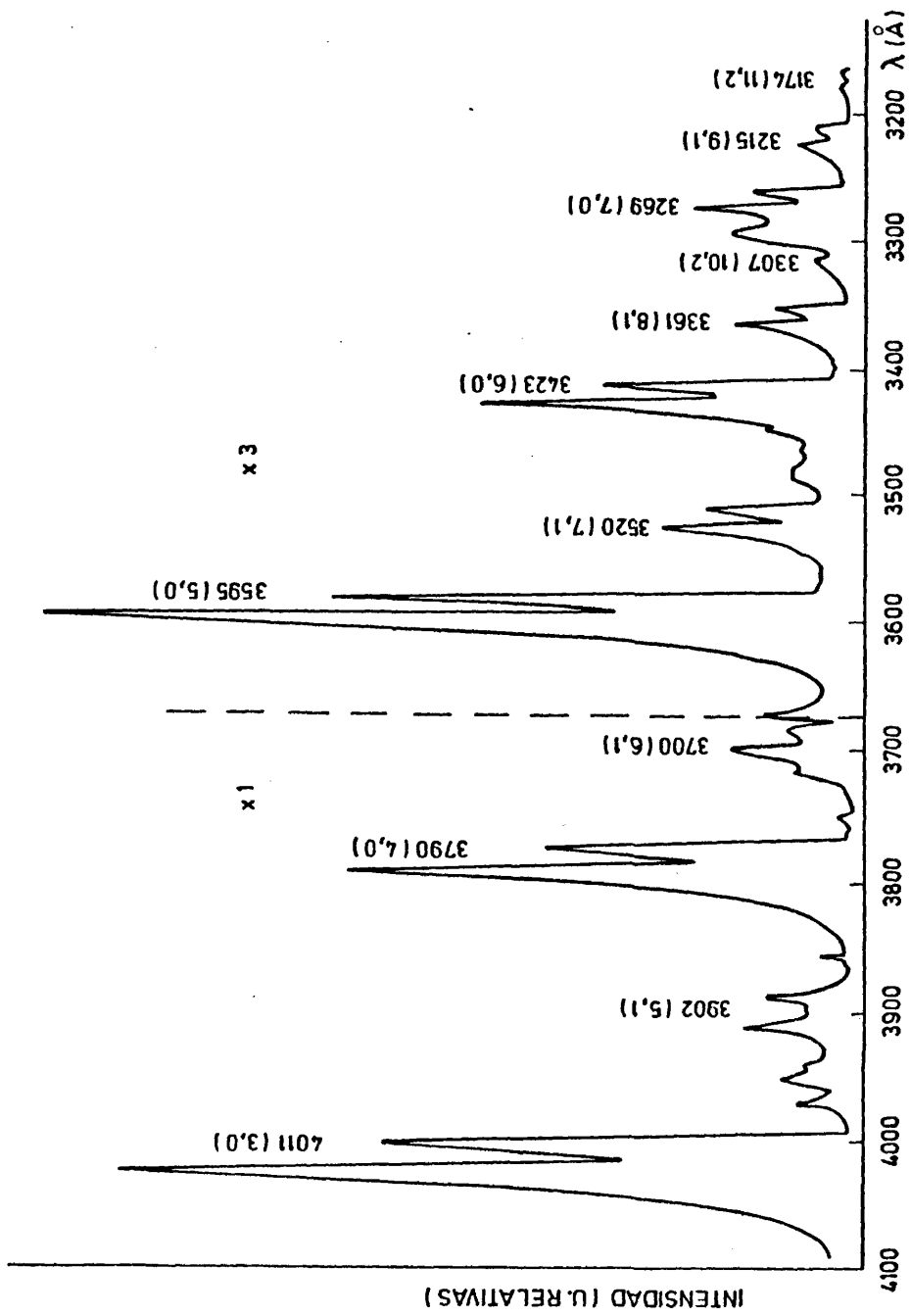


Fig. 37 SISTEMA COLA DE COMETA (A<sup>2</sup>Π; — X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>)

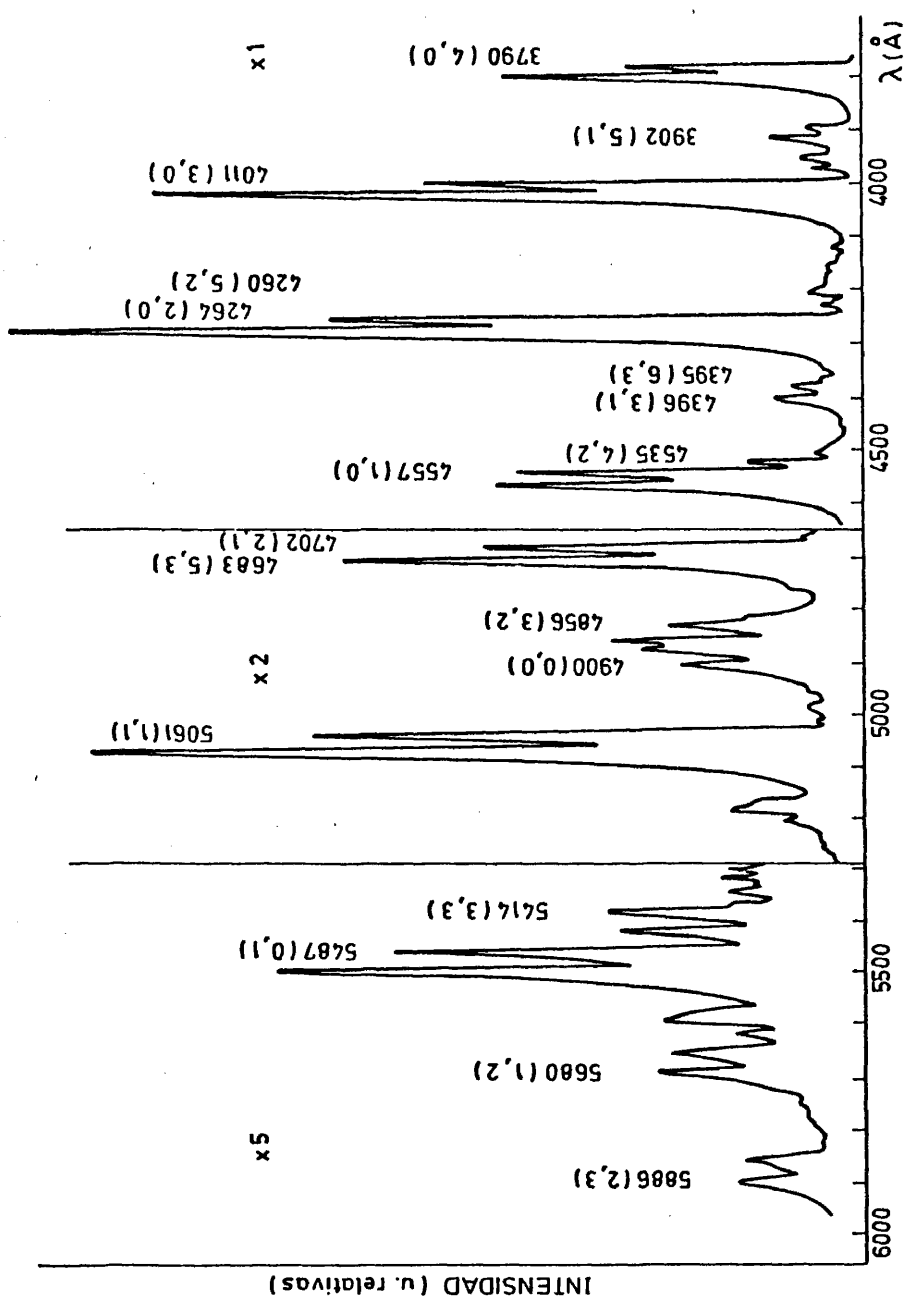


Fig. 38

Sistema "COLA DE COMETA" ( $A^2 \pi_1$ ; —  $x^2 \Sigma^+$ )

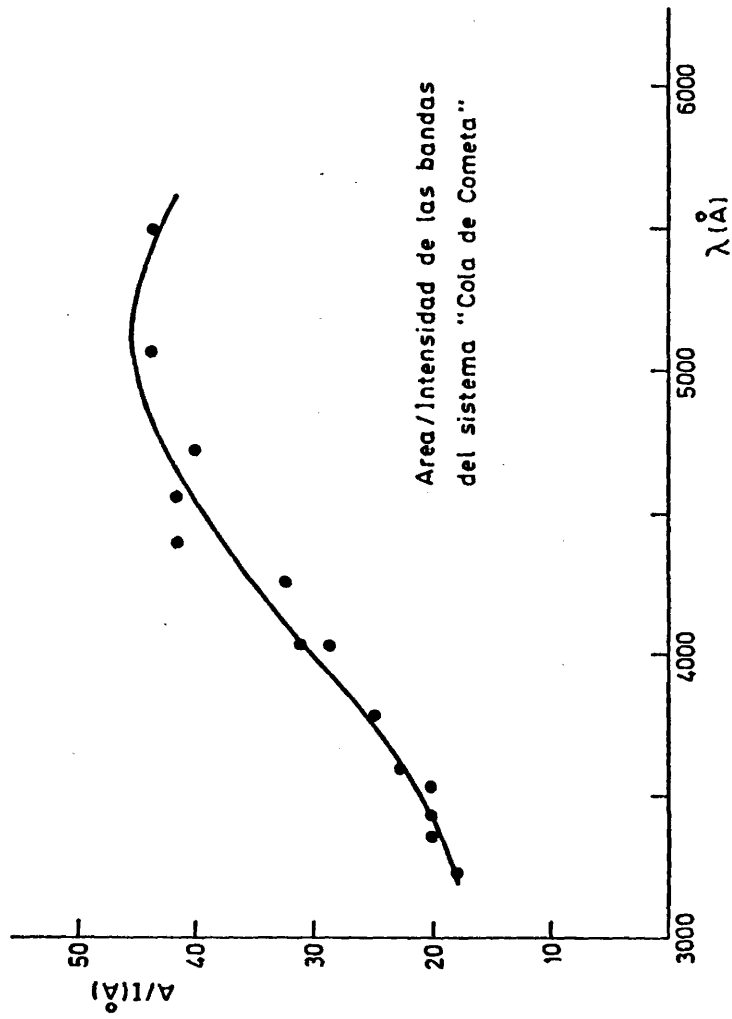


Fig. 39

TABLA IV

INTENSIDAD RELATIVA DE LAS BANDAS  
DEL SISTEMA *COLA DE COMETA*

$v'-v''$	$\lambda(\text{Å})$	(61)	(62)	(35)	(51)	Este trabajo
0-0	4900	17	-	-	12,5	7,7
0-1	5487*	27	20	-	-	23,5
1-0	4557*	62	-	46,7	60,1	46,0
1-1	5071	72	54	-	72,1	71,0
1-2	5680*	-	-	-	-	17,6
2-0	4264*	125	108	102	98,1	103
2-1	4702	59	42	35,5	45,8	32,7
2-3	5886	-	-	-	-	26,3
3-0	4011*	100	100	100	100	100
3-1	4395*	16	-	-	5,7	5,0
3-2	4856	27	-	22,3	23,9	21,5
3-3	5414	12	14,5	-	-	9,3
4-0	3790*	67	69	84,1	69,3	58,6
4-2	4535*	27	-	-	23,6	15,0
5-0	3595*	35	38	46,0	40,2	24,4
5-1	3902*	14	-	13,8	11,9	7,5
5-2	4260*	-	-	-	9,4	6,0
5-3	4683*	-	-	-	5,4	3,0
6-0	3423*	17	16	25,8	17,7	10,0
6-1	3700*	19	-	22,3	13,0	8,5
6-3	4396*	-	-	-	7,7	4,7
7-0	3269*	6,2	5,6	13,5	6,2	3,2
7-1	3520	10	8,2	-	8,7	4,7
8-1	3361	-	-	7,9	5,1	3,8
9-1	3215	-	-	-	2,6	1,7
10-2	3307	-	-	-	0,6	1,1

\* Banda solapada a otra del mismo sistema

en cuenta que la medida precisa de intensidades relativas presenta grandes dificultades pues es necesario, en primer lugar, conocer con exactitud la variación de la eficiencia óptica en un amplio margen de longitudes de onda y en segundo lugar utilizar un método correcto para evaluar la intensidad total que proviene de cada transición dado que existen numerosos solapamientos y que la forma de las bandas de este sistema varía a lo largo del espectro. En la Fig. 39 representamos el cociente del área entre la intensidad en el máximo en función de la longitud de onda en donde se puede observar este último punto. Por este motivo se han obtenido las intensidades de las bandas a partir de las áreas y no de las alturas (I.4.2). En los casos de bandas que se encuentran parcialmente solapadas se ha obtenido a partir de su intensidad en el máximo (altura) corregida por el correspondiente cociente Area/altura tomado por interpolación en la gráfica de la Fig. 39. En los casos en que el solapamiento es más importante se ha hecho la oportuna corrección bajo la hipótesis de un momento de transición constante que como veremos en III.4, será confirmada por el resto de las intensidades medidas. En general en la bibliografía no se detallan los métodos seguidos por lo que resulta difícil conocer la causa de las discrepancias existentes.

### III.3.2.- Primer Sistema Negativo.

En la Fig. 40 se muestra el espectro de este sistema que está formado por bandas degradadas hacia el rojo y con una única cabeza y en la tabla V aparecen las intensidades medidas en donde se ha dado

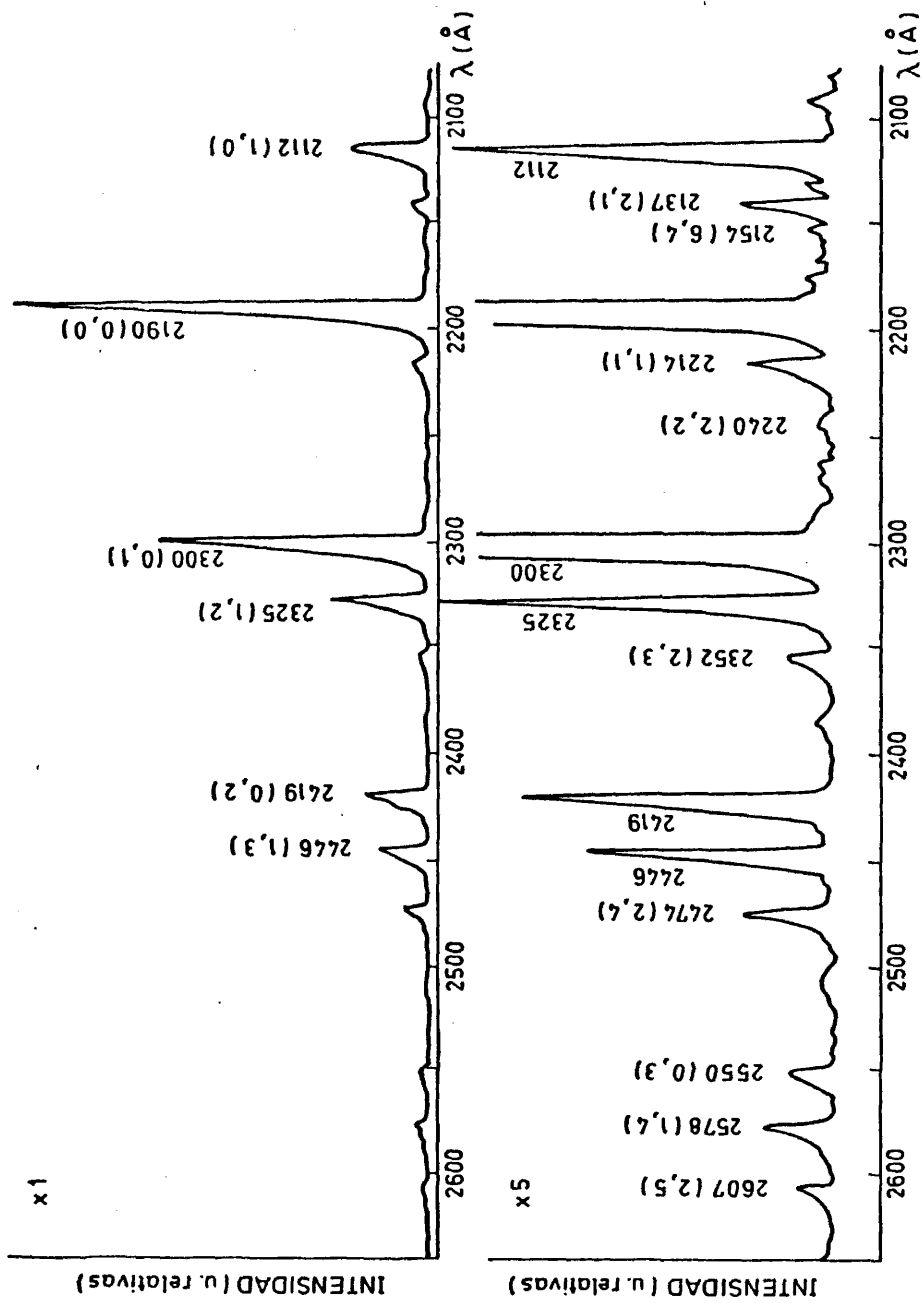


FIG.- 40

TABLA V

INTENSIDAD RELATIVA DE LAS BANDAS  
DEL PRIMER SISTEMA NEGATIVO

$v'-v''$	$\lambda(\text{Å})$	(62)	(35)	(63)	Este trabajo
0-0	2190	100	100	100	100
0-1	2300	61,6	53	47,4	60,8
0-2	2410	16,3	13	11,1	11,1
0-3	2550	2,25	2,0	1,7	1,22
1-0	2112	27,2	29	32,0	26,7
1-1	2214	4,82	4,4	4,3	4,43
1-2	2325	23,2	20	16,8	18,9
1-3	2446	12,7	10,6	9,6	8,15
1-4	2578*	2,94	2,9	2,2	1,83
2-0	2042*	2,67	-	3,3	2,84
2-1	2138*	5,56	-	6,1	5,74
2-2	2240*	0,71	-	0,4	0,34
2-3	2352	2,67	-	1,8	1,86
2-4	2474	3,49	-	2,7	2,93
2-5	2607*	1,23	-	1,2	0,72
3-1	2060	0,74	-	-	1,12
3-3	2269*	0,54	-	-	0,50
3-4	2382*	0,08	-	-	0,06
3-5	2505	0,53	-	0,4	0,43

\* Banda unida a otra del 4º Sistema Positivo del CO

a la transición (0,0) el valor 100 . Las bandas señaladas con (\*) se encuentran totalmente solapadas a otras, generalmente del CO . En estos casos la intensidad ha sido obtenida a partir del conocimiento de la variación del momento de transición electrónica con la distancia internuclear obtenido a partir de las restantes medidas (III.4) Presentamos en esta tabla también las medidas de otros autores (62), (35) y (63) para su comparación.

III.4.- *PARAMETROS DEDUCIDOS. FACTORES DE FRACK-CONDON Y R-CENTROIDES. RAZONES DE RAMIFICACION. MOMENTO DE TRANSICION ELECTRONICA. PROBABILIDADES ABSOLUTAS DE TRANSICION. SECCIONES EFICACES RELATIVAS DE EXCITACION. COMPARACION CON CALCULOS TEORICOS.*

A partir de la medida de las vidas medias y de las intensidades de las bandas del espectro se puede deducir importante información acerca de ciertos parámetros moleculares. Por lo que se refiere al proceso de desexcitación se han obtenido las razones de ramificación, las probabilidades absolutas de transición y se ha estudiado la dependencia del momento de transición con la distancia internuclear para los dos sistemas de bandas estudiados experimentalmente. Del proceso de excitación se han obtenido las secciones eficaces relativas de los diferentes niveles de los dos estados electrónicos excitados. Se han hecho cálculos teóricos de algunos de estos parámetros y se han comparado con los resultados experimentales con el fin de poner a prueba algunas hipótesis simplificadoras que hacen posible los cálculos.

### III.4.1.- Factores de Franck-Condon y $r$ -centroides

Se han calculado numéricamente los factores de Franck-Condon,  $q_{v',v''}$  y los  $r$ -centroides,  $\bar{r}_{v',v''}$ , de las dos transiciones en estudio del  $\text{CO}^+$  tomando las funciones de onda vibracionales derivadas de un potencial de Morse tal y como fue explicado en (I.5.2). En las tablas VI y VII se muestran los resultados obtenidos. Se han comparado con los publicados por Nicholls (64), que parte también de un potencial de Morse, encontrándose un total acuerdo. Existen, sin embargo, algunas discrepancias en la mayoría de los casos inferiores al 5% con los valores que Jain y Sahní (65) obtienen empleando las funciones de onda del potencial de Rydberg-Klein-Rees (66).

### III.4.2.- Razones de ramificación

La importancia de las razones de ramificación de los niveles reside en que son parámetros relativos al proceso de desexcitación y totalmente independientes del método de excitación.

Se pueden obtener a partir de las medidas de intensidades relativas

$$B_{\text{exp. } v'v''} = I_{v'v''} / \sum_{v''} I_{v'v''}$$

o bien, teóricamente, bajo la hipótesis de un momento de transición constante:

TABLA VI  
FACTORES DE FRANCK-CONDON Y R-CENTROIDES DEL SISTEMA COLA DE COMETA

$v'/v''$	0	1	2	3	4	5	6
a)	4900	6487	6223	7170	8436	10313	12698
b)	4,274 -2	1,520 -2	2,499 -1	2,513 -1	1,733 -1	8,654 -2	3,233 -2
c)	1,177	1,201	1,227	1,233	1,280	1,310	1,340
a)	4557	5061	5680	6459	7489	8829	10759
b)	1,151 -1	1,932 -1	8,046 -2	5,676 -4	9,166 -2	1,905 -1	1,759 -1
c)	1,160	1,184	1,208	1,234	1,260	1,288	1,317
a)	4264	4702	5232	5886	6713	7791	9257
b)	1,698 -1	9,746 -2	3,223 -3	1,083 -1	8,454 -2	3,505 -4	7,225 -2
c)	1,144	1,167	1,191	1,216	1,241	1,268	1,295
a)	4011	4396	4856	5414	6106	6985	8141
b)	1,624 -1	1,272 -2	7,483 -2	6,884 -2	4,185 -3	9,742 -2	6,206 -2
c)	1,129	1,152	1,175	1,198	1,223	1,248	1,275
a)	3790	4132	4535	5019	5608	6341	7279
b)	1,600 -1	5,796 -3	9,618 -2	5,787 -4	7,785 -2	3,532 -2	1,893 -2
c)	1,114	1,136	1,159	1,182	1,206	1,230	1,256
a)	3595	3902	4260	4683	5192	5815	6594
b)	1,219 -1	4,537 -2	4,719 -2	3,336 -2	5,594 -2	9,275 -3	7,856 -2
c)	1,100	1,122	1,144	1,166	1,190	1,213	1,238
a)	3423	3700	4020	4395	4840	5377	6037
b)	8,369 -2	8,359 -2	4,972 -3	7,197 -2	2,731 -3	6,355 -2	1,316 -2
c)	1,087	1,108	1,130	1,152	1,174	1,197	1,221
a)	3269	3520	3809	4145	4538	5007	5574
b)	5,317 -2	9,853 -2	5,156 -3	5,649 -2	1,680 -2	4,599 -2	1,385 -2
c)	1,074	1,095	1,116	1,137	1,159	1,182	1,205
a)	3131	3361	3623	3925	4277	4690	5184
b)	3,181 -2	9,187 -2	3,209 -2	1,878 -2	5,240 -2	4,076 -3	5,418 -2
c)	1,061	1,082	1,103	1,124	1,145	1,167	1,189

a) Longitud de onda  $\lambda(\text{\AA})$ ; b) Factor de Franck-Condon,  $q_{v',v''}$  (el número negativo que aparece indica la potencia de 10 por el que hay que multiplicar); c) r-centroide  $r_{v',v''}(\text{\AA})$

TABLA VII

FACTORES DE FRANCK-CONDON Y R-CENTROIDES  
DEL PRIMER SISTEMA NEGATIVO DEL CO<sup>+</sup>

$v', v''$	0	1	2	3	4	5	6
a)	2190	2300	2420	2550	2694		
b)	5,315 -1	3,393 -1	1,039 -1	2,142 -2	3,383 -3	4,327 -4	4,658 -5
c)	1,144	1,194	1,244	1,287	1,326	1,364	1,400
a)	2112	2214	2325	2446	2578	2722	2888
b)	3,125 -1	5,651 -2	3,180 -1	2,170 -1	7,490 -2	1,749 -2	3,086 -3
c)	1,106	1,155	1,204	1,251	1,294	1,333	1,370
a)	2042	2128	2240	2852	2474	2607	2753
b)	1,115 -1	2,578 -1	1,763 -2	1,464 -1	2,550 -1	1,471 -1	5,008 -2
c)	1,069	1,121	1,171	1,213	1,261	1,303	1,340
a)		2068	2164	2269	2381	2505	2639
b)	3,247 -2	1,984 -1	9,127 -2	1,230 -1	1,726 -2	1,927 -1	2,002 -1
c)	1,033	1,085	1,134	1,181	1,224	1,268	1,308
a)		2005	2095	2298	2412	2531	
b)	8,761 -3	9,334 -2	1,864 -1	2,042 -3	1,646 -1	1,310 -2	9,076 -2
c)	1,001	1,051	1,100	1,151	1,192	1,235	1,276

a) longitud de onda ( $\text{\AA}$ )

b) Factor de Franck-Condon  $q_v, v''$  (el número negativo que aparece indica la potencia de 10 por la que hay que multiplicar)

c) R-centroide  $\bar{r}_{v', v''}$  ( $\text{\AA}$ )

$$\beta_{\text{teó. } v'v''} = q_{v'v''} \lambda^{-3} / \sum_{v''} q_{v'v''} \lambda^{-3}$$

En los casos en que no ha sido posible obtener experimentalmente algunas de las  $I_{v'v''}$  del sumatorio, por encontrarse las bandas correspondientes en una zona inaccesible del espectro, se ha hecho una corrección bajo la hipótesis de un momento de transición constante. En casi todos los casos la corrección ha sido inferior al 10% y además como probaremos más adelante esta hipótesis es cierta en la transición  $A^2\Pi_i \rightarrow \chi^2\Sigma^+$  y suficientemente aproximada en la  $B^2\Sigma^+ \rightarrow \chi^2\Sigma^+$  dado que las correcciones son generalmente inferiores al 5% .

En la tabla VIII se muestran las razones de ramificación de los niveles vibracionales del estado  $A^2\Pi_i$  . Se comparan los valores teóricos bajo la hipótesis de un momento de transición constante con los valores experimentales. Como se puede observar existe en casi todos los casos gran acuerdo lo que representa un importante indicio de que el momento de la transición  $A^2\Pi_i \rightarrow \chi^2\Sigma^+$  es independiente de la distancia internuclear.

El estado  $B^2\Sigma^+$  tiene, en cambio, dos posibles vías de desexcitación, ( $B^2\Sigma^+ \rightarrow \chi^2\Sigma^+$ ) y ( $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_i$ ) . Sabemos, sin embargo, que la probabilidad de la segunda es muy inferior a la de la primera.

Aarts y de Heer (62) deducen de sus medidas

TABLA VIII

Razones de ramificación del estado  $A^2\Pi_i$ .

$v'/v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	a	0,094	0,290						
	b	0,108	0,273	0,306	0,203	0,086	0,024		
1	a	0,284	0,438	0,108					
	b	0,320	0,394	0,116		0,058	0,073	0,037	
2	a	0,557	0,177		0,142				
	b	0,526	0,224	0,005	0,127	0,067	0,022	0,028	
3	a	0,659	0,033	0,142	0,061				
	b	0,625	0,033	0,141	0,096	0,004	0,063	0,025	0,011
4	a	0,649		0,166					
	b	0,604	0,017	0,211		0,090	0,028	0,011	0,033
5	a	0,496	0,153	0,122	0,061				
	b	0,506	0,147	0,117	0,062	0,077	0,009	0,053	0,002
6	a	0,331	0,281		0,155				
	b	0,349	0,276	0,013	0,142	0,004	0,068	0,099	0,023
7	a	0,271	0,399						
	b	0,269	0,401	0,017	0,141	0,032	0,065	0,014	0,040

a)  $\beta_{\text{exp } v'v''} = I_{v'v''} / \sum_{v''} I_{v'v''}$

b)  $\beta_{\text{teo } v'v''} = Q_{v'v''} \lambda_{v'v''}^{-3} / \sum_{v''} Q_{v'v''} \lambda_{v'v''}^{-3}$

TABLA IX

Razones de ramificación del estado  $B^2\Sigma^+$  $B^2\Sigma_{v'}^+ \rightarrow \chi^2\Sigma_{v''}^+$ 

$v'/v''$	0	1	2	3	4	5	6	7
0 a)	0,540	0,328	0,060	0,007				
0 b)	0,542	0,298	0,078	0,014	0,002			
0 c)	0,563	0,297	0,066	0,007				
1 a)	0,436	0,072	0,309	0,133	0,030			
1 b)	0,387	0,061	0,296	0,173	0,051	0,010	0,001	
1 c)	0,442	0,070	0,287	0,153	0,027			
2 a)	0,189	0,382	0,023	0,123	0,195	0,048		
2 b)	0,162	0,329	0,020	0,140	0,210	0,103	0,030	0,006
2 c)	0,197	0,398	0,023	0,152	0,180	0,050		
3 a)		0,372		0,166	0,019	0,143		
3 b)		0,337	0,136	0,159	0,019	0,185	0,164	
3 c)								

$$a) \beta_{\text{exp}_{v',v''}} = I_{v',v''} / \sum_{v''} I_{v',v''}$$

$$b) \beta_{\text{teo}_{v',v''}} = q_{v',v''} \lambda_{v',v''}^{-3} / \sum_{v''} q_{v',v''} \lambda_{v',v''}^{-3} \quad (R_e = \text{cte.})$$

$$c) \beta_{\text{teo}_{v',v''}} = q_{v',v''} \lambda_{v',v''}^{-3} R_e^2(\bar{r}_{v',v''}) / \sum_{v''} q_{v',v''} \lambda_{v',v''}^{-3} R_e^2(\bar{r}_{v',v''})$$

(R<sub>e</sub> ≠ cte.)

$$A(B^2\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow A^2\Pi_1) = 0,07 A(\Lambda^2\Pi^+, v' = 0 \rightarrow \chi^2\Sigma^+)$$

$$A(B^2\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow A^2\Pi_1^i) = 0,02 A(V^2\Pi^+, v' = 1 \rightarrow \chi^2\Sigma^+)$$

siendo despreciable para  $v' > 1$ . En la tabla IX se muestran las razones de ramificación corregidas de lo anteriormente mencionado. Comparando los valores experimentales con los obtenidos teóricamente bajo la hipótesis de un momento de transición constante se observan algunas discrepancias que serán justificadas más adelante cuando se demuestre que el momento de transición varía con la distancia internuclear. En esta tabla se muestran también los valores teóricos obtenidos a partir de la función  $R_e(r)$  deducida en III.4.3. Como se puede observar la concordancia con los resultados experimentales es mucho mejor.

#### III.4.3.- Momento de transición electrónica

Se ha estudiado la dependencia de  $R_e$  con la distancia internuclear para las dos transiciones en estudio a partir de las medidas de intensidades relativas y de los cálculos de factores de Franck-Condon y r-centroides. Para ello se ha empleado el método de Fraser una vez comprobado que las constantes moleculares del  $CO^+$  (17) cumplen todos los requisitos.

a) Transición  $A^2\Pi_1 \rightarrow \chi^2\Sigma^+$

En la Fig. 41 a) se ha representado para cada transición

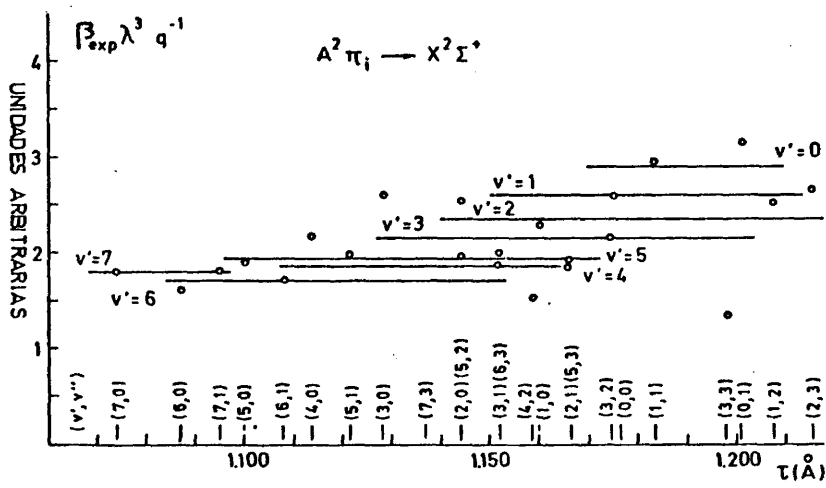


FIGURA 41 a)

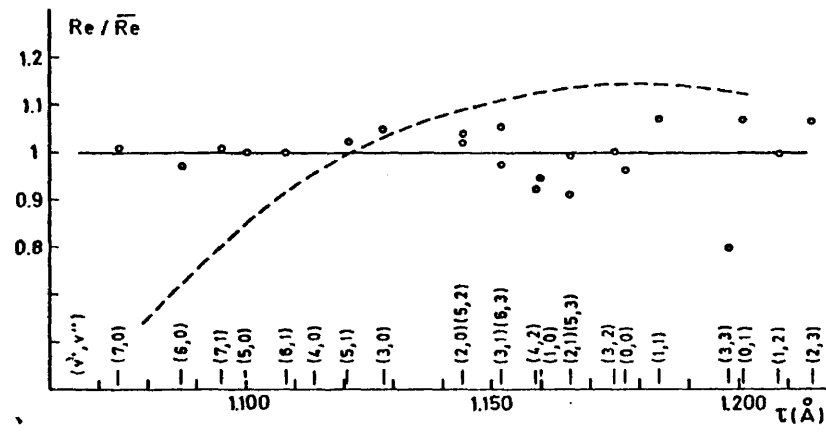


FIGURA 41 b)

( $v', v''$ ) el producto  $\beta_{\text{exp}} \lambda^3 q^{-1}$  en función del r-centroide. Se comprueba que para cada progresión  $v''$  esta magnitud, que es proporcional a  $R_e^2$ , es constante dentro de la dispersión esperada lo que demuestra que el momento de transición es independiente de la distancia internuclear. Para cada  $v'$  se ha trazado un segmento que representa el valor medio de  $\beta_{\text{exp}} \lambda^3 q^{-1}$  sobre los  $v''$  medidos.

Multiplicando por los factores de escala adecuados hemos agrupado a todos los puntos en la gráfica de la Fig. 41 b) en donde se ve que la mayor parte no se separan en más de un 5% de la recta  $R_e = \text{cte}$ . Como vimos en I.5.3, cuando el diagrama se hace en función de las razones de ramificación los factores de escala son inversamente proporcionales a las vidas medias. En la tabla X comparamos las vidas medias relativas obtenidas experimentalmente (III.2.1) con la inversa de los factores de escala y con los valores teóricos deducidos bajo la condición de un momento de transición constante. Como se puede observar existe un gran acuerdo lo que confirma la fiabilidad de los resultados.

Con respecto a otros estudios de la dependencia de  $R_e$  con  $r$  publicados señalamos el trabajo de Judge y Lee (67) en el que deducen también un momento de transición constante a partir de sus medidas de fotoexcitación.

Maier y Holland (51) y (68) llegan a la misma conclusión empleando excitación por electrones. En cambio los resultados obtenidos por Jain (65) y (69) a partir de los datos de intensidades de (61)

TABLA X

$v'$	Estado $A^2\Pi_i$		$(\tau_{v'}/\tau_3)_{\text{exp}}$
	(1)	(2)	
	$F_3/F_{v'}(\tau_{v'}/\tau_3)_{\text{teo}}$	$(\tau_{v'}/\tau_3)_{\text{teo}}$	
0	1,32	1,34	-
1	1,20	1,19	1,16
2	1,10	1,08	1,09
3	1,00	1,00	0,92
4	0,87	0,93	0,85
5	0,89	0,87	-
6	0,80	0,75	-
7	0,82	0,80	

TABLA XI

$v'$	Estado $B^2\Sigma^+$		$(\tau_{v'}/\tau_0)_{\text{exp}}$
	(3)	(2)	
	$(\tau_{v'}/\tau_0)_{\text{teo}}$	$(\tau_{v'}/\tau_0)_{\text{teo}}$	
0	1,00	1,00	1,00
1	1,08	1,04	1,08
2	1,20	1,08	1,18

$$(1) \quad 1/F_{v'} \sim \langle \beta_{\text{exp}, v'v''} \lambda^3_{v'v''} / q_{v'v''} \rangle$$

$$(2) \quad \tau_{v'} \sim \left[ \sum_{v''} q_{v'v''} \lambda^{-3}_{v'v''} \right]^{-1}$$

$$(3) \quad \tau_{v'} \sim \left[ \sum_{v''} q_{v'v''} \lambda^{-3}_{v'v''} R^2_{\bullet}(\bar{F}_{v'v''}) \right]^{-1}$$

muestran una dependencia de  $R_e$  con  $r$  (línea de trazos en la Fig. 41 b)) del tipo:

$$R_e(r) \sim (-1 + 1,7266 r - 0,7324 r^2)$$

con lo que estamos en total desacuerdo.

b) Transición  $B^2\Gamma^+ \rightarrow \chi^2\Gamma^+$

Como vimos en el apartado anterior existen importantes discrepancias entre las razones de ramificación experimentales y las teóricas bajo la hipótesis de un momento de transición constante lo que induce a pensar que este depende de la distancia internuclear.

Para este caso hemos hecho el estudio a partir de las intensidades relativas. En la Fig. 42 a) hemos representado  $I_{\text{exp}} \lambda^3 q^{-1}$  para cada  $r$ -centroide en donde se ve que existe una clara dependencia con el radio internuclear. Multiplicando por los factores adecuados para poner a todos puntos en una misma escala se ha obtenido la dependencia de  $R_e$  con  $r$  mostrada en la Fig. 42 b). En este caso los factores de escala son proporcionales a las poblaciones relativas y serán de gran utilidad más adelante. En la tabla XII se comparan las vidas medias relativas experimentales (III.2.2) con las deducidas teóricamente a partir de la función  $R_e(r)$  obtenida y con las deducidas bajo la hipótesis de que  $R_e$  es constante. Como se ve existe un gran acuerdo entre valores experimentales y teóricos cuando estos son deducidos a partir de la función  $R_e(r)$  hallada en este trabajo.

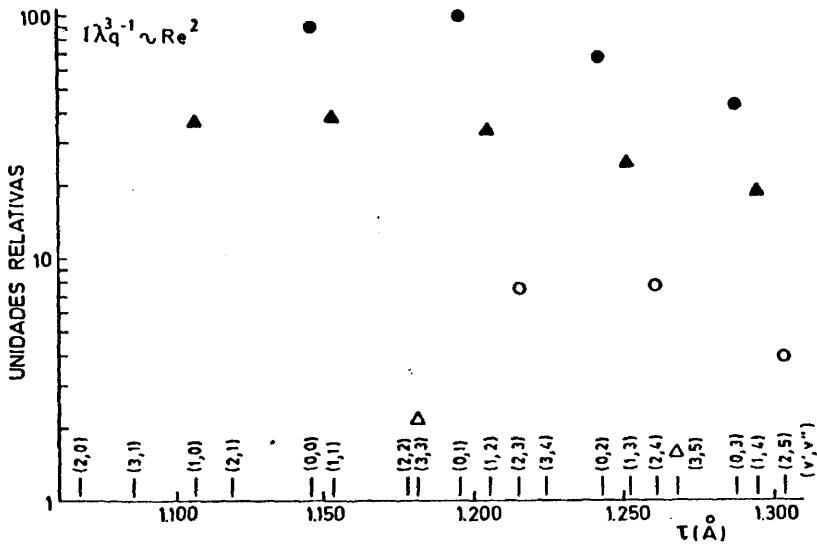


FIGURA 42 a)

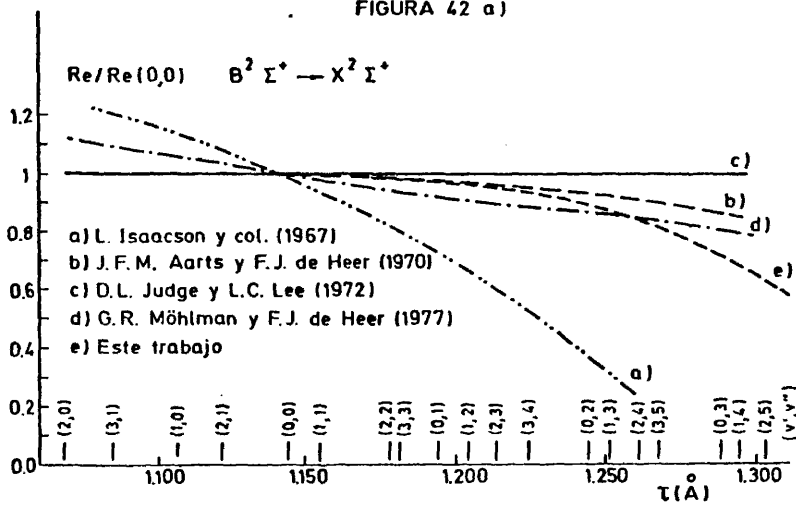


FIGURA 42 b)

En la Fig. 42 b) hemos representado también las curvas obtenidas por diversos autores. No existen grandes discrepancias con los resultados de las referencias (62) y (63), (curvas b y d) obtenidas a partir de la medida de intensidades con excitación por electrones. Discrepamos, sin embargo, con el resultado de Judge y Lee (67) que obtiene un momento de transición constante (c) a partir de sus medidas de fotoexcitación. Existe también una gran discrepancia con la curva de L. Isaacson y col. (70) obtenida numéricamente a partir de las medidas de vidas medias de la ref. (54). Resulta extraña esta discrepancia cuando nuestras medidas de las vidas medias son concordantes con las de (54). Como bien se ha puesto de manifiesto (63) y (71) es muy arriesgado intentar obtener información sobre el momento de transición únicamente a partir de las vidas medias.

#### III.4.4.- Probabilidades absolutas de transición

Como ya indicamos en I.5.1 se puede obtener la probabilidad absoluta de una transición conociendo la vida media del nivel de partida y la razón de ramificación. En las tablas XII y XIII damos los resultados obtenidos a partir de nuestros datos. Siempre que ha sido posible se han utilizado los resultados experimentales y cuando no las razones de ramificación y vidas medias teóricas obtenidas en III.4.2 y III.4.3.

TABLA XII

Probabilidades absolutas de transición

$$A^2 \Pi_{i v'} \rightarrow X^2 \Gamma_{v''}^+$$

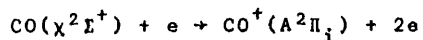
$A(10^5 S^{-1})$

$v' / v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	(0,416)	(1,283)	(1,354)	(0,898)	(0,380)	(0,106)			
1	0,874	1,347	0,332		(0,178)	(0,225)	(0,114)		
2	1,832	0,582	(0,016)	0,467	(0,220)		(0,072)	(0,092)	
3	2,362	0,118	0,509	0,219	(0,014)	(0,225)	(0,090)		(0,039)
4	2,535	(0,066)	0,648		(0,351)	(0,109)	(0,043)	(0,129)	(0,019)
5	2,084	0,643	0,513	0,256	(0,323)	(0,039)	(0,223)	(0,008)	(0,063)
6	(1,532)	(1,301)	(0,060)	(0,717)	(0,018)	(0,315)	(0,458)	(0,106)	(0,079)
7	(1,199)	(1,765)	(0,075)	(0,624)	(0,142)	(0,288)	(0,062)	(0,177)	

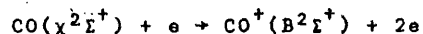
Los valores entre paréntesis han sido obtenidos a partir de datos teóricos.

### III.4.5.- Secciones eficaces de excitación relativas

La excitación de la molécula  $\text{CO}^+$  se consigue a partir del  $\text{CO}$  según el proceso:



o bien



Aunque se trata realmente de un proceso de ionización existe una total analogía con la simple excitación por lo que se suele generalmente utilizar el término sección eficaz de excitación siendo aplicable todo lo dicho en I.5.4 sobre excitación de moléculas por colisión con electrones. Podemos, por tanto, obtener los valores relativos de las secciones eficaces a partir de los datos experimentales de intensidades relativas y razones de ramificación (I.31). Por otra parte y desde el punto de vista teórico, sabemos que si la integral de perturbación  $G$  es constante las secciones eficaces son proporcionales a los factores de Franck-Condon del proceso de ionización y excitación (I.32).

En las tablas XIV y XV comparamos los resultados obtenidos de nuestros datos experimentales con los teóricos deducidos de los factores de Franck-Condon calculados por R.W.Nicholls (72). Para el estado  $\text{A}^2\Pi_1$  se observan algunas discrepancias que parecen indicar que el

TABLA XIII

Probabilidades absolutas de transición

$$B^2\Sigma_v^+ \rightarrow X^2\Sigma_v^+$$

$$A(10^7 s^{-1})$$

$v'/v''$	0	1	2	3	4	5
0	1,004	0,610	0,111	0,013		
1	0,750	0,124	0,532	0,229	0,052	
2	0,299	0,603	0,036	0,194	0,308	0,076

TABLA XIV

Secciones eficaces de excitación relativas

Estado  $A^2\Pi_1$ 

$$\sigma_{v'}/\sigma_3$$

$v'$	teo.	exp.
0	0,55	0,41
1	1,06	0,91
2	1,21	1,12
3	1,00	1,00
4	0,59	0,73
5	0,33	0,47
6	0,20	0,27
7	0,077	0,15

TABLA XV

Estado  $B^2\Sigma^+$ 

$$\sigma_{v'}/\sigma_0$$

$v'$	teo.	exp.
0	1,00	1,00
1	0,33	0,36
2	0,081	0,077
3	0,016	0,013

$$\sigma_{v'} \sim q_{0v'}$$

valor de  $G$  del proceso de excitación a este nivel no es constante." Existe, en cambio, concordancia entre valores teóricos y experimentales para el estado  $B^2\Sigma^+$  lo que indica que en este caso  $G$  es independiente de la distancia internuclear.

#### III.4.6.- Cálculos teóricos de intensidades relativas

Se han calculado las intensidades relativas de los dos sistemas de bandas a partir de los factores de Franck-Condon de excitación y de las longitudes de onda de las transiciones (I.5.4). En la tabla XVI se muestran los resultados obtenidos para el Sistema COLA DE COMETA bajo las hipótesis de que tanto  $R_e$  como  $G$  son constantes (I.34). Las discrepancias con los valores experimentales debe ser atribuidas a la imprecisión de la segunda hipótesis. En la tabla XVII aparecen las intensidades del Primer Sistema Negativo calculados primeramente bajo las dos hipótesis del caso anterior y después tomando la dependencia  $R_e(r)$  obtenida en este trabajo (Fig. 42 b). Como era de esperar los últimos cálculos se aproximan más a los valores experimentales.

TABLA XVI

## Intensidades teóricas del Sistema COLA DE COMETA

v'/v"	I <sub>v',v''</sub> /I <sub>30</sub>								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0 a)	0,071	0,179	0,201	0,133	0,056	0,016			
0 b)	0,077	0,235							
1 a)	0,468	0,577	0,170		0,085	0,107	0,054		
1 b)	0,460	0,710	0,176						
2 a)	0,942	0,401	0,009	0,227	0,120		0,039	0,050	
2 b)	1,030	0,327		0,263					
3 a)	1,000	0,053	0,226	0,154	0,006	0,101	0,040		0,018
3 b)	1,000	0,050	0,215	0,093					
4 a)	0,708	0,020	0,247		0,105	0,033	0,013	0,039	0,006
4 b)	0,586		0,150						
5 a)	0,379	0,110	0,088	0,046	0,058	0,007	0,040	0,001	0,011
5 b)	0,244	0,075	0,060	0,030					
6 a)	0,151	0,120	0,006	0,062	0,002	0,029	0,043	0,010	0,007
6 b)	0,100	0,085		0,047					
7 a)	0,063	0,094	0,004	0,033	0,007	0,015	0,003	0,009	
7 b)	0,047	0,047							

a) Intensidad teórica calculada bajo las hipótesis  $R_e = \text{cte}$  y  $G = \text{cte}$

$$I_{v',v''} \sim q_{OV}' q_{v',v''} \lambda_{v',v''}^{-3} / \sum_{v''} q_{v',v''} \lambda_{v',v''}^{-3}$$

b) Intensidad experimental

TABLA XVII

Intensidades teóricas del Primer Sistema Negativo

$v'/v''$	$I_{v',v''}/I_{00}$								
	0	1	2	3	4	5	6	7	
0	a)	1,00	0,550	0,144	0,026	0,004			
	b)	1,00	0,527	0,117	0,012				
	c)	1,00	0,607	0,111	0,012				
1	a)	0,258	0,041	0,198	0,115	0,034	0,007	0,001	
	b)	0,259	0,041	0,168	0,090	0,016			
	c)	0,267	0,044	0,189	0,081	0,018			
2	a)	0,023	0,047	0,003	0,020	0,030	0,015	0,004	0,001
	b)	0,028	0,057	0,003	0,022	0,026	0,007		
	c)	0,028	0,057	0,003	0,019	0,029	0,007		
3	a)		0,008	0,003	0,387	0,005	0,004	0,004	
	b)								
	c)		0,011		0,005	0,001	0,004		

a) Intensidad teórica calculada bajo las hipótesis  $R_e = \text{cte}$  y  $G = \text{cte}$ 

$$I_{v',v''} \sim q'_{0v'} q_{v',v''} \lambda_{v',v''}^{-3} / \sum_{v''} q_{v',v''} \lambda_{v',v''}^{-3}$$

b) Intensidad teórica calculada bajo las hipótesis  $R_e(r)$  Fig. 42b y  $G = \text{cte}$ 

$$I_{v',v''} \sim q'_{0v'} \lambda_{v',v''}^{-3} R_e^2(\bar{r}_{v',v''}) / \sum_{v''} q_{v',v''} \lambda_{v',v''}^{-3} R_e^2(\bar{r}_{v',v''})$$

c) Intensidad experimental

## CAPITULO IV

RESULTADOS OBTENIDOS EN LA MEDIDA DE  
SECCIONES EFICACES DE EXCITACION DEL  $\text{CO}^+$ 

## IV.1.- FUNCIONES DE EXCITACION

Se exponen en este apartado los resultados de la medida de las funciones de excitación de los estados  $\text{A}^2\Pi_1$  y  $\text{B}^2\Sigma^+$  del  $\text{CO}^+$ . El método y dispositivo experimental fueron descritos en el capítulo II. Se ha trabajado en un rango de presiones comprendido entre 0,1 mtorr y 10 mtorr y con intensidades del haz de electrones comprendidas entre 0,5  $\mu\text{A}$  y 2,5  $\mu\text{A}$ . No se ha encontrado dentro de estos intervalos ninguna dependencia con la presión ni con la intensidad de corriente.

Para ambos estados se ha estudiado la función de excitación desde la energía umbral hasta 500 eV. En los dos casos se ha obtenido directamente a partir de la función óptica de excitación pues, al no existir efectos secundarios, no ha sido preciso hacer ninguna de las correcciones descritas en el apartado II.4. Aunque, como se ha comprobado, el resultado no depende de la transición ( $v', v''$ ) elegida se han obtenido las funciones de excitación a partir de las transiciones de mayor intensidad que no presentan problemas de solapamiento con bandas pertenecientes a otros sistemas del  $\text{CO}^+$  o del  $\text{CO}$ .

IV.1.1.1.- Estado  $A^2\Pi_i$ 

Se ha estudiado la función de excitación de este estado a partir, fundamentalmente, de las transiciones de  $4011 \text{ \AA}$  y  $4264 \text{ \AA}$  de Sistema COLA DE COMETA (ver Apartado III.1). Aunque existe una cascada radiativa desde el estado  $B^2\Sigma^+$ , de los datos experimentales de Aarts y de Heer (62), se deduce que la probabilidad de las transiciones  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_{i_{v'=3}}$  y  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi_{i_{v'=2}}$  son suficientemente pequeñas para no afectar en absoluto a la medida de la función de excitación.

En la Fig. 43 se muestra el resultado obtenido en este trabajo. La energía de excitación de este estado respecto del fundamental de la molécula neutra es de  $17 \text{ eV}$ . A partir de esta energía umbral la función de excitación crece teniendo su máximo a  $90 \text{ eV}$  para disminuir a energías mayores. En esta misma figura se han representado las funciones de excitación obtenidas por otros autores (35), (51) y (62) que también utilizan el método óptico. Como se puede observar las discrepancias entre las diversas medidas no son muy importantes encontrándose un total acuerdo entre la función de excitación de este trabajo y la obtenida por Ajello (35) para energías intermedias, (hasta el máximo de la función). Las discrepancias a energía próximas al umbral pueden ser atribuidas a una diferente resolución en energías.

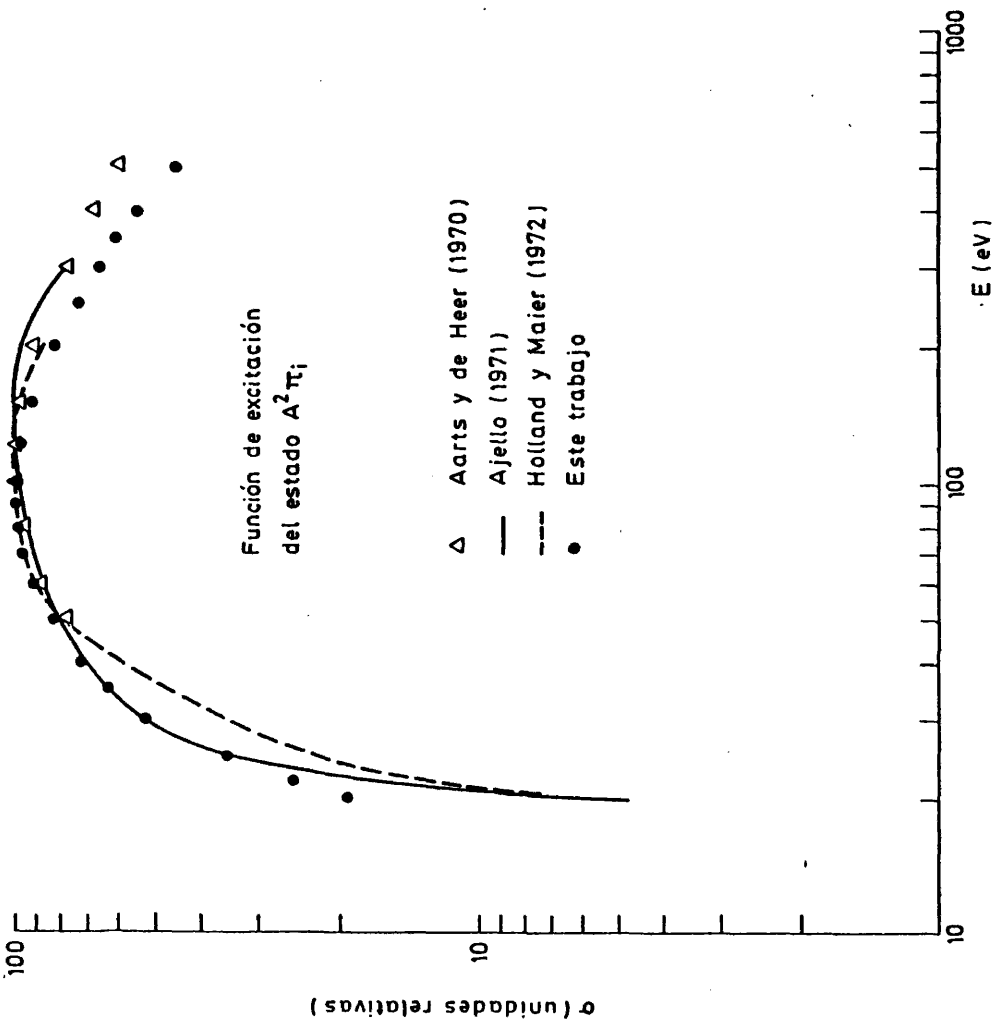


Fig. 43

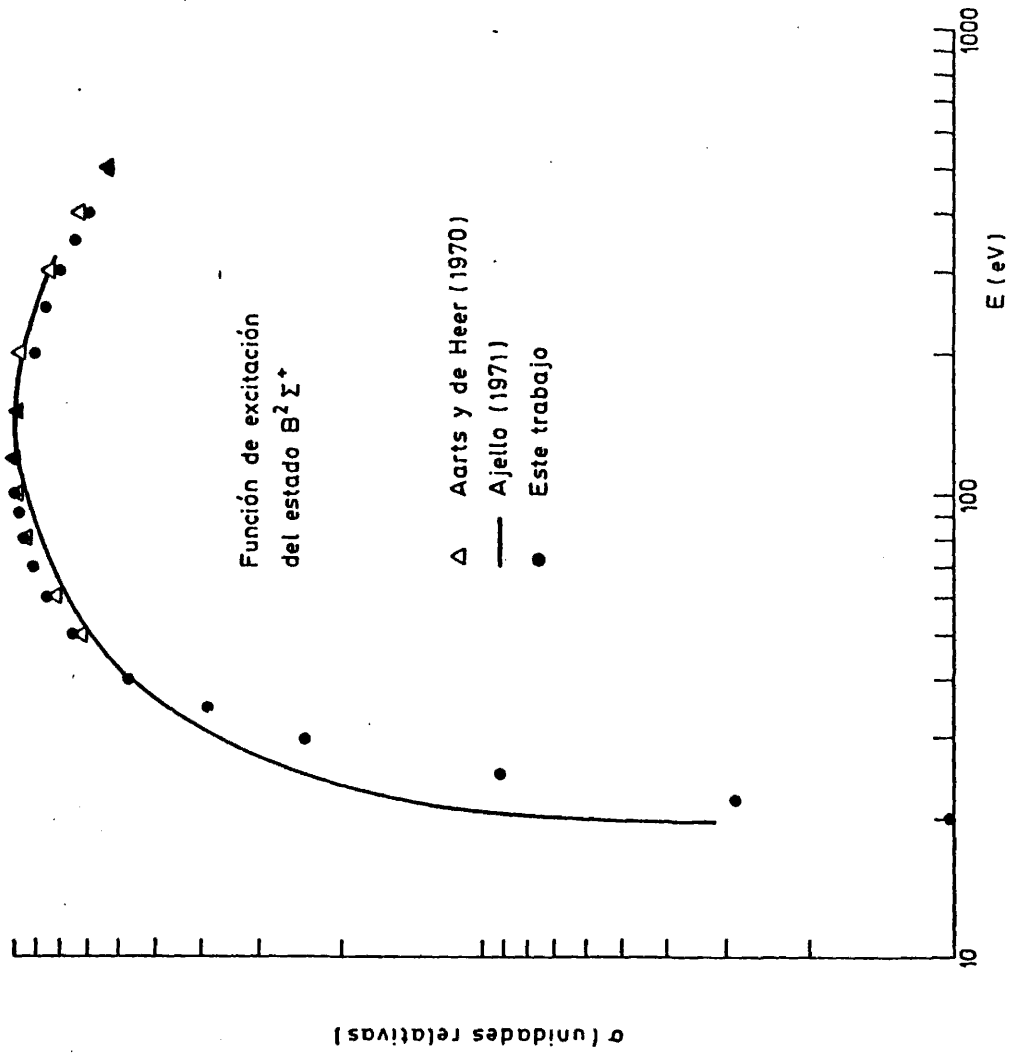


Fig.- 44

IV.1.2.- Estado  $B^2\Sigma^+$ 

Se han elegido para el estudio de la función de excitación de este estado las bandas de  $2190 \text{ \AA}$  (0, 0) y  $2300 \text{ \AA}$  (0, 1) del Primer Sistema Negativo (ver apart. III.1). En la Fig. 44 se muestra el resultado obtenido en este trabajo comparado con los publicados por otros autores (35) y (62). Como se puede apreciar la función de excitación de este estado tiene una forma similar a la del  $A^2\Pi_i$ . En este caso la energía umbral es de 20 eV y se ha encontrado el máximo de la función a 100 eV. El acuerdo con los dos autores mencionados es satisfactorio para energías superiores a 40 eV encontrándose alguna discrepancia a energías inferiores.

## IV.2.- VALOR ABSOLUTO DE LA SECCION EFICAZ

Como ya se explicó en el apartado II.3 se ha medido el valor absoluto de la sección eficaz de excitación de los estados electrónicos del  $CO^+$  tomando como patrón la del nivel  $5^1S$  del Helio. Se han comparado en primer lugar las intensidades de dos bandas del Sistema COLA DE COMETA ( $A^2\Pi_i + \chi^2\Sigma^+$ ) con la de la línea del Helio de  $4437 \text{ \AA}$  ( $5^1S + 2^1P$ ) obteniendo, una vez hechas todas las correcciones necesarias, (ver II.3), la sección eficaz  $\sigma_{3,0}$  y a partir de esta las demás secciones eficaces parciales de este sistema de bandas, las secciones eficaces de excitación de los niveles vibracionales del estado  $A^2\Pi_i$  y finalmente la sección eficaz total de este estado.

Se ha operado de forma análoga en el estudio del Primer Sistema Negativo pero, teniendo en cuenta que las bandas de este sistema se encuentran en la zona ultravioleta del espectro, se ha considerado ventajoso hacer la comparación con una banda del Sistema COLA DE COMETA que se encuentre lo más próxima posible a la zona ultravioleta de interés en vez de hacerla con la línea de  $4437 \text{ \AA}$  del Helio por encontrarse en una zona espectral muy alejada de la del Primer Sistema Negativo. Se ha medido por este procedimiento la sección eficaz  $\sigma_{0,0}$  y a partir de ella se han deducido las demás secciones eficaces parciales, las secciones eficaces de excitación de los niveles del estado  $B^2\Sigma^+$  y la sección eficaz total del estado,

#### IV.2.1.- Sección eficaz parcial $\sigma_{3,0}$ del Sistema COLA DE COMETA

Se ha comparado con el dispositivo de detección en fase la intensidad de la línea de  $4437 \text{ \AA}$  del Helio ( $5^1S \rightarrow 2^1P$ ) con la de las bandas de  $4557 \text{ \AA}$  (1, 0) y de  $4264 \text{ \AA}$  (2, 0) del Sistema COLA DE COMETA del  $CO^+$ .

En la Fig. 45 se muestra el resultado de una de estas medidas. Se ha representado en función de la presión la intensidad de la línea de  $4437 \text{ \AA}$  y la de la banda de  $4557 \text{ \AA}$  medidas durante el tiempo preciso para que por la zona de observación haya circulado una carga total igual para ambas. La energía del haz de electrones fue de  $200 \text{ eV}$ . Como se puede observar para la línea de  $4437 \text{ \AA}$  del Helio los puntos se ajustan con gran aproximación a una recta que pa-

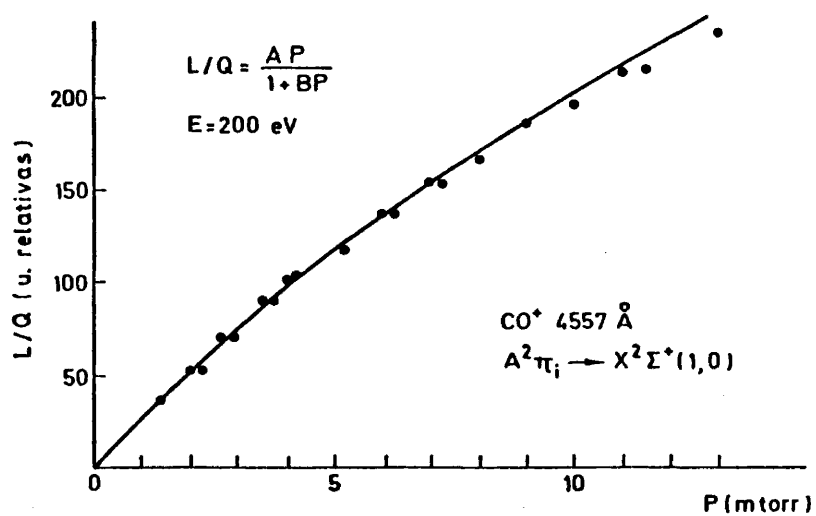
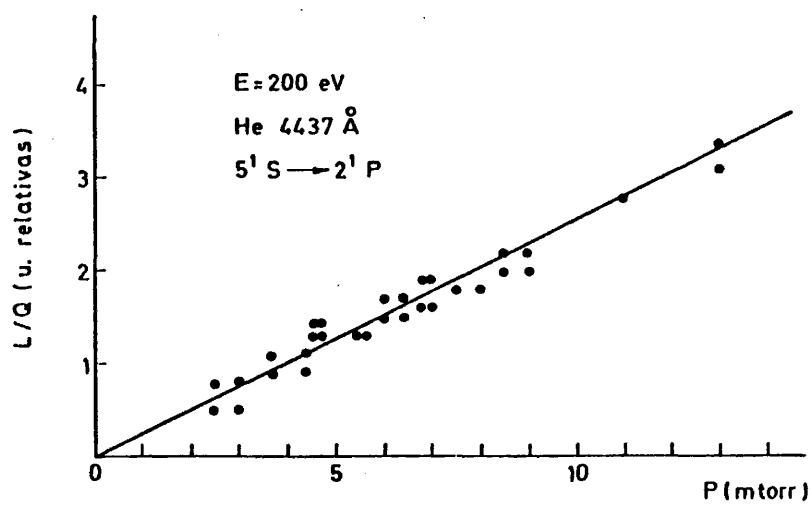


Fig. 45.- Comparación de intensidades.

sa por el origen. Por el contrario para la banda del  $\text{CO}^+$  mostrada (4557 Å) se observa que la intensidad no es proporcional a la presión poniéndose de manifiesto la presencia de efectos colisionales (II.4.3 ya detectados en la medida de las vidas medias del estado  $A^2\Pi_1$  (III.2.1). En este caso se han ajustado numéricamente los puntos a una función del tipo  $AP/(1+BP)$  en donde  $P$  es la presión y  $A$  y  $B$  dos parámetros. Como vimos en (II.4.3) (ecuación II.16)  $A$  es la pendiente a presión nula y representa la intensidad de luz por unidad de presión en ausencia de fenómenos colisionales,  $B$  es un parámetro proporcional a la sección eficaz de desexcitación colisional y a la vida media del nivel de partida.

La relación entre las correspondientes secciones eficaces parciales se obtiene a partir del cociente de pendientes en el origen, (ecuación II.17), haciendo la corrección por la eficiencia. Como ya se explicó en (II.3.3) hay que hacer por una parte una corrección para compensar la diferente respuesta espectral del sistema óptico para la línea y bandas a comparar y por otra hay que tener en cuenta la diferente anchura de estas. Por lo que se refiere a la respuesta espectral en estas medidas la corrección ha sido muy pequeña, (< 4%), ya que la línea del Helio y las bandas del  $\text{CO}^+$  en estudio se encuentran muy próximas en el espectro. La otra corrección ha sido en cambio más importante. Se ha obtenido la forma de la línea de 4437 Å y la de las bandas de 4264 Å y 4557 Å utilizando la técnica experimental descrita en I.4. En la Fig. 46 se muestra el resultado obtenido. En estas medidas se ha trabajado con un poder de resolución de 15 Å con el fin de tener la mejor relación señal ruido posible por

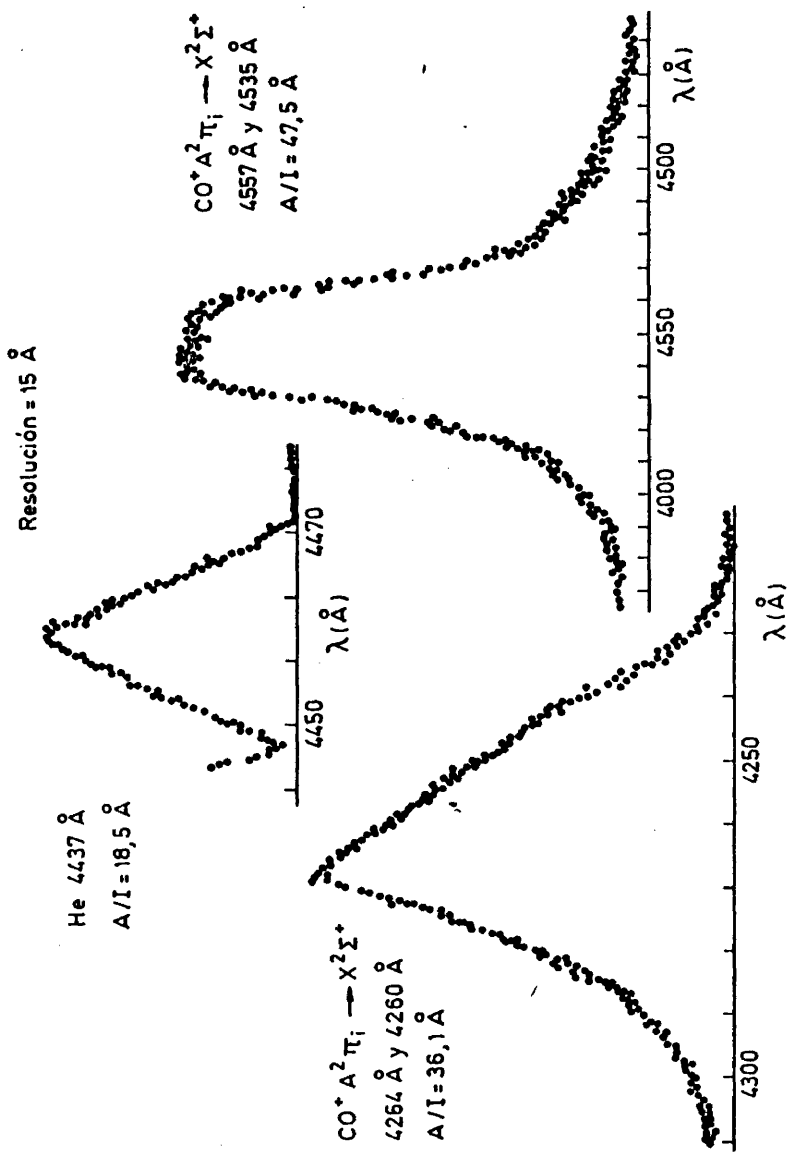


Fig. 46.- Medida del cociente area / Intensidad máxima

lo que la banda de 4264 Å (2, 0) queda unida a la de 4260 Å (5,2) y la de 4557 Å (1,0) a la de 4535 Å (4, 2), (ver fig. 38).

Los cocientes área/intensidad máxima obtenidos son:

$$(A/I)_{\text{He } 4437 \text{ \AA}} = 18,5 \text{ \AA}$$

$$(A/I)_{\text{CO}^+ 4264 \text{ \AA} + 4260 \text{ \AA}} = 36,1 \text{ \AA}$$

$$(A/I)_{\text{CO}^+ 4557 \text{ \AA} + 4535 \text{ \AA}} = 47,5 \text{ \AA}$$

Haciendo las correcciones mencionadas se han deducido las secciones eficaces parciales de los dos grupos de bandas medida. A partir de las intensidades relativas de las bandas de este sistema (III,3,1) se puede deducir fácilmente la sección eficaz parcial de la transición (3, 0),  $\sigma_{3,0}$

$$\sigma_{3,0} = \frac{I_{3,0}}{I_{2,0} + I_{5,2}} (\sigma_{1,0} + \sigma_{5,2})$$

$$\sigma_{3,0} = \frac{I_{3,0}}{I_{1,0} + I_{4,2}} (\sigma_{1,0} + \sigma_{4,2})$$

Para disminuir en lo posible los errores aleatorios se han hecho numerosas medidas de comparación de intensidades a partir de las cuales, haciendo las correcciones mencionadas, se ha obtenido un valor medio para la sección eficaz parcial  $\sigma_{3,0}$  a 200 eV de:

$$\sigma_{3,0} (200 \text{ eV}) = 556 \sigma_{51S - 21P} (200 \text{ eV})$$

La razón de ramificación de la transición  $5^1S \rightarrow 2^1P$  del Helio, obtenido de las tablas de probabilidades de transición publicados por Wiese y col. (73), es 0,47. Teniendo además en cuenta la función de excitación del estado  $A^2\Pi_1$  obtenida experimentalmente en este trabajo se deduce una sección eficaz en el máximo, (para una energía de 90 eV), cuyo valor es:

$$\sigma_{3,0}(90 \text{ eV}) = 313 \sigma_{5^1S}(200 \text{ eV})$$

relativo a la sección eficaz del nivel  $5^1S$  del Helio. Como ya se indicó en II.3.4 la aproximación DWPO es de gran exactitud para el cálculo de secciones eficaces en el Helio a energías intermedias (de 100 eV a 300 eV), mientras que la primera aproximación de Born es sólo válida para altas energías (aproximadamente a partir de 400 eV). Por este motivo se ha obtenido experimentalmente la función de excitación del nivel  $5^1S$  del Helio. De este modo se puede conocer el valor de la sección eficaz a 200 eV a partir del valor a 500 eV deducido de la primera aproximación de Born. En la Fig. 47 se muestra la función de excitación de este nivel entre 100 eV y 500 eV obtenida directamente a partir de la función óptica de excitación de la línea de  $4437 \text{ \AA}$ . De la gráfica se deduce que la relación entre las secciones eficaces a 200 eV y 500 eV es

$$\sigma_{5^1S}(200 \text{ eV}) = 1,67 \sigma_{5^1S}(500 \text{ eV}) \quad (\text{IV.1})$$

En la tabla XVIII se muestran los valores teóricos de la sección eficaz de excitación del nivel  $5^1S$  a 200 eV según la aproxi-

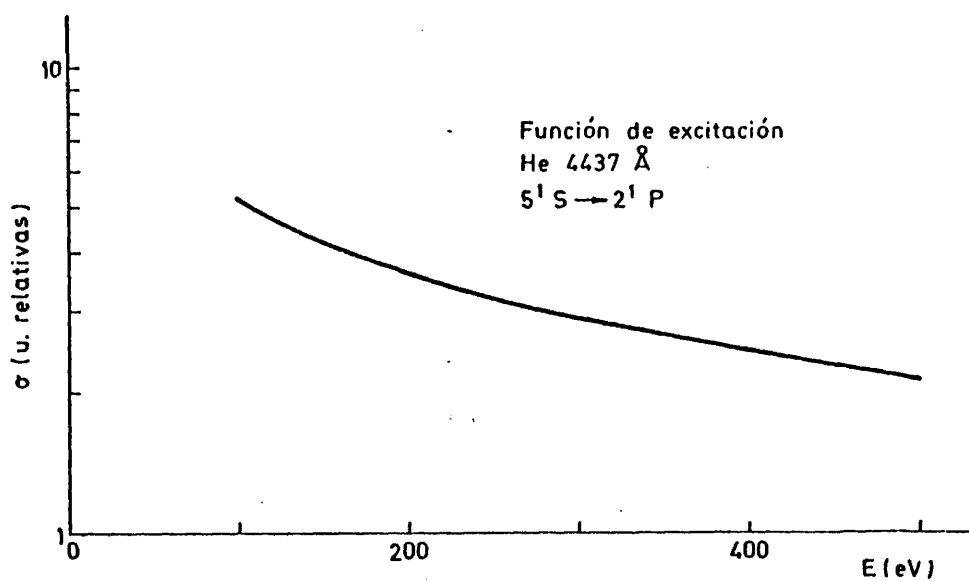


Fig. 47

TABLA XVIII

SECCION EFICAZ DE EXCITACION DEL NIVEL 5<sup>1</sup>S DEL HELIO  
PARA UNA ENERGIA DE 200 EV

$\sigma$  ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )

Deducido de la primera aproximación de Born y de la función de excitación experimental.		curva b <sup>*</sup> (38)	..... 2,99
		curva c <sup>*</sup> (39)	..... 2,84
Aproximación DWPO	I	curva d <sup>*</sup> (41)	..... 3,36
	II	curva d' <sup>*</sup> (41)	..... 3,10

\* Ver II.3.4

mación DWPO junto a los deducidos de la primera aproximación de Born (formulación longitud) a 500 eV corregidos por la relación (IV.1). Para este trabajo se ha tomado como valor de mayor confianza la media entre los resultados obtenidos por Scott y McDowell (41) a partir de dos variantes del elaborado método DWPO ya que esta aproximación es muy precisa para una energía de 200 eV y el valor está tomado directamente de los cálculos. Consideramos que el procedimiento alternativo, consistente en tomar el valor calculado a 500 eV según la aproximación de Born y deducir la sección eficaz a 200 eV por medio de la función de excitación experimental, es menos preciso aunque como se puede observar en la tabla XVIII las diferencias entre los resultados obtenidos por ambos métodos no son de gran importancia.

Se ha obtenido de este modo un valor de:

$$\sigma_{51S} = 3,23 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

del que se deduce que el valor máximo de la sección eficaz de excitación de la banda de 4011 Å (3,0) del Sistema COLA DE COMETA es:

$$\sigma_{3,0}(90 \text{ eV}) = (1,01 \pm 0,25) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$$

El error estimado es de un 25% y en él se incluye el error de la calibración del sistema óptico, de las medidas de intensidades relativas empleadas así como el error estadístico del conjunto de medidas de comparación de intensidades.

TABLA XIX

Sección eficaz  $\sigma_{3,0}$  del Sistema COLA DE  
COMETA del  $\text{CO}^+$  .

Autor	$\sigma_{3,0}$ ( $10^{-17} \text{cm}^2$ )
Aarts y de Heer (62)	$1,31 \pm 0,14$
Ajello (35)	$1,15 \pm 0,23$
Holland y Maier (51)	$1,33 \pm 0,27$
Este trabajo	$1,01 \pm 0,25$

En la tabla XIX se muestran otros resultados experimentales publicados. En todos ellos se emplea el método óptico, pero utilizando como patrón una lámpara de tungsteno. El resultado obtenido en este trabajo concuerda, dentro los errores experimentales, con las medidas de los demás autores (62), (51) y especialmente con el resultado obtenido por Ajello (35).

IV.2.2.- *Secciones eficaces parciales del Sistema COLA DE COMETA. Secciones eficaces de excitación de los niveles  $v' = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$  del estado  $A^2\Pi_i$ . Sección eficaz total de excitación del estado  $A^2\Pi_i$ .*

A partir de la medida de la sección eficaz  $\sigma_{3,0}$  y de las intensidades relativas de las bandas del Sistema COLA DE COMETA se han obtenido todas las secciones eficaces parciales  $\sigma_{v',v''}$  de dicho sistema. En la tabla XX se muestran los resultados. Siempre que ha sido posible se han obtenido a partir de los valores experimentales de las intensidades (III.3.1). En otro caso (datos entre paréntesis en la tabla), se han tomado las intensidades deducidas a partir de las razones de ramificación teóricas (III.4.2).

Se muestran también en la tabla las secciones eficaces de excitación de los niveles vibracionales (en el máximo de la función de excitación), obtenidas a partir de las secciones eficaces parciales según la relación  $\sigma_v = \sum_{v'} \sigma_{v',v''}$ . Finalmente se han obtenido un valor para el máximo de la sección eficaz de excitación total del estado

TABLA XX

Secciones eficaces parciales del Sistema COLA DE COMETA  
y secciones eficaces de excitación de los niveles del  
estado  $A^2\Pi_i$  del  $CO^+$ ,

$v'/v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	$\sigma_{v'}$ ( $cm^{-17} cm^2$ )
0	0,077	0,239	(0,252)	(0,167)	(0,071)	(0,020)				0,826
1	0,465	0,717	0,177		(0,095)	(0,119)	(0,060)			1,633
2	1,04	0,331		0,226	(0,125)		(0,041)	(0,052)		1,813
3	1,01	0,050	0,218	0,093	(0,006)	(0,097)	(0,038)			1,512
4	0,592	(0,015)	0,151		(0,082)	(0,025)	(0,010)	(0,030)		0,905
5	0,246	0,076	0,060	0,030	(0,038)	(0,004)	(0,026)	(0,001)	(0,007)	0,488
6	0,101	0,086	(0,004)	0,048	(0,001)	(0,021)	(0,030)	(0,007)	(0,005)	0,303
7	0,032	0,047	(0,002)	(0,017)	(0,004)	(0,008)	(0,002)	(0,005)		0,117

Los valores entre paréntesis han sido obtenidos a partir de los valores teóricos de las intensidades relativas.

electrónico  $A^2\Pi_i$  de la molécula  $CO^+$  de,

$$\sigma_{A^2\Pi_i} = (7,6 \pm 2,3) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$$

correspondiente, como ya hemos dicho, a una energía de los electrones de 90 eV. Este resultado concuerda dentro del error experimental con el de Ajello (35) que da un valor de  $(8,7 \pm 2,4) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ .

#### IV.2.3.- Sección eficaz parcial $\sigma_{0,0}$ del Primer Sistema Negativo

Se han elegido para la comparación las bandas de 2300 Å (0,1) del Primer Sistema Negativo y de 3595 Å (5,0) del Sistema COLA DE COMETA por ser ambas intensas y no presentar problemas de solapamiento. En la Fig. 48 se muestran las medidas de intensidad en función de la presión de monóxido de carbono para ambas bandas. La energía del haz de electrones fue de 100 eV. Como en el caso anterior (IV.2.1) se representa en ordenadas la intensidad total medida cuando por la zona de observación ha pasado una carga igual para ambas. Como se puede observar existe una relación lineal entre intensidad y presión para la banda del Primer Sistema Negativo. En cambio, para la banda de 3595 Å se observa la dependencia con la presión típica del Sistema COLA DE COMETA debido a los efectos de desexcitación colisional (IV.2.1). Se han hecho varias medidas de comparación de este tipo obteniéndose un valor medio para el cociente entre la pendiente para la banda de 2300 Å y la pendiente en el origen para la de 3595 Å (ver Fig. 48), de 2,28.

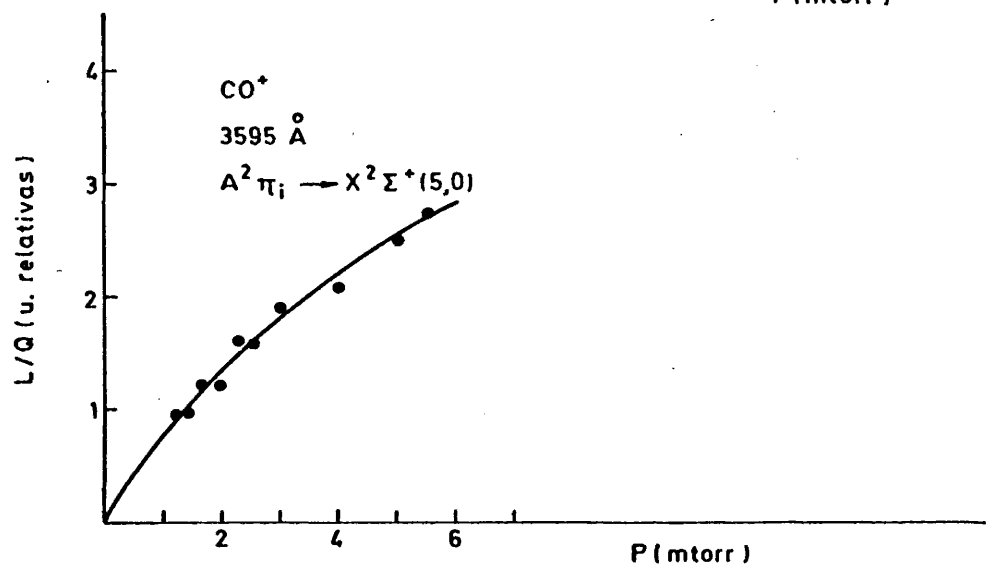
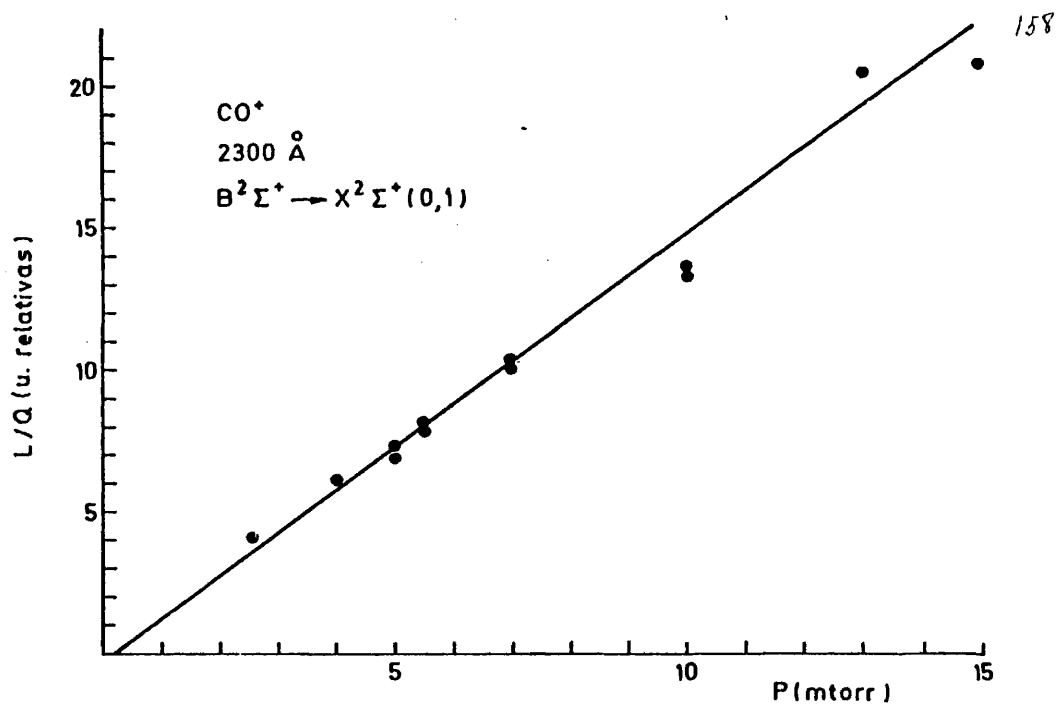


Fig. 48.- Comparación de intensidades

Para deducir de este cociente la sección eficaz parcial  $\sigma_{0,1}$  hay que hacer las dos correcciones mencionadas en II.3.3. En primer lugar la debida a la diferente eficiencia del sistema óptico para las longitudes de onda de las dos bandas comparadas (Fig. 16). En segundo lugar se ha estudiado la forma de la bandas por la técnica habitual (apartado I.4) (Fig. 49), obteniendo los cocientes Area/intensidad máxima:

$$(A/I)_{2300 \text{ \AA}} = 6,76 \text{ \AA}$$

$$(A/I)_{3595 \text{ \AA}} = 21,7 \text{ \AA}$$

a partir de los cuales se ha hecho la corrección precisa.

El resultado obtenido de la comparación a 100 eV ha sido:

$$\sigma_{0,1} (B^2\pi + \chi^2\Sigma^+) = 3,20 \sigma_{5,0} (A^2\Pi_i + \chi^2\Sigma^+)$$

que, teniendo en cuenta las intensidades relativas de las bandas del Primer Sistema Negativo obtenidas en este trabajo (III.3.2), se convierte en:

$$\sigma_{0,0} (B^2\Sigma^+ + \chi^2\Sigma^+) = 5,26 \sigma_{5,0} (A^2\Pi_i + \chi^2\Sigma^+)$$

Del valor obtenido para la sección eficaz parcial  $\sigma_{5,0}$  del Sistema COLA DE COMETA (IV.2.2) se deduce un valor para la sección eficaz parcial  $\sigma_{0,0}$  en el máximo de la función de excitación (100 eV), de:

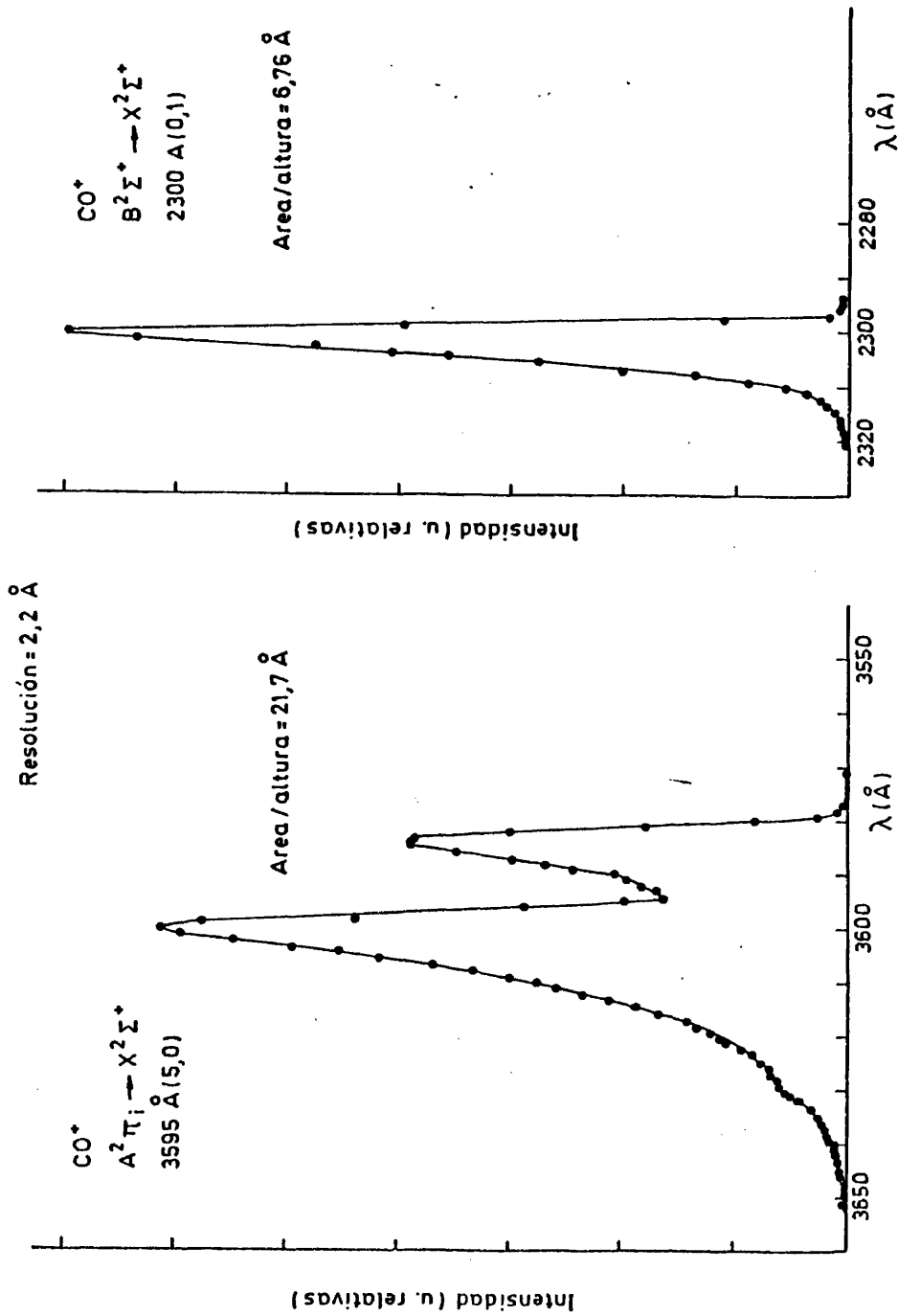


Fig. 49.- Medida del cociente area/intensidad máxima.

$$\sigma_{0,0} = (1,29 \pm 0,39) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$$

El error estimado en este caso ha sido del 30%. Las dos únicas medidas publicadas hasta el momento de esta sección eficaz (35) y (62), obtenidas tomando como patrón una lámpara de tungsteno, dan un resultado concordante, dentro del error experimental, con el de nuestro trabajo (Tabla XXI).

IV.2.4.- *Secciones eficaces parciales del Primer Sistema Negativo.*

*Secciones eficaces de excitación de los niveles  $v' = 0, 1, 2,$  y 3 del estado  $B^2\Sigma^+$ . Sección eficaz total de excitación del estado  $B^2\Sigma^+$ .*

Se han obtenido las secciones eficaces parciales  $\sigma_{v',v''}$  del Primer Sistema Negativo a partir de la medida de  $\sigma_{0,0}$  (IV.2.3) y de las medidas de intensidades relativas del Sistema (III.3.2). En la tabla XXII se muestran los resultados obtenidos así como las secciones eficaces de excitación de los niveles,  $\sigma_{v'}$ . A partir de estos datos se ha deducido un valor para el máximo de la sección eficaz total del estado  $B^2\Sigma^+$  de

$$\sigma_{B^2\Sigma^+} = (3,2 \pm 1,1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$$

correspondiente a una energía de los electrones de 100 eV. Este resultado concuerda satisfactoriamente, dentro de los errores experimentales, con el obtenido por Ajello (35) que da un valor para el máximo

TABLA XXI

Sección eficaz  $\sigma_{0,0}$  del Primer Sistema  
Negativo del  $\text{CO}^+$

Autor	$\sigma_{0,0} (10^{-17} \text{ cm}^2)$
Aarts y de Heer (62)	$1,22 \pm 0,24$
Ajello (35)	$1,58 \pm 0,47$
Este trabajo	$1,29 \pm 0,39$

TABLA XXII

Secciones eficaces parciales del Primer Sistema Negativo y Secciones  
eficaces de excitación del nivel  $\text{B}^2\Pi^+$  del  $\text{CO}^+$ .

$v'/v''$	$\sigma_{v',v''} (10^{-17} \text{ cm}^2)$					$\sigma_{v'} (10^{-17} \text{ cm}^2)$	
	0	1	2	3	4		5
0	1,29	0,78	0,143	0,016			2,23
1	0,344	0,057	0,244	0,105	0,024		0,77
2	0,037	0,074	0,004	0,024	0,038	0,009	0,186
3		0,014		0,006	0,001	0,005	0,026

163.

de esta sección eficaz de  $(4,3 \pm 1,2) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  .

## CONCLUSIONES

- 1°) Se han medido las vidas medias radiativas de los niveles  $v' = 1, 2, 3, 4$  y  $5$  del estado  $A^2\Pi_i$  y  $v' = 0, 1$  y  $2$  del  $B^2\Sigma^+$  de la molécula  $CO^+$  por el método de coincidencias retardadas empleando para la excitación un haz pulsado de electrones. Previamente a la medida de los niveles del estado  $A^2\Pi_i$  se ha hecho un estudio de la influencia de la carga de espacio encontrando una clara dependencia de la forma de las curvas de desexcitación con la intensidad de corriente del haz de electrones y con la presión lo que indica que una fracción de los iones en el estado  $A^2\Pi_i$  desaparecen de la zona de visión antes de la desexcitación. Para evitar los errores sistemáticos a que este fenómeno puede conducir se ha trabajado a baja presión y con intensidades del haz de electrones suficientemente débiles (menores que  $5 \mu A$ ). De los valores obtenidos se deduce que la vida media de los niveles del estado  $A^2\Pi_i$  disminuye al aumentar el número cuántico vibracional y aumenta con este para los niveles del estado  $B^2\Sigma^+$ .
- 2°) Se han medido las intensidades relativas de las bandas del Sistema COLA DE COMETA ( $A^2\Pi_i \rightarrow \chi^2\Sigma^+$ ) y Primer Sistema Negativo ( $B^2\Sigma^+ \rightarrow \chi^2\Sigma^+$ ) a partir del espectro obtenido por excitación con electrones.
- 3°) Se han calculado los factores de Franck-Condon y los r-centroides de las transiciones  $A^2\Pi_i \rightarrow \chi^2\Sigma^+$  y  $B^2\Sigma^+ \rightarrow \chi^2\Sigma^+$  tomando las funciones de onda deducidas de un potencial de Morse.

- 4°) Se ha estudiado la dependencia del momento de transición electrónica con la distancia internuclear para las transiciones  $A^2\Pi_i \rightarrow \chi^2\Sigma^+$  y  $B^2\Sigma^+ \rightarrow \chi^2\Sigma^+$  encontrando para la primera que el momento de transición es constante y para la segunda que disminuye en un 40% en el intervalo comprendido entre 1,1 Å y 1,3 Å.
- 5°) A partir de las medidas de intensidades relativas se han deducido las razones de ramificación de los niveles vibracionales de los dos estados electrónicos en estudio ( $A^2\Pi_i$  y  $B^2\Sigma^+$ ). Por otra parte se han calculado teóricamente estos parámetros a partir de las longitudes de onda, factores de Franck-Condon y  $r$ -centroides de las transiciones teniendo en cuenta la dependencia del momento de transición con la distancia internuclear. Se ha encontrado un acuerdo satisfactorio entre valores teóricos y experimentales.
- 6°) Se han deducido las probabilidades absolutas de 62 transiciones vibracionales del Sistema COLA DE COMETA y de 15 transiciones vibracionales del Primer Sistema Negativo.
- 7°) De los resultados experimentales obtenidos en la medida de intensidades relativas se han deducido las secciones eficaces relativas de excitación de los niveles  $v' = 0,1,2,3,4,5,6$  y 7 del estado  $A^2\Pi_i$  y de los niveles  $v' = 0,1,2$  y 3 del estado  $B^2\Sigma^+$ . Se han hecho cálculos teóricos de estos parámetros bajo la hipótesis de que la denominada *integral de perturbación* del proceso es constante encontrando un acuerdo satisfactorio con los resultados experimentales para el estado  $B^2\Sigma^+$ , en cambio para el estado  $A^2\Pi_i$

se han encontrado algunas discrepancias que indican una dependencia de la *integral de perturbación* con la distancia internuclear para el proceso de ionización  $\text{CO}(\chi^1\Sigma^+) + e \rightarrow \text{CO}^+(\text{A}^2\Pi_i) + 2e$ .

8°) Se han determinado teóricamente las intensidades relativas de los dos sistemas de bandas en estudio a partir de las razones de ramificación y de los factores de Franck-Condon del proceso de ionización suponiendo que la integral de perturbación es constante. Se ha encontrado un acuerdo satisfactorio entre valores teóricos y experimentales para el Primer Sistema Negativo y algunas discrepancias para el Sistema COLA DE COMETA que son atribuidos a la imprecisión de la hipótesis de que la integral de perturbación para la ionización al estado  $\text{A}^2\Pi_i$  es constante.

9°) Se ha desarrollado un nuevo método de medida de secciones eficaces de excitación por colisión con electrones que está basado en la comparación de la intensidad de la línea de  $4437 \text{ \AA}$  del He ( $5^1S + 2^1P$ ) con la de una banda molecular correspondiente a una transición que parta del nivel en estudio. De este modo se toma como patrón la sección eficaz del estado  $5^1S$  del Helio y se evitan las correcciones geométricas necesarias en el método clásico en el que se utiliza como patrón una lámpara calibrada, generalmente de tungsteno. Con el dispositivo experimental puesto a punto para estas medidas se determina además la dependencia de la sección eficaz con la energía de los electrones (función de excitación) desde la energía umbral hasta  $500 \text{ eV}$ . Aunque este trabajo se ha centrado en el estudio de la molécula  $\text{CO}^+$  el mé-

todo de medida desarrollado y el dispositivo construido para tal fin puede ser utilizado igualmente para la determinación de la sección eficaz de otras moléculas o átomos siempre que se encuentren en estado gaseoso.

10°) Se han medido las funciones de excitación del Sistema *COLA DE COMETA* y del Primer Sistema Negativo en un intervalo comprendido entre la energía umbral y 500 eV .

11°) Se han medido las secciones eficaces de excitación de la banda de 4011 Å del Sistema *COLA DE COMETA* y de 2300 Å del Primer Sistema Negativo encontrando un acuerdo satisfactorio con las medidas publicados por otros autores que utilizan como patrón una lámpara de tungsteno.

12°) A partir de las dos secciones eficaces parciales directamente medidas, anteriormente mencionadas, y de las razones de ramificación obtenidas en este trabajo se han deducido las secciones eficaces parciales del Sistema *COLA DE COMETA* y del Primer Sistema Negativo. Así mismo se han determinado las secciones eficaces de excitación de los niveles  $v' = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$  y 7 del estado  $A^2\Pi_1$  y de los niveles  $v' = 0, 1, 2$  y 3 del estado  $B^2\Sigma^+$  así como la sección eficaz total de excitación de los estados electrónicos encontrando un valor de  $(7,6 \pm 2,3) \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup> para el  $A^2\Pi_1$  y de  $(3,2 \pm 1,1) \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup> para el  $B^2\Sigma^+$  correspondientes ambos a la energía del máximo de la función de excitación.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) R.E.IMHOFF y F.H.REED, *Rep.Prog.Phys.* 40 (1977)
- (2) V.FONSECA, Tesis. Universidad Complutense. Madrid (1978)
- (3) P.MARTIN, Tesis, Universidad Complutense, Madrid (1976)
- (4) L.R.MAXWELL, *Phys.Rev.* 32 721 (1928)
- (5) L.R.MAXWELL *Phys.Rev.* 34 199 (1929)
- (6) L.R.MAXWELL, *Phys.Rev.* 38 1664 (1931)
- (7) G.R.MOHLMANN y F.J.de HEER, *Chem.Phys.Lett.* 36, 353 (1975)
- (8) G.R.MOHLMANN y F.J.de HEER, *Chem.Phys.Lett.* 43, 170 (1976)
- (9) L.J.CURTIS y P.ERMAN, *J.Opt.Soc.Am.* 67, 1218 (1977)
- (10) M.ABRAMOWITZ y I.A.STEGUN, *Handbook of Mathematical Functions*  
Dover (New York, 1970).
- (11) D.RAPP, P.ENGLANDER-GOLDEN y D.D.BRIGLIA, *J.Chem.Phys.* 42, 4081  
(1965)
- (12) D.R.BATES, *Atomic and Molecular Processes*, Academic Press, (New  
York, 1962).
- (13) G.HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I Spectra  
of Diatomic Molecules*, Van Nostrand (New York, 1950)
- (14) A.P.THORNE, *Spectrophysics*, Chapman and Hall (London, 1974)
- (15) P.M.MORSE, *Phys.Rev.* 34, 57 (1929)
- (16) T.WU, *Proc.Phys.Soc.* A65, 965 (1952)
- (17) K.P.HUBER y G.HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure.  
IV Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand (New York, 1979)
- (18) H.MINEUR, *Techniques de Calcul Numerique*, Dunod
- (19) P.A.FRASER, *Proc.Phys.Soc.* A67, 939 (1954)
- (20) H.S.W.MASSEY, "Excitation and Ionization of Atoms by Electron Im-

- ... pact", *Handbuch der Physik*, Vol. XXXVI, Atoms II, Springer-Verlag (Berlin, 1956).
- (21) D.W.O.HEDDLE and R.G.W.KEESING, "Measurements of Electron Excitation Functions", *Advances in Atomic and Molecular Physik*, Academic Press (New York, 1968).
- (22) B.L.MOISEWITSCH y S.J.SMITH, *Reviews of Modern Physics*, 40, 238 (1968)
- (23) H.S.W.MASSEY, E.H.S.BURHOP y H.B.GILBODY, *Electronic and Ionic Impact Phenomena. I Collisions of Electrons with Atoms*, Oxford, (London, 1969).
- (24) H.J.KOSTKOWSKI y R.D.LEE, *Ntl.Bur.Stand*, 41 (1962).
- (25) H.S.W.MASSEY, E.H.S.BURHOP y H.B.GILBODY, *Electronic and Ionic Impact Phenomena. II Electron Collisions with Molecules-Photoionization*, Oxford, (London, 1969).
- (26) W.HANLE y H.KLEINPOPPEN, *Progress in Atomic Spectroscopy*, Plenum, New York, 1978.
- (27) D.J.BURNS, F.R.SIMPSON y J.W.McCONKEY, *J.Phys.* B2, 52 (1969)
- (28) P.N.STATON y R.M.St.JOHN, *J.Opt.Soc.Am.* 59, 252 (1969)
- (29) J.W.McCONKEY, J.M.WOOLSEY y D.J.BURNS, *Planet.Space Sci.* 15, 1332 (1967)
- (30) H.NISHIMURA, *J.Phys.Soc.Japan*, 24, 130 (1968)
- (31) J.F.M.AARTS, F.J.de HEER y D.A.VROOM, *Physica* 49, 197 (1968)
- (32) B.N.SRIVASTAVA y I.M.MIRZA, *Phys.Rev.*, 168, 86 (1968)
- (33) B.N.SRIVASTAVA y I.M.MIRZA, *Phys.Rev.*, 176, 137 (1968)
- (34) W.BORTS y E.C.ZIPF, *Phys.Rev.* A1, 834 (1970)
- (35) J.M.AJELLO, *J.Chem.Phys.*, 55, 3158 (1971)
- (36) J.GORDON y R.BLAIR, *Physical Review*, 11, 1899 (1975)

- (37) N.F.MOTT y H.S.W.MASSEY, *The Theory of Atomic Collisions*, Oxford (London, 1965).
- (38) K.L.BELL, D.J.KENNEDY y A.E.KINGSTON, *J.Phys.B* 1, 1028 (1968)
- (39) K.L.BELL, D.J.KENNEDY y A.E.KINGSTON, *J.Phys.B* 2, 26 (1969)
- (40) A.L.STEWART y T.G.WEBB, *Proc.Phys.Soc.*, 82, 532 (1963)
- (41) T.SCOTT y M.R.C.McDOWELL, *J.Phys.B* 9, 2369 (1975)
- (42) H.R.MOUSTAFA, F.J.de HEER y J.SCHATTEN, *Physica*, 40, 517 (1969)
- (43) A.F.J.van RAAN, J.P.de JONGH, J.van ECK y H.G.H.HEIDEMAN, *Physica*, 53, 45 (1971)
- (44) A.POCHAT, Thesis L'Universite de Bretagne Occidentale (1973).
- (45) R.W.NICHOLLS, *J.Quant.Spect.Rad.Transf.*, 2, 433 (1962)
- (46) R.G.BENNET y F.W.DALBY, *J.Chem.Phys.* 32, 1111 (1960).
- (47) E.H.FINK y K.H.WELGE, *Z.Naturforsch.*, 23a, 350 (1968)
- (48) R.ANDERSON, R.SUTHERLAND y N.FREY, *J.Opt.Soc.Am.*, 62, 1127 (1972)
- (49) R.ANDERSON y M.JURSICH, *Am.J.Phys.* 43, 535 (1975)
- (50) J.DESEQUELLES, M.DUFAY y M.C.POULIZAC, *Phys.Lett.* 27a 96 (1968)
- (51) R.F.HOLLAND y W.B.MAIER, *J.Chem.Phys.*, 56, 5229 (1972)
- (52) G.M.LAWRENCE, *J.Quant.Spectrosc.Radiat.Trans.* 5, 359 (1965)
- (53) R.P.SCHWENKER, *J.Chem.Phys.* 42, 1895 (1965)
- (54) J.E.HESSER, *J.Chem.Phys.* 48, 2518 (1968)
- (55) R.G.FOWLER, P.R.SKWERSKI, R.A.ANDERSON, G.E.COPELAND y T.M.HOLZBERLEIN, *J.Chem.Phys.* 50, 4133 (1969)
- (56) L.W.DOTCHIN y E.L.CHUPP, *J.Chem.Phys.* 59, 3960 (1973)
- (57) S.W.JØRGENSEN y G.SØRENSEN, *J.Chem.Phys.* 62, 2550 (1975)
- (58) A.J.SMITH, F.H.READ y R.E.IMHOF, *J.Phys.B* 8, 2869 (1975)
- (58) R.W.B.PEARSE y A.G.GAYDON, *The Identification of Molecular Spec*

*tra*, Chapman and Hall, (London, 1965).

- (60) P.H.KRUPENIE, *Natl.Std.Ref.Data Ser.Natl.Bur.Std. (U.S.)* 5,  
(1966)
- (61) D.ROBINSON y R.W.NICHOLLS, *Proc.Phys.Soc.* 75, 817 (1960)
- (62) J.F.M.AARTS y F.J.de HEER, *Physica*, 49, 425 (1970)
- (63) G.R.MOHLMANN y F.J.de HEER, *Chem.Phys.* 21, 119 (1977)
- (64) R.W.NICHOLLS, *Can.J.Phys.* 40, 1772 (1962)
- (65) D.C.JAIN y R.C.SAHNI, *J.Quant. Spect.Rad.Transf.* 6, 705 (1966)
- (66) P.H.KRUPENIE y S.WEISSMAN, *J.Chem.Phys.* 43, 1529 (1965)
- (67) D.L.JUDGE y L.C.LEE, *J.Chem.Phys.* 57, 455 (1972)
- (68) W.B.MAIER y R.F.HOLLAND, *J.Phys.B* 5, L118 (1972)
- (69) D.C.JAIN, *J.Phys.B* 5, 199 (1972)
- (70) L.ISAACSON y col. *J.Quant.Spect.Rad.Transf.*, 7, 691 (1967)
- (71) H.H.WU y D.E.SHEMANSKY, *J.Chem.Phys.* 64, 1134 (1976)
- (72) R.W.NICHOLLS, *J.Phys.B* 1, 1192 (1968)
- (73) W.L.WIESE, M.W.SMITH, y B.M.GLENNON, *Natl.Std.Ref.Data Ser.Natl.  
Bur.Std. (U.S.)* 4 (1966)

*f. Hez*

