

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear



DINÁMICA DE LA REACCIÓN $F + D_2(JI)$ (flecha) $DF(vf,jf) + D$
EN UN EXPERIMENTO DE DISPERSIÓN DE HACES
MOLECULARES CRUZADOS DE ALTA RESOLUCIÓN

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Bruno Martínez Haya

Bajo la dirección del doctor

Jan Peter Toennies

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0433-9

©Bruno Martínez Haya, 1996



Bruno Martínez Haya

Dinámica de la reacción
 $F + D_2(j_i) \rightarrow DF(v_f, j_f) + D$
en un experimento de dispersión
de haces moleculares cruzados
de alta resolución.

Director: Prof. Dr. J.P. Toennies

Max-Planck Institut für Strömungsforschung
(Instituto Max-Planck para Física de Fluidos),
Göttingen, Alemania.

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Físicas

Dpto. Física Atómica, Molecular y Nuclear

Junio 1996



Resumen del Contenido

La dinámica de la reacción $F+D_2(j_i)\rightarrow DF(v_f,j_f)+D$ ha sido investigada en un experimento de dispersión de haces moleculares cruzados de alta resolución. Se han medido espectros de tiempo de vuelo de los productos $DF(v_f,j_f)$ dispersados en una amplia región angular a cinco energías de colisión en el intervalo $E_{cm}=90-240$ meV. La resolución en energía de los espectros, de hasta 20 meV, permite la extracción de secciones eficaces reactivas diferenciales e integrales en valor absoluto para los distintos estados vibracionales y rotacionales finales de los productos.

La sección eficaz *integral* total de reacción $F+D_2$ crece monótonamente con la energía de colisión en todo el intervalo investigado, donde tiene un valor absoluto entre 1.5 \AA^2 y 3.0 \AA^2 . La sección eficaz *diferencial* reactiva toma su máximo valor en los ángulos de dispersión en el sistema de referencia de centro de masas, θ_{cm} , grandes, siendo inferior, pero también significativa, en los ángulos pequeños. La sección eficaz diferencial de todos los productos se desplaza rápidamente con la energía de colisión hacia ángulos θ_{cm} menores. Mientras que el flujo de los productos vibracionales más bajos $DF(v_f=0)$ y $DF(v_f=1)$ aparece confinado en el hemisferio $\theta_{cm}>90^\circ$, los productos $DF(v_f=2,3,4)$ abarcan un intervalo angular progresivamente más amplio. La sección eficaz de $v_f=4$ se extiende en todo el intervalo de ángulos de dispersión con un valor apreciable y presenta un máximo en $\theta_{cm}=0^\circ$ cuya magnitud aumenta con la energía de colisión llegando a constituir el máximo absoluto de la distribución angular de este estado vibracional.

La energía de colisión favorece la excitación rotacional de todos los productos vibracionales, siendo aquellos dispersados en los ángulos θ_{cm} intermedios los más altamente excitados. En particular, la distribución rotacional de los productos $DF(v_f=2)$ y $DF(v_f=3)$ presentan una pronunciada estructura bimodal a las energías de colisión más bajas investigadas.

La influencia de la rotación de los reactivos en la dinámica de la reacción $F+D_2(j_i)$ se ha investigado en experimentos de dispersión adicionales en los que se han variado las poblaciones rotacionales iniciales del D_2 . La presencia de rotación inicial resulta tener un efecto en general beneficioso en la reactividad, selectivo en estados finales y ángulos de dispersión.

Los resultados experimentales se complementaron con cálculos dinámicos cuánticos y cuasiclásicos en las superficies de energía potencial más recientes para el sistema FD_2 . Las distintas predicciones teóricas reproducen en general satisfactoriamente las principales características de las secciones eficaces diferenciales e integrales reactivas experimentales. Sin embargo, se observan también discrepancias significativas tanto a nivel cuantitativo como cualitativo. Los efectos dinámicos más relevantes observados experimentalmente se analizan y discuten a partir de los cálculos dinámicos en términos de la topología de las distintas superficies en energía potencial.

Summary of Contents

The dynamics of the $F+D_2(j_i)\rightarrow DF(v_f,j_f)+D$ reaction has been investigated in a high resolution crossed molecular beam scattering experiment. Time-of-flight spectra of the scattered $DF(v_f,j_f)$ products have been measured over a wide angular region at five collision energies in the range $E_{cm}=90-240$ meV. The energy resolution of the spectra, as good as 20 meV, makes it possible to determine differential and integral absolute reactive cross sections for the individual final vibrational and rotational states of the products.

The total *integral* cross section for $F+D_2$ reaction increases continuously in the whole collision energy range investigated, where it has values between 1.5 \AA^2 and 3.0 \AA^2 . The *differential* cross section is greatest at the large center-of-mass scattering angles, θ_{cm} , being lower but still significant at the low angles. For all products, the reactive differential cross section shows a rapid shift toward smaller scattering angles as the collision energy increases. The flux of products in the lowest final vibrational states, $DF(v_f=0)$ and $DF(v_f=1)$, is confined in the hemisphere $\theta_{cm}>90^\circ$, whereas the $DF(v_f=2,3,4)$ products cover a progressively wider scattering angular range. The cross section for $v_f=4$ has a significant value at all angles and presents a maximum at $\theta_{cm}=0^\circ$ whose relative size increases with the collision energy, eventually becoming the absolute maximum of the angular distribution for this final state.

Collision energy favours the rotational excitation of all vibrational products, being those scattered at intermediate center-of-mass angles the most highly excited. In particular, the rotational distribution of the $DF(v_f=2)$ y $DF(v_f=3)$ products presents a pronounced bimodal structure at the two lowest collision energies studied.

The influence of initial rotation in the $F+D_2(j_i)$ reaction dynamics has been investigated in additional experiments in which the initial rotational populations of the D_2 reactants have been varied. The presence of initial rotation has in general a beneficial effect in the reactivity, which is selective in the final internal state and scattering angle.

The experimental results have been complemented with quantum and quasiclassical dynamical calculations on the two most recent potential energy surfaces for the FD_2 system. The different theoretical predictions reproduce satisfactorily the most important features of the experimental differential and integral reactive cross sections. However, significant quantitative and qualitative discrepancies are also apparent. The relevant dynamical effects experimentally observed are analyzed and discussed in terms of the results of the calculations and the topology of the potential energy surface.

Übersicht

Die Dynamik der Reaktion $F+D_2(j_i) \rightarrow DF(v_f, j_f) + D$ wird in einem Molekularstrahl-Streuxperiment mit hoher Auflösung untersucht. Es werden Flugzeitspektren für die $DF(v_f, j_f)$ -Produkte bei fünf Stoßenergien im Bereich $E_{cm} = 90 - 240$ meV in einem breiten Winkelbereich gemessen. Die hohe experimentelle Energieauflösung, die bestenfalls bei 20 meV liegt, ermöglicht die Bestimmung absoluter differentieller und integraler Querschnitte für die einzelnen Schwingungs- und Rotationszustände der Produkte.

Der totale *integrale* Querschnitt für die Reaktion $F+D_2$ nimmt mit der Stoßenergie im ganzen untersuchten Bereich ständig zu. Der absolute Wert liegt zwischen 1.5 \AA^2 und 3.0 \AA^2 . Der reaktive *differentielle* Querschnitt ist bei den großen Schwerpunkt-Winkeln, θ_{cm} , am größten und ist kleiner, aber auch noch schätzbar, bei den kleinen Winkeln. Der reaktive Querschnitt für alle Produkte bewegt sich schnell zu kleineren θ_{cm} Winkeln mit der Stoßenergie. Der Fluß von den Produkten in den tiefliegenden Schwingungszuständen, $DF(v_f=0)$ und $DF(v_f=1)$, ist in der Hemisphäre $\theta_{cm} > 90^\circ$ verbannt, wobei die $DF(v_f=2,3,4)$ -Produkte werden in einem allmählich breiteren Winkelbereich gestreut. Der Querschnitt für $v_f=4$ ist im ganzen Winkelbereich wichtig und zeigt ein Maximum bei $\theta_{cm} = 0^\circ$ (Vorwärtsstreuung), dessen Höhe mit der Stoßenergie zunimmt, und das letztlich das absolute Maximum der Winkelverteilung dieses Schwingungszustands wird.

Die Stoßenergie begünstigt die Rotationsanregung aller Schwingungsprodukte. Die Seitwärts-gestreuten DF-Produkte bestehen die stärkste Anregung. Die Rotationsverteilung der $DF(v_f=2)$ - und $DF(v_f=3)$ -Produkte, im besonderem, zeigen eine ausgeprägte bimodale Struktur in den Experimenten bei den kleineren untersuchten Stoßenergien.

Die Abhängigkeit der Dynamik der Reaktion $F+D_2(j_i)$ von der Rotation der Reaktanten wird in zusätzlichen Experimenten untersucht, in den die Anfangsrotationsbevölkerungen der D_2 -Moleküle variiert wird. Die Anfangsrotation hat einen Ausgangszustand- und Streuwinkelselektiven vorteilhaften Einfluß an der Reaktivität.

Die experimentellen Ergebnisse werden mit quantum-mechanischen und quasiklassischen Rechnungen der Dynamik auf den zwei neuesten Potentialhypereflächen für das FD_2 System ergänzt. Die verschiedenen theoretischen Vorhersagen geben den Hauptverhalten der experimentellen reaktiven differentiellen und integralen Querschnitte wieder. Trotzdem, zeigen es sich auch wichtige quantitative und qualitative Diskrepanzen. Die hervorragendsten beobachteten dynamischen Effekte werden in Zusammenhang mit den Rechnungen und der Topologie der Potentialhyperflächen analysiert und diskutiert.

A Ana Elena y Ángel,
que hicieron todo esto posible.

y a Ana,
que compartió cada minuto.

*No te quedes inmóvil
al borde del camino
no congeles el júbilo
no quieras con desgana
no te salves ahora
ni nunca*

*no te salves
no te llenes de calma
no reserves del mundo
sólo un rincón tranquilo
no dejes caer los párpados
pesados como juicios
no te quedes sin labios
no te duermas sin sueño
no te pienses sin sangre
no te juzgues sin tiempo...*

Mario Benedetti.

Agradecimientos

La presente investigación se llevó a cabo entre enero de 1992 y abril de 1996 en el Departamento de Interacción Molecular (*Molekulare Wechselwirkungen*) del Instituto Max-Planck para Física de Fluidos (*Max-Planck-Institut für Strömungsforschung*) en Göttingen (Alemania) bajo la supervisión del director del departamento Prof. Dr. J. P. Toennies. La Sociedad Max-Planck (*Max-Planck-Gesellschaft*) y la Unión Europea a través del programa *Capital Humano y Movilidad* (beca de 24 meses, proyecto ERB4001GT920713) cofinanciaron mi participación en el proyecto.

Quisiera agradecer especialmente la colaboración de las siguientes personas, que ha hecho posible la realización de tan complejo trabajo:

Al Prof. Dr. J. P. Toennies, Director de esta Tesis, por la orientación científica que me ha transmitido y por su confianza y continuo estímulo.

Al Dr. Manfred Faubel por su excelente labor de supervisión y por su gran curiosidad, actitud crítica y disposición en todo momento a la discusión, que han contribuido decisivamente a mi formación en toda la etapa de doctorado.

Al Prof. Dr. Lev Rusin por su constancia y dedicación durante el trabajo en el laboratorio y, en particular, por su inestimable contribución al desarrollo de las fuentes de flúor atómico.

A Udo Tappe, muy especialmente, por el enorme esfuerzo y las muchas horas de sueño sacrificadas durante los casi cuatro años de trabajo conjunto en el laboratorio para la superación de los retos y de las innumerables dificultades que ha planteado la realización de la presente investigación.

Al Dr. Frank Sondermann por su ayuda y asesoramiento en la primera etapa de trabajo en el laboratorio y a Stephan Schlemmer por su labor pionera en el proyecto previa a mi incorporación.

A Jens Pick por su apoyo técnico, imaginación y experiencia que fueron imprescindibles para el correcto funcionamiento del dispositivo experimental.

Agradezco, asimismo, la cooperación de los responsables de los servicios de taller mecánico, electrónica, informática, intendencia y demás servicios del instituto.

A los Doctores F. Javier Aoiz, Víctor J. Herrero, Vicente Sáez y Luis Bañares (Madrid), autores de los cálculos dinámicos cuasiclásicos. Mi agradecimiento a todos ellos por su activa colaboración en el análisis e interpretación de los resultados experimentales y por su constante apoyo y estímulo.

Al Prof. Dr. Michael Baer (Yavne, Israel), autor de los cálculos cuánticos, por su inestimable colaboración y asesoramiento.

A los amigos y compañeros de Göttingen que compartieron días y noches de trabajo, pero también de diversión (*Stimmung gut?*). En especial a Thorsten *der Schwabe* Winkler, Dirk *Beasty Bauch* Fuhrmann y Mathaijs *Mickey* de Moor, más conocidos como *die Smørrebrots*, a Wieland *Wielandito* Schöllkopf, Werner Steinhögl, Gerrit Lange, Andrew *die Kappe* Graham, Alexei Glebov, Massimo *Schweißwetter* Bertino y Paolo Ruggerone. También a Kai Wang por su original visión del mundo. Y a Cornelia y Greig por tantas aventuras. Ihr seid alle zur Doktorfeier nach Madrid eingeladen!

Gracias a Pablo y Esther que se echaron la mochila al hombro y viajaron a tierras alemanas para darme palmaditas en la espalda en momentos delicados. También a la interminable lista de amigos que no viajaron, pero que pensaron en ello. Al F.C. Abadie 500 que me mantuvo en forma durante la etapa de escritura.

A mis padres, Ana Elena y Ángel, y a mis hermanos, Lucía y Sancho, por su incondicional apoyo y comprensión. Gracias miles, mamá, por los hatillos y coladas.

A Ana, la persona que más me ha ayudado durante estos años y con la que espero compartir el futuro, esta vez a menor distancia.

A todos los que, de una manera u otra, habéis contribuido a la elaboración de este trabajo y debéis hacer el esfuerzo adicional de perdonarme por haber olvidado mencionaros.

Índice

I	Introducción	1
II	Dispositivo experimental	7
II.A	Cinemática del proceso de dispersión	7
II.B	Máquina de dispersión de haces moleculares cruzados	11
II.C	Detector y espectrómetro de tiempo de vuelo	17
II.D	Necesidad de optimización del dispositivo experimental	23
II.E	Expansión supersónica y extracción del haz molecular	24
II.F	Haz de F	31
II.F.1	Diseño y construcción de una nueva fuente de flúor atómico	31
II.F.2	Grado de disociación del F ₂	41
II.F.3	Gas semilla en el haz de F	46
II.G	Haz de D ₂	56
II.G.1	Fuente de D ₂	56
II.G.2	Sistema de reciclado y conversión del D ₂	57
II.G.3	Perfiles de velocidad	61
II.G.4	Temperatura rotacional del D ₂	62
II.G.5	Condensación del D ₂	68
III	Resultados experimentales	73
III.A	Espectros de tiempo de vuelo	73
III.B	Simulación y análisis de los espectros	104
III.B.1	Deconvolución	104
III.B.2	Secciones eficaces	106
III.C	Evidencia de distribuciones rotacionales bimodales	113
III.D	Resolución experimental	119
III.D.1	Resolución en el sistema de referencia de laboratorio	119

III.D.2 Resolución en el sistema de referencia de centro de masas	127
III.E Reactividad del $F(^2P_{1/2})$	131
III.F Calibración absoluta	134
III.G Distribuciones angulares en el sistema de laboratorio	146
III.H Secciones eficaces diferenciales vibracionales	151
III.I Dependencia en el estado rotacional inicial del D_2	160
III.J Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales	167
III.K Mapas polares de flujo ángulo-velocidad	181
III.L Secciones eficaces integrales vibrorrotacionales	194
III.M Secciones eficaces integrales vibracionales	201
IV Resultados teóricos	209
IV.A La superficie de energía potencial FD_2	209
IV.B Metodología de los cálculos dinámicos	218
IV.B.1 Cálculo cuántico (QM)	218
IV.B.2 Cálculo cuasiclásico (QCT)	219
IV.B.3 Simulación de los observables experimentales	221
IV.C Secciones eficaces diferenciales vibracionales	222
IV.C.1 Cálculo QM en la superficie SW	222
IV.C.2 Cálculo QCT en la superficie SW	223
IV.C.3 Cálculo QCT en la superficie 6SEC	230
IV.D Simulación de los experimentos	232
IV.D.1 Cálculo QM en la superficie SW	232
IV.D.2 Cálculo QCT en la superficie SW	233
IV.D.3 Cálculo QCT en la superficie 6SEC	235
IV.E Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales	247
IV.E.1 Cálculo QM en la superficie SW	247
IV.E.2 Cálculo QCT en las superficies SW y 6SEC	249
IV.F Mapas polares de flujo ángulo-velocidad	266
IV.G Secciones eficaces integrales vibrorrotacionales	267
IV.H Secciones eficaces integrales vibracionales	280

V	Discusión	287
V.A	Dependencia en el estado rotacional inicial	287
V.B	¿Resonancias dinámicas?	302
VI	Resumen y conclusiones	309
VI.A	Resultados experimentales	310
VI.B	Cálculos dinámicos	312
Apéndices		
A	Factores de corrección	317
B	Parámetros de ajuste	321

Lista de Figuras

2.1	Diagrama de Newton de dispersión reactiva	10
2.2	Esquema de la máquina de dispersión	13
2.3	Cámaras de vacío	15
2.4	Sistema de detección	19
2.5	Espectro de masas de la cámara de detección	21
2.6	Colimador de extracción	26
2.7	Experimento de dispersión Ar-He	28
2.8	Señal de dispersión Ar-He detectada con distintos colimadores	29
2.9	Presión de vapor de varios fluoruros	33
2.10	Velocidad de corrosión del horno de Al_2O_3	36
2.11	Fuente de flúor atómico	39
2.12	Perfil de temperatura del gas de flúor en el horno	40
2.13	Determinación experimental del grado de disociación del F_2	44
2.14	Grado de disociación obtenido con los hornos de Ni, Al_2O_3 y MgF_2	45
2.15	Perfiles de velocidad del haz de F	50
2.16	Dispersión reactiva F- D_2 con una mezcla de 10% F_2 en He	52
2.17	Dispersión reactiva F- D_2 con una mezcla de 10% F_2 en Ar	53
2.18	Dispersión reactiva F- D_2 con una mezcla de 10% F_2 en Kr	54
2.19	Dispersión elástica Kr- D_2	55
2.20	Fuente de D_2	58
2.21	Sistema conversión del D_2	60
2.22	Perfiles de velocidad del haz de D_2	63
2.23	Relajación rotacional en el haz de D_2	66
2.24	Concentración de dímeros en el haz de D_2	70
3.1	Espectro típico del producto DF y diagrama Newton a $E_{cm}=90$ meV	77
3.2	Espectros de tiempo de vuelo a $E_{cm}=90$ meV	77

3.3	Espectro típico y diagrama Newton a $E_{cm}=110$ meV	81
3.4	Espectros de tiempo de vuelo a $E_{cm}=110$ meV	82
3.5	Espectro típico y diagrama Newton a $E_{cm}=140$ meV	86
3.6	Espectros de tiempo de vuelo a $E_{cm}=140$ meV	87
3.7	Espectro típico y diagrama Newton a $E_{cm}=180$ meV	91
3.8	Espectros de tiempo de vuelo a $E_{cm}=180$ meV	92
3.9	Espectro típico y diagrama Newton a $E_{cm}=240$ meV	97
3.10	Espectros de tiempo de vuelo a $E_{cm}=240$ meV	98
3.11	Argon en la señal reactiva	101
3.12	Anchura de los picos de tiempo de vuelo DF($v_f=0-4$)	109
3.13	Simulación de dos espectros típicos con distintas distribuciones rotacionales finales	112
3.14	Bimodalidad rotacional en los productos DF($v_f=2$) a $E_{cm}=90$ meV . .	114
3.15	Bimodalidad rotacional en los productos DF($v_f=2$) a $E_{cm}=110$ meV .	116
3.16	Bimodalidad rotacional en los productos DF($v_f=3$) a $E_{cm}=110$ meV . .	117
3.17	Espaciamiento y anchura temporales de los picos de tiempo de vuelo . .	122
3.18	Resolución experimental a $E_{cm}=90$ meV	123
3.19	Resolución experimental a $E_{cm}=180$ meV	124
3.20	Comparación con la resolución del experimento de Neumark <i>et al.</i> . . .	126
3.21	Resolución experimental en el centro de masas	128
3.22	Reactividad del estado excitado F($^2P_{1/2}$)	132
3.23	Secciones eficaces diferenciales para el sistema Ar-D ₂	139
3.24	Experimento de dispersión Ar-D ₂ a $E_{cm}=100$ meV	140
3.25	Experimento de dispersión Ar-D ₂ a $E_{cm}=119$ meV	141
3.26	Experimento de dispersión Ar-D ₂ a $E_{cm}=153$ meV	142
3.27	Experimento de dispersión Ar-D ₂ a $E_{cm}=196$ meV	143
3.28	Experimento de dispersión Ar-D ₂ a $E_{cm}=254$ meV	144
3.29	Distribución angular de los productos	149

3.30	Secciones eficaces diferenciales experimentales	153
3.31	Comparacion de las secciones eficaces del experimento de Neumark <i>et al.</i>	159
3.32	Comparación de espectros con diferente T_{rot} a $E_{cm}=140$ meV	164
3.33	Comparación de espectros con diferente T_{rot} a $E_{cm}=180$ y 240 meV	165
3.34	Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales para $v_f=4$	172
3.35	Secciones eficaces vibrorrotacionales para $v_f=3$	174
3.36	Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales para $v_f=2$	176
3.37	Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales para $v_f=1$	178
3.38	Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales para $v_f=0$	180
3.39	Distribuciones rotacionales de los productos DF($v_f=2$) a varios ángulos de dispersión θ_{cm}	182
3.40	Distribuciones rotacionales de los productos DF($v_f=3$) a varios ángulos de dispersión θ_{cm}	183
3.41	Mapa polar experimental a $E_{cm}=110$ meV	187
3.42	Mapa polar experimental a $E_{cm}=140$ meV	189
3.43	Mapa polar experimental a $E_{cm}=180$ meV	191
3.44	Mapa polar experimental a $E_{cm}=240$ meV	193
3.45	Secciones eficaces integrales vibrorrotacionales	196
3.46	Partición de la energía	199
3.47	Sección eficaz integral reactiva	204
4.1	Diagrama de correlación adiabática del sistema FD ₂	210
4.2	Diagrama de contorno de la superficie de energía potencial del FD ₂	211
4.3	Barrera reactiva para distintas orientaciones F-D ₂	212
4.4	Barreras adiabáticas vibracionales	215
4.5	Secciones eficaces diferenciales teóricas a $E_{cm}=90$ meV	224
4.6	Secciones eficaces diferenciales teóricas a $E_{cm}=110$ meV	225
4.7	Secciones eficaces diferenciales teóricas a $E_{cm}=140$ meV	226
4.8	Secciones eficaces diferenciales teóricas a $E_{cm}=180$ y 240 meV	227
4.9	Distribuciones angulares teóricas de los productos	237

4.10 Simulación QM de espectros a 90 meV (superficie SW)	240
4.11 Simulación QCT de espectros a 90 meV (superficie SW)	241
4.12 Simulación QCT de espectros a 110 meV (superficie SW)	242
4.13 Simulación QCT de espectros a 140 meV (superficie SW)	243
4.14 Simulación QCT de espectros a 140 meV (superficie 6SEC)	244
4.15 Simulación QCT de espectros a 180 meV (superficie SW)	245
4.16 Simulación QCT de espectros a 240 meV (superficie SW)	246
4.17 Distribuciones rotacionales experimentales y QM a $E_{cm}=90$ meV a distintos θ_{cm}	250
4.18 Distribuciones rotacionales experimentales y QCT a $E_{cm}=90$ meV a distintos θ_{cm}	251
4.19 Distribuciones rotacionales experimentales y QCT a $E_{cm}=110$ meV a distintos θ_{cm}	252
4.20 Distribuciones rotacionales experimentales y QCT a $E_{cm}=140-240$ meV a distintos θ_{cm}	253
4.21 Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales QCT a $E_{cm}=90$ meV	257
4.22 Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales QCT a $E_{cm}=110$ meV	258
4.23 Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales QCT a $E_{cm}=140$ meV (superficie SW)	259
4.24 Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales QCT a $E_{cm}=140$ meV (superficie 6SEC)	260
4.25 Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales QCT a $E_{cm}=180$ meV	261
4.26 Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales QCT a $E_{cm}=240$ meV (superficie SW)	262
4.27 Mapa polar cuasiclásico a $E_{cm}=140$ meV	269
4.28 Mapa polar cuasiclásico a $E_{cm}=240$ meV	271
4.29 Secciones eficaces integrales vibrorrotacionales teóricas	276
4.30 Secciones eficaces integrales vibrorrotacionales QCT (superficie SW) a $E_{cm}=140$ meV para las reacciones $F+D_2(j_i=0,1,2)$	278
4.31 Sección eficaz total reactiva teórica	282
4.32 Comparación de la sección eficaz total reactiva experimental y teórica .	283

4.33	Sección eficaz integral vibracional cuasiclásica	284
5.1	Secciones eficaces diferenciales vibracionales QCT a $E_{cm}=140-240$ meV para las reacciones $F+D_2(j_i=0,1,2)$	290
5.2	Simulación QCT de los espectros a $E_{cm}=140-240$ meV con una temperatura rotacional del D_2 más elevada	293
5.3	Funciones de opacidad QCT a $E_{cm}=140-240$ meV para las reacciones $F+D_2(j_i=0,1,2)$	295
5.4	Trayectorias clásicas: momento angular y reactividad	297
5.5	Mapas de contorno en el canal de entrada: superficies M5, 6SEC y SW	298
5.6	Barrera adiabática de salida para el producto vibracional $DF(v_f=4)$. .	306

B.7	Parámetros de ajuste para los productos $DF(v_f=3)$ a $E_{cm}=110\text{ meV}$. .	330
B.8	Parámetros de ajuste para los productos $DF(v_f=4)$ a $E_{cm}=110\text{ meV}$. .	332
B.9	Parámetros de ajuste experimentales para los productos $DF(v_f=1)$ a $E_{cm}=140\text{ meV}$	333
B.10	Parámetros de ajuste para los productos $DF(v_f=2)$ a $E_{cm}=140\text{ meV}$. .	334
B.11	Parámetros de ajuste para los productos $DF(v_f=3)$ a $E_{cm}=140\text{ meV}$. .	335
B.12	Parámetros de ajuste para los productos $DF(v_f=4)$ a $E_{cm}=140\text{ meV}$. .	336
B.13	Parámetros de ajuste experimentales para los productos $DF(v_f=0)$ a $E_{cm}=180\text{ meV}$	337
B.14	Parámetros de ajuste para los productos $DF(v_f=1)$ a $E_{cm}=180\text{ meV}$. .	338
B.15	Parámetros de ajuste para los productos $DF(v_f=2)$ a $E_{cm}=180\text{ meV}$. .	339
B.16	Parámetros de ajuste para los productos $DF(v_f=3)$ a $E_{cm}=180\text{ meV}$. .	340
B.17	Parámetros de ajuste para los productos $DF(v_f=4)$ a $E_{cm}=180\text{ meV}$. .	341
B.18	Parámetros de ajuste experimentales para los productos $DF(v_f=0)$ a $E_{cm}=240\text{ meV}$	342
B.19	Parámetros de ajuste para los productos $DF(v_f=1)$ a $E_{cm}=240\text{ meV}$. .	343
B.20	Parámetros de ajuste para los productos $DF(v_f=2)$ a $E_{cm}=240\text{ meV}$. .	344
B.21	Parámetros de ajuste para los productos $DF(v_f=3)$ a $E_{cm}=240\text{ meV}$. .	345
B.22	Parámetros de ajuste para los productos $DF(v_f=4)$ a $E_{cm}=240\text{ meV}$. .	346

Lista de Tablas

II.1	Capacidad de Bombeo y presiones típicas	14
II.2	Colimadores y distancias de vuelo	16
II.3	Potenciales eléctricos de las lentes del detector	18
II.4	Dimensiones de las fuentes de flúor	38
II.5	Límites de operación de las fuentes de flúor	43
II.6	Experimentos F–D ₂ con mezclas 10% F ₂ en He, Ar y Kr	51
II.7	Condiciones experimentales para el haz de D ₂	62
II.8	Poblaciones rotacionales iniciales del D ₂	67
III.1	Experimentos de dispersión F–D ₂	74
III.2	Experimento F–D ₂ con T_{rot} alta	76
III.3	Resolución en energía en un espectro típico	108
III.4	Resolución experimental en el centro de masas	128
III.5	Experimentos de dispersión Ar–D ₂	145
III.6	Partición de la energía	198
III.7	Secciones eficaces integrales reactivas experimentales	203
IV.1	Partición de la energía teórica	274
IV.2	Secciones eficaces integrales reactivas teóricas	281
A.1	Factores de corrección de la intensidad detectada en los espectros de tiempo de vuelo	317
B.1	Parámetros de ajuste experimentales para los productos DF($v_f=1$) a $E_{cm}=90$ meV	321
B.2	Parámetros de ajuste para los productos DF($v_f=2$) a $E_{cm}=90$ meV	322
B.3	Parámetros de ajuste para los productos DF($v_f=3$) a $E_{cm}=90$ meV	324
B.4	Parámetros de ajuste para los productos DF($v_f=4$) a $E_{cm}=90$ meV	326
B.5	Parámetros de ajuste experimentales para los productos DF($v_f=1$) a $E_{cm}=110$ meV	327
B.6	Parámetros de ajuste para los productos DF($v_f=2$) a $E_{cm}=110$ meV	328

I Introducción

El campo de la dinámica molecular contempla la investigación de los mecanismos moleculares que rigen los procesos elementales físicos y químicos. La comprensión del comportamiento dinámico de un sistema a nivel molecular es la llave para la interpretación de su comportamiento cinético macroscópico. La dinámica química de un sistema reactivo persigue la descripción del cambio químico en sí mismo y, en última instancia, el conocimiento de los fenómenos básicos que rigen el "acto químico elemental" [1].

El sistema $F+H_2$ constituye hoy en día uno de los modelos de reacción química bimolecular más importantes. Con un total de 11 electrones, es la reacción exotérmica más simple y tiene un grado de complejidad en el límite accesible actualmente en cálculos *ab initio* a la vez que introduce muchas características presentes en sistemas más complejos. Por ello, ha sido utilizada en numerosas investigaciones para el desarrollo de modelos dinámicos y de interacción y de métodos de cálculo para la construcción de superficies de energía potencial de sistemas reactivos.

La historia más temprana de las investigaciones experimentales de la reacción $F+H_2$ se encuentran recopiladas en el trabajo de J.B. Anderson [2]. Uno de los primeros estudios de los que se tiene constancia fue el realizado alrededor del 1900 por Moissan y Dewar, quienes observaron violentas explosiones al mezclar flúor con hidrógeno líquido [3]. Sin embargo, las investigaciones dinámicas tanto a nivel macroscópico como microscópico no se empiezan a acometer con continuidad hasta finales de los años sesenta, impulsadas por el desarrollo los de láseres químicos.

Durante los años setenta se midieron constantes cinéticas y energías de activación para las distintas variantes isotópicas de la reacción mediante diversas técnicas, obteniéndose valores $k(T=200-800\text{ K})=10^{-11}-10^{-10}\text{ cm}^3/\text{s}$ y $E_a=35-60\text{ meV}$ [4]–[9] (ver también citas en la referencia [2]). Los experimentos con láseres químicos y los de quimiluminiscencia proporcionaron las primeras secciones eficaces integrales para una reacción química resueltas en estados finales vibrorrotacionales de los productos [10]–[22]. Estos estudios pusieron en evidencia la preferencia de la reacción $F+H_2$ por excitar los grados de libertad vibracionales de los productos HF (o DF), que reciben alrededor del 70% de la energía total.

En 1970 se realizó el primer experimento de dispersión con haces moleculares para la reacción $F+D_2$ [23] en el que se observó la predominancia de los productos dispersados a ángulos grandes ($\theta_{cm} \approx 180^\circ$, proporcionando la primera evidencia inequívoca de que el proceso de reacción tiene lugar en un mecanismo directo con un estado de transición de muy corta vida. La orientación colineal de los reactivos se supuso la más favorable para la reacción.

Más recientemente, Neumark y colaboradores llevaron a cabo una investigación exhaustiva de las tres reacciones isotópicas, $F+H_2(D_2)(HD)$, en un experimento de dispersión con haces cruzados de alta resolución abarcando energías de colisión entre 34 y 144 meV [24]–[27]. A partir de una serie de espectros de tiempo de vuelo de los productos con resolución vibracional en un amplio intervalo angular, determinaron mapas de contorno flujo-velocidad completos en el sistema de referencia de centro de masas. Sorprendentemente, mientras que los productos vibracionales más bajos aparecían confinados en los ángulos de dispersión grandes, los más energéticos ($HF(v_f=3)$ y $DF(v_f=4)$) presentaban una considerable contribución en los ángulos pequeños ($\theta_{cm} \approx 0^\circ$). Este efecto fue interpretado en términos de la presencia, junto con la reacción directa, de un segundo canal reactivo a través de un estado de transición FH_2 de relativamente larga vida [1, 27]. Sólo muy recientemente experimentos de fotodesprendimiento electrónico del compuesto estable H_2F^- realizados por Neumark y colaboradores han proporcionado información adicional más directa acerca de la estructura del estado de transición de la reacción $F+H_2$ [28]–[30].

Esta larga serie de investigaciones experimentales caracterizan la dinámica reactiva del sistema FH_2 con un grado de detalle sólo comparable al existente para la más simple reacción $H+H_2$ [1, 31, 32]. Esto ha estimulado el desarrollo de numerosos modelos dinámicos y la construcción de superficies de energía potencial *ab initio* con un nivel de precisión sin precedentes en el tratamiento de la correlación electrónica. En el apartado IV.A del presente trabajo se realiza una recopilación de los estudios teóricos más relevantes llevados a cabo durante los últimos 25 años. Entre las características topológicas de mayor importancia de la superficie de energía potencial, tanto a efectos experimentales como teóricos, se encuentran la altura de la barrera reactiva y la geometría y gradientes angulares y radiales del estado de transición y de los valles de entrada y salida de los reactivos y productos. Todas ellas han evolucionado considerablemente a medida que se ha incrementado la comprensión y precisión en el tratamiento de la interacción electrónica del triátomo FH_2 . En particular, los cálculos más recientes coinciden en un estado de transición de mínima energía para una configuración $F-H-H$ con un ángulo de enlace alejado unos 70° de la orientación colineal, en contraste con los resultados de las investigaciones realizadas hasta principios de los años ochenta (véanse las citas el apartado IV.A).

A pesar de las numerosas investigaciones realizadas y del considerable avance conseguido en los últimos años, el sistema reactivo $F+H_2$ ha resistido hasta la fecha todo

intento de descripción microscópica precisa debido a la complejidad de la correlación electrónica, por lo que sigue constituyendo uno de los mayores retos de la química cuántica actual hacia la comprensión de las reacciones bimoleculares.

En nuestro laboratorio en Göttingen se han venido llevando a cabo durante los últimos 5 años experimentos de dispersión reactiva y no reactiva para los sistemas $F+H_2$ y $F+D_2$ con una resolución en estados finales unas 4 veces superior a la obtenida en los trabajos pioneros de Neumark y colaboradores [33]–[42]. En una reciente investigación de la reacción $F+D_2$ a la energía de colisión $E_{cm}=83.5$ meV se midieron secciones eficaces en valor absoluto por primera vez en un amplio intervalo de ángulos de dispersión y se determinaron funciones de opacidad para los distintos productos vibracionales [38]. Adicionalmente, para completar la información obtenida en el canal reactivo, se han llevado a cabo experimentos de dispersión inelástica rotacional $F+H_2(j_i \rightarrow j_f)$ y $F+D_2(j_i \rightarrow j_f)$ que exploran el canal de entrada y han permitido determinar la anisotropía de la interacción electrónica en esta región [36, 37, 41].

En el presente trabajo se lleva a cabo una caracterización experimental exhaustiva de la dinámica de la reacción $F+D_2$ a cinco energías de colisión en el intervalo $E_{cm}=90-240$ meV. Se persiguen los siguientes objetivos principales:

i) Determinación de las distribuciones de estados finales de los productos de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f, j_f) + D$ con una resolución varias veces superior a la de experimentos precedentes. Medición de la distribución angular para cada uno de los productos vibrorrotacionales y su evolución con la energía de colisión.

ii) Extracción a partir de dichas distribuciones de secciones eficaces diferenciales e integrales *en valor absoluto* a las cinco energías de colisión investigadas. El único valor experimental existente hasta la fecha para la sección eficaz absoluta de la reacción $F+D_2$ (o de cualquiera de sus variantes isotópicas) es el obtenido en un experimento previo en nuestro laboratorio a $E_{cm}=83.5$ meV [38].

Las distribuciones angulares y de estados finales junto con las secciones eficaces en valor absoluto y su variación con la energía de colisión constituye una información crucial que pone a prueba los distintos modelos dinámicos y las superficies de energía potencial existentes para la reacción.

iii) Extensión de los experimentos de dispersión al intervalo de energías de colisión $E_{cm} > 144$ meV, no investigado previamente para ninguna de las variantes isotópicas de la reacción $F+H_2$. La mayor energía incluida en el presente trabajo (240 meV) es unas 5 veces mayor que la barrera reactiva. De especial interés es la evolución con la energía de colisión de la sección eficaz del producto vibracional $DF(v_f=4)$ a ángulos de dispersión pequeños en el sistema de referencia de centro de masas, por su posible relación con la existencia de resonancias dinámicas en el estado de transición FD_2 [27].

iv) Determinación de la dependencia de la dinámica reactiva en el estado rotacional inicial del D_2 para cada uno de los productos vibracionales $DF(v_f)$ accesibles. Este

efecto no ha sido medido previamente para ninguna reacción química con resolución de estados finales y del ángulo de dispersión de los productos.

v) Investigación de la reactividad del sistema $F(^2P_{1/2})+D_2$, no correlacionado adiabáticamente con el estado fundamental de los productos $DF+D$. La alta resolución de los presentes experimentos permite separar cinemáticamente una posible contribución reactiva apreciable del F en el estado electrónico excitado. En experimentos previos en nuestro laboratorio se obtuvieron las primeras evidencias de un efecto de este tipo [33, 38, 39].

vi) Valoración de la topología de las superficies de energía potencial *ab initio* más recientes para la reacción FD_2 . Comparación de los resultados experimentales con las predicciones de cálculos dinámicos cuánticos y cuasiclásicos en dichas superficies.

El trabajo se ha estructurado de la siguiente manera:

En el apartado II se describen las características principales de la máquina de dispersión de haces moleculares cruzados. La optimización del dispositivo permitió incrementar el flujo de productos DF detectado en dos órdenes de magnitud respecto de investigaciones anteriores en nuestro grupo. La principal innovación fue la construcción y puesta a punto de un nuevo horno resistente a la corrosión química en las condiciones de alta temperatura y presión requeridas para la generación de un haz supersónico de flúor atómico a partir de la disociación térmica de F_2 . Dentro de este apartado se definen las condiciones con que se llevaron a cabo los experimentos de dispersión reactiva $F+D_2$ y se caracterizan los haces de ambos reactivos.

En el apartado III se presentan los espectros de tiempo de vuelo de los productos $DF(v_f, j_f)$ medidos a las cinco energías de colisión investigadas $E_{cm} = 90-240$ meV. A continuación se describe el método de simulación y análisis utilizado para la extracción a partir de los espectros de las secciones eficaces diferenciales e integrales de los distintos estados finales y se discute la resolución angular y en estados finales obtenida en los experimentos en los sistemas de referencia de laboratorio y de centro de masas. La parte central de este apartado consiste en la presentación y discusión de las secciones eficaces reactivas experimentales tras describir con detenimiento el procedimiento seguido para su calibración absoluta.

Los resultados de cálculos dinámicos cuánticos y cuasiclásicos en las superficies de energía potencial más recientes para la reacción FD_2 se comparan en el apartado IV con los resultados experimentales en términos de las secciones eficaces diferenciales e integrales reactivas estado a estado y de la simulación de la distribución angular de los productos en el laboratorio y de los espectros de tiempo de vuelo experimentales. Se presenta, en particular, el primer cálculo cuántico tridimensional para la reacción $F+D_2$ en una superficie *ab initio*.

En el apartado V se incorporan otras magnitudes relevantes extraídas de los cálculos, como las funciones de opacidad, y se analiza la topología de las distintas superficies.

Se discuten en detalle algunos de los efectos dinámicos observados, como son la dependencia en el estado rotacional inicial de las distribuciones angulares de los distintos productos vibracionales o la elevada sección eficaz de dispersión reactiva observada para $v_f=4$ en los ángulos de dispersión pequeños.

Finalmente, en el apartado VI se resumen y valoran globalmente los resultados obtenidos, tanto experimentales como teóricos.

II Dispositivo experimental

II.A Cinemática del proceso de dispersión

La cinemática de la colisión y dispersión de los reactivos y productos en una reacción bimolecular $A+BC \rightarrow AB+C$ viene determinada por el principio de conservación del momento lineal y de la energía total del sistema en la forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 &= \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4 \\ \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} &= \frac{\mathbf{p}_3^2}{2m_3} + \frac{\mathbf{p}_4^2}{2m_4} + E_{fi} \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde $\mathbf{p}_k = m_k v_k$ representa el momento lineal en el sistema de referencia de laboratorio (LAB) con los subíndices $k=1, 2$ denotando los reactivos (en la presente investigación F y D₂, respectivamente) y $k=3, 4$ los productos (DF y D). La variación de energía en el proceso de dispersión E_{fi} viene dado por:

$$E_{fi} = E_{int}(f) - E_{int}(i) - \Delta H \quad (2.2)$$

donde $E_{int}(f)$, $E_{int}(i)$ son las energías internas de productos y reactivos, respectivamente, y ΔH es la exotermicidad de la reacción (diferencia de energía entre el estado fundamental de los productos y el de los reactivos). Para la reacción $F+D_2(j_i=0) \rightarrow DF(v_f=0)+D$ se tiene $\Delta H = 1.38 \text{ eV} = 31.86 \text{ kcal/mol}$ [2].

Para una dirección de dispersión en el laboratorio dada $\Omega \equiv (\Theta_{lab}, \Phi_{lab})$, la velocidad final de los distintos estados finales de los productos, v_3 , queda unívocamente determinada por E_{if} , teniendo en cuenta la velocidad inicial de los reactivos y la relación de masas:

$$\begin{aligned} v_3 &= \frac{1}{M} \left\{ \Omega \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) \pm \right. \\ &\quad \left. \pm \sqrt{[\Omega \cdot (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)]^2 + \frac{M}{m_3} \left[\frac{m_4}{m_1} \mathbf{p}_1^2 + \frac{m_4}{m_2} \mathbf{p}_2^2 - (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)^2 - 2m_4 E_{fi} \right]} \right\} \end{aligned} \quad (2.3)$$

siendo $M \equiv m_1 + m_2 = m_3 + m_4$, la masa total del sistema.

El centro de masas se mueve con una velocidad constante en el sistema de referencia de laboratorio, \mathbf{v}_{CM} , que no varía durante el proceso de colisión y dispersión:

$$\mathbf{v}_{CM} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{u}_1 = \mathbf{v}_1 - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{g} \quad (2.4)$$

o bien

$$\mathbf{v}_{CM} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{u}_2 = \mathbf{v}_2 - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{g} \quad (2.5)$$

donde \mathbf{u}_k denota la velocidad de las moléculas en el sistema de referencia de centro de masas (CM). La velocidad relativa de los reactivos, \mathbf{g} , se define como:

$$\mathbf{g} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 = \mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2 \quad (2.6)$$

La velocidad final de un producto dado en el sistema CM, \mathbf{u}_3 , está contenida en la superficie de una esfera centrada en el centro de masas cuyo radio, u_3 , viene dado por la relación de masas y la energía interna del producto:

$$u_3 = \frac{m_4}{m_1 + m_2} g' \quad (2.7)$$

donde para la velocidad relativa de los productos, g' , se tiene:

$$\frac{1}{2} \mu' g'^2 = \frac{1}{2} \mu g^2 - E_{fi} = E_{cm} - E_{fi} \quad (2.8)$$

con lo cual se obtiene finalmente para u_3 :

$$u_3 = g \frac{m_4}{m_1 + m_2} \sqrt{\left(1 - \frac{E_{fi}}{E_{cm}}\right) \left(\frac{\mu}{\mu'}\right)} = \sqrt{\frac{2m_4}{M m_3} (E_{cm} - E_{fi})} \quad (2.9)$$

En las expresiones anteriores, E_{cm} es la energía de colisión de los reactivos, mientras que μ y μ' son, respectivamente, las masas reducidas de los reactivos y de los productos.

En la figura 2.1 se representa un diagrama de Newton de velocidades característico de la cinemática de dispersión reactiva $F + D_2 \rightarrow DF(v_f) + D$, en el que se relacionan

geoméricamente los sistemas de referencia LAB y CM y se pueden visualizar las expresiones analíticas anteriores. En dicho diagrama se introducen los ángulos de dispersión en el laboratorio, Θ_{lab} y Φ_{lab} , que se definen con precisión en el siguiente apartado II.B.

La figura 2.1 muestra la intersección de las esferas de Newton correspondientes a los productos vibracionales $DF(v_f=0-4, j_f=0)$ con el plano de colisión de los reactivos y con el plano perpendicular a éste. El radio de cada esfera viene dado por la velocidad final CM de cada producto, u_3 . El punto de corte de $\Omega \equiv (\Theta_{lab}, \Phi_{lab})$, la dirección de dispersión a la que se sitúa el detector, con cada una de las esferas determina la dirección de \mathbf{u}_3 para los distintos productos. El ángulo de dispersión en el sistema CM, θ_{cm} , se define como el que subtienden \mathbf{u}_3 y \mathbf{u}_1 , que en nuestros experimentos representan las direcciones CM de dispersión del DF y de incidencia del F, respectivamente.

Las ocho magnitudes que determinan v_3 en la expresión 2.3 para un producto vibrorrotacional dado, \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 y Ω , son en la práctica distribuciones con unas ciertas anchuras, $\Delta\mathbf{v}_1$, $\Delta\mathbf{v}_2$, $\Delta\Omega$, determinadas por la anchura de velocidad y la divergencia angular de los haces moleculares y del detector. La anchura a media altura (FWHM) de la distribución de velocidades finales, Δv_3 , determina la resolución en energía del experimento de dispersión:

$$\Delta v_3 = \Delta v_3(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \Omega, E_f, \Delta\mathbf{v}_1, \Delta\mathbf{v}_2, \Delta\Omega) \quad (2.10)$$

Suponiendo que, en primera aproximación, las variables que definen Δv_3 son estadísticamente independientes y que se pueden describir mediante distribuciones gaussianas, se obtiene una distribución también gaussiana para v_3 , con una anchura a media altura dada por [43]:

$$\Delta v_3 = \left(\sum_{i=1}^8 C_i^2 \Delta x_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad C_i \equiv \left| \frac{\partial v_3}{\partial x_i} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} \quad (2.11)$$

donde se han definido los vectores \mathbf{x} y $\Delta\mathbf{x}$, cuyas componentes son, respectivamente, las ocho variables supuestas independientes \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 , Ω y sus anchuras (FWHM). Los coeficientes C_i , una medida de la sensibilidad de v_3 a cambios en la variable x_i en torno a su valor medio, determina la contribución de Δx_i a la anchura de la distribución de velocidades finales de los productos.

Por otra parte, para la intensidad de productos detectados en un experimento de haces moleculares cruzados a una dirección de dispersión dada, $I(\Omega)$, se tiene en general (véase también la expresión 3.22 en el apartado III.B):

$$I(\Omega) \propto n_1 n_2 \Delta V \Delta\Omega \quad (2.12)$$

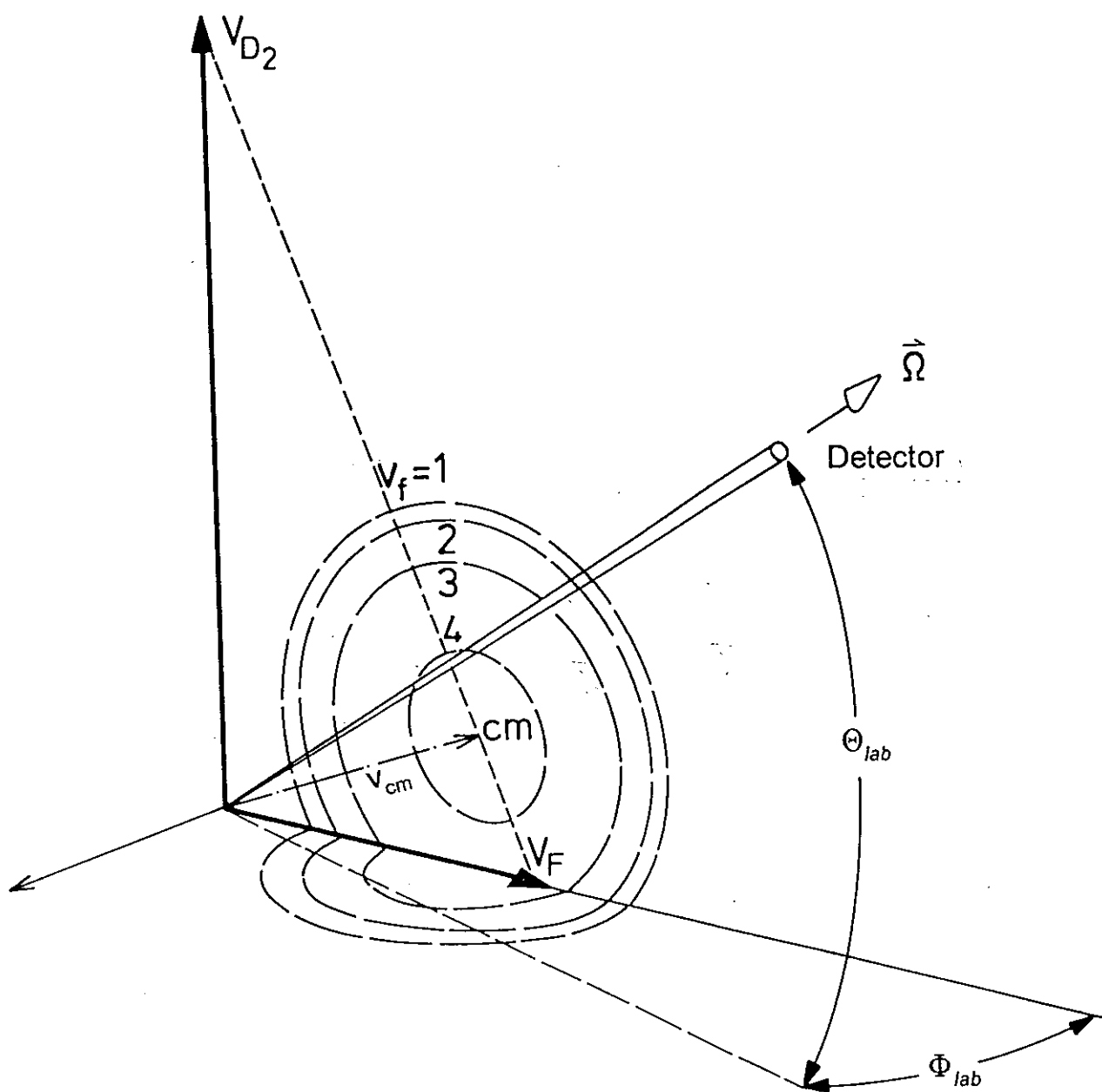


Figura 2.1: Diagrama de Newton tridimensional para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$. La velocidad del centro de masas del sistema FD_2 , v_{cm} , une el origen de coordenadas con el centro de las esferas de Newton, cuyo radio viene determinado por las velocidades finales CM de cada producto vibrorrotacional $DF(v_f, j_f)$. Las circunferencias representadas en la figura son los cortes de las esferas de los productos $DF(v_f=0-4, j_f=0)$ con el plano de colisión de los reactivos y con el plano perpendicular a éste. Los ángulos de dispersión en el laboratorio Θ_{lab} y Φ_{lab} se definen en la expresión 2.13.

donde n_k son las densidades de reactivos en el volumen ΔV de intersección de los haces moleculares. La intensidad aumenta proporcionalmente con las divergencias angulares de los haces, las cuales determinan ΔV y con el ángulo sólido de aceptación del detector $\Delta\Omega$.

En la planificación y diseño de un experimento de dispersión con una resolución en energía dada se deben maximizar, en la medida de lo posible, las anchuras Δx_i de aquellas variables que induzcan un aumento en la intensidad detectada sin influir significativamente en la resolución (esto es, aquellas cuyo coeficiente C_i sea relativamente pequeño) [44, 45]. La resolución obtenida en los presentes experimentos de dispersión se discute en detalle en el apartado III.D.

II.B Máquina de dispersión de haces moleculares cruzados

El dispositivo experimental consiste básicamente en una máquina de haces moleculares neutros cruzados diseñada para el estudio de dispersión elástica e inelástica rotacional de alta resolución [46, 47] y posteriormente adaptada al estudio de dispersión reactiva [34, 38].

El principio experimental está basado en los siguientes procesos:

(i) Producción de dos haces moleculares neutros (F y D₂ en la presente investigación) mediante una expansión supersónica con una distribución final de velocidades estrecha y una dirección de propagación bien definida (divergencia angular pequeña).

(ii) Modulación del haz secundario (haz de D₂) mediante un disco giratorio para la generación de pulsos de moléculas en una secuencia pseudoaleatoria.

(iii) Cruce perpendicular de los haces, colisión de los reactivos y dispersión de los productos de la reacción.

(iv) Detección de los productos dispersados en una dirección LAB dada y determinación del flujo y la energía cinética de los productos (a partir de su tiempo de vuelo). Esto se lleva a cabo mediante (a) ionización de los productos por bombardeo electrónico, (b) extracción y selección de masas de los iones producidos y (c) amplificación de la señal en un multiplicador de electrones, medición del tiempo de llegada de los pulsos y deconvolución del espectro.

En la figura 2.2 se representa de manera esquemática la geometría de producción y colisión de los haces y de detección de los productos. Los haces moleculares se cruzan perpendicularmente y se toma como convención para el sistema de coordenadas el haz primario como eje y y el secundario como eje z , de manera que cualquier vector de posición unitario, $\hat{\Omega}$, se descompone en coordenadas cartesianas:

$$\begin{aligned}
 \hat{\Omega} &= \hat{\Omega}_x \mathbf{i} + \hat{\Omega}_y \mathbf{j} + \hat{\Omega}_z \mathbf{k} & (2.13) \\
 \hat{\Omega}_x &= \cos(\Theta_{lab}) \operatorname{sen}(\Phi_{lab}) \\
 \hat{\Omega}_y &= \cos(\Theta_{lab}) \cos(\Phi_{lab}) \\
 \hat{\Omega}_z &= \operatorname{sen}(\Theta_{lab})
 \end{aligned}$$

donde se definen los ángulos de dispersión en el sistema de referencia de laboratorio, Θ_{lab} , en el plano de colisión de los reactivos, respecto a la dirección de incidencia del haz primario (haz de F en los presentes experimentos de dispersión reactiva), y Φ_{lab} , en el plano perpendicular al de colisión. En particular, $\Theta_{lab} = 0^\circ$ y $\Theta_{lab} = 90^\circ$, con $\Phi_{lab} = 0^\circ$, corresponden, respectivamente, a las direcciones de los haces primario y secundario.

En la figura 2.2b se muestra la configuración de bridas rotatorias de la máquina que, con dos grados de libertad para la orientación del detector, posibilita el acceso a una amplia región espacial que incluye ángulos de dispersión dentro y fuera del plano de colisión. La parte inferior de la máquina, denotada por A en la figura, está fija en el laboratorio y contiene las fuentes y las tres cámara de bombeo diferencial para cada uno de los haces moleculares (véase la figura 2.3). La cámara superior, denotada por B, está montada sobre una brida de vacío de 139 cm de diámetro, que se puede ser rotada en torno al eje z (haz secundario). Varias bombas de vacío difusoras, encargadas de evacuar la cámara de cruce y dispersión de los haces, la mayor de las cuales tiene una velocidad de bombeo de 11,500 l/s, están montadas solidariamente en la cámara B y giran con ella. La pared C está montada también sobre una brida de vacío de 139 cm de diámetro, que puede rotar en torno a un eje que subtiende un ángulo de 46 grados con respecto al haz secundario. El detector al completo, con sus cuatro cámaras de bombeo diferencial, está montado en C. El ángulo entre el eje de giro de C y el eje de aceptación del detector es de 46 grados. Los ejes de giro de B y C se cortan en el centro de dispersión, donde se cruzan los haces moleculares. Con una combinación de dos rotaciones en torno a dichos ejes, el detector tiene acceso a toda la región espacial de ángulos de dispersión $\Theta_{lab} = -2^\circ - 90^\circ$ que incluye el hemisferio superior y hasta 2 grados por debajo del plano perpendicular al de colisión.

La colimación de ambos haces moleculares, se realizó mediante aberturas circulares que fueron optimizadas empíricamente para conseguir la máxima resolución angular posible en los experimentos de dispersión reactiva sin pérdida significativa de intensidad, tomando como referencia las consideraciones teóricas propuestas por Faubel y Toennies [44]. El diámetro de las distintos colimadores y las dimensiones más relevantes de la máquina se indican en la tabla II.2. Destacan las considerables distancias de vuelo desde cada una de las fuentes hasta el centro de dispersión (22.2 cm para el haz secundario y 14.9 cm para el primario) y, en especial, la gran distancia desde el centro de dispersión hasta el ionizador, $L \approx 146$ cm. La divergencia angular nominal resultante

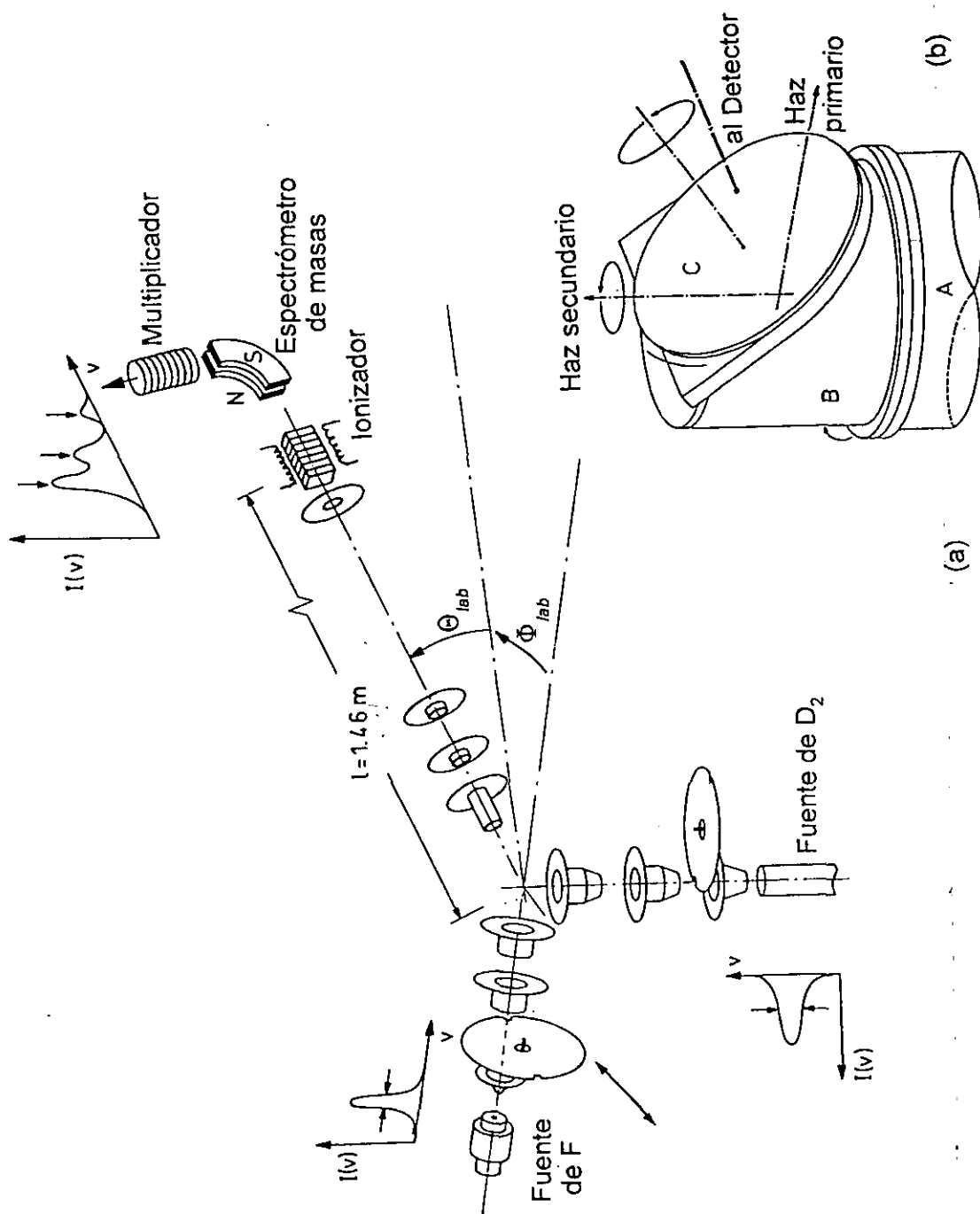


Figura 2.2: Dos representaciones esquemáticas de la máquina de haces cruzados utilizada en la presente investigación, con la cual es posible medir espectros de tiempo de vuelo y distribuciones angulares en un amplio intervalo angular dentro y fuera del plano de colisión de los reactivos. (a) Geometría de colimación de los reactivos hasta el centro de dispersión y de los productos hasta el detector. Localización de los discos moduladores de los haces. (b) Grados de libertad para la rotación de la máquina que permiten el acceso al detector a un hemisferio completo de dispersión.

Tabla II.1: Sistema de evacuación de la máquina. Tipos de bombas de vacío, capacidad de bombeo y presiones típicas en las distintas cámaras de la máquina de dispersión.

	Cámara	Tipo de bomba	Modelo de bomba	Capacidad (l/s)	Presión (torr)
Haz primario	P1	Difusora	EO20 ^c	14,000	$8 \cdot 10^{-4}$ ^f
	P2	Difusora	VHS6 ^b	1,600	$1 \cdot 10^{-5}$
	P3	Difusora	VHS6 ^b	1,600	$5 \cdot 10^{-6}$
Haz secundario	T1	Difusora	DI50000 ^a	50,000	$8 \cdot 10^{-4}$ ^g
	T1a	Difusora	VHS6 ^b	1,600	$6 \cdot 10^{-6}$
	T2	Difusora	VHS6 ^b	1,600	$4 \cdot 10^{-6}$
Cámara de Dispersión	H1	Difusora	DIF500a ^c	11,500	
	H1	Difusora	VHS10 ^b	5,300	$2 \cdot 10^{-6}$
	H1	Difusora	VHS6 ^b	1,600	
Detector	D1	Turbomolecular	Leybold 150 ^a	150	$1.5 \cdot 10^{-8}$
	D2	Turbomolecular	Alcatel 150 ^d	400	$4 \cdot 10^{-10}$
	D3	Turbomolecular	Leybold 360 ^a	360	$3 \cdot 10^{-11}$
	D4	Turbomolecular	Seiko Maglev 360 ^e	300	$1 \cdot 10^{-11}$

^a Leybold AG, Bonnerstrasse 498, 5000 Köln 51, Alemania.
^b Varian GmbH, Kuehnstrasse 71D, 2000 Hamburg 70, Alemania.
^c Balzers Hochvakuum GmbH, Siemensstr. 11, 6200, Wiesbaden-Nordenstadt, Alemania.
^d Alcatel Hochvakuumtechnik GmbH, Am Kreuzeck 10, 6980 Wertheim, Alemania.
^e Edwards-Kniese & Co. Hochvakuum GmbH, Postfach 1409, 3550 Marburg, Alemania.
^f Para un flujo de F₂/Ar típico de 3 torr l/s.
^g Para un flujo de D₂ típico de 40 torr l/s.

(anchura a media altura, FWHM) es de 1.6° y 2.0° para los haces de deuterio y flúor, respectivamente, y de 0.2° para el ángulo sólido del detector. El volumen efectivo de la intersección geométrica de los haces visto por el detector tiene un diámetro de ≈ 1 cm.

En la figura 2.3 se muestra una sección a escala de las 11 cámaras de vacío que constituyen el sistema de bombeo diferencial de la máquina para la formación de los haces moleculares y la detección de los productos de dispersión. Tres cámaras de bombeo diferencial separan la cámara de expansión de cada uno de los haces de la región de dispersión. Los productos dispersados atraviesan cuatro cámaras adicionales de bombeo diferencial hasta la región de ionización del detector. Las numerosas cámaras de bombeo diferencial posibilitan la generación de haces moleculares intensos a la vez que mantienen el fondo en la cámara de dispersión a un nivel muy bajo (presión total típica $\sim 10^{-7}$ torr) y reduce el flujo por difusión hacia la región de ionización y detección, donde la presión total típica durante los experimentos es de $\sim 10^{-11}$ torr.

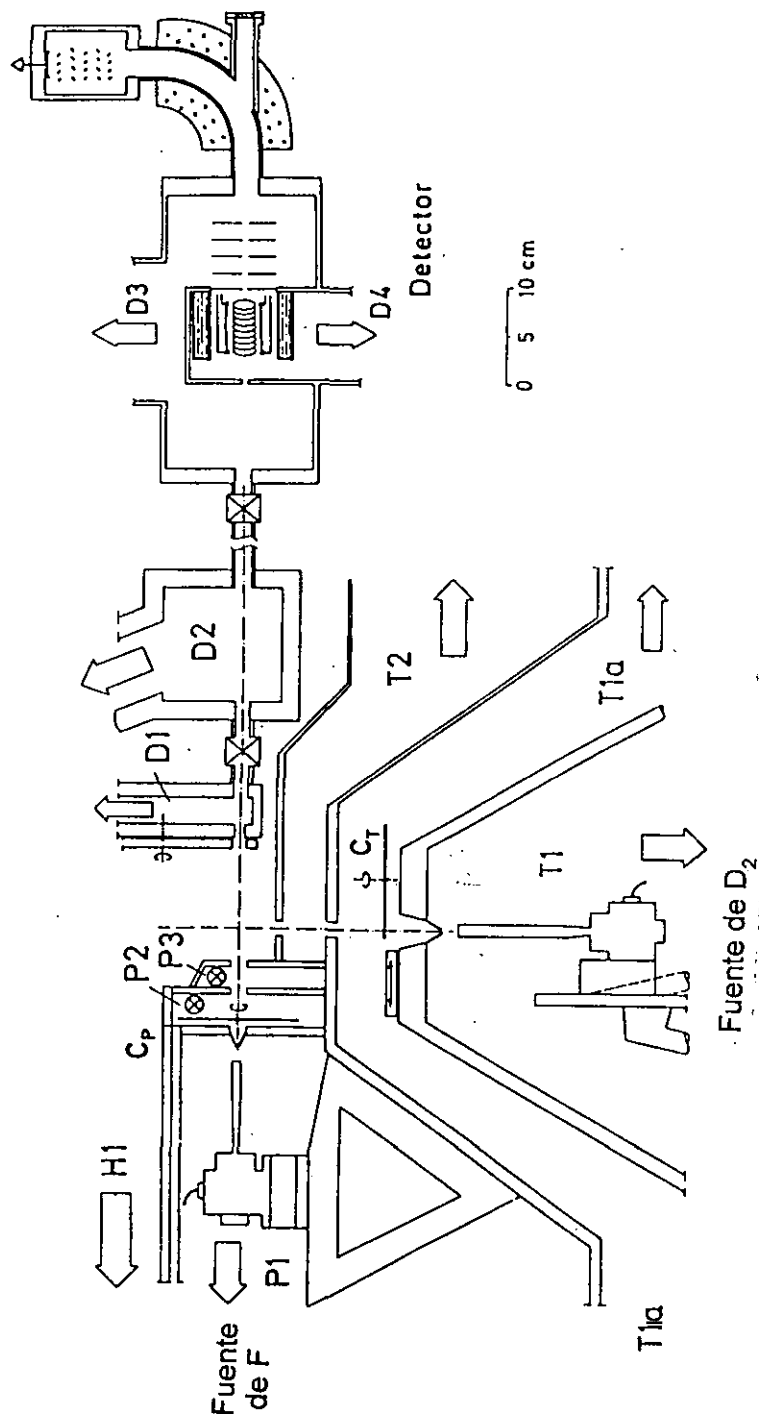


Figura 2.3: Cámaras de vacío de la máquina. Las bridas B y C de la figura 2.2 se han rotado hasta situar el detector en el eje del haz primario ($\Theta_{lab} = 0^\circ$). Se emplearon distintas cámaras de bombeo diferencial (P1, P2, P3, T1, T1a, T2, H1, D1, D2, D3 y D4) para la generación de los haces moleculares supersónicos reactivos y para la detección de los productos. Se muestra, asimismo, la localización de los discos moduladores de los haces de F (C_p , móvil) y D_2 (C_T).

Tabla II.2: Diámetro de los colimadores y divergencia angular de los haces moleculares y del detector. Distancias de vuelo de reactivos y productos en los experimentos.

	Distancias al centro de dispersión (CD)		Diámetro del colimador	Divergencia del haz
Haz primario	orificio expansión-CD	14.9 cm (variable)	6 mm	1.5°
	disco modulador-CD	9.5 cm		
	colimador-CD	3.3 cm		
Haz secundario	orificio expansión-CD	22.2 cm (variable)	5.8 mm	1.5°
	disco modulador-CD	14.5 cm		
	colimador-CD	2.9 cm		
Detector	ionizador-CD	145.8 cm	5.0 mm	0.2°

El tipo de bomba de vacío utilizada para la evacuación de las distintas cámaras, con la correspondiente velocidad de bombeo y la presión típica durante los presentes experimentos de dispersión se indican en la tabla II.1, donde se ha seguido la notación usada en la figura 2.3: P1, P2 y P3 son las cámaras de bombeo diferencial correspondientes al haz primario, T1, T1a y T2 son las correspondientes al haz secundario, H1 es la cámara de dispersión y, finalmente, D1, D2, D3 y D4 son las cámaras de bombeo diferencial para el detector.

Las cámaras de expansión de los haces, P1 y T1, son evacuadas por bombas difusoras de aceite de alta velocidad de bombeo, 14,000 l/s (Balzers) y 50,000 l/s (Leybold), respectivamente. El vacío previo para las difusoras se consigue en cada caso mediante dos bombas *Roots* (Alcatel, 350-3,000 l/s) y una bomba rotatoria dispuestas en serie. Esta configuración permite flujos de gas hasta 5 torr l/s para el haz primario con una mezcla de 10% F₂ en Ar y 60 torr l/s para el haz secundario de D₂.

Las subsiguientes cámaras de bombeo diferencial, P2, P3, T1a y T2, son evacuadas por bombas difusoras de aceite (Varian) de menor capacidad (1600 l/s) complementadas por bombas rotatorias (Leybold, Alcatel) con diferentes velocidades de bombeo entre 12-40 m³/h. La cámara principal de dispersión, H1, en la que tiene lugar la colisión entre ambos haces moleculares, es evacuada por tres bombas difusoras (Varian, Balzers), la mayor de las cuales tiene una velocidad de bombeo de 11,500 l/s.

El aceite utilizado para las bombas difusoras es *Diffelen* (Leybold) en todos los casos, salvo para las cámaras que reciben mayor flujo de gas de flúor, P1 y P2, en las que se utilizó *Fomblin*, un aceite de baja reactividad con el flúor. En experimentos previos con *Silicon* (Wacker AN140), otro aceite de baja pero mayor reactividad con el flúor que el *Fomblin*, la capacidad de bombeo se veía reducida hasta en un 30% tras unos tres

meses de operación continuada debido a la inestabilidad química de este aceite [35]. Con *Fomblin* no se apreció deterioro alguno en el rendimiento de la bomba difusora a lo largo de los presentes experimentos. El aceite *Fomblin* presenta, respecto al *Silicon*, el inconveniente de tener una menor presión de vapor lo que resulta en una reducción de aproximadamente el 20% en la velocidad de bombeo. Este efecto se compensó con la utilización en los presentes experimentos de una bomba difusora de mayor capacidad (14,000 l/s en lugar de los 12,000 l/s de los experimentos en los que se utilizó *Silicon*).

Finalmente, las cuatro cámaras de bombeo diferencial que separan el detector de la región de dispersión, D1–D4, son evacuadas por bombas turbomoleculares con velocidades de bombeo 150–300 l/s. Las últimas dos cámaras, D3 y D4, en las que se alojan el ionizador y el multiplicador de electrones (véase la figura 2.3), son evacuadas adicionalmente mediante enfriamiento de las paredes con nitrógeno líquido [34, 35].

II.C Detector y espectrómetro de tiempo de vuelo

El sistema de detección está basado en un diseño desarrollado por B. Lantzsch [48], el cual combina una alta probabilidad de detección con un tiempo de respuesta rápido, necesario para el análisis temporal de la señal detectada. La estructura del detector está representada de forma esquemática en la figura 2.4. Una presentación más detallada se puede encontrar en [49]–[51], de manera que aquí se procederá a una descripción de los aspectos más relevantes. El proceso de detección completo está constituido por los siguientes pasos:

(i) Ionización de los productos dispersados por bombardeo electrónico. Dos cátodos de torio-iridio, denotados por K en la figura 2.4, se calientan resistivamente y los electrones térmicos producidos son acelerados hasta una energía de 100 eV hacia el ánodo, A , el cual está constituido por una red de níquel de simetría cilíndrica dispuesta coaxialmente al eje de aceptación del detector y en el interior de la cual los productos neutros procedentes del centro de dispersión son ionizados. La región de ionización tiene un volumen de aproximadamente 2 cm^3 . La intensidad de corriente se mantuvo igual a 16 mA durante los experimentos.

(ii) Extracción y aceleración de los iones hasta una energía cinética fija ($\approx 1500\text{ eV}$) mediante un sistema de lentes eléctricas. Una primera lente, $L1$, extrae coaxialmente los iones formados en el volumen del ionizador mientras que con dos lentes subsiguientes, $L2$ y $L3$, los iones son acelerados hasta su energía cinética final. Finalmente, una lente electrostática compuesta por tres elementos, $L4$, $L5$ y $L6$, focaliza el haz iónico en la abertura de entrada del selector de masas. La segunda lente, $L5$, está dividida en dos partes simétricas independientes ($L5r$, $L5l$) que introducen un grado de libertad adicional en la focalización de los iones. La configuración de voltajes para las distintas lentes se detalla en la tabla II.3.

Tabla II.3: Potenciales eléctricos en las distintas lentes de extracción y focalización de iones y de los distintos componentes del sistema de detección (véase la figura 2.4).

Componente y función	Notación en la figura 2.4	Magnitud característica
Rejilla repulsora	G	$U_G = 1480 \text{ V}$
Cátodo	K	$U_K = 1585 \text{ V (0 V)}$
Calentamiento Cátodo		$8.6 \text{ V} \times 1.45 \text{ A}$
Ánodo	A	$U_A = (150 \text{ V})$
Intensidad de corriente		$I_e = 16 \text{ meV}$
Lentes de extracción	1 - 3	$U_1 = 684 \text{ V}$ $U_2 = 905 \text{ V}$ $U_3 = 0 \text{ V}$
Lente electrostática (focalización iones)	4 - 6	$U_4 = 0 \text{ V}$ $U_{5r} = 986 \text{ V}$ $U_{5l} = 220 \text{ V}$ $U_6 = 0 \text{ V}$
Colimadores filtro de masas	$S_1 - S_3$	$U_S = 0 \text{ V}$
Colimador de salida	S_2	$1.5 \times 20 \text{ mm}$
Radio medio		$R_M = 10 \text{ cm}$
Resolución de masas		$m/\Delta m = 35$
Multiplicador de electrones	EM	$U_{em} = 2.6 \text{ keV}$

(iii) Selección de una relación masa/carga eléctrica de los iones mediante un filtro magnético. La selección de masas se lleva a cabo con un electroimán cuya geometría es la de un sector toroidal de 90° con radio medio $R_M = 10 \text{ cm}$. La abertura del colimador a la salida del selector de masas es de 1.5 mm . Con esta configuración, la resolución del espectrómetro es de $m/\Delta m \approx 35$ (véase la figura 2.5).

(iv) Conversión de la energía del ion en un pulso eléctrico amplificado medible mediante un multiplicador de electrones (Thorn EMI, type 9642/3b) seguido de un amplificador (ESN Electronic VT110CH4) y un discriminador/generador de pulsos (Tennelac TC453).

En la figura 2.5 se muestra un espectro de masas del gas de fondo en la cámara de ionización D4 en las condiciones típicas de los experimentos de dispersión ($P \sim 10^{-11} \text{ torr}$). La relación de intensidades entre las distintas masas muestra que la presión parcial en las masas $m/e = 19 \text{ (F)}$ y $m/e = 21 \text{ (DF)}$ es, respectivamente, $\sim 10^{-4}$ veces y $\sim 10^{-5}$ veces menor que la presión de H_2 . En estas condiciones la señal de fondo para el DF es menor de 0.5 cps (cuentas por segundo), frente a las $10\text{--}60 \text{ cps}$ de intensidad detectada en esta masa en los experimentos de dispersión de la reacción $\text{F} + \text{D}_2$.

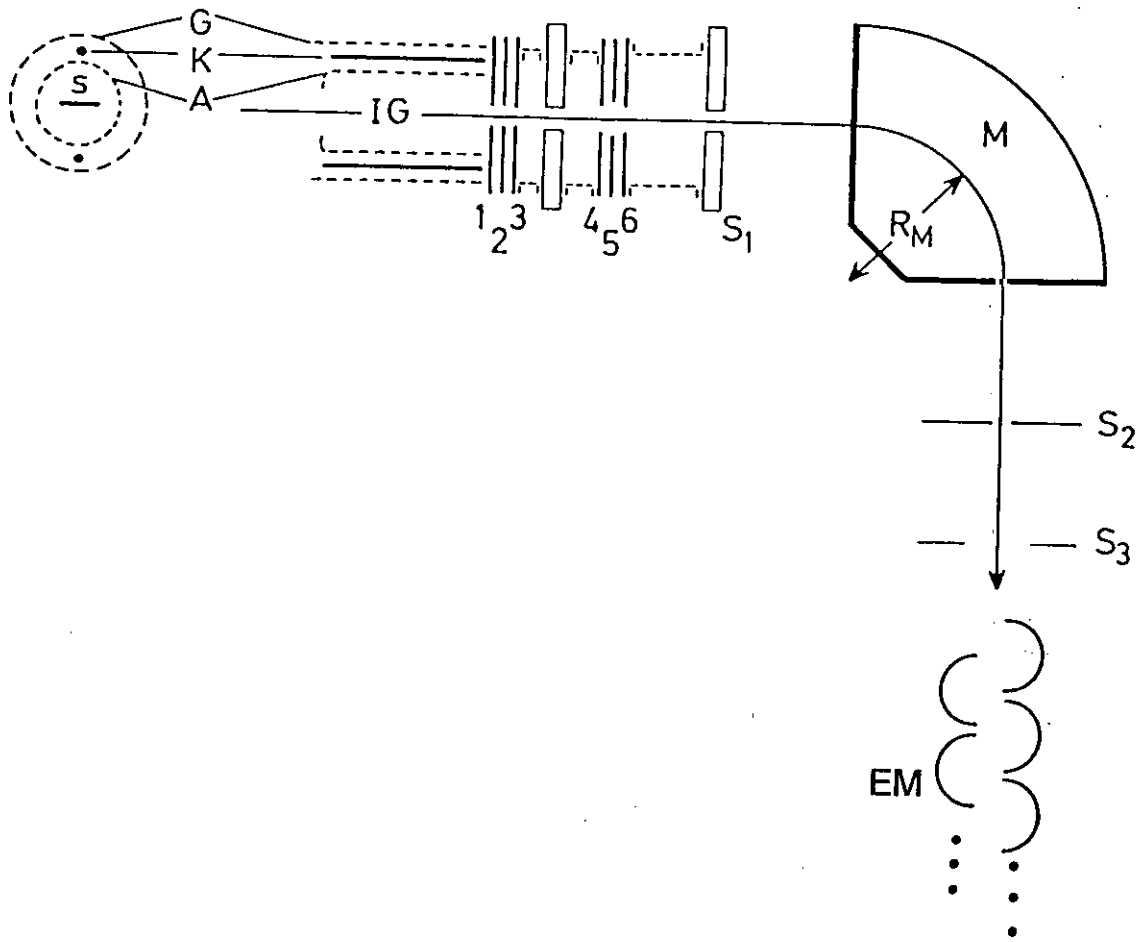


Figura 2.4: Sistema de detección: región de ionización por impacto electrónico (IG), lentes de extracción (1-6, potenciales eléctricos en la tabla II.3), colimadores (S₁, S₂, S₃), espectrómetro de masas electromagnético (M) y multiplicador de electrones (EM).

A partir de la señal detectada en la masa $m/e=2$ y de la presión absoluta de la cámara se estima una eficiencia de detección para el H_2 de 10^{-6} - 10^{-5} moléculas $^{-1}$. Sería posible aumentar este valor incrementando el volumen de ionización o el ángulo sólido de aceptación del detector en los experimentos de dispersión. En ambos casos se produciría un deterioro de la resolución en energía y angular de detección de los productos.

El espectrómetro de tiempo de vuelo lleva a cabo un análisis temporal de la intensidad detectada [34, 50]. El sistema completo de espectroscopía temporal esta constituido por los siguientes procesos:

(i) Modulación del haz molecular mediante un disco giratorio. Registro del inicio de la secuencia temporal, simultáneamente a la generación del primer pulso, mediante un dispositivo electroóptico (diodo emisor y sensor) montado en el soporte del disco modulador que se activa con el paso de una rendija situada en el disco a 90° del punto de incidencia del haz. En las figuras 2.2 y 2.3 se indica la localización de los discos utilizados para la modulación alternativa de los haces primario y secundario, denotados en la figura por C_P y C_T , respectivamente. En los experimentos de dispersión, así como para la caracterización del haz secundario de D_2 , se moduló este haz con un disco de 12 cm de diámetro con dos secuencias pseudoaleatorias, cada una compuesta por 255 elementos, 127 de los cuales son rendijas de longitud 10 mm y anchura 0.7 mm. La frecuencia de giro del disco es de 286 Hz para una resolución temporal de $7 \mu s$ por canal de tiempo de vuelo, típica de los experimentos. La técnica de modulación pseudoaleatoria [34], [52]–[54] con la secuencia descrita, permite un coeficiente de transmisión del disco modulador del 50% de la intensidad del haz molecular, más de un orden de magnitud superior al valor en el caso de pulsos simples. El haz primario de flúor se caracterizó separadamente mediante un disco de la mismas dimensiones, 12 cm de diámetro, con cuatro rendijas equidistantes de 10 mm de longitud y 1 mm de ancho y una frecuencia de giro de 143 Hz para una resolución temporal de $7 \mu s$.

(ii) Vuelo de los productos desde el centro de dispersión hasta el detector y proceso de detección completo, desde la ionización de los neutros hasta la generación del pulso final amplificado, como se describe en la primera parte del presente apartado.

(iv) Almacenamiento de la intensidad detectada en los distintos canales temporales (típicamente 255 canales con un tiempo de conteo por canal de 5-10 μs), mediante un barrido cíclico de los canales que comienza a partir de la recepción de la señal procedente del sistema electroóptico del disco modulador. El espectrómetro de tiempo de vuelo, es un diseño del MPI für Strömungsforschung en Göttingen y está auxiliado por un controlador CAMAC (Canbera Packard DPS 6001), un interfaz (Canbera Packard DSP PP004) y un ordenador personal IBM compatible 486DX.

El tiempo de vuelo de interés para la determinación de la energía cinética de los productos dispersados, es aquél entre el centro de dispersión (CD) y el ionizador, t_{vuelo} ,

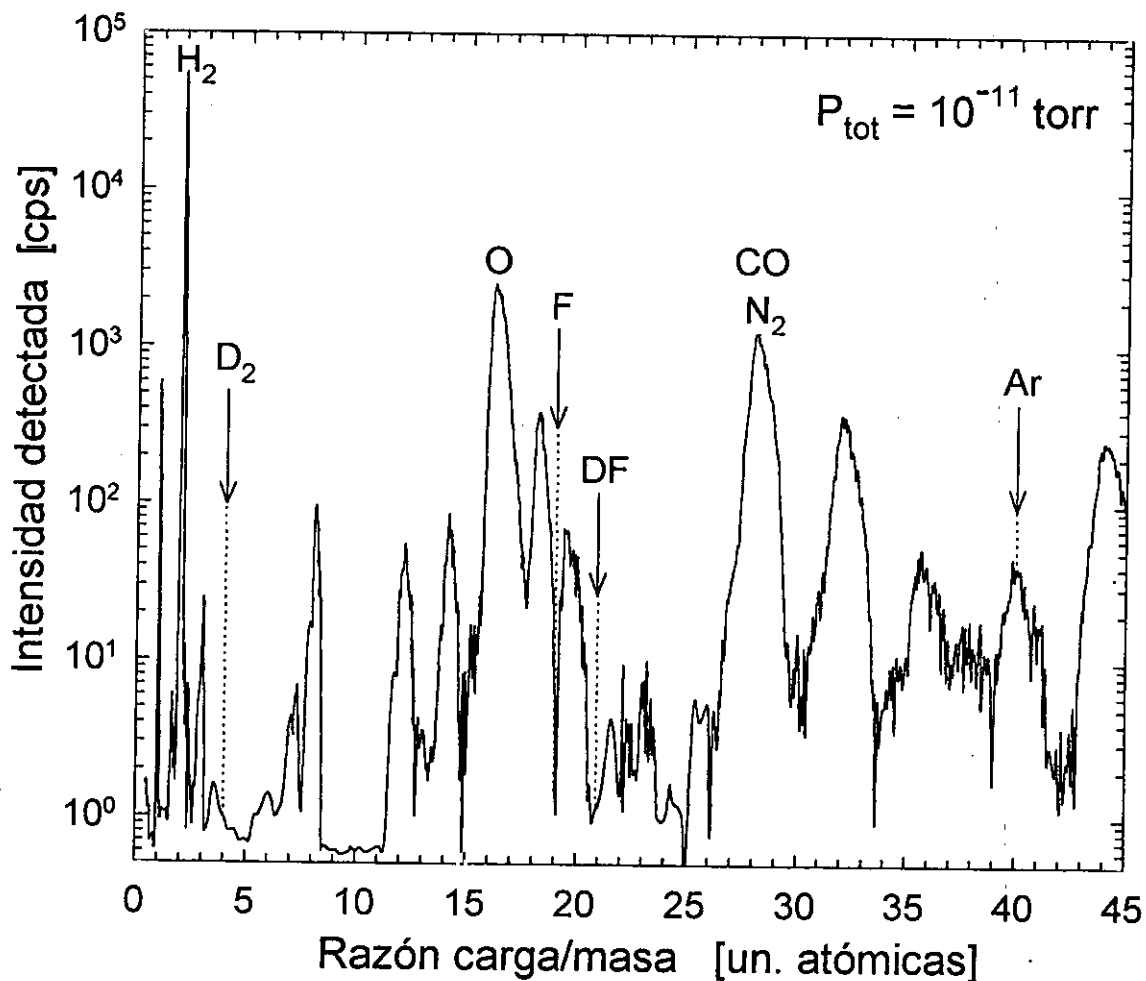


Figura 2.5: Espectro de masas de la cámara de detección (D3) en las condiciones típicas en que se realizaron los experimentos de dispersión $F+D_2$ ($P_{tot} = 10^{-11}$ torr). La resolución del espectrómetro es $m/\Delta m = 35$ con la configuración descrita en la tabla II.3. La señal de fondo en la masa del DF ($m/e = 21$) es menor de media cuenta por segundo (0.5 cps) con el detector cerrado, en comparación con los 10–60 cps detectados durante los experimentos.

y se obtiene restándole al tiempo absoluto de cada canal, t_{canal} : (a) el tiempo de vuelo de las moléculas del haz secundario (D_2) desde el disco modulador hasta el centro de dispersión, $t_{disco-CD} = l_{disco-CD}/v_{D_2}$ ($l_{disco-CD} = 14.5$ cm); y (b) el tiempo de vuelo del producto ionizado desde el ionizador hasta su incidencia en el multiplicador de electrones ($t_{ion} = 7.7 \mu s$ y $5.3 \mu s$ para Ar y DF, respectivamente [51]). La corrección adicional, $t_{elect} \approx 3 \mu s$, está asociada al tiempo de respuesta y transmisión del sistema electrónico, y, en especial, al desfase entre la producción del pulso de gas y el origen de tiempos, debido al tiempo finito de respuesta del dispositivo electroóptico del disco modulador. Por tanto, $t_{vuelo} = t_{canal} - t_{disco-CD} - t_{ion} - t_{elect}$.

Varios de los factores relacionados con el proceso de detección determinan, en principio, la resolución temporal de un experimento de dispersión. Éstos son:

(i) El tiempo de vuelo absoluto de los productos desde el centro de dispersión hasta la región de detección, $t = L/v$, determinado por la distancia de vuelo, L , y la velocidad final del producto, v . Para dos productos con una diferencia de velocidad fija, la separación temporal de llegada al detector es proporcional a L , si bien el flujo de productos que alcanzan el detector decrece con L^{-2} . En los presentes experimentos $L \approx 146$ cm (véase el apartado II.B), que es más de 4 veces superior al del dispositivo experimental utilizado por Neumark *et al.* [27] para la investigación del sistema reactivo $F+H_2/D_2/HD$. Como consecuencia de ello principalmente, la resolución de los presentes experimentos es unas 4 veces superior a la obtenida por Neumark *et al.* (véase la figura 3.20), a costa de la intensidad detectada, que es unas 100 veces menor.

(ii) El tiempo de residencia de los productos en el ionizador hasta la formación del ion, $\Delta t_{det} = \Delta l/v$, donde Δl es la longitud de la región de ionización. La resolución en un experimento ideal viene determinada por la razón $\Delta l/L$, que es de 1-2% en la presente investigación.

(iii) El tiempo de apertura del disco modulador durante la producción de un pulso de moléculas, $\Delta t_{disco} = \Delta a/v_r$, determinado por la velocidad radial de giro $v_r = 2\pi\omega R_{disco}$ y el diámetro del haz al incidir en el disco, Δa (la anchura de la rendija en el caso de que ésta fuera mayor que el diámetro de haz). Para el haz primario de F se tiene $\Delta a \approx 2.5$ mm y $v_r = 2\pi(143 \text{ Hz})(6 \text{ cm}) \sim 55$ m/s; con lo cual $\Delta t_{disco} \approx 45 \mu s$. Este valor constituye típicamente un 25-30% de la anchura del perfil de tiempo de vuelo medido para este haz (véase la figura 2.15), lo cual debe ser corregido a la hora de analizar los espectros de tiempo de vuelo obtenidos en los presentes experimentos de dispersión, ya que ninguno de ellos se ve afectado por este ensanchamiento al ser el haz secundario (D_2) el modulado en todos los casos.

El ensanchamiento inducido en el haz secundario es, por tanto, el relevante para la resolución de los espectros de tiempo de vuelo en los experimentos de dispersión. El efecto más importante en este caso lo constituye el hecho de que el diámetro del haz molecular al incidir en el disco, $\Delta a \approx 3.0$ mm, es mayor que la anchura de cada uno

de los 255 elementos (127 rendijas) que componen la secuencia pseudoaleatoria de la modulación. La inclusión de la contribución simultánea de elementos adyacentes en la secuencia ensancha la deconvolución de la señal detectada [34]. La anchura total de la distribución de velocidades medida para el haz de D_2 (FWHM) es $(\Delta v/v)_{D_2} \approx 3\%$ (véase la figura 2.22).

En la práctica, sin embargo, la influencia que tienen en la resolución experimental los efectos discutidos en los puntos (i)–(iv) en relación con el proceso de detección es, en general, menos importante que la que tiene el ensanchamiento inducido cinemáticamente por la anchura en velocidad y la divergencia angular de los haces moleculares. La resolución en la detección del producto DF en los presentes experimentos se ve especialmente limitada por la anchura en velocidades del haz de flúor $(\Delta v/v)_F \approx 6\text{--}8\%$ (véase el apartado II.F.3).

II.D Necesidad de optimización del dispositivo experimental

La primera investigación de dispersión reactiva de la reacción $F+D_2$ en nuestro grupo en Göttingen [33]–[38], demostró la capacidad del dispositivo experimental descrito en los apartados II.B y II.C para la determinación de secciones eficaces diferenciales en valor absoluto con una resolución en energía de los productos varias veces mayor que en investigaciones precedentes.

En la figura 2.17a se muestra un espectro de tiempo de vuelo del producto DF representativo de los primeros experimentos de dispersión reactiva $F+D_2$ en nuestro grupo. La baja señal dispersiva detectada, típicamente 0.05 cps/canal como se observa en la figura, implicaba tiempos totales de acumulación de medida en torno a las 200 horas para cada espectro. Como consecuencia de ello, la investigación se limitó a aquéllos ángulos de dispersión en los que la sección eficaz reactiva (o, más exactamente, el producto de la sección eficaz por el jacobiano de la transformación LAB-CM) es especialmente grande, quedando excluida, en particular, la región de ángulos de dispersión CM intermedios y pequeños, $\theta_{cm} < 90^\circ$ [38], de gran relevancia para el estudio de la dinámica de la reacción $F+D_2$ (o sus variantes isotópicas $F+H_2/HD$) [27].

Adicionalmente, se hizo evidente que la resolución de los espectros de tiempo de vuelo se veía inevitablemente limitada por fluctuaciones esporádicas en las condiciones de generación de los haces reactivos y de detección de los productos en tan largos intervalos temporales de medida.

Un aumento en la señal dispersiva detectada de al menos un orden de magnitud se estimó necesario para posibilitar la extensión del estudio de la presente reacción $F+D_2$ (o de cualquiera de sus variantes isotópicas, $F+H_2/HD$) a nuevas energías de colisión

en todo el intervalo de ángulos de dispersión con las condiciones nominales de alta resolución asociadas con el diseño del presente dispositivo experimental.

La optimización del dispositivo se centró principalmente en la generación (expansión y extracción) de los haces moleculares de F y D₂, con el objetivo de aumentar la densidad absoluta de reactivos en el centro de dispersión. Se prestó especial atención a la fuente de flúor, una de las componentes más delicadas del experimento. Se investigaron hornos de distintos materiales con el fin de elevar la temperatura máxima de operación sin corrosión apreciable del material y, con ella, el grado de disociación del F₂. Un incremento del grado de disociación desde el 5% típico para el horno de níquel ($T_o \approx 900$ K a $P_o \approx 3$ bar) utilizado en los primeros experimentos de dispersión en nuestro grupo [38], hasta un 50% ($T_o \approx 1200$ K a la misma presión) proporcionaría un aumento de un orden de magnitud en la densidad de F en el haz.

En los apartados II.E–II.G siguientes se presentan los resultados más relevantes del proceso de optimización junto con una descripción detallada de las fuentes de F y D₂ y la caracterización de los haces moleculares de ambos reactivos.

II.E Expansión supersónica y extracción del haz molecular

Como ya se ha mencionado en los apartados precedentes, los haces de F y D₂ son generados mediante la expansión supersónica continua del gas a través de un orificio circular troncocónico pequeño (típicamente 70-110 micras de diámetro efectivo para el haz de flúor y 30 micras para el haz de deuterio) en régimen estacionario de presión y temperatura.

La presión en la cámara de expansión, después del orificio, se mantiene típicamente por debajo de 10^{-3} torr mediante una bomba de vacío difusora de alta capacidad (14,000 l/s para el haz de flúor y 50,000 l/s para el de deuterio). Para las presiones de operación de los hornos en los presentes experimentos, típicamente 2-10 bar y 100-350 bar para los haces de F y D₂, respectivamente, esto supone una diferencia de presión de seis a ocho órdenes de magnitud. En estas condiciones el gas subtiende, en el caso ideal, una expansión hidrodinámica supersónica con *speed ratio* entre 10^2 - 10^3 (véase la expresión 2.15 más adelante).

Durante la expansión se produce un enfriamiento adiabático de los distintos grados de libertad con una conversión isoentrópica de la entalpía del gas, H_o , en energía translacional de flujo, $1/2 m u^2$:

$$H_o = c_p T_o = \frac{1}{2} m u^2 + c_p T \quad (2.14)$$

donde T_o es la temperatura del gas en el orificio de expansión, u y T son, respectivamente, la velocidad media y la temperatura del gas en un instante dado durante la expansión y c_p es la capacidad calorífica del gas, la cual depende, en general, de la temperatura.

El enfriamiento del gas se puede expresar equivalentemente en función del *speed ratio* S :

$$\frac{T}{T_o} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma} S^2\right)^{-1} \quad (2.15)$$

con $S = \sqrt{\gamma/2} v/a$, donde $a = \sqrt{(\gamma k_B T)/m}$ es la velocidad del sonido en el medio y $\gamma = c_p/c_v$ es el cociente entre las capacidades caloríficas a presión y a volumen constante, una propiedad del gas en general dependiente de la temperatura ($\gamma = 5/3$ y $7/5$ para el gas ideal monoatómico y diatómico, respectivamente).

En el caso ideal $S \rightarrow \infty$ y la temperatura del gas tiende asintóticamente a cero, resultando una distribución de velocidades estrecha en torno a $u_\infty = (2 H_o/m)^{1/2}$. En la práctica, sin embargo, las colisiones cesan a una distancia del orificio de expansión $x \approx 1-3$ cm en condiciones típicas ($P_o \approx 2$ bar, $T_o \approx 300$ K, $D_o \approx 0.1$ mm) [43]. La expansión hidrodinámica se transforma de forma continua en flujo libre sin colisiones con *speed ratio* finito, a medida que disminuye la densidad de moléculas (o átomos) del gas ($n/n_o \approx D_o/x^2$). La transferencia de energía vibracional, rotacional y translacional se congela, es decir, se hace inefectiva, al alcanzarse un umbral de densidad en general distinto para grado de libertad y dependiente del tipo de gas.

De las propiedades de la expansión dependen la distribución final de velocidades y la densidad de reactivos en el centro de dispersión, factores a su vez responsables, respectivamente, de la resolución en energía del experimento y del flujo total de productos (y por lo tanto, de la señal dispersiva detectada), como se discutió en el apartado II.A.

La extracción del haz molecular se lleva a cabo mediante un primer colimador de geometría en general troncocónica, situado coaxialmente a la expansión del gas a una distancia típica de la fuente de 2-3 cm en los presentes experimentos (véase la figura 2.6). El coeficiente de transmisión de este colimador es de $\sim 10^{-3}$ considerando una distribución angular de las moléculas en la expansión proporcional a $\cos^2 \theta$ [43]. A distancias de hasta ~ 3 cm, la densidad del gas en expansión es aún notable ($n \sim 10^{13} - 10^{14}$ cm $^{-3}$) de manera que las colisiones de las moléculas del gas con el colimador troncocónico o con las paredes de su soporte o de la cámara pueden deteriorar substancialmente la intensidad y resolución del haz molecular. A la hora de diseñar o elegir la forma del colimador de extracción se debe buscar el compromiso óptimo teniendo en cuenta los posibles mecanismos de interferencia del colimador con el haz molecular:

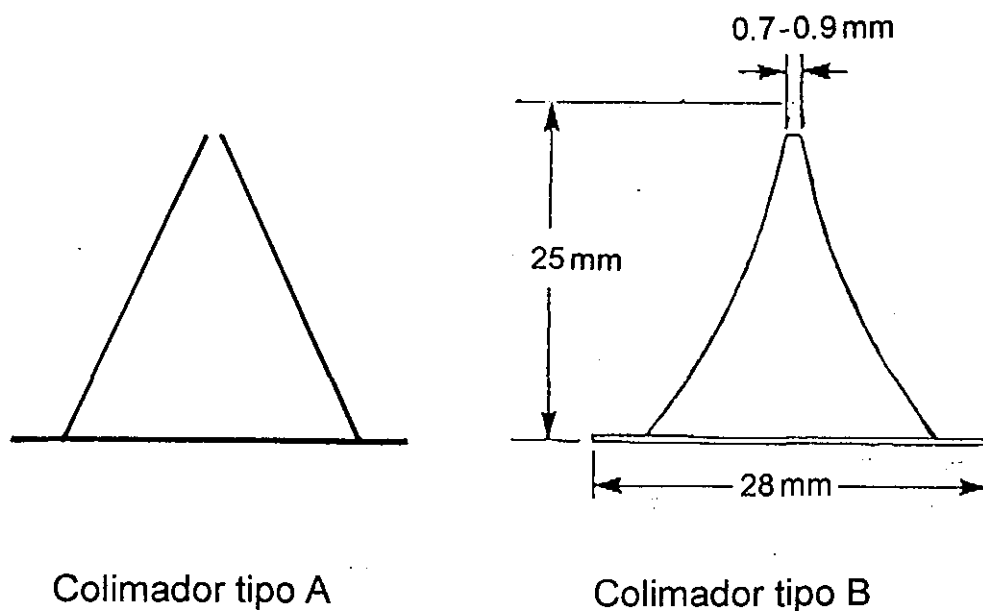


Figura 2.6: Colimador troncocónico para la extracción de los haces moleculares. El reemplazamiento de los colimadores tipo A (perfil cónico) por colimadores tipo B (perfil parabólico) permitió un aumento de la intensidad de los haces de F y D₂ en hasta un factor 4.

(i) Reflexión por colisiones con las paredes externas del colimador y/o de la cámara de vacío: para minimizar este efecto se requiere en general un colimador con un ángulo sólido pequeño (cono estrecho), que no presente superficies enfrentadas con la dirección de propagación del gas, y largo con el fin de separar en la medida de lo posible el gas en expansión del soporte del colimador y de la pared de la cámara.

(ii) Choques de moléculas del haz con la pared interna del colimador: La geometría más adecuada para evitar reflexiones de las moléculas en el interior del colimador es la contraria a la descrita en el punto (i): se requiere un colimador corto que subtienda un ángulo sólido grande (cono ancho).

(iii) Interferencia en la entrada del colimador: Éste es en muchas circunstancias el efecto más importante. El colimador debe presentar bordes extremadamente finos en la boca de entrada para evitar la colisión y reflexión directa de moléculas hacia el eje del haz.

El dispositivo experimental utilizado en la presente investigación, con bombas de vacío de gran capacidad en las cámaras de expansión y un bombeo diferencial efectivo subsiguiente (véase el apartado II.B) permite la generación de haces moleculares

intensos de alta densidad en la región de extracción. Con el fin de determinar si existen efectos de interferencia con el colimador troncocónico que extrae el haz que pudieran estar limitando la intensidad final de los haces moleculares en las condiciones de expansión de los presentes experimentos de dispersión, se probaron colimadores con distintas geometrías en ambos haces.

Se compararon dos tipos de colimadores de diferente geometría cuyas características generales se muestran en la figura 2.6b: colimadores de perfil cónico, que denominaremos tipo A, y de perfil aproximadamente parabólico, que denominaremos tipo B. Ambos tipos de colimador fueron probados con diferentes diámetros de abertura, $D_S = 0.5 - 1.4$ mm.

Se realizó un experimento de dispersión elástica Ar-He con cada colimador, tomándose como referencia la intensidad detectada y la resolución de los espectros de vuelo para evaluar la calidad de los haces generados. Se escogió el sistema Ar-He ya que estos haces atómicos se pueden considerar una primera aproximación a los haces de F y D₂ de los experimentos de dispersión reactiva: el Ar constituye el 90% del haz de flúor y el He debe dar lugar, en principio, a efectos de interferencia con el colimador en la extracción del haz similares al D₂ por tener su misma masa.

Con el fin de reproducir aproximadamente las condiciones de expansión de los experimentos reactivos, la fuente de Ar se operó a alta temperatura, $T_o = 830$ K, con lo cual se evitaban además problemas de condensación del gas durante la expansión, mientras que la fuente de He se mantuvo a $T_o = 290$ K. En estas condiciones la energía de colisión es de $E_{cm} = 74$ meV. Se midieron se midieron espectros de tiempo de vuelo del Ar dispersado a una dirección de dispersión en el laboratorio fija ($\Theta_{lab} = 20^\circ$ $\Phi_{lab} = 0^\circ$). El experimento se repitió para cada colimador a distintas presiones de la fuente manteniendo sin cambios la temperatura y las dimensiones del orificio de expansión ($D_o = 110$ μ m para la fuente de Ar y $D_o = 30$ μ m para la de He). De esta manera, tanto el flujo como la densidad de moléculas en la expansión aumentan proporcionalmente a la presión.

En la figura 2.7 se muestra un espectro de tiempo de vuelo del argón dispersado típico medido con cada tipo de colimador de extracción. Se incluye asimismo un diagrama de Newton para facilitar la identificación cinemática de los dos picos del espectro. La comparación de ambos espectros pone de manifiesto que la señal de dispersión detectada aumenta considerablemente si se sustituyen los colimadores de perfil cónico (tipo A) por colimadores de perfil parabólico (tipo B).

En la figura 2.8 se representa la intensidad detectada en función de la presión de la fuente en los experimentos de dispersión con los distintos colimadores. La figura 2.8a muestra los resultados más representativos obtenidos en un conjunto de experimentos en los que la extracción del haz primario de Ar se realizó alternativamente con colimadores tipo A y tipo B con aberturas de distinto diámetro, D_S (los valores correspondientes se indican en la figura). Para el haz secundario de He ($P_o = 80$ bar, flujo

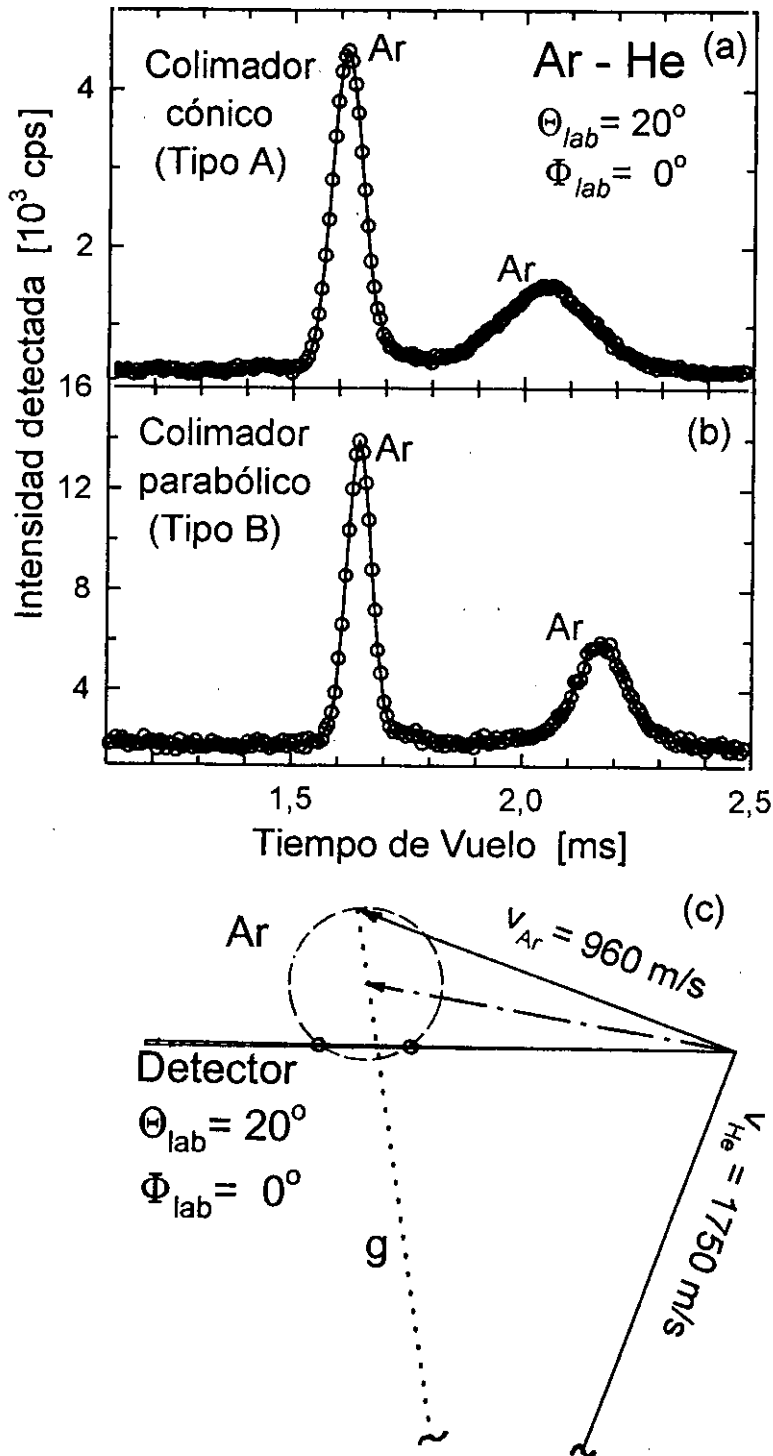


Figura 2.7: Test de eficiencia en la extracción de los haces moleculares. Espectros de tiempo de vuelo Ar-He en $\Theta_{lab} = 20^\circ$ a una energía de colisión $E_{cm} = 75$ meV. Haz de Ar extraído con un colimador (a) cónico (tipo A) y (b) parabólico (tipo B). (c) Diagrama de Newton en el que se identifican cinemáticamente los picos rápido y lento del Ar dispersado.

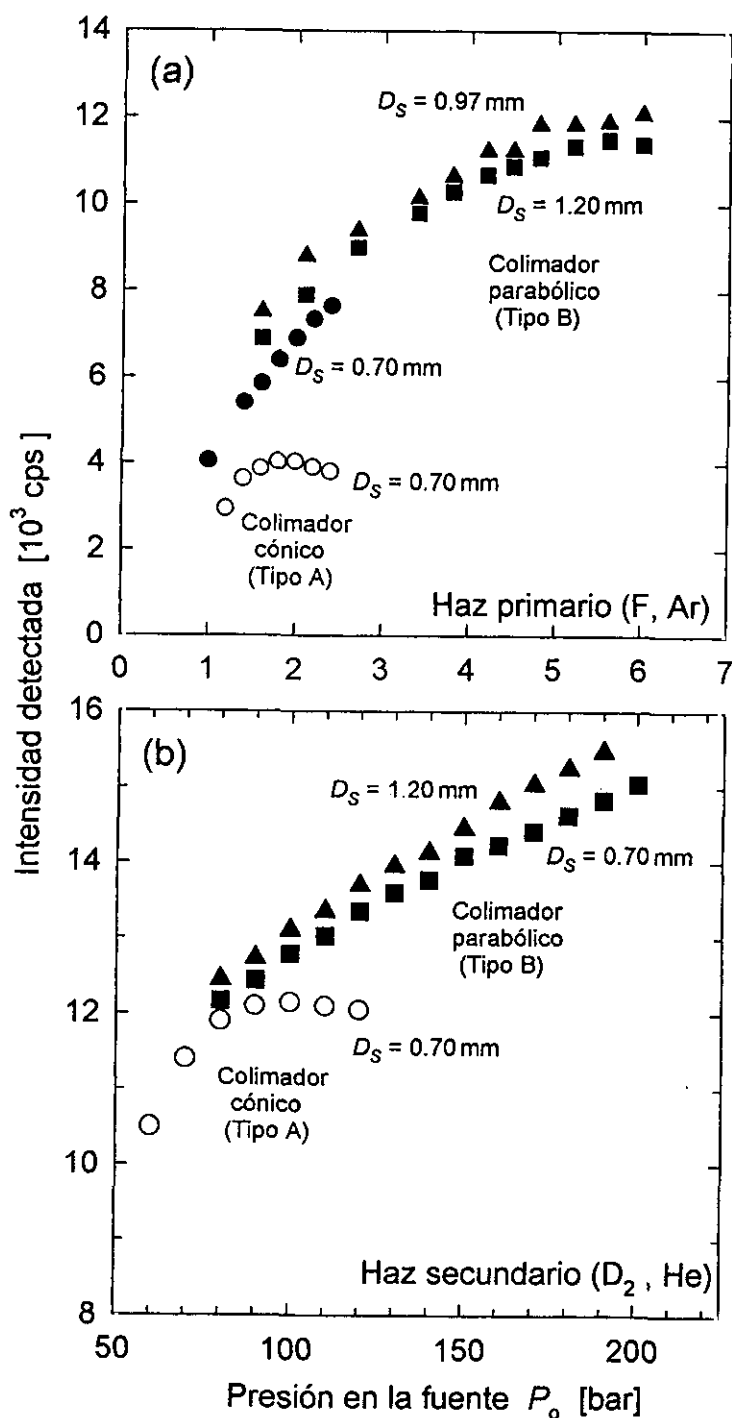


Figura 2.8: Intensidad detectada en experimentos de dispersión Ar-He con colimadores de extracción tipo A y tipo B con orificios de diámetro $D_S = 0.70-1.20$ mm. (a) La extracción del haz primario (F, Ar) con un colimador tipo B (parabólico) permite producir haces 3 veces más intensos que con un colimador tipo A (cónico). (b) La extracción del haz secundario (D_2 , He) con un colimador tipo B incrementa la intensidad en un 30% y hace posible aumentar la presión en la fuente, P_0 , en un factor 2 sin interferencia apreciable, lo cual favorece la relajación rotacional de las moléculas de D_2 (véase el apartado II.G.4).

25 torr l/s) se utilizó un colimador tipo A con $D_S=0.7$ mm en todos los casos.

La intensidad detectada con el colimador tipo A con $D_S=0.7$ mm en el haz primario alcanza su valor máximo ($\approx 4 \cdot 10^3$ cps) a $P_0 \approx 2$ bar (flujo de Ar 1.6 torr l/s) y decrece a presiones mayores. La sustitución de este colimador por uno de tipo B con el mismo diámetro de abertura produce un aumento de un 75% en la intensidad detectada a la misma presión ($\approx 7 \cdot 10^3$ cps). El colimador tipo B permite además incrementar el flujo total de gas sin efectos de interferencia apreciables hasta el límite impuesto por el sistema de vacío (≈ 5.0 torr l/s), llegándose hasta una intensidad máxima de $\approx 12 \cdot 10^3$ cps, lo que representa un aumento de un factor 3 global respecto al máximo valor obtenido con el colimador de tipo A. Adicionalmente, en los experimentos de dispersión se observa que al variar el diámetro de abertura del colimador tipo B de $D_S=0.70$ a 0.97 mm, se obtiene un incremento en la intensidad detectada de ≈ 20 -25% sin aumento significativo en el fondo de gas en la cámara de dispersión. El diámetro óptimo del colimador tipo B para el haz primario es $D_S=0.9$ -1.0 mm.

La figura 2.8b muestra el efecto inducido por el colimador de perfil parabólico (tipo B) en el haz secundario. En este caso se utilizó para el haz primario un colimador tipo B de 0.97 mm de diámetro con una presión de la fuente de argón de 5 bar. Como se observa en la figura, la ganancia en intensidad respecto al colimador cónico (tipo A) no es considerable a flujo constante. Sin embargo, la desaparición de efectos de interferencia en la extracción del haz permite, como ya se observó para el haz primario, aumentar el flujo de gas hasta unos 60 torr l/s, el límite de capacidad de la bomba difusora que en este caso es especialmente elevada. Se obtiene una señal total de dispersión de 15 - $16 \cdot 10^3$ cps, unas 4 veces superior a la obtenida originariamente, con colimadores tipo A en ambos haces. El diámetro óptimo del colimador para el haz secundario es $D_S \approx 0.7$ mm. Es posible aumentar la intensidad en un 5-10% utilizando diámetros mayores, hasta 1.2 mm, lo cual, sin embargo, no es recomendable en este caso ya que conlleva un aumento del gas de fondo en la cámara de dispersión en más de un 30%.

El aumento del flujo de gas hasta valores 2-3 veces mayores, hecho posible con el nuevo tipo de colimador, es también importante para la reducir la anchura en velocidad de los haces moleculares, $\Delta v/v$. Esto es esencial en el caso del haz de F ya que es la propiedad que más directamente limita la resolución de los presentes experimentos de dispersión reactiva. En el caso del haz de D_2 , los mayores flujos y presiones de trabajo tienen como consecuencia adicional importante una más eficiente relajación rotacional de las moléculas durante la expansión, esto es, una distribución de estados rotacionales iniciales más estrecha para los experimentos de dispersión reactiva (véase el apartado II.G.4).

Con la configuración óptima de colimadores para la extracción de los haces primario y secundario (tipo B, con $D_S=0.97$ y 0.70 mm, respectivamente) se realizó finalmente un experimento de dispersión reactiva F+ D_2 con el fin de corroborar las observaciones

y conclusiones obtenidas a partir del sistema Ar-He. En la figura 2.17 se compara un espectro de tiempo de vuelo del producto DF representativo de esta investigación con un espectro similar obtenido con los colimadores cónicos originales tipo A. La señal reactiva detectada es un orden de magnitud mayor en el experimento con colimadores tipo B. Junto con la mejora en la extracción de los haces, se obtuvo un factor 2 adicional de intensidad incrementando el grado de disociación hasta $\alpha \approx 6\%$, frente a $\alpha \approx 3-4\%$ típico de los primeros experimentos [38], mediante una operación más cuidadosa del horno de níquel utilizado en ambos casos como fuente de F (véase el apartado II.F.1).

II.F Haz de F

II.F.1 Diseño y construcción de una nueva fuente de flúor atómico

En un experimento de dispersión reactiva de alta resolución se requieren las siguientes propiedades para la fuente de F: a) producción de un haz atómico intenso con una distribución de velocidades estrecha; b) alto grado de disociación del F_2 (al menos del 50%); y c) ausencia de corrosión apreciable en presencia de flúor a alta temperatura, durante al menos 500 horas, con el fin de garantizar condiciones experimentales estables.

Fuentes de flúor basadas en descargas de microondas en presencia de F_2 [55]–[57] o de sustancias compuestas de flúor como el CF_4 [58, 59], se han utilizado en numerosas investigaciones. Este tipo de fuentes, sin embargo, presentan el inconveniente principal de estar restringidas a bajas presiones de trabajo ($P_o \sim 1$ torr), lo cual imposibilita la producción de un haz atómico supersónico con la intensidad y resolución deseadas.

La disociación térmica de F_2 a temperaturas por encima de los $600^\circ C$ constituye un método más eficiente para presiones del orden de 1 bar o superiores, debido a la relativamente baja energía de disociación del flúor molecular (~ 1.6 eV). Los requerimientos a) y b) mencionados anteriormente pueden ser cumplimentados mediante la disociación térmica de F_2 en una mezcla diluida con un gas noble seguida de una expansión supersónica de alta intensidad, que es el procedimiento seguido en los presentes experimentos, como ya se ha adelantado en los apartados precedentes.

Debido a la extremadamente alta reactividad del flúor, la dificultad principal en el diseño de una fuente estable de átomos es la selección del material para su construcción, el cual debe poseer un bajo índice de corrosión y una resistencia mecánica suficiente para soportar presiones del orden de al menos 10 bar a las altas temperaturas necesarias para la disociación de F_2 .

Se pueden diferenciar dos tipos de mecanismos de corrosión en presencia de flúor. Un numeroso grupo de materiales, entre los que se encuentran, el níquel, el monel, el acero inoxidable y el aluminio, forman en su superficie una capa fluorada gruesa saturada de flúor que protege al material de la exposición continuada a los átomos libres del gas. A este mecanismo se le denomina *autopasivación* [60]. La estabilidad y propiedades de la capa autopasivada depende de su estructura, de su fuerza de adhesión al substrato y de la presión de vapor del fluoruro del material que la compone. El níquel y el óxido de aluminio son los materiales de éste grupo usualmente recomendados para temperaturas inferiores a los 400°C [61, 62].

Un segundo grupo de materiales constituido por sustancias inorgánicas perfluoradas, tales como los fluoruros de magnesio (MgF_2) y calcio (CaF_2), se caracteriza por una alta resistencia a la corrosión y una baja presión de vapor en el intervalo de temperatura de interés, $T_o < 1500$ K (véase la figura 2.9). Los monocristales de MgF_2 y CaF_2 son candidatos adecuados para la construcción de fuentes de flúor, aunque muchas de sus propiedades mecánicas no son conocidas con la suficiente precisión como para hacer valoraciones *a priori* fiables. Recientemente Keil y colaboradores [63] han utilizado con éxito, aunque durante un espacio de tiempo limitado (~ 6 horas), fluoruro de magnesio para producir haces de F a temperaturas de hasta unos 1300 K.

A continuación se presentan los resultados de una investigación exhaustiva de las propiedades de fuentes de F construidas con tres de los materiales anteriormente mencionados, níquel, óxido de aluminio y fluoruro de magnesio, a temperaturas y presiones de trabajo de hasta 1300 K y 12 bar. La presión de vapor para estos materiales se encuentra representada en la figura 2.9.

Una descripción más detallada de este estudio ha sido publicada recientemente [64]. En cada experimento se midió la temperatura del gas (típicamente una mezcla de 5%-10% F_2 en argon) en la fuente a través del perfil de velocidad del haz atómico. El grado de disociación fue medido mediante la separación cinemática del F y el F_2 dispersados elásticamente tras colisionar con un haz de He, como se describe en el siguiente apartado II.F.2. La velocidad de corrosión de las paredes del orificio de expansión del horno fue controlada mediante medidas periódicas del flujo de gas (el cual es proporcional a D_o^2). Se realizaron experimentos de dispersión reactiva F- D_2 con cada una de las fuentes y se puso especial interés en encontrar los máximos valores de la presión y la temperatura para los cuales la corrosión se mantiene por debajo de 0.5 mm/año, valor que se considera necesario para la operación continuada estable de la fuente durante un periodo de 500 horas.

La fuente de níquel

En muchas de las más recientes investigaciones de dispersión de flúor atómico se han utilizado hornos de níquel [26, 27], [33]–[39]. En los experimentos de Neumark *et*

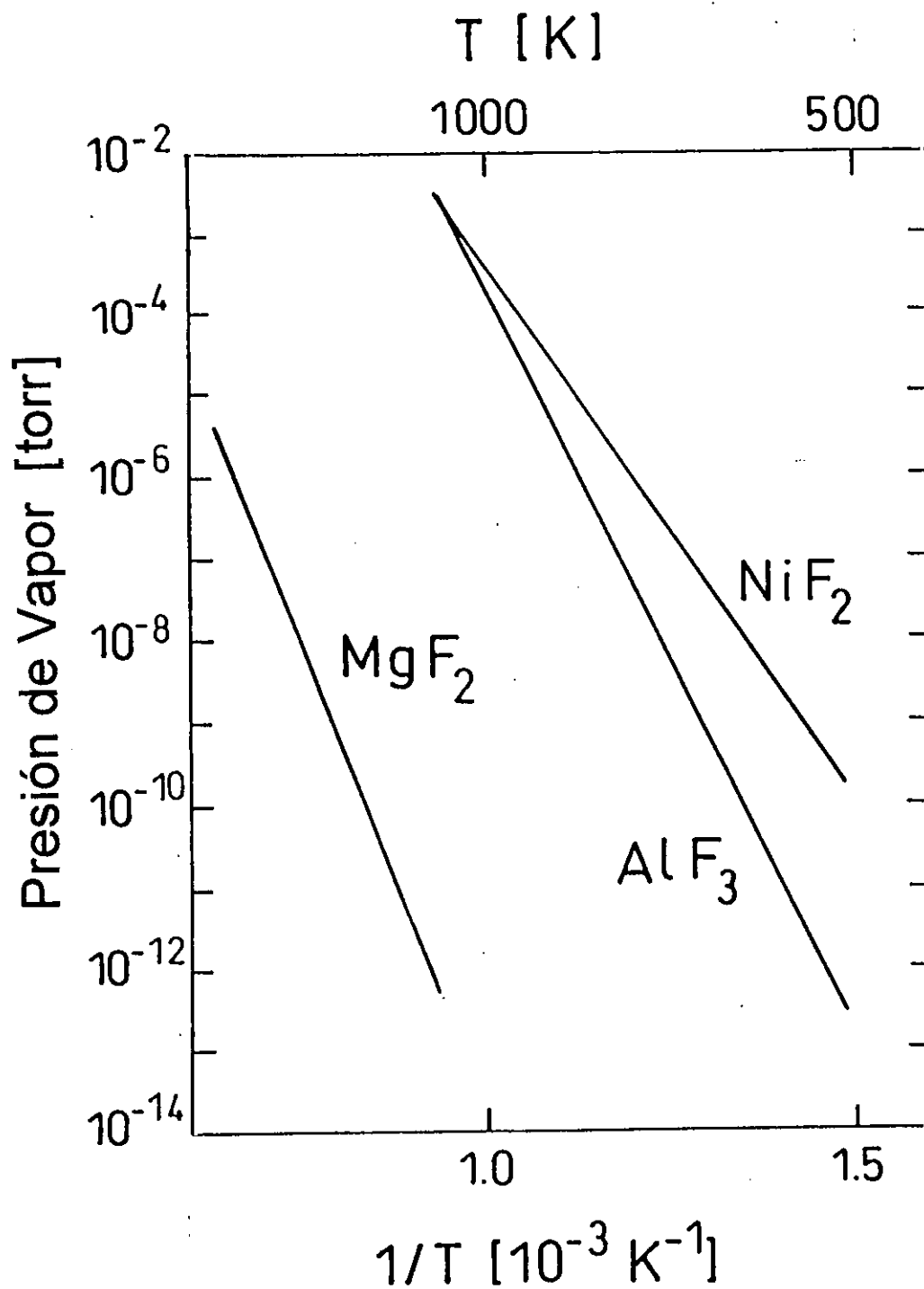


Figura 2.9: Presión de vapor en función de la temperatura para los tres fluoruros NiF_2 , AlF_3 y MgF_2 que determinan el ritmo de corrosión de las fuentes térmicas de F investigadas en el presente trabajo.

al. [26, 27], en particular, se alcanzó un grado de disociación del F_2 del 50% con una fuente efusiva de níquel a $650^\circ C$ de temperatura y 2 torr de presión. Con la ayuda de un selector de velocidades, se obtuvo una resolución de $\Delta v/v = 11\%$ para el haz de F.

Una fuente de níquel de concepción más simple ha sido utilizada en nuestro grupo para el estudio de dispersión inelástica y reactiva de los sistemas $F+H_2$ y $F+D_2$ [33]–[39]. En contra del principio efusivo seguido por Neumark *et al.*, en estos experimentos se obtuvo una anchura en velocidades del haz atómico de $\Delta v/v \approx 7\%$ mediante la expansión supersónica de una mezcla del 10% F_2 en argón a una presión en la fuente de hasta 10 bar, sin la necesidad de un selector de velocidades y la consiguiente pérdida intrínseca de intensidad de unos dos órdenes de magnitud. Sin embargo, el grado de disociación en estas condiciones no fue superior al 5%.

El horno se construyó con un cilindro de níquel (pureza 99.96%) cuyas dimensiones se detallan en la tabla II.4. El diseño de ésta fuente, como el de las fuentes de óxido de aluminio y fluoruro de magnesio descritas más adelante, se basó en la optimización de la eficiencia de calentamiento del gas a través de las paredes del horno en régimen de flujo continuo [64]. Los 5 cm del horno previos al orificio de expansión se calentaron con un resistor eléctrico recubierto de una capa exterior de inconel (*Thermocoax* Philips 1NcII5) enrollado en espiral sobre la superficie de la pared externa del horno en buen contacto térmico. La región de calentamiento se protegió con varias capas concéntricas de níquel para reducir pérdidas radiativas de calor. Con esta construcción se pudieron alcanzar temperaturas de hasta $1000^\circ C$ con 24 W de potencia eléctrica y presiones de trabajo superiores a 20 bar.

Se prestó especial atención a la pasivación química preliminar de las paredes internas de la fuente en contacto con el gas mediante ciclos reiterativos en los que la temperatura se incrementó desde $20^\circ C$ hasta $620^\circ C$, a razón de $100^\circ C$ cada hora, con un flujo moderado (≈ 1 torr l/s) permanente de una mezcla de 10% F_2 diluido en argón. Un inconveniente notable de este horno es la tendencia del cilindro de níquel a deformarse en presencia de tensiones térmicas producidas por cambios bruscos ocasionales de temperatura.

Durante los experimentos de dispersión realizados con el horno de níquel [33]–[39] se obtuvieron grados de disociación en torno al 5%, con presiones de 2–5 bar de mezcla 10% F_2 en argón, y temperaturas de hasta $650^\circ C$. El periodo medio de operación estable a 5 bar y $630^\circ C$ fue superior a las 1000 horas. Incrementando la temperatura hasta $700^\circ C$ a presión constante, se obtuvieron grados de disociación de hasta un 10%; pero la operación de la fuente por un periodo de tiempo superior a las 100 horas fue sólo posible tras una pasivación previa muy cuidadosa. Cualquier inestabilidad en la temperatura del horno, producida por cambios en el flujo de gas o en la temperatura del sistema de refrigeración, condujo a una rápida corrosión del orificio de expansión de la fuente. Se midieron velocidades de corrosión química de 0.1–0.3 mm/año a 600 – $650^\circ C$

y de 2–5 mm/año a 700–750°C (véase la tabla II.5). Estos valores son inferiores a los obtenidos en investigaciones previas [65] en régimen estático, de 4.9, 8.8 y 10.4 mm/año a temperaturas de 600, 650 y 700°C. Esta aparente discrepancia se debe probablemente a las condiciones de alto flujo del gas reactivo en nuestros experimentos (típicamente 3 torr l/s), en las que la llegada de nuevos átomos de flúor a la superficie del material y, simultáneamente, el transporte de NiF_2 se ven considerablemente incrementados, lo cual provoca un desplazamiento del equilibrio, respecto del caso estático sin flujo, entre la erosión y la deposición continuada en el orificio de expansión de NiF_2 procedente de las paredes internas de la fuente.

La utilización de níquel para la construcción de fuentes de flúor atómico está, por tanto, limitada a temperaturas por debajo de los 650°C debido a la alta presión de vapor de su fluoruro a temperaturas superiores. Como se discute en el siguiente apartado II.F.2, esto limita el grado de disociación a valores en todo caso por debajo del 10% a presiones superiores a 1 bar.

La fuente de óxido de aluminio (zafiro)

El óxido de aluminio fue estudiado como material alternativo al níquel para la construcción del horno en vista de los resultados de investigaciones previas de este material [61, 62] en las cuales se observó muy bajo nivel de corrosión por flúor hasta temperaturas en torno a los 800°C. De entre las variaciones del Al_2O_3 , se utilizó un monocristal de zafiro por ser éste el más duro de los óxidos cristalizados y por sus adecuadas propiedades térmicas y mecánicas. Como se muestra en la figura 2.9, se podría esperar que el AlF_3 posea una presión de vapor algo inferior a la del NiF_2 a 600–700°C, aunque ambas son muy similares a temperaturas por encima de los 700°C, como parece derivarse de la extrapolación de los valores experimentales respectivos [66].

La fuente consiste en un horno cilíndrico de zafiro monocristalino, con las dimensiones descritas en la tabla II.4, montado en un soporte mediante juntas de vacío elásticas de silicona protegidas por un anillo de teflón, en una construcción muy similar a la mostrada en la figura 2.11 para la fuente de fluoruro de magnesio que se describe más adelante. Asimismo, se utilizó un calentamiento resistivo del horno como el utilizado para el horno de níquel. El horno de zafiro se investigó hasta $T_o=700^\circ\text{C}$ con una mezcla de 5% F_2 en argón a $P_o=3$ bar. El proceso de corrosión para el Al_2O_3 es similar al del níquel por lo que de nuevo se procedió a una cuidadosa pasivación previa de las paredes internas del horno mediante un aumento lento progresivo de la temperatura en presencia de flúor.

El incremento del flujo de gas en función del tiempo inducido por la corrosión del orificio de expansión durante la operación de la fuente a 630–650°C se encuentra representado en la figura 2.10. Se observa que tras un rápido ritmo de corrosión durante las primeras 30 horas (~ 2.2 mm/año en promedio) se forma en las paredes

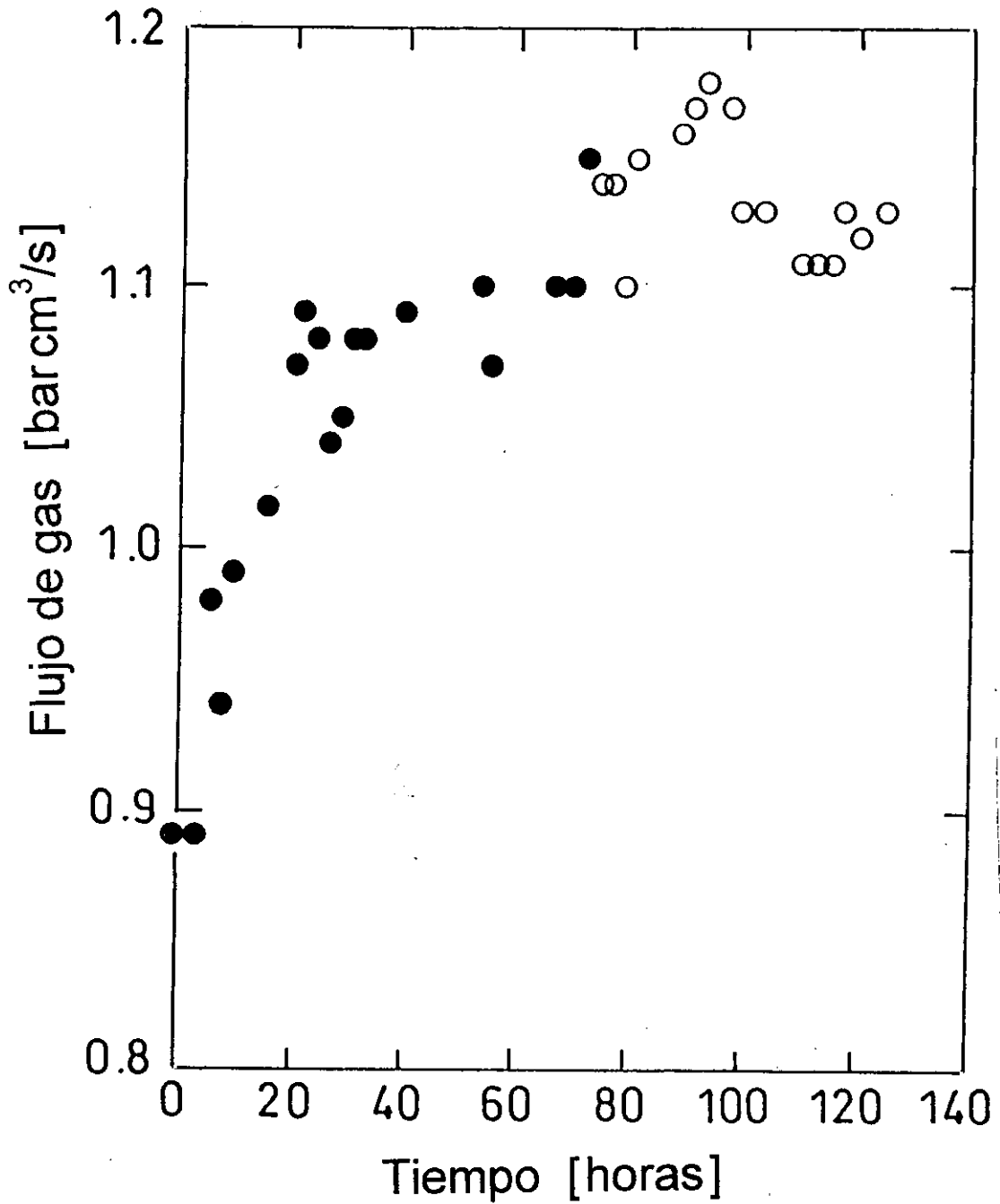


Figura 2.10: Variación típica con el tiempo del flujo de gas (mezcla 5%F₂/95%Ar) a presión constante en la fuente construida con Al₂O₃ (zafiro monocristalino). La temperatura de la fuente se mantuvo a 630°C (●) durante las primeras 75 horas y a 650°C (○) a continuación. Tras un rápido ritmo de corrosión inicial del orificio de expansión la superficie del horno se pasiva y se obtienen condiciones estables de trabajo.

una capa estable de AlF_3 que protege eficientemente al material del ataque continuado del flúor, de manera que en las 100 horas subsiguientes la corrosión no supera los 0.35 mm/año. A temperaturas en torno a los 700°C la velocidad de corrosión creció considerablemente hasta unos 17–30 mm/año, algo superior a la observada a temperaturas similares para el níquel (véase la tabla II.5) y demasiado elevada para los experimentos de dispersión reactiva. La importancia de la autopasivación del material se comprobó mediante la sustitución de la mezcla de gas de flúor por argón puro a 650°C , con el fin de reducir el grosor de la capa de AlF_3 por simple evaporación térmica. El reemplazamiento brusco de la mezcla de flúor a la misma temperatura después de algunas horas produjo una rápida corrosión del horno, superior a los 5 mm/año.

La máxima temperatura de operación estable con el horno de zafiro es similar a la del horno de níquel, $T_o \approx 650^\circ\text{C}$. No fue posible, por tanto, reproducir los resultados de las investigaciones precedentes [61, 62] en las que no se observó corrosión significativa hasta los 800°C . Como se mencionó anteriormente, esto podría ser debido al elevado flujo de gas involucrado en la presente investigación que genera condiciones de equilibrio substancialmente diferentes a las de la mayoría de los estudios de corrosión en materiales.

La fuente de fluoruro de magnesio

El fluoruro de magnesio (MgF_2) es una sal perfluorada con punto de fusión a unos 1250°C y presión de vapor muy inferior a las del NiF_2 y AlF_3 , como se muestra en la figura 2.9. En un experimento reciente, Keil y colaboradores [63] utilizaron una fuente de flúor construida a partir de un disco de MgF_2 la cual fue posible operar durante 6 horas sin corrosión apreciable a temperaturas por encima de los 700°C con presiones de hasta 1.8 bar de flúor puro.

La fuente puesta a punto en nuestro grupo [64] se representa esquemáticamente en la figura 2.11. El horno es un cilindro contruido con un monocristal de MgF_2 (1) cuyas dimensiones características se indican en la tabla II.4, montado en un soporte de cobre refrigerado por agua (14) por medio de juntas de vacío elásticas de silicona protegidas por un anillo de teflón (11, 13). El calentador es un resistor eléctrico (2) similar al utilizado con los hornos de Ni y Al_2O_3 . Sin embargo, en este caso se construyó un escudo de radiación más eficiente constituido por tres cilindros concéntricos de níquel (3–5) de espesor 1 mm y diámetros 16, 22 y 27 cm, cerrado por ambos lados para reducir al mínimo la pérdida radiativa de calor, así como para evitar el ataque directo del flúor al calentador. Adicionalmente, el calentador y las paredes internas del escudo de radiación se recubrieron con un pegamento compuesto por una base de óxido de magnesio (T.E.-Klebetchnik, Ceramacoat 595). Esta construcción permitió investigar temperaturas hasta 1000°C y presiones hasta 15 bar.

La distribución de temperatura del gas en el interior del horno fue medida en condi-

Tabla II.4: Dimensiones de los hornos de níquel, zafiro y fluoruro de magnesio utilizados en la presente investigación.

Material del horno	Longitud [mm]	Diámetro [mm]		Orificio de expansión	
		Externo	Interno	Longitud [mm]	Diámetro [μm]
Ni	132	8	3	1	70-100
Al ₂ O ₃	130-150	8	4	0.5	50-100
MgF ₂	100	10	4	1	50-120

ciones típicas con un termopar Ni/CrNi móvil introducido coaxialmente. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2.12 donde se observa que se obtiene un perfil homogéneo de temperatura en los últimos 3 cm previos al orificio de expansión, lo cual demuestra la eficiencia del calentador y confirma las consideraciones de transporte térmico descritas en la referencia [64].

Durante ~ 2000 horas de operación a $T_0 = 800\text{--}850^\circ\text{C}$ con una presión de 12 bar de una mezcla de 10% F₂ en argón no se observaron cambios apreciables en el horno, con la excepción de una ligera reducción del 15% en el diámetro del orificio de expansión (el flujo de gas decreció de 3.0 a 2.3 torr l/s). En estas condiciones se midió un grado de disociación del 30–40%. A temperaturas superiores, de 950–1000°C, se obtuvieron grados de disociación en torno al 50%, sin corrosión apreciable durante 200 horas, salvo un decrecimiento algo más rápido del tamaño del orificio de expansión. Con la presente construcción no fue posible mantener la temperatura del horno por encima de los 900°C durante más de 200 horas, debido al rápido deterioro por corrosión del calentador en dicho intervalo de temperaturas.

Aunque no se pudieron investigar temperaturas superiores a los 1000°C, es de esperar que el MgF₂ monocristalino presente un bajo nivel de corrosión en presencia de flúor a presiones el orden de los 10 bar por lo menos hasta 1100°C, debido a su relativamente baja presión de vapor. La tendencia observada con la presente construcción de un decrecimiento lento pero sistemático del orificio de expansión es debida al transporte de MgF₂ desde las paredes internas del horno hasta el orificio cuya superficie relativa es unos 5 órdenes de magnitud menor a la zona del horno abarcada por el calentador. Este efecto se podría reducir e incluso eliminar por completo, mediante un calentamiento más eficiente del orificio, que mantuviera éste a una temperatura superior a la de las paredes internas del horno.

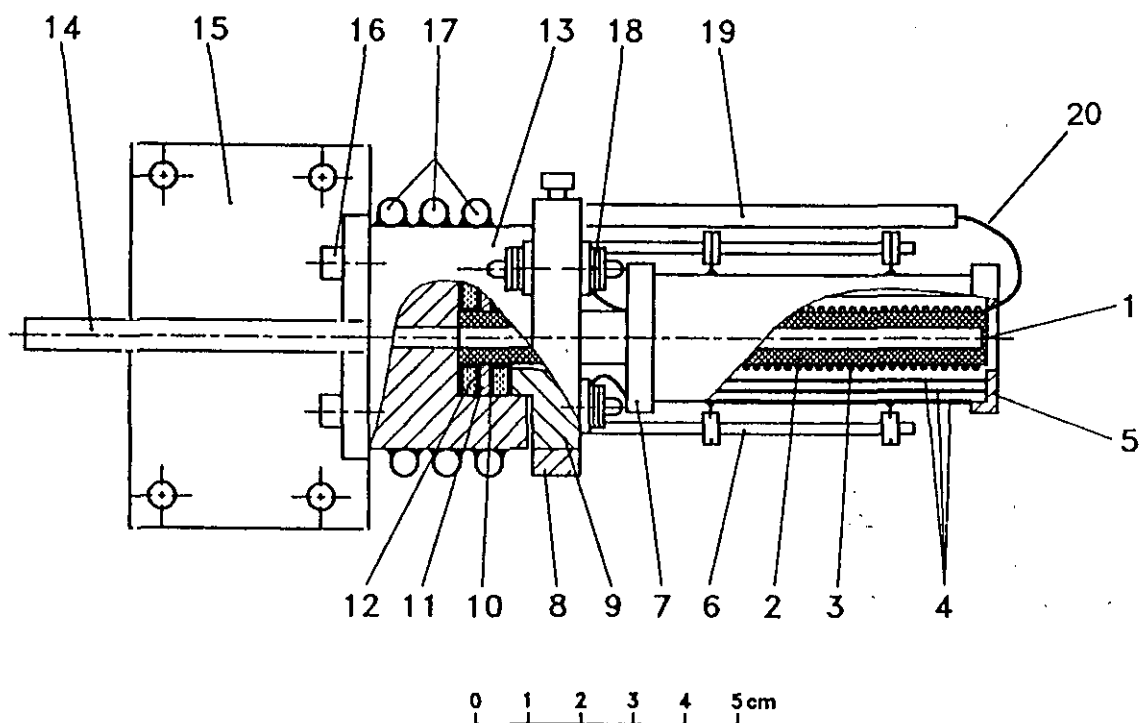


Figura 2.11: Esquema de la fuente de F utilizada en los presentes experimentos de dispersión reactiva F-D₂. Monocristal de MgF₂ (2) y orificio de expansión (1); calentador resistivo (hasta 100 W, ~1000°C) (3); escudos de radiación (4), soportes (6) y tapas de cierre (5, 7); anillo de soporte (8) de las conexiones eléctricas (18) y de la guía (19) del termopar (20) con el que mide la temperatura en las inmediaciones del orificio de expansión; anillo de presión (9) para las juntas de teflon (10, 12); junta intermedia refrigeradora de cobre (11); cuerpo del soporte de la fuente (13); entrada de gas (14); base para el montaje en la máquina (15); tornillos de sujeción (16) y refrigeración por agua (17).

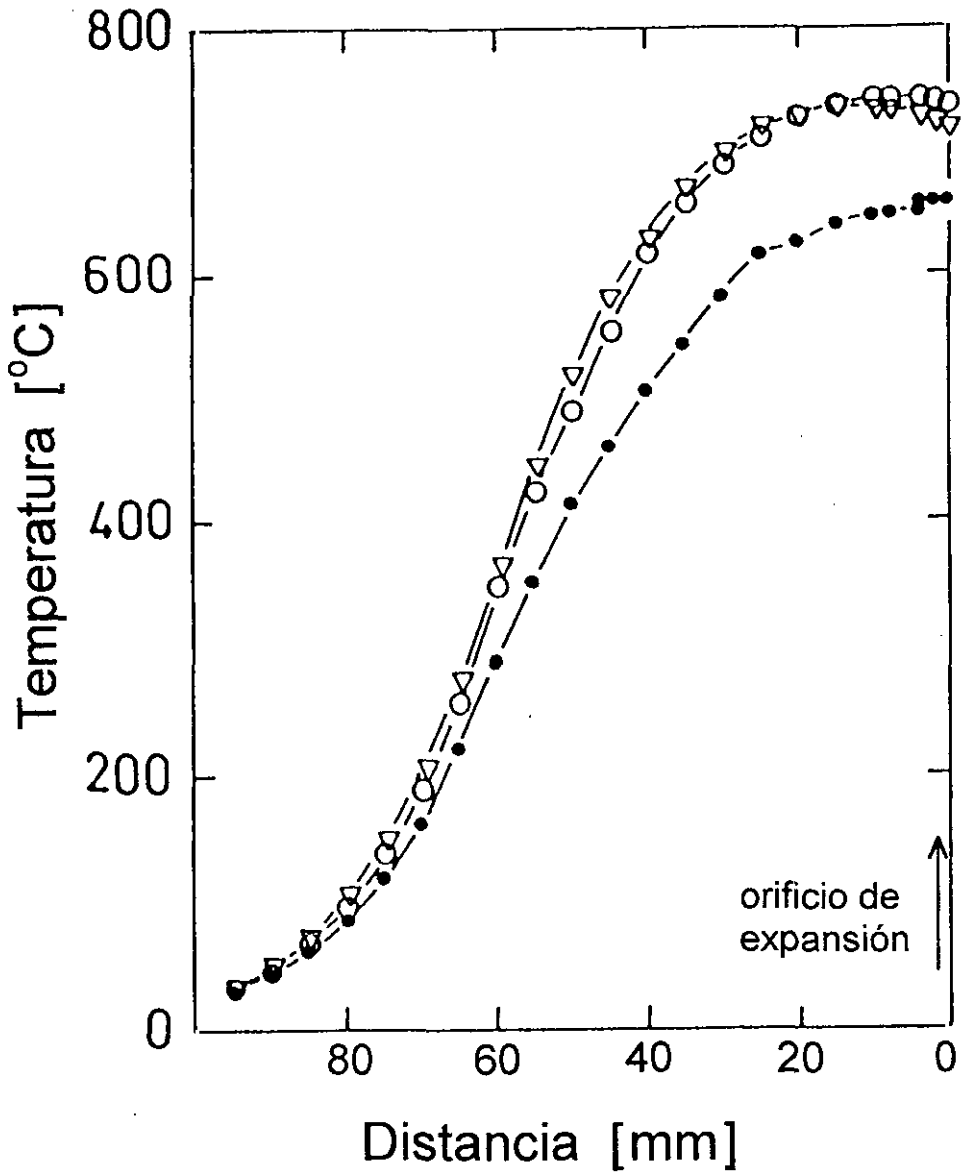


Figura 2.12: Perfil de temperatura del gas en el interior de la fuente de F en función de la distancia al orificio de expansión (fuente de MgF_2 , $D_o = 80$ micras). En los ~3 cm previos al orificio se alcanza una temperatura aproximadamente constante. Potencias de calentamiento y presión de gas: (\bullet) 57 W, 5 bar; (∇) 71 W, 5 bar; (\circ) 71 W, 2 bar.

La fuente de fluoruro de magnesio descrita se utilizó en todos los experimentos de dispersión reactiva discutidos en el presente trabajo con las condiciones presentadas en la tabla III.1: presiones típicas $P_o = 5-10$ bar de una mezcla de 10% F_2 en argon (flujo ≈ 3 torr l/s) y temperaturas $T_o \approx 850^\circ C$, con grados de disociación de hasta el 50%.

II.F.2 Grado de disociación del F_2

El grado de disociación, α , define la densidad relativa de flúor atómico en el gas:

$$\alpha = \frac{n_F}{2 n_{F_2} + n_F} \quad (2.16)$$

donde n_F y n_{F_2} son las densidades absolutas de flúor atómico y molecular, respectivamente.

En equilibrio térmico, el grado de disociación para una mezcla de flúor con un gas inerte es, en buena aproximación, inversamente proporcional a $\sqrt{p_{F_2}}$. A las altas presiones requeridas en los presentes experimentos es conveniente utilizar mezclas diluidas con el fin de mantener un valor suficientemente bajo de la presión parcial de F_2 , p_{F_2} . La concentración óptima de flúor es, en definitiva, un compromiso: una alta dilución ($p_{F_2}/P_o \rightarrow 0$), donde P_o denota la presión total del gas, favorece el grado de disociación térmica y la calidad del haz atómico (intensidad y anchura en velocidades), mientras que una alta concentración ($p_{F_2}/P_o \rightarrow 1$) incrementa el número absoluto de átomos de flúor en el gas pero favorece la recombinación de los átomos libres reduciendo el grado de disociación y deteriora las características de la expansión supersónica. Una concentración relativa del 10% de F_2 resulta ser el compromiso óptimo para los presentes experimentos de dispersión de la reacción $F+D_2$, teniendo en cuenta la intensidad absoluta detectada y la resolución en energía obtenida en los espectros de tiempo de vuelo.

La determinación experimental del grado de disociación pasa por la medición de la relación de densidades n_F/n_{F_2} . Una de las mayores dificultades, especialmente para grados de disociación bajos, es la alta probabilidad de ionización disociativa del F_2 ($F_2 + e^- \rightarrow F + F^+ + 2e^-$), que es indistinguible en el espectrómetro de masas de la ionización del flúor atómico. Con el presente dispositivo experimental es posible separar cinemáticamente el F del F_2 en un experimento de dispersión elástica con un gas inerte [34]–[38], [64]. La densidad relativa de ambas especies se determina entonces a partir de la intensidad dispersada detectada:

$$\frac{n_F}{n_{F_2}} = \frac{\epsilon_{F_2}^{19} (d\sigma/d\omega)_{F_2} | d\omega/d\Omega |_{F_2} v_F I_F}{\epsilon_F (d\sigma/d\omega)_F | d\omega/d\Omega |_F v_{F_2} I_{F_2}} \quad (2.17)$$

En esta expresión, $\epsilon_{F_2}^{19}$ y ϵ_F son, respectivamente, las secciones eficaces de ionización disociativa del F_2 y de ionización del F, procesos ambos responsables de la intensidad detectada en la masa $m/e=19$; $(d\sigma/d\omega)_{F,F_2}$ son las secciones eficaces de dispersión para cada una de las especies y $|d\omega/d\Omega|_{F,F_2}$ son los jacobianos correspondientes a la transformación LAB-CM. Las velocidades de los átomos o moléculas dispersados, v_F y v_{F_2} , aparecen en la expresión con el fin de corregir las intensidades medidas para el F y el F_2 , I_F y I_{F_2} , de la detección por ionización electrónica la cual es proporcional a la densidad de productos en el detector en lugar de al flujo que es la magnitud de interés directamente relacionada con la densidad en el centro de dispersión.

La aplicación de la expresión 2.17 a la determinación del grado de disociación en el haz de flúor presenta el inconveniente de requerir el conocimiento de las secciones eficaces de dispersión elástica. Esto limita la elección del haz secundario en los experimentos a aquellos átomos o moléculas cuya interacción con el F y el F_2 esté bien caracterizada y puede, en principio, dar lugar a errores sistemáticos. En el presente trabajo se utilizó en todos los casos He como haz secundario. Aquilanti y colaboradores han determinado empíricamente una superficie de energía potencial para el sistema F+He a partir de experimentos de dispersión [59]; sin embargo, no existe hasta la fecha ningún potencial lo suficientemente preciso para la obtención directa de secciones eficaces de dispersión del sistema F_2 -He.

Teniendo en cuenta el mayor tamaño del F_2 , un modelo simple de esferas duras predice una sección eficaz $2^{2/3}$ superior para el sistema F_2 -He en relación al F-He. Este modelo coincide en general con el valor derivado de un potencial realista a ángulos de dispersión θ_{cm} grandes. En un experimento típico a $\Theta_{lab}=16^\circ$, $\Phi_{lab}=0^\circ$ se tiene $\theta_{cm} \approx 75^\circ$ para el F-He y $\theta_{cm} \approx 125^\circ$ para el F_2 -He (véase la figura 2.13), que corresponden a la región de dispersión en la que la sección eficaz elástica ha perdido las oscilaciones características a ángulos pequeños ($\theta_{cm} < 50^\circ$) y decrece monótonamente hacia el límite de esferas duras. Debido a este decrecimiento se estima que el menor ángulo de dispersión θ_{cm} asociado al F atómico en el espectro de tiempo de vuelo aproximadamente compensa el efecto del mayor tamaño del F_2 molecular, con lo cual se tiene $(d\sigma/d\omega)_{F-He}(75^\circ) \approx (d\sigma/d\omega)_{F_2-He}(125^\circ)$. Esta relación se verifica con desviaciones menores de $\pm 10\%$ para los sistemas Ar-He/Ne-He [36], Ar- D_2 /Ne- D_2 [67] y Ar- D_2 /F- D_2 [41] cuyas masas son similares a la del sistema de interés F_2 -He/F-He.

La principal ventaja de este método es su alta sensibilidad que posibilita su aplicación a la medida de grados de disociación inferiores incluso al 5%. Esto se puede observar en la figura 2.13 en la que se muestran dos espectros de tiempo de vuelo típicos del F y el F_2 dispersados por He. El espectro de la figura 2.13a corresponde a un grado de disociación pequeño, $\alpha=5\%$, obtenido con el horno de zafiro a una temperatura de 535°C con una presión de 3 bar de una mezcla del 5% F_2 en argón. En el espectro de la figura 2.13b el grado de disociación es del 50% y corresponde a un experimento realizado con un horno de fluoruro de magnesio y una mezcla del 10% F_2 en argón a

Tabla II.5: Límites de operación observados experimentalmente de las fuentes de F construidas con hornos de níquel, zafiro y fluoruro de magnesio.

Material del horno	Temperatura de trabajo ^a	Presión de trabajo ^a	Corrosión [mm/año]			Grado de disociación ^a
			a 650°C	a 700°C	a 1000°C	
Ni	650°C	12 bar	0.1-0.3	2-5 ^b	—	5%
Al ₂ O ₃	650°C	12 bar	0.35	17-30	—	5%
MgF ₂	1000°C	12 bar	—	—	c	50%

^a Valores para los cuales se midió una corrosión menor de 0.5 mm/año con flujos típicos de 3 torr l/s de mezclas 5%-10% F₂/Ar.

^b La temperatura se mantuvo en el intervalo 700-750°C durante la investigación.

^c No se observó corrosión apreciable.

$T_o = 975^\circ\text{C}$ y $P_o = 8$ bar. También se muestra en la figura un diagrama de Newton en el que quedan representadas las condiciones cinemáticas para el espectro de la figura 2.13b y sirve de ayuda para la identificación de los picos asociados al F y al F₂, lo cuales se observan claramente resueltos en ambos espectros.

En la figura 2.14 se representan los valores del grado de disociación obtenidos a distintas temperaturas en los experimentos realizados con los hornos de Ni, Al₂O₃ y MgF₂. Junto con los puntos experimentales, se muestran en la figura las curvas correspondientes a la predicción teórica para α en equilibrio térmico [64]. Con los hornos de Ni y Al₂O₃ se midieron grados de disociación de hasta el 10-15% a temperaturas de 700-750°C. Sin embargo, como se discutió anteriormente, la elevada velocidad de corrosión observada para ambos materiales en este intervalo de temperatura no permite la operación estable por encima de 650°C ($\alpha < 10\%$ con $P_o > 1$ bar). Con el horno de fluoruro de magnesio se obtuvieron altos grados de disociación a presiones relativamente altas debido a la elevada temperatura que este material soporta en contacto con flúor sin corrosión apreciable ($\alpha > 50\%$ a $T_o \approx 950^\circ\text{C}$ con $P_o = 5-8$ bar).

Como se puede observar en la figura 2.14, los valores experimentales del grado de disociación son sistemáticamente superiores a las curvas teóricas de equilibrio. El cálculo predice en general valores de α similares a los que experimentalmente se observan a temperaturas unos 120°C más bajas. Esta diferencia de temperatura es substancialmente mayor que el posible error experimental en la medida de la temperatura del

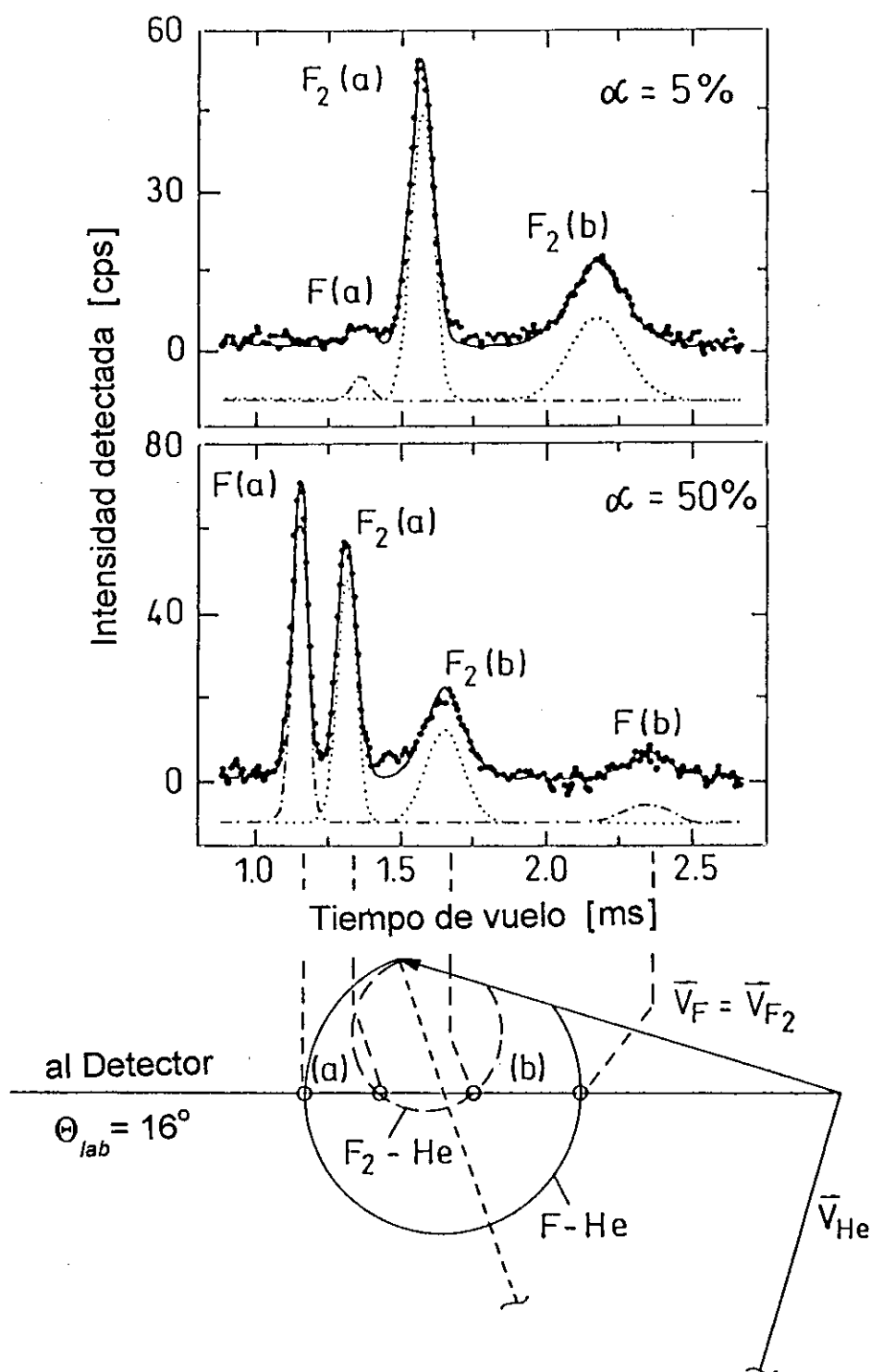


Figura 2.13: (a), (b) Espectros de tiempo de vuelo típicos de dispersión elástica de átomos y moléculas de flúor con helio. A partir de la relación entre las intensidades detectadas para el F y el F_2 , cuya contribución individual se separa cinemáticamente, se determina el grado de disociación del F_2 , α , en el haz primario. (c) Diagrama de Newton F-He y F_2 -He orientado para facilitar la identificación de los picos de tiempo de vuelo en los espectros.

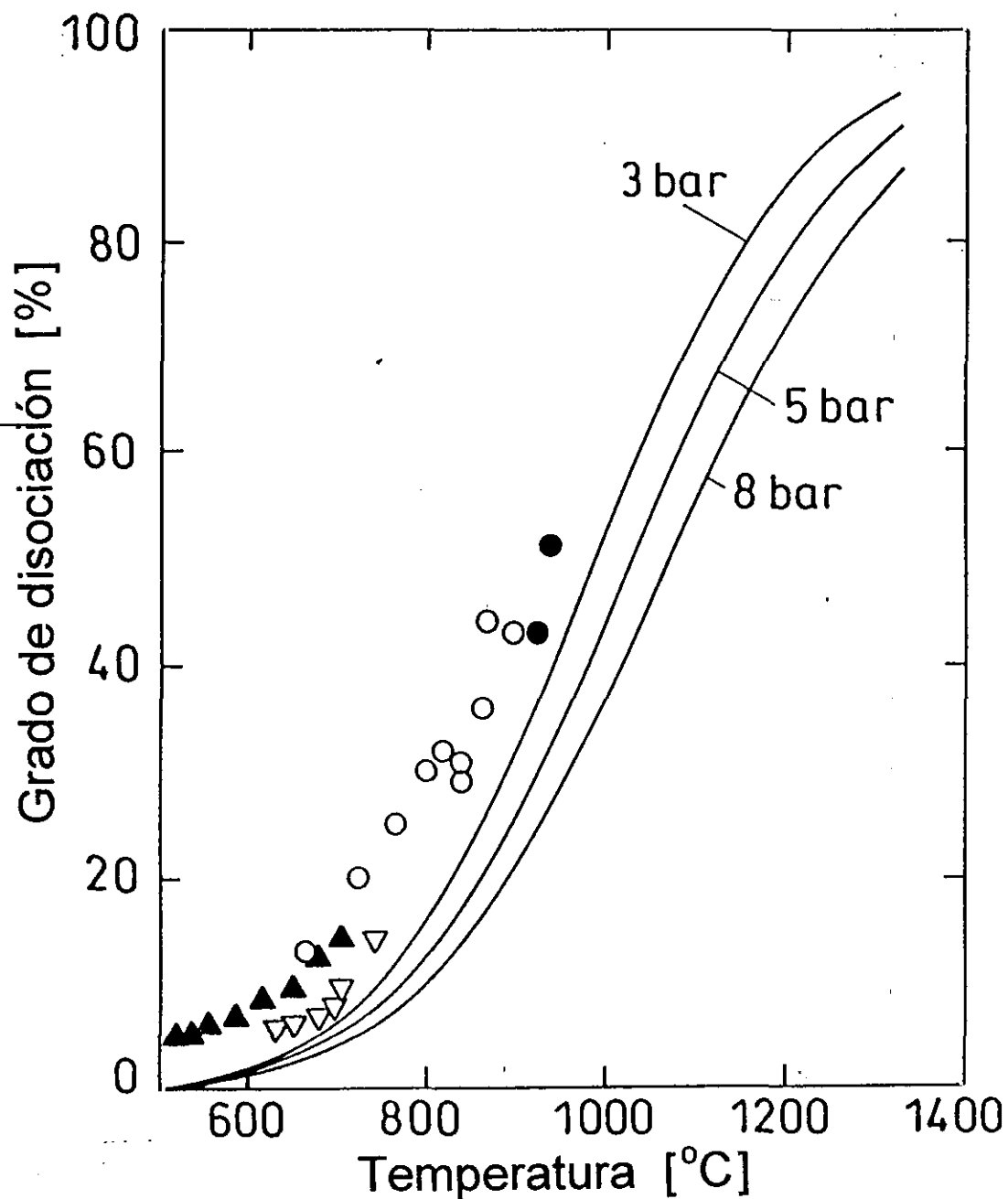


Figura 2.14: Grados de disociación del F₂ experimentales (símbolos) y calculados en régimen de equilibrio termodinámico (líneas) en función de la temperatura y presión para una mezcla 10%F₂/90%Ar. Valores experimentales: (o), (•) Fuente de MgF₂, P₀=5 y 8 bar, respectivamente; (Δ) fuente de Al₂O₃, P₀=3 bar; (▽) fuente de Ni, P₀=5 bar.

gas que se llevó a cabo a partir del perfil de velocidad del haz de F. La discrepancia observada no es tampoco explicable en términos de una sobreestimación del cociente $(d\sigma/d\omega)_{F_2}/(d\sigma/d\omega)_F$ en la expresión 2.17 dado que la desviación entre los valores experimentales teóricos de α es de diferente magnitud para los distintos materiales (menor para el horno de Ni que para los de MgF_2 y Al_2O_3).

Una explicación posible se obtiene apelando de nuevo al régimen de alto flujo de gas de los presentes experimentos y teniendo en cuenta las distintas escalas de tiempo que caracterizan a los tres procesos de interés en el horno: excitación translacional, disociación y recombinación. El equilibrio en el proceso de disociación/recombinación, con un tiempo característico de ≈ 1 ms, está gobernado por la temperatura de las paredes internas del horno. Esta temperatura puede ser significativamente superior a la del orificio de expansión, la cual determina la velocidad final del haz atómico sin que el grado de disociación se vea necesariamente alterado debido al corto tiempo de tránsito del gas por el orificio. El hecho de que la discrepancia con los valores teóricos sea menor para el horno de níquel está entonces relacionada con una distribución más homogénea de temperatura por ser la conductividad térmica de este material de cuatro a cinco veces más elevada que la del zafiro y el fluoruro de magnesio.

Esta observación sugiere que debería ser posible incrementar el grado de disociación induciendo una transferencia de calor más efectiva entre la pared interna del horno y el gas y hacia el orificio de expansión, lo que podría llevarse a cabo variando la forma y grosor de la pared o, alternativamente, induciendo un régimen de flujo turbulento en el interior del horno para reducir los gradientes de temperatura en el gas y hacer más eficiente el calentamiento.

II.F.3 Gas semilla en el haz de F

La anchura en velocidades del haz de flúor es el factor que más directamente limita la resolución en energía de los experimentos de dispersión reactiva. Debido a sus desfavorables propiedades de expansión, el gas de flúor puro o poco diluido requiere de la utilización adicional de un selector mecánico de velocidades para la obtención de un haz atómico con anchura $\Delta v/v$ del orden del 10% [27]. El coeficiente de transmisión del selector es típicamente de 10^{-2} por lo que este elemento no es deseable.

En los presentes experimentos se utilizaron mezclas diluidas de F_2 con un gas *semilla* (típicamente Ar) cuya expansión supersónica presenta buenas propiedades de intensidad y resolución. En investigaciones previas [34, 35] con mezclas de flúor en argón ($p_{F_2}/P_o=0.05-0.20$), una concentración relativa del 10% de F_2 resultó ser el compromiso óptimo teniendo en cuenta la intensidad absoluta y la resolución obtenida en experimentos de dispersión reactiva $F+D_2$ en condiciones típicas de $T_o \approx 1000$ K, $P_o \approx 1$ bar, $\alpha \approx 4\%$.

El gas *semilla* utilizado para la dilución del flúor debe presentar las siguientes propiedades generales para su utilización en los experimentos de dispersión:

- i) En primer lugar, como ya se ha comentado, buenas propiedades de expansión.
- ii) Nula o muy baja reactividad con el flúor atómico o molecular hasta la temperatura necesaria para la disociación térmica del F_2 , $T_o \approx 1300$ K.
- iii) En caso de gas molecular, muy bajo grado de disociación a dicha temperatura.
- iv) En la medida de lo posible el gas debe poseer una masa elevada con el fin de generar un haz de flúor lento. De esta manera, se obtiene una mayor resolución en energía en la detección de los productos DF mediante espectrometría de tiempo de vuelo.

Este último punto iv) constituye una condición específica del presente dispositivo experimental. Para una energía de colisión dada, la velocidad final de los productos DF es en general tanto menor cuanto menor es la velocidad del F, especialmente la de los estados finales de menor exotermicidad, $v_f=3$ y $v_f=4$, lo cual mejora la resolución en energía de los espectros de tiempo de vuelo (véase el apartado III.D).

La velocidad asintótica de una mezcla de gases en una expansión supersónica ideal es común a todas las componentes de la mezcla y viene dada por la expresión:

$$v_\infty = \sqrt{2C_p T_o}$$

$$C_p = \sum_i x_i \frac{\gamma_i}{\gamma_i - 1} \frac{R}{\sum_i x_i M_i}$$

donde x_i y M_i son, respectivamente, la fracción molar y la masa molar de la componente i de la mezcla. La velocidad del haz molecular es por tanto inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa efectiva del gas, $v_\infty \propto (\sum_i x_i M_i)^{-1/2}$. Para la energía cinética de los productos de menor exotermicidad se tiene $E_{DF} \propto v_{DF}^2 \propto v_F^2 \propto (\sum_i x_i M_i)^{-1}$. Una mezcla de flúor con una masa efectiva elevada tiende a producir productos DF más lentos y, por tanto, mejor resueltos, siempre y cuando la resolución en velocidad del haz, $\Delta v_F/v_F$, no se deteriore.

Los gases nobles y diátomos especialmente estables, como el N_2 , tienen propiedades óptimas para su uso como *semilla* en la producción de haces supersónicos de F [27, 38]. La mezcla diluida de F_2 con los distintos gases nobles presenta las siguientes características en relación con su utilización para el estudio de dispersión reactiva del sistema $F_2+H_2(D_2)(HD)$:

La mezcla con He tiene buenas propiedades para la expansión. Sin embargo, debido a la pequeña masa del helio, el haz atómico producido es muy rápido, lo cual deteriora

la resolución en energía de los productos. Se puede utilizar para elevar la energía de colisión, manteniendo el haz de D_2 a baja temperatura.

El Ne es el gas noble con masa más similar a la del flúor atómico. Esto es en principio conveniente para evitar la tendencia conocida en mezclas de átomos o moléculas de masas distintas a que los componentes más ligeros disminuyan su densidad en el eje de la expansión en favor de los más pesados [45]. El principal problema en la utilización del neon es que sus isótopos principales, ^{20}Ne (91%) y ^{21}Ne (0.25%), tienen exactamente la misma masa, respectivamente, que los productos HF y DF, lo cual dificulta la detección de ambas moléculas.

El Ar tiene una masa similar al flúor molecular. Posee buenas propiedades de expansión y produce haces de flúor relativamente lentos. La detección de HF se ve dificultada por la presencia del ion $^{40}\text{Ar}^{2+}$ que se produce por colisión electrónica a 100 eV en el ionizador con una probabilidad unas 4 veces menor que el $^{40}\text{Ar}^+$. La detección limpia del producto DF es posible con una selección de masas con resolución suficientemente alta como para eliminar la contribución del argón doblemente ionizado en la masa 21. En el presente caso, $m/\Delta m = 35$ y la intensidad de $^{40}\text{Ar}^{2+}$ detectada en la masa 21 es más de tres órdenes de magnitud menor que la contribución en la masa 20. En el apartado III.A se discute la influencia cuantitativa de este efecto en los experimentos de dispersión reactiva.

El Kr es el gas noble más pesado de los considerados en este estudio. La utilización de este gas como *semilla* del haz de flúor es de gran interés en los presentes experimentos. Al ser unas dos veces más pesado que el Ar, produce un haz de F correspondientemente más lento, lo cual aumenta la resolución en energía de detección de los productos DF de la dispersión reactiva si la anchura en velocidades del haz no se deteriora. El kriptón posee los siguientes isótopos en la proporción natural indicada entre paréntesis: ^{86}Kr (17.3%), ^{84}Kr (57%), ^{83}Kr (11.5%), ^{82}Kr (11.6%), ^{80}Kr (2.25%) y ^{78}Kr (0.35%). Los iones Kr^{4+} producidos en el ionizador dan contribución entre las masas $m/e = 19.5$ y 21 que interfiere con la detección de los productos HF y DF. No sería difícil, en principio, superar este inconveniente disminuyendo la energía de colisión electrónica en el ionizador para rebajar la probabilidad de cuádruple ionización del kriptón hasta valores menos significativos.

El Xe mejoraría todavía más la resolución del experimento por su mayor masa, según las consideraciones anteriores, en caso de poseer propiedades de expansión similares a las de los gases nobles más ligeros. Sin embargo, no fue incluido en la presente investigación por su elevado coste.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en una serie de experimentos con mezclas de F_2 al 10% de concentración relativa en He, Ar y Kr que se llevó a cabo con el fin de caracterizar la intensidad y resolución los haces de F producidos en cada caso y determinar las condiciones bajo las cuales cada una de las mezclas puede ser

utilizada en experimentos de dispersión reactiva F-D₂. Se prestó especial dedicación a estudiar la mezcla de Kr por resultar muy atractiva la posibilidad de mejorar la resolución experimental.

Caracterización de los haces atómicos

Como primer paso en cada experimento se realizó una medida de tiempo de vuelo del perfil de velocidad del haz en la masa del flúor atómico ($m/e=19$) obteniéndose los resultados que se presentan en la figura 2.15. Las condiciones experimentales correspondientes en cada caso (presión, temperatura de la fuente, etc.) se detallan en la tabla II.6.

La velocidad media del haz se hace menor al pasar de la mezcla de He a las de Ar y Kr, en consonancia con la discusión anterior. Es interesante observar que la anchura relativa de la distribución de velocidad (FWHM) del haz es muy similar en los tres casos, $\Delta v/v \approx 6-7\%$ (tras restar de la anchura del espectro, $\Delta v/v \approx 8-9\%$, el ensanchamiento inducido por la modulación del haz, debido a la velocidad finita de giro del disco modulador, como se discutió en el apartado II.C).

El hecho de que la resolución en velocidades no se deteriore apreciablemente en la mezcla de flúor con kriptón en relación con las mezclas más ligeras es especialmente relevante por todo lo expuesto anteriormente: a $\Delta v/v$ constante, la resolución de los experimentos de dispersión F-D₂ aumenta, en primera aproximación, proporcionalmente a la masa efectiva de la mezcla de flúor especialmente para los productos DF de mayor energía interna ($v_f=3,4$).

Experimentos de dispersión reactiva de F+D₂ con las distintas mezclas

En las figuras 2.16–2.18 se muestran espectros de tiempo de vuelo del producto DF representativos de los experimentos de dispersión reactiva F+D₂ llevados a cabo con cada una de las tres mezclas de flúor, 10% F₂ en He, Ar y Kr. Las condiciones experimentales correspondientes se encuentran relacionadas la tabla II.6.

El experimento con 10% F₂ en He (figura 2.16) corresponde a una energía de colisión $E_{cm}=100$ meV. En la figura se muestra junto con el espectro experimental, la simulación numérica de cada uno de los picos de tiempo de vuelo de a los productos vibracionales DF($v_f=1-4$) que se realizó variando las secciones eficaces reactivas estado a estado para ajustar el experimento (véase el apartado III.B). A pesar de que la intensidad detectada es unas cinco veces mayor que en el experimento con la mezcla de flúor en Ar, descrito más adelante, la resolución se encuentra limitada por la alta velocidad del haz de flúor ($v_F=2300$ m/s con $T_o=700$ °C) y permite únicamente empezar a observar la estructura vibracional.

La alta intensidad detectada es en parte debida a la elevada temperatura de operación de la fuente de níquel posible durante las 2 horas del experimento y se ve además

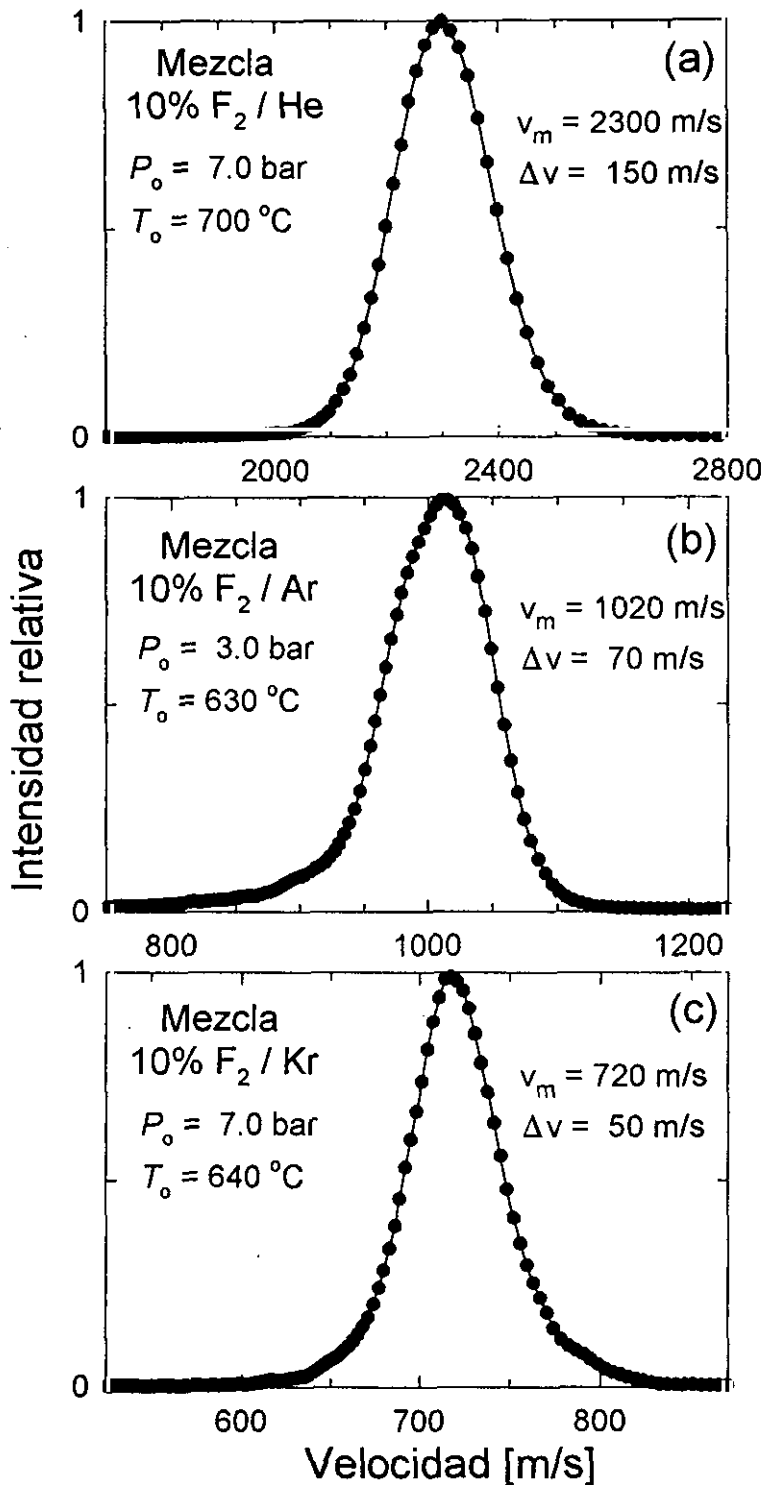


Figura 2.15: Distribuciones de velocidad típicas del haz de F obtenidas a partir de mezclas de (a) 10% F_2 en He, (b) 10% F_2 en Ar, (c) 10% F_2 en Kr, en las condiciones de presión y temperatura en la fuente indicadas en cada caso. La velocidad más probable v_m disminuye a medida que aumenta la masa efectiva del gas pero la anchura relativa (FWHM) se mantiene aproximadamente constante en los tres casos, $\Delta v/v_m \approx 7\%$. Los valores de Δv se han obtenido en cada caso tras corregir el ensanchamiento de $\sim 25\%$ inducido por el disco modulador del haz (véase el apartado II.C).

Tabla II.6: Condiciones de los experimentos de dispersión reactiva F–D₂: presión, P_o , temperatura, T_o , y diámetro del orificio de expansión, D_o , de las fuentes, flujo de gas, temperatura rotacional del haz de D₂, T_{rot} , grado de disociación del F₂, α , y velocidad media, v y anchura relativa $\Delta v/v$ de los haces moleculares.

Haz molecular	P_o [bar]	T_o [K]	D_o [μm]	Flujo [torr l/s]	$T_{rot}(\text{D}_2)$ [K]	α	v_{F,D_2} [m/s]	$\Delta v/v$
10% F₂ 90% He		$E_{cm} = 100 \pm 1.5 \text{ meV}$						
Haz de F	7.0	700	75	6.1	–	9%	2300	6.5%
Haz de D ₂	150	295	30	42	40	–	2010	3%
10% F₂ 90% Ar		$E_{cm} = 87 \pm 1.5 \text{ meV}$						
Haz de F	3.0	650	100	2.4	–	5%	1020	6.5%
Haz de D ₂	150	295	30	42	40	–	2010	3%
10% F₂ 90% Kr		$E_{cm} = 79 \pm 1.5 \text{ meV}$						
Haz de F	7.0	640	70	1.4	–	5%	720	6.5%
Haz de D ₂	150	295	30	42	40	–	2010	3%

favorecida por la baja resolución angular impuesta por la cinemática: la dispersión reactiva está confinada en un intervalo reducido de ángulos de laboratorio, como se puede observar en el diagrama de Newton de la figura 2.16b.

Mezclas de F₂ en He se podrían utilizar en experimentos cuyo objetivo fuera la determinación de secciones eficaces diferenciales e integrales totales a energías de colisión relativamente altas sin necesidad de calentar el haz D₂, manteniendo así el estado rotacional inicial mejor definido.

Un espectro típico de dispersión reactiva medido a una energía de colisión $E_{cm} = 87 \text{ meV}$ (1.9 kcal/mol) con una mezcla de 10% F₂ en Ar se muestra en la figura 2.17b junto con el diagrama de Newton correspondiente. La velocidad del haz de flúor en este caso, $v_F = 1020 \text{ m/s}$ con $T_o = 650^\circ\text{C}$, es un factor $\sim\sqrt{5}$ inferior a la del experimento con la mezcla de helio debido a la mayor masa efectiva. La resolución en energía resultante es típicamente de 130, 100, 60 y 20 meV, respectivamente, para los estados vibracionales $v_f = 1, 2, 3$ y 4 (véase la figura 3.18), unas 5 veces mayor que la obtenida con la mezcla de He, como se puede observar comparando las figuras 2.16a y 2.17b.

Espectros de tiempo de vuelo representativos de los experimentos de dispersión reactiva con la mezcla de 10% F₂ en Kr se muestran en la figura 2.18. La intensidad detectada es dos veces menor que con la mezcla de F₂ en Ar como consecuencia, por una parte, de la mayor resolución angular asociada a la cinemática de dispersión con

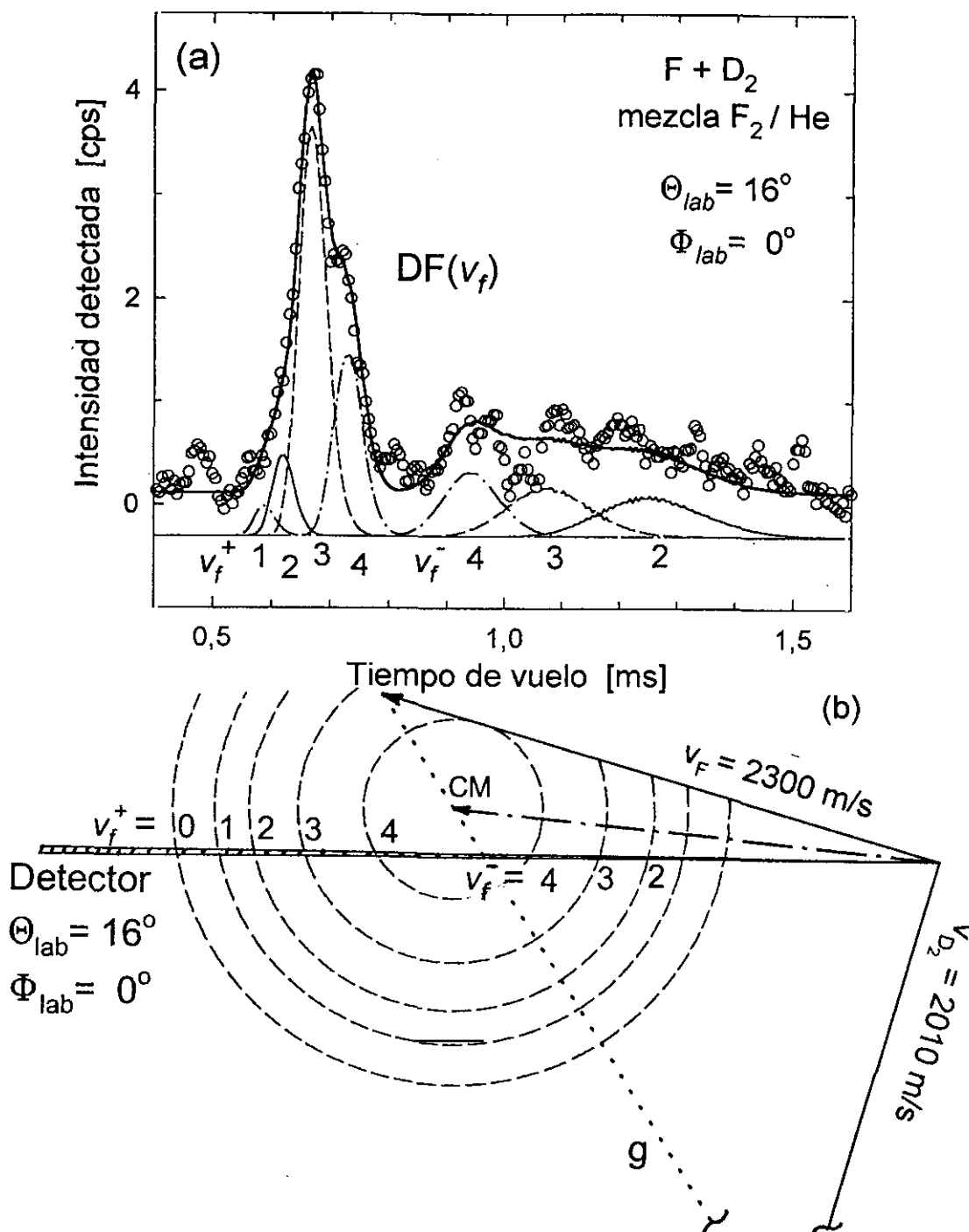


Figura 2.16: (a) Espectro de tiempo de vuelo típico del producto DF de la reacción $F+D_2$ ($E_{cm}=100$ meV) medido con un haz de F generado a partir de una mezcla de 10% F_2 /90% He. Las condiciones experimentales se indican en la tabla II.6. Las curvas de distinto trazo representan la simulación numérica de los picos de tiempo de vuelo de los productos vibracionales $DF(v_f=0-4)$, obtenida con el conjunto de secciones eficaces diferencial estado a estado que proporciona el mejor ajuste del espectro experimental (o) (véase el apartado III.B). (b) Diagrama de Newton en el que se pueden identificar los distintos picos vibracionales que no resultan completamente resueltos en el experimento.

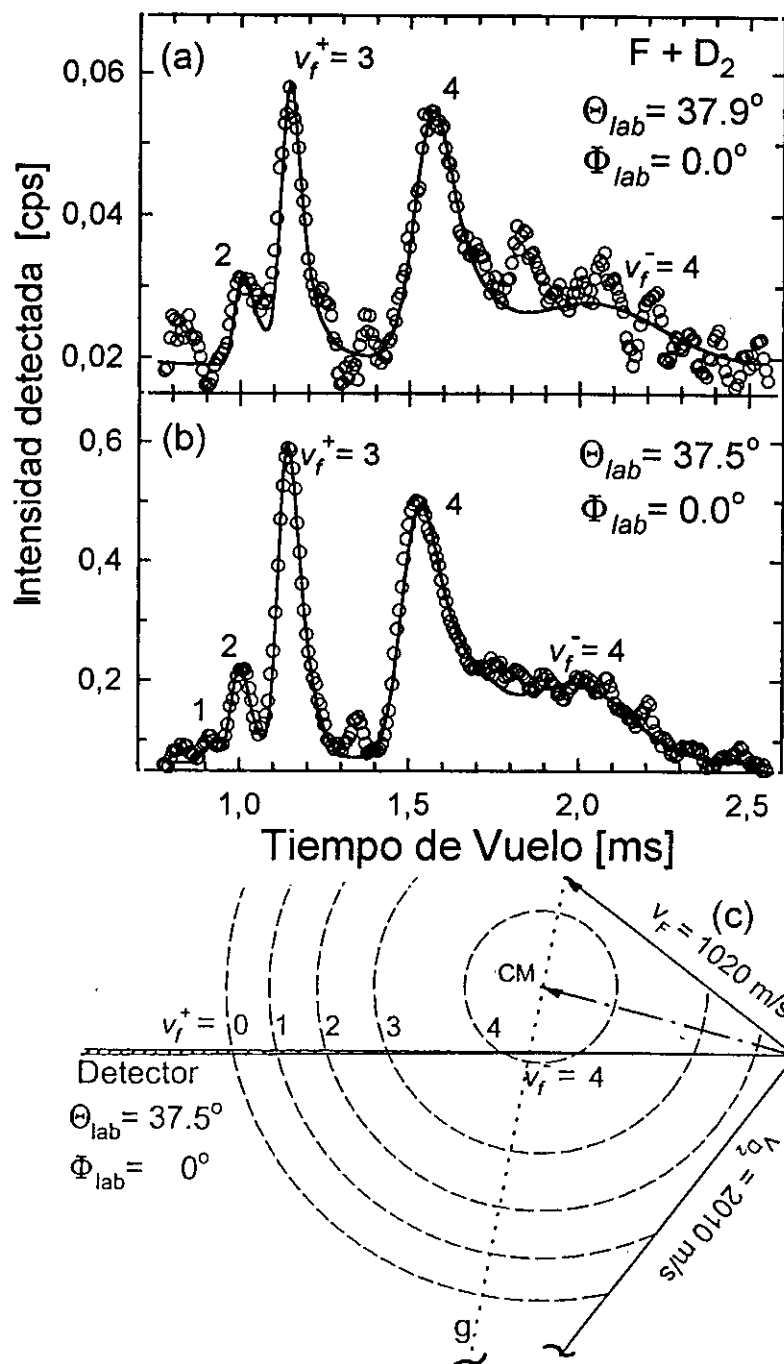


Figura 2.17: Espectros de tiempo de vuelo típicos del producto DF de la reacción $F-D_2$ ($E_{cm} = 87 \text{ meV}$) medido con un haz de F generado a partir de una mezcla de 10% F_2 /90% Ar. (a) Haces moleculares extraídos con un colimador tipo A (cónico), tiempo de acumulación de medida ~ 135 horas; (b) haces extraídos con un colimador tipo B (parabólico), tiempo de medida ~ 70 horas. La intensidad detectada es un orden de magnitud mayor en el caso (b) debido a la ausencia de efectos de interferencia del colimador con el haz y al mayor grado de disociación del flúor (véase el apartado II.E). Las condiciones experimentales correspondientes se indican en la tabla II.6. (c) Diagrama de Newton en el que se pueden identificar los picos de tiempo de vuelo de los distintos productos vibracionales $v_f = 1-4$.

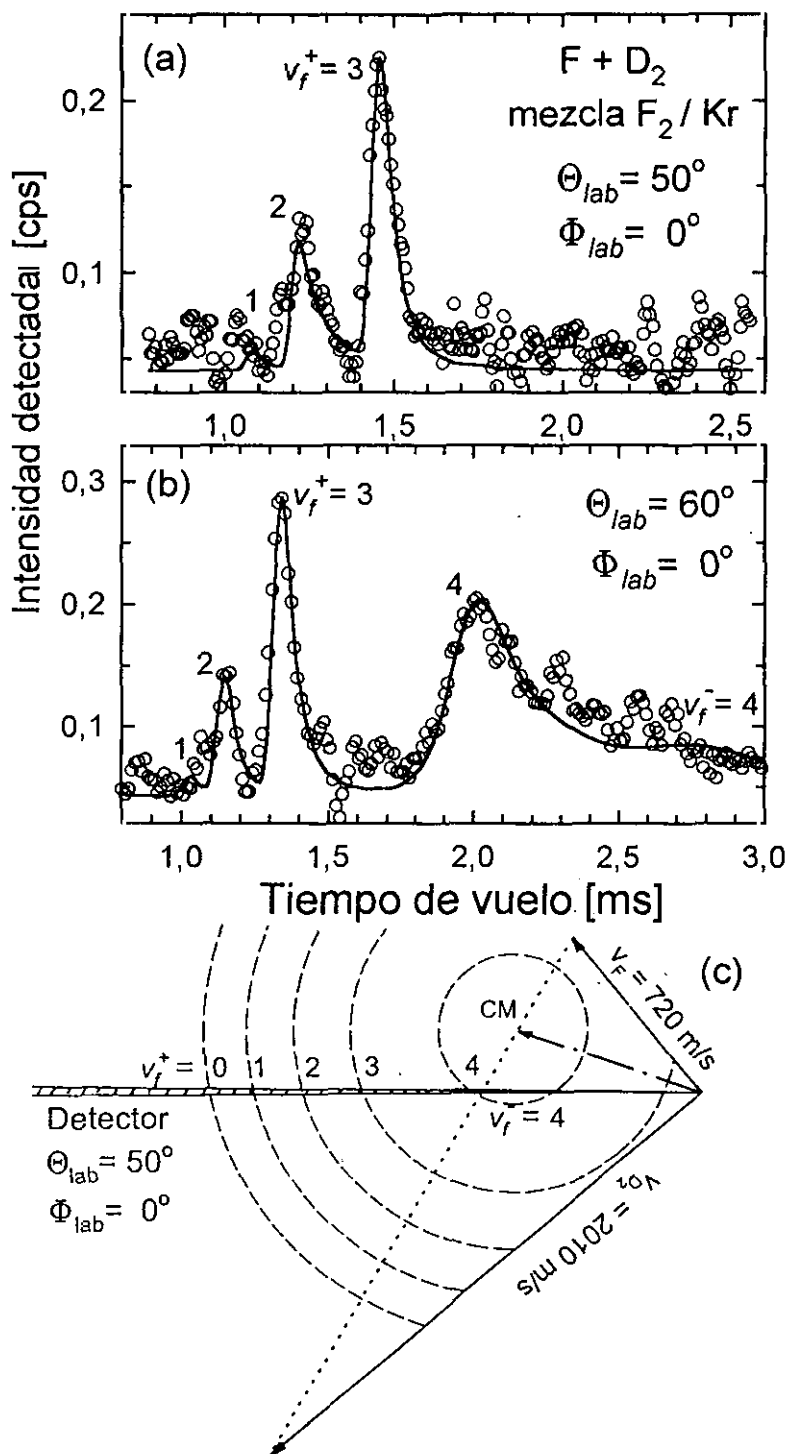


Figura 2.18: Espectros de tiempo de vuelo típicos del producto DF de la reacción $F-D_2$ ($E_{cm} = 79 \text{ meV}$) medido con un haz de F generado a partir de una mezcla de 10% F_2 /90% Kr . Las condiciones experimentales se indican en la tabla II.6. La resolución en energía es significativamente mejor que la obtenida con las mezclas de F en He y Ar a energías de colisión ligeramente superiores (figuras 2.16 y 2.17). (c) Diagrama de Newton en el que se pueden identificar los picos de tiempo de vuelo de los distintos productos vibracionales $v_f = 1-4$.

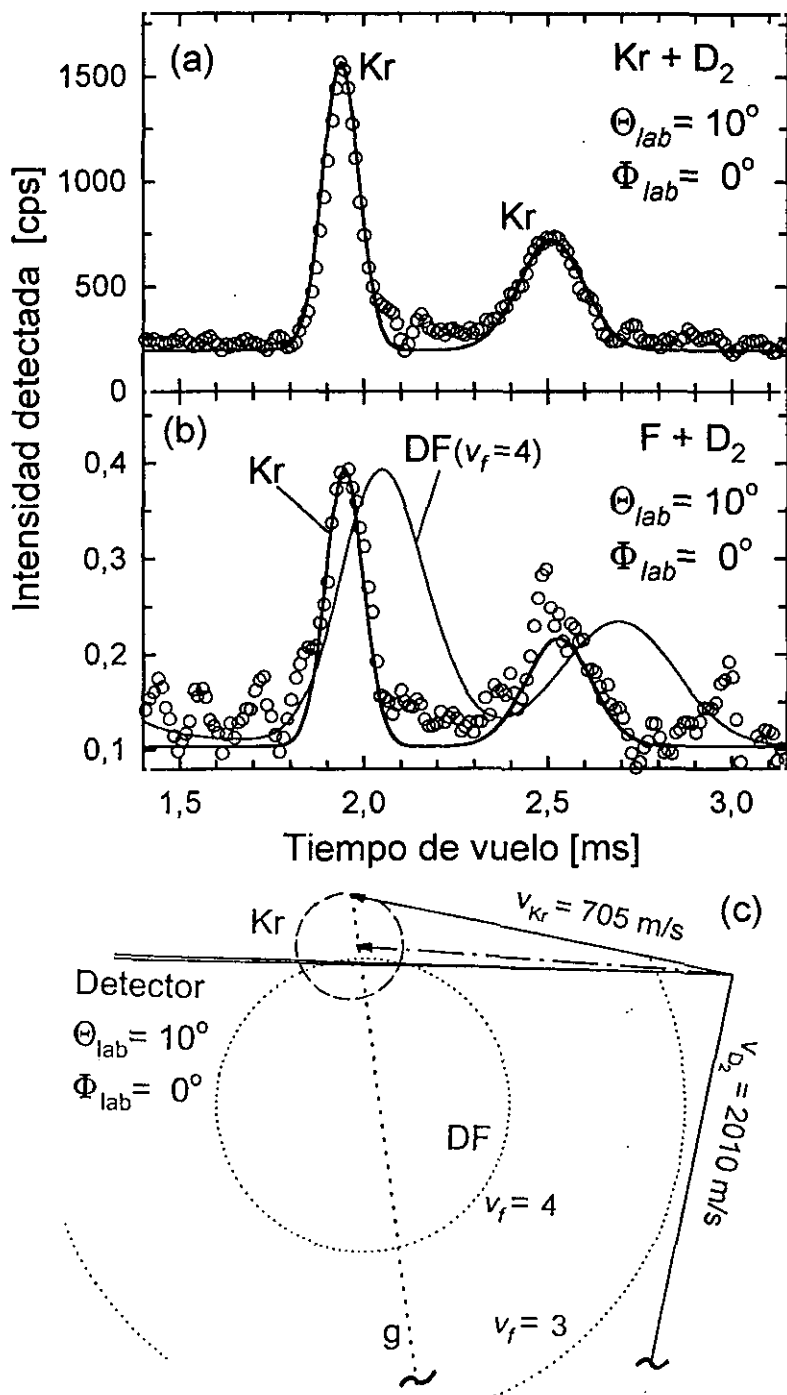


Figura 2.19: (a) Espectro de tiempo de vuelo de dispersión elástica Kr-D₂ en $\Theta_{lab} = 10^\circ$ a $E_{cm} = 79$ meV, con detección del Kr en la masa $m/e = 42$. (b) Experimento de dispersión reactiva F-D₂ en el mismo ángulo Θ_{lab} y a la misma energía (detección en la masa $m/e = 21$). La curva de trazo continuo más fino indica la posición que le corresponde cinemáticamente al producto DF ($v_f = 4$). La sección eficaz reactiva es demasiado pequeña en este ángulo y no se detectan productos DF. La curva de trazo grueso es la misma (escalada) que la del panel (a) e identifica los picos del espectro como Kr dispersado elásticamente que se detecta en la masa $m/e = 21$ con una eficiencia 4 órdenes de magnitud menor que en la masa $m/e = 42$. (c) Diagrama de Newton para colisiones elásticas Kr-D₂ y reactivas F-D₂ a $E_{cm} = 79$ meV.

la menor velocidad del haz de flúor ($v_F=720$ m/s con $T_o=640^\circ\text{C}$) y, por otra, de la menor densidad de F en el volumen de dispersión debido a la mayor diferencia de masa entre el kriptón y el flúor. La resolución en energía es apreciablemente superior a la obtenida con la mezcla de argón: 115, 85, 45 y 15 meV para los estados vibracionales $v_f=1, 2, 3,$ y 4, respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, uno de los inconvenientes de la utilización de kriptón como gas *semilla* en los presentes experimentos es la contribución a la señal detectada en la masa 21 del producto DF (o en la masa 20 del HF) de átomos de kriptón dispersados elástica o inelásticamente por el D_2 (o el H_2) y cuádruplemente ionizados en el detector. En la figura 2.19 se muestran dos espectros obtenidos en un experimento de dispersión Kr- D_2 realizado en las mismas condiciones que el experimento de dispersión reactiva presentado en la figura 2.18 precedente. Se compara la señal detectada en el ángulo de dispersión $\Theta_{lab} = 10^\circ$ en las masas $m/e=42$ ($^{84}\text{Kr}^{2+}$) y $m/e=21$ ($^{84}\text{Kr}^{4+}$) con una energía de colisión de los electrones en el ionizador de 100 eV. Como se observa en la figura, la probabilidad de cuádruple ionización es a esta energía unas 5000 veces menor que la de doble ionización. La señal de dispersión elástica Kr- D_2 detectada en la masa 21 es, sin embargo, comparable a la señal de dispersión reactiva típica. En la figura 2.19b se indica con trazo discontinuo la posición de los hipotéticos picos de tiempo de vuelo correspondientes al producto vibracional DF($v_f=4$) a $\Theta_{lab}=10^\circ$ (véase el diagrama de Newton en la figura 2.18c), cuya detección se vería seriamente dificultada por la presencia del Kr en el espectro. Es de esperar, por otra parte, que una moderada reducción de la energía de colisión electrónica en el ionizador rebaje la probabilidad de producción de Kr^{4+} en el ionizador hasta un nivel despreciable en comparación con la dispersión reactiva.

La investigación de la reacción $\text{F}+\text{D}_2$ presentada y discutida en los apartados III y V del presente trabajo, se realizó en todos los casos con mezclas con 10% F_2 en Ar. Sin embargo, el Kr se perfila como el gas *semilla* óptimo para generar el haz de F en los experimentos de dispersión F- D_2 . El alto coste de este elemento junto con el elevado flujo de gas característico de nuestros haces moleculares continuos hacen necesario la incorporación en el dispositivo experimental de un sistema el filtrado y reciclado para el kriptón, el cual se encuentra en proceso de construcción e instalación actualmente.

II.G Haz de D_2

II.G.1 Fuente de D_2

La fuente de D_2 consiste básicamente en un horno de acero inoxidable o de tungsteno en forma cilíndrica con un orificio de expansión de diámetro $D_o=30\text{-}35$ micras y ≈ 1 mm de longitud, calentado resistivamente.

En la figura 2.20 se muestran los componentes más relevantes de esta fuente, cuyo diseño permite presiones de trabajo superiores a $P_o = 400$ bar. Un calentador resistivo (2) y un escudo de radiación (3) cubren los últimos 6 cm del horno (1). Con un termopar (4) soldado junto al orificio de expansión se realizó un seguimiento continuo de la temperatura de la fuente durante los experimentos. El horno es presionado por un bloque de cobre refrigerado por agua (5) sobre una junta de cobre (6). Una ventana de óxido de aluminio (zafiro) situada coaxialmente al horno (9) permite la iluminación del orificio de expansión durante el alineamiento de la fuente y es utilizable, asimismo, para la medición alternativa de la temperatura a partir de la radiación emitida por la fuente, básicamente un cuerpo negro, recogida con una fibra óptica y focalizada sobre un fotodiodo.

Se utilizaron hornos de dos materiales distintos a lo largo de los experimentos de dispersión. Para temperaturas hasta $T_o \approx 750$ K (correspondientes a energías de colisión hasta 180 meV para el sistema $F+D_2$) y presiones hasta 350 bar, se utilizó un horno de acero inoxidable de forma cilíndrica de 13 cm de longitud y 8 mm y 6 mm de diámetros externo e interno, respectivamente. El canal interior acaba en forma cónica en los 2 mm previos al del orificio de expansión. A temperaturas superiores, de hasta $T_o \approx 980$ K, el horno de acero inoxidable presentó sistemáticamente deformaciones mecánicas en el orificio de expansión a presiones superiores a 100 bar debido al pequeño grosor de la pared en esa zona (≈ 1 mm).

En la mayor parte de los experimentos con la fuente de deuterio a $T_o = 980$ K (energía de colisión de 240 meV para el $F+D_2$) se utilizó un horno de tungsteno. Este material posee propiedades mecánicas suficientemente buenas para la operación a esta temperatura a la presión típica de los experimentos de dispersión, $P_o \approx 350$ bar. Un inconveniente del tungsteno es, sin embargo, su elevada conductividad térmica ($\approx 0.3 \text{ J s}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, unas 5-6 veces superior a la del acero inoxidable) que provoca una considerable pérdida de potencia de calentamiento, en principio destinada al gas, a través del soporte del horno y su sistema de refrigeración. Con el fin de minimizar la transmisión de calor, la pared del horno es más estrecha en su base donde su grosor queda reducido a 1 mm. El diámetro del canal interior (6 mm) se mantiene constante a lo largo de los 13 cm del horno (véase la figura 2.20). El orificio de expansión tiene una longitud de 1.5 mm y un diámetro de $35 \mu\text{m}$. La pérdida de calor resultó, a pesar de todo, lo suficientemente importante como para no permitir el calentamiento del gas hasta $T_o = 980$ K en condiciones de flujo superior a ≈ 20 torr l/s ($P_o \approx 120$ bar), teniendo en cuenta que la temperatura máxima del calentador resistivo utilizado es de ≈ 1300 K con una potencia de 100 W.

II.G.2 Sistema de reciclado y conversión del D_2

El flujo de D_2 durante los distintos experimentos de dispersión reactiva oscila entre

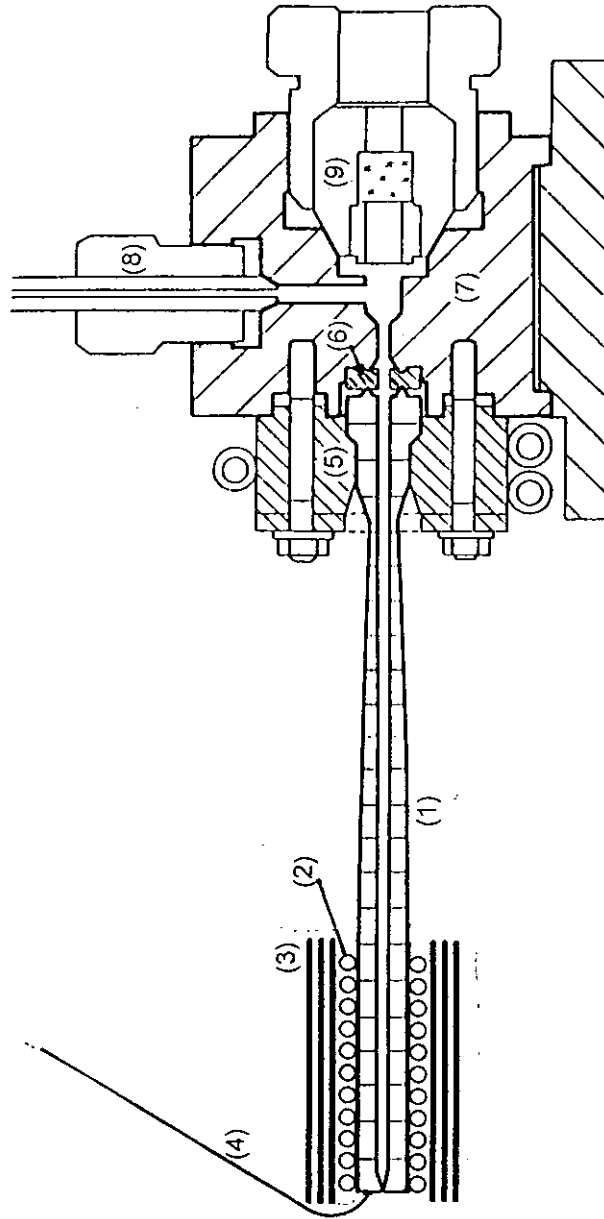


Figura 2.20: Esquema de la fuente de D_2 utilizada en los presentes experimentos de dispersión reactiva $F-D_2$. Horno (acero inoxidable o tungsteno) (1); calentamiento resistivo (hasta 100 W, $\sim 1000^\circ\text{C}$) (2); escudo de radiación (3); termopar (4); anillo de presión (cobre) refrigerado por agua (5); junta de cobre (6); cuerpo del soporte de la fuente (7); entrada de gas (8) y ventana de zafiro (9).

15 y 52 torr l/s. Para 24 horas de trabajo ininterrumpido se requieren hasta 6000 litros de gas a presión atmosférica. Debido al elevado coste del deuterio se hace necesario el reciclado continuado del gas durante el experimento para su reutilización. El gas procedente de la fuente se recoge a la salida del sistema de evacuación a través de una trampa y un filtro que retienen el aceite de las bombas de vacío. A continuación el gas atraviesa dos trampas criostáticas refrigeradas con nitrógeno líquido en el que condensan las posibles impurezas. Opcionalmente, tras atravesar una tercera trampa criostática el D_2 fluye a través de un convertor con un catalizador paramagnético [36] (figura 2.21). Finalmente, el D_2 es recomprimido desde ~ 1 bar hasta 400 bar en tres etapas, con un sistema de tres compresores dispuestos en serie que elevan la presión del gas progresivamente hasta ~ 10 bar, ~ 100 bar y, finalmente, ~ 400 bar. El gas fluye entonces a través de un reductor de presión graduable hacia la fuente, donde el ciclo comienza de nuevo.

El acoplamiento de los espines nucleares en la molécula de deuterio $I_{D_2} = I_D + I_D$ ($I_D = 1$) da lugar a tres posibles valores del espín total $I_{D_2} = 0, 1, 2$. Los espines pares, $I_{D_2} = 0, 2$, corresponden a estados rotacionales de la molécula con j_i par (ortodeuterio, que denotaremos *orto*- D_2), mientras que $I_{D_2} = 1$ corresponde a estados con j_i impar (paradeuterio, *para*- D_2). El peso estadístico para ambas especies es *orto*- D_2 /*para*- D_2 = $(1+5)/3 = 2/1$, de manera que el D_2 en estado natural es una mezcla de 66% ortodeuterio (j_i par) y 33% paradeuterio (j_i impar). Una transición rotacional con Δj_i impar *orto*- $D_2 \leftrightarrow$ *para*- D_2 implica una variación simultánea del espín I_{D_2} , lo cual es en primer orden sólo posible en presencia de un catalizador paramagnético.

En los experimentos de dispersión reactiva $F + D_2$ es interesante trabajar con una de las dos especies, *orto*- D_2 o *para*- D_2 , en lugar de con una mezcla de ambas como es el deuterio natural, con el fin de estrechar la distribución de estados rotacionales iniciales de las moléculas. En una expansión supersónica de D_2 con una relajación rotacional eficiente, la relación de poblaciones $j_i = 0 / j_i = 1$ en el haz molecular es igual a la proporción de *orto*- D_2 y *para*- D_2 en el gas.

La presente investigación se realizó con una mezcla de 90% *orto*- D_2 y 10% *para*- D_2 obtenida mediante conversión del deuterio natural en equilibrio térmico a 30 K con un catalizador compuesto por silicato de níquel (HSC 197 CP, Air Products). La capacidad de conversión nominal del catalizador es de 5 torr l/s por gramo. En los presentes experimentos en régimen de flujo continuo de 50 torr l/s, se obtuvo un grado de conversión del 90%, el cual se midió mediante un análisis espectroscópico del gas convertido [68]. El resto del sistema de conducción en contacto con el gas es cobre o acero inoxidable lo cual evita la conversión fuera de la cámara con el catalizador.

En la figura 2.21 se muestra una sección del convertor [36] en la que se aprecian su estructura y principales componentes. Dos son los principios fundamentales que intervienen en el proceso de conversión del D_2 :

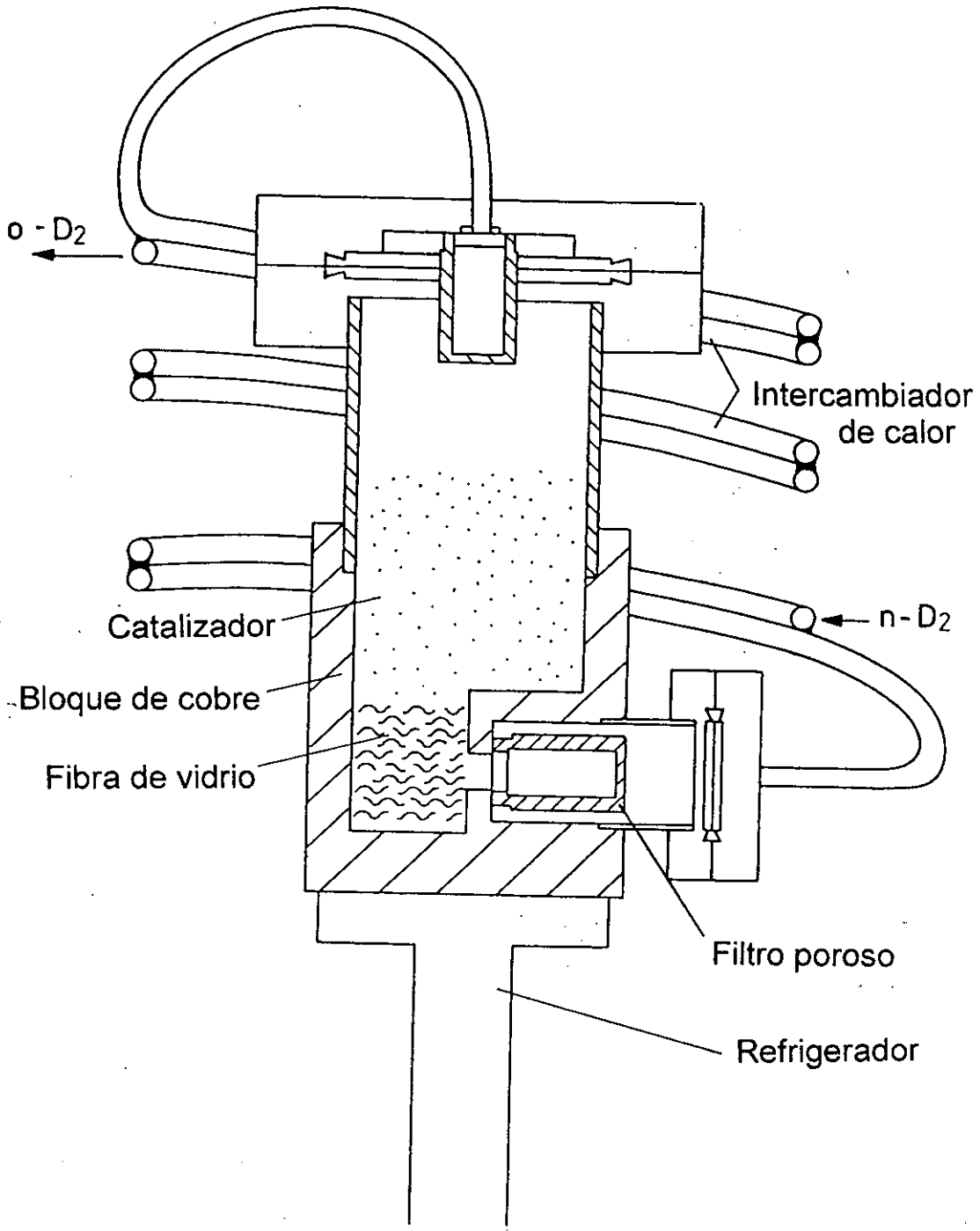


Figura 2.21: Sistema de conversión $para-D_2 \leftrightarrow orto-D_2$ (figura extraída de la ref. [36]). El D_2 es reciclado durante los experimentos y en cada ciclo fluye a través de un catalizador paramagnético a una temperatura de 30 K (ver texto). La composición final del gas es 90% $orto-D_2$ y 10% $para-D_2$.

i) Flujo del gas a través del catalizador paramagnético en equilibrio térmico. Esto tiene lugar en la cámara principal del convertor, como se indica en la figura, cuyas paredes son de cobre. El D_2 accede en la cámara a través de un filtro poroso (parte superior de la figura) y atraviesa unos centímetros de fibra de vidrio para favorecer el flujo homogéneo del gas a través del catalizador. El D_2 convertido sale de la cámara por otro filtro hacia la región de compresión para su reutilización en el experimento.

ii) Regulación de la temperatura en la cámara de conversión. La conversión se produce en el presente experimento a una presión de D_2 de ≈ 1.0 - 1.2 bar, lo cual equivale a la presión de vapor del deuterio a ≈ 25 - 30 K. La temperatura del gas en la cámara de conversión se mantiene en torno a 30 K con un refrigerador de helio (Air products, potencia total 32 W) en contacto directo con el cuerpo de cobre de la cámara principal (parte inferior de la figura). El conjunto del convertor se encuentra aislado en vacío ($P < 10^{-6}$ bar). En ausencia de flujo de gas, el refrigerador alcanza una temperatura inferior a 20 K. En la superficie superior del convertor, junto al punto de entrada del gas en la cámara de conversión, se encuentra un resistor eléctrico que se utiliza como contrapunto al refrigerador para regular la temperatura de trabajo.

Por último, los conductos de entrada y salida del deuterio, como se muestra en la figura, están soldados juntos de manera que se induce un intercambio de calor en el que el gas convertido alcanza gradualmente la temperatura ambiente produciéndose correspondientemente un enfriamiento del D_2 previo a su entrada en el convertor que reduce la potencia de refrigeración necesaria.

II.G.3 Perfiles de velocidad

La energía de colisión de los reactivos F- D_2 en un experimento de dispersión viene dada por $E_{cm} = \mu/2 (v_F^2 + v_{D_2}^2)$, siendo μ la masa reducida del sistema. Para las velocidades de ambas especies se tiene $v_F, v_{D_2} \propto \sqrt{T_o/m}$, donde T_o y m son la temperatura en la fuente y la masa respectivas. El método más conveniente para controlar E_{cm} es la regulación de la velocidad del haz de D_2 debido a que su masa es unas 5 veces más ligera que la del flúor. En la presente investigación se ha estudiado el intervalo de energías de colisión $E_{cm} = 90$ - 240 meV que corresponden a velocidades $v_{D_2} = 2000$ - 3560 m/s y temperaturas de operación de la fuente $T_o = 290$ - 980 K (véase la tabla II.7).

En las figuras 2.22a-2.22f se muestran perfiles de velocidad del haz de D_2 típicos para las cinco energías de colisión de la presente investigación de dispersión reactiva. Con el detector situado en el eje del haz molecular ($\Theta_{lab} = 90^\circ$) la distancia de vuelo desde el disco modulador hasta el ionizador es de 160.3 cm. El flujo de moléculas en el detector se limitó mediante un colimador circular de 50 micras situado en la entrada de la primera cámara de bombeo diferencial del detector a una distancia de ≈ 8 cm del centro de dispersión. Adicionalmente, la corriente de electrones en el ionizador (15 mA

Tabla II.7: Condiciones experimentales para el haz de D_2 : presión, P_o , temperatura, T_o , y diámetro del orificio de expansión, D_o , de las fuentes, flujo de gas, temperatura rotacional del D_2 , T_{rot} , y velocidad media, v y anchura relativa $\Delta v/v$ del haz molecular. La notación A1–E1 se refiere a los experimentos de dispersión reactiva F– D_2 presentados en el apartado III.

Figura 2.22	Experimento F– D_2	P_o [bar]	T_o [K]	D_o [μm]	Flujo [torr l/s]	$T_{rot}(D_2)$ [K]	v_{D_2} [m/s]	$\Delta v/v$
(a)	A1 (90 meV)	100	295	30	29	45	2010	3%
(b)	B1 (110 meV)	220	380	30	60	45	2230	3%
(c)	C1 (140 meV)	250	500	30	45	60	2620	3%
(f)	C3 (140 meV)	80	500	30	15	95	2600	4%
(d)	D1 (180 meV)	350	750	30	52	85	3020	3%
(e)	E1 (240 meV)	350	980	30	45	115	3530	3%

en los experimentos de dispersión) se redujo hasta 1 mA, para evitar la generación de carga espacial significativa en la región de ionización correlacionada con la frecuencia de los pulsos de gas, lo cual podría producir picos espúreos en los espectros de tiempo de vuelo.

La velocidad del haz de D_2 (y correspondientemente E_{cm}) va aumentando desde la figura 2.22a hasta la 2.22e. El producto $P_o D_o$ en los distintos experimentos oscila entre los 230 torr cm a $T_o=290$ K y los 800 torr cm a $T_o=980$ K, obteniéndose una anchura en velocidad relativa de $\Delta v/v \approx 3\%$ en todos los casos.

En la figura 2.22f se representa el perfil de velocidad del haz de D_2 en un experimento a $E_{cm}=140$ meV en el que se redujo la presión en la fuente en un factor 3 ($P_o D_o=180$ torr cm) en comparación con el experimento principal a esa energía de colisión ($P_o D_o=570$ torr cm, figura 2.22c). En estos nuevos experimentos la anchura en velocidades del haz se incrementa hasta $\Delta v/v \approx 4-5\%$. Adicionalmente, como resultado de la reducción en el número de colisiones durante la expansión aumenta la temperatura rotacional final del haz, lo cual permite investigar la dependencia de la dinámica reactiva en el estado rotacional inicial del D_2 (véase el apartado III.I). Se realizaron experimentos de similares características a las energías de colisión 180 y 240 meV.

II.G.4 Temperatura rotacional del D_2

La determinación de la población relativa de los estados internos del D_2 en cada experimento es necesaria para el análisis cinemático de los espectros de tiempo de

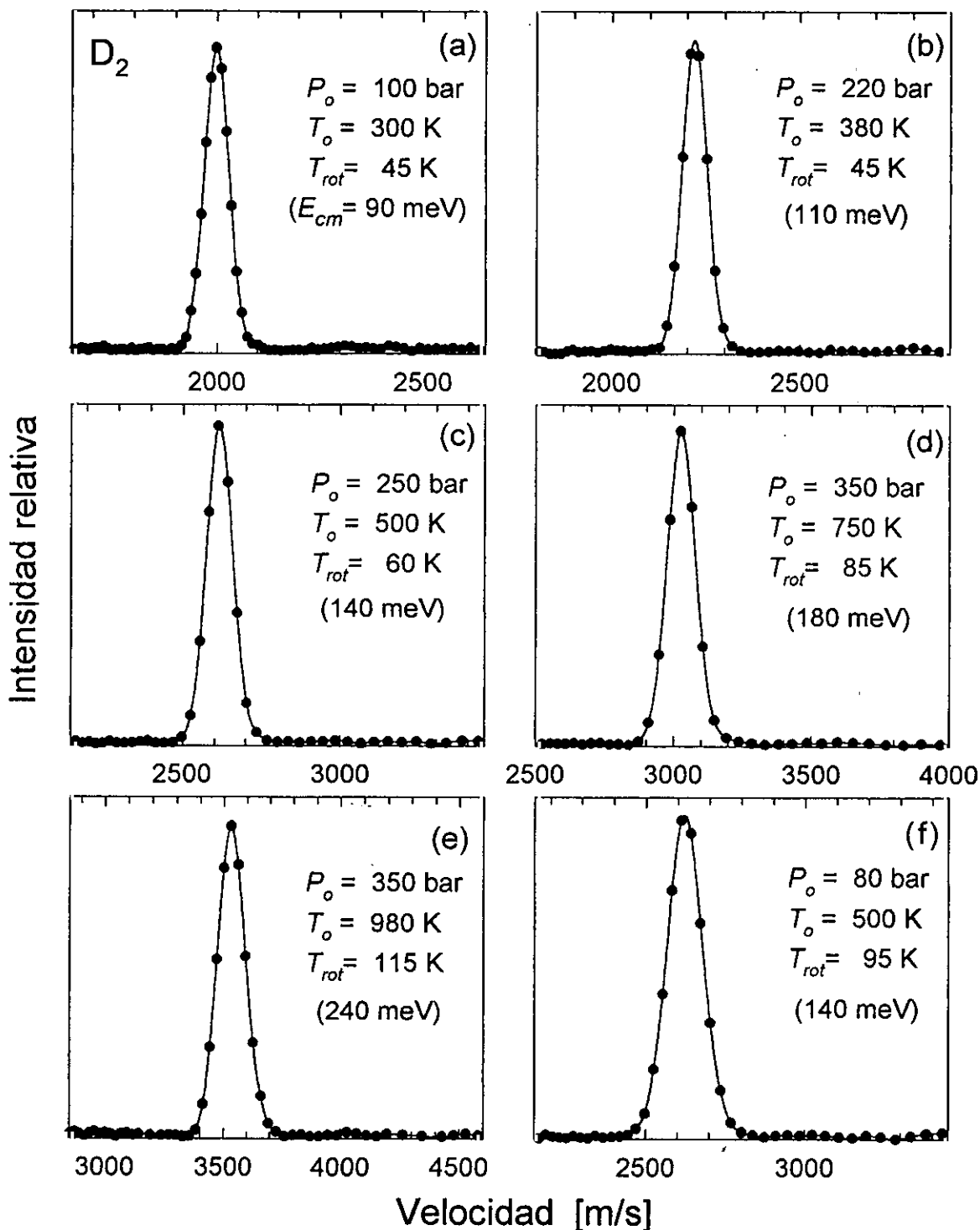


Figura 2.22: Distribución de velocidad del haz de D₂ en los experimentos de dispersión reactiva F–D₂ a $E_{cm} = 90$ meV (a); 110 meV (b); 140 meV (c) y (f); 180 meV (d); 240 meV (e). Las condiciones experimentales correspondientes se relacionan en la tabla 2.22. Debido a su mucha menor masa en comparación con el F, la velocidad del D₂ determina en gran medida la energía de colisión de los reactivos. La anchura de las distribuciones es $\Delta v/v \approx 3\%$ en todos los casos, salvo en el experimento del panel (f) ($\Delta v/v \approx 4\text{-}5\%$) donde se redujo la presión en la fuente, P_o , para elevar la temperatura rotacional del D₂, T_{rot} .

vuelo, así como a la hora de realizar una interpretación precisa de las observaciones en términos de la dinámica reactiva.

En el intervalo de temperaturas considerado, $T_o=290-980$ K, el estado vibracional del D_2 está bien definido, ya que sólo el nivel fundamental, $v_i=0$, está significativamente poblado. A la temperatura más alta, $T_o=980$ K, la población estadística del primer estado vibracional excitado, $v_i=1$ ($E_{vib}=371$ meV) es únicamente del 1.4%. Este valor constituye una cota superior a la población relativa de $v_i=1$ en el haz molecular, ya que es de esperar un cierto grado de enfriamiento vibracional durante la expansión supersónica del gas que lleve la población final por debajo del 1%.

Éste, sin embargo, no es el caso para la rotación. La distribución de estados rotacionales a la temperatura de la fuente es en general relativamente ancha a pesar de la gran separación energética entre los estados rotacionales ($E_{rot}(j_i)=7.4, 22.2, 44.3$ y 73.6 meV para $j_i=1, 2, 3$ y 4 , respectivamente) producida por el relativamente pequeño momento de inercia del D_2 y acrecentada por el hecho de que, en primer orden, únicamente están permitidas transiciones con Δj_i par. Para *orto*- D_2 (j_i par) a $T_o=500$ K ($k_B T_o=45$ meV) el estado estadísticamente más poblado en la fuente es $j_i=2$.

La distribución final de estados rotacionales en el haz molecular depende de la eficiencia de la relajación rotacional del D_2 durante la expansión supersónica. La transferencia de energía rotacional a translacional durante la expansión del deuterio es relativamente ineficiente debido al gran espaciado rotacional y a la pequeña anisotropía de la interacción $D_2 \cdot D_2$. El número medio de colisiones D_2-D_2 necesario para la relajación rotacional de una molécula es $Z_{rot} \approx 200$ para $T_o > 200$ K [69]. El número total de colisiones binarias por molécula en la expansión es proporcional a $P_o D_o / T_o$ y para las condiciones de los presentes experimentos ($P_o=100-350$ bar, $T_o=290-1000$ K, $D_o=30 \mu\text{m}$) se estima en $Z_{col} \approx 10^4$ [43]. Este alto valor, $Z_{col} \approx 50 Z_{rot}$, obtenido gracias a la gran intensidad del haz de D_2 , posibilita un enfriamiento de la temperatura rotacional en la expansión hasta un valor típico estimado de $T_{rot}/T_o \approx 1/8$ (véase la tabla II.8).

Un procedimiento muy extendido para la determinación experimental de la temperatura rotacional tras la expansión supersónica de un gas molecular es el propuesto por Gallagher y Fenn [70] a partir de la conservación de la entalpía total del sistema, H_o . El método consiste básicamente en la determinación de la diferencia $T_o - T_{rot}$ a partir de la medición de T_o y del perfil de velocidad del haz, del que se extraen la velocidad media y la temperatura translacional finales. Se asume, de manera *ad hoc*, una distribución Boltzmann caracterizada por T_{rot} para las poblaciones relativas de los estados rotacionales tras la expansión. Éste ha sido el procedimiento seguido en varias investigaciones de relajación rotacional en expansiones supersónicas de D_2 , entre ellas las de Kern *et al.* [69] y Winkelmann [71, 72].

El principal inconveniente en la aplicación del método descrito es que se requiere un conocimiento experimental extremadamente preciso de T_o (la temperatura del gas en la fuente, previamente a la expansión) ya que T_{rot} se obtiene a partir de la diferencia $T_o - T_{rot}$. Con las presentes condiciones experimentales, debido al alto flujo de trabajo ($Q \approx 50$ torr l/s), el gas no alcanza el equilibrio térmico con las paredes del horno durante su corto tiempo de residencia en la región de calentamiento ($\tau \approx 4$ s). En consecuencia, la temperatura medida en la fuente no coincide necesariamente con la temperatura del gas, la cual debe ser estimada por consideraciones de transporte energético sin la precisión deseada.

El procedimiento más adecuado, aunque más complejo de realización, es la determinación espectroscópica de las poblaciones rotacionales del haz de D₂. Pollard *et al.* [73] y Godfried *et al.* [74] aplicaron las técnicas de espectroscopía fotoelectrónica y Raman, respectivamente, a la investigación de expansiones supersónicas de H₂ y D₂. Al no poderse llevar a cabo experimentos de éstas características en la presente investigación, se recurrió a los resultados de Pollard *et al.*, para realizar una estimación de la distribución rotacional del D₂ en las condiciones de los experimentos de dispersión reactiva.

En la figura 2.23a se muestran dos ajustes representativos de las poblaciones rotacionales medidas por Pollard *et al.* a distribuciones de Boltzmann, teniendo cuenta que los experimentos se llevaron a cabo con deuterio natural, una mezcla con 66% *orto*-D₂ y 33% *para*-D₂. Los resultados espectroscópicos sólo presentan desviaciones apreciables de la distribución estadística para los estados rotacionales de mayor energía ($j_i = 4-6$), cuya población relativa tiende a quedar subestimada en el ajuste. La población del resto de estados, que constituyen en todo los casos más del 95% del total de las moléculas del haz, queda bien reproducida con la asignación de una temperatura rotacional efectiva, T_{rot} .

Como se muestra en la figura 2.23b, los valores obtenidos de esta manera para T_{rot}/T_o , se ajustan a la siguiente correlación logarítmica lineal en función del producto $P_o D_o / \sqrt{T_o}$ (en unidades torr cm K^{1/2}):

$$\log(T_{rot}/T_o) = -0.44 \log\left(\frac{P_o D_o}{\sqrt{T_o}}\right) - 0.32 \quad (2.18)$$

Resulta interesante observar que no es estrictamente el número total de colisiones (proporcional a $P_o D_o / T_o$) la magnitud que correlaciona con el grado de enfriamiento rotacional en la expansión, medido éste por T_{rot}/T_o , en contra de lo que se sugiere en la referencia [67].

La expresión 2.18 se utilizó en todos los casos para estimar la temperatura rotacional del haz de D₂ en los presentes experimentos. Como se observa en la figura 2.23b,

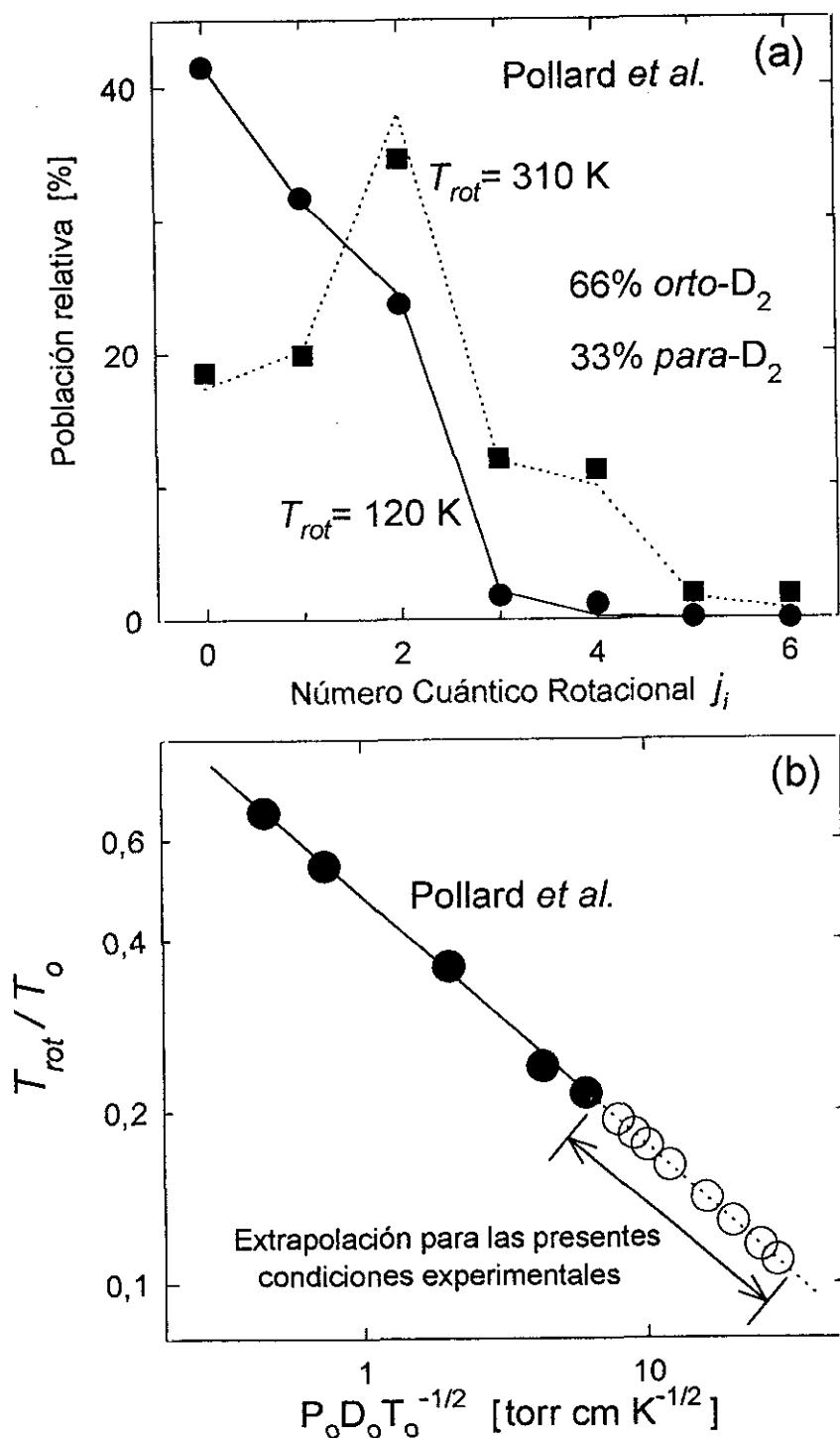


Figura 2.23: (a) Ajustes típicos de las poblaciones rotacionales del D₂ medidas por Pollard et al. (ref. [73]) a distribuciones de Boltzmann con las temperaturas indicadas en la figura. (b) Relación entre la temperatura rotacional del D₂, T_{rot} , y la temperatura de la fuente, T_o , en función del producto $P_o D_o T_o^{-1/2}$ (P_o : presión en la fuente, D_o : diámetro del orificio de expansión). (●) Valores experimentales de Pollard et al.; (○) valores extrapolados para las condiciones de los presentes experimentos.

Tabla II.8: Poblaciones rotacionales relativas iniciales del haz de D₂, $\rho(j_i)$, en los presentes experimentos de dispersión reactiva. P_o denota la presión y T_o la temperatura de trabajo en la fuente, D_o es el diámetro del orificio de expansión. La notación A1–E3 se refiere a los experimentos de dispersión reactiva F–D₂ a las energías de colisión indicadas, E_{cm} , que se presentan en el apartado III. En todos los casos se utilizó una mezcla 90% *orto*-D₂/10% *para*-D₂, salvo en el experimento C3† que se llevó a cabo con 66% *orto*-D₂/33% *para*-D₂

Expto. F–D ₂	E_{cm} [meV]	T_o [K]	P_o [bar]	D_o [μ m]	T_{rot} [K]	$\rho(j_i)$			
						$j_i=0$	$j_i=1$	$j_i=2$	$j_i \geq 3$
A1	90	295	100	30	45	0.90	0.10	0.00	0.00
A2	90	295	100	35	40	0.90	0.10	0.00	0.00
B1, B2	110	385	220	30	45	0.90	0.10	0.00	0.00
B3	110	380	100	35	65	0.84	0.10	0.06	0.00
C1, C2	140	500	250	30	60	0.85	0.10	0.05	0.00
C3	140	500	80	30	95	0.67	0.10	0.23	0.00
C3†	140	500	80	30	95	0.49	0.32	0.19	0.01
D1, D2	180	750	350	30	85	0.74	0.10	0.16	0.00
D3	180	750	100	30	145	0.49	0.09	0.40	0.02
E1	240	980	350	30	115	0.59	0.09	0.31	0.01
E2	240	980	225	33	135	0.52	0.09	0.37	0.02
E3	240	980	115	35	175	0.41	0.08	0.47	0.04

debido a los altos valores del producto $P_o D_o / \sqrt{T_o} \approx 7-40$ torr cm K^{-1/2} accesibles con el presente dispositivo experimental, esto constituye una extrapolación de los resultados de Pollard *et al.* que incluyen hasta ≈ 6 torr cm K^{-1/2}, comparable al menor de los valores en nuestros experimentos.

En la tabla II.8 se relacionan las temperaturas rotacionales y las poblaciones relativas estimadas del haz de D₂ para los presentes experimentos de dispersión, cuyas condiciones experimentales precisas se detallan en el apartado III.A. En la mayoría de los casos se utilizó una mezcla con 90% *orto*-D₂ y 10% *para*-D₂, tras conversión catalizada del deuterio normal (véase el apartado II.G.2). Sólo en casos excepcionales se utilizó D₂ normal sin conversión. Como se observa en la tabla II.8, las temperaturas rotacionales oscilan entre 45 K y 175 K, siendo en general $j_i = 0$ el estado más poblado. Los experimentos con distinta T_{rot} a una misma energía de colisión permiten investigar la dependencia de la dinámica de la reacción con el estado rotacional inicial del D₂.

II.G.5 Condensación del D₂

El flujo total de gas a través del orificio de expansión, $Q \propto P_o D_o^2 / T_o^{1/2}$, está, en principio, únicamente limitado por la capacidad de evacuación del sistema de vacío. En un experimento ideal tanto el *speed ratio* final del haz molecular como la eficiencia de la relajación rotacional de las moléculas del gas, ambos correlacionados con el número medio de colisiones de dos cuerpos, $Z_2 \propto P_o D_o / T_o$, aumentan proporcionalmente a $1/D_o$.

Sin embargo, si se mantiene el flujo de gas constante, la reducción del diámetro del orificio de expansión implica un aumento cuadrático de presión en la fuente, de manera que los procesos asociados a colisiones de tres cuerpos, $Z_3 \propto P_o^2 D_o / T_o^2$, ganan en relevancia. Una primera consecuencia es la condensación del gas (formación de complejos de Van-der-Waals) en la fuente y durante el enfriamiento adiabático de la expansión.

La temperatura y presión de la fuente de deuterio en los presentes experimentos de dispersión reactiva F-D₂ está comprendida en los intervalos desde $T_o = 295$ K, $P_o = 100$ bar para $E_{cm} = 90$ meV, la energía de colisión más baja investigada, hasta $T_o = 980$ K, $P_o = 350$ bar para $E_{cm} = 240$ meV. En estas condiciones, en caso de producirse condensación, el proceso dominante es la formación del dímero [45, 71]:



La presencia de dímeros de deuterio en el experimento de dispersión $F + D_2 \rightarrow DF + D_2$ no es deseable, principalmente porque podría dar lugar a una contribución reactiva con la misma molécula de DF como producto:



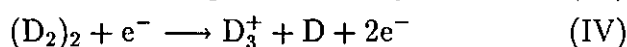
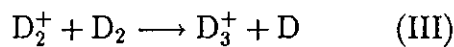
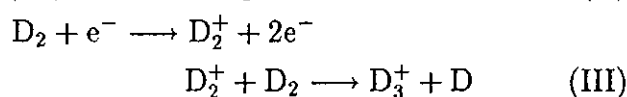
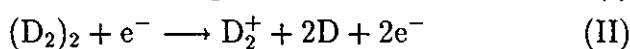
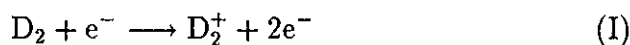
cuya sección eficaz se desconoce y que podría ser varias veces mayor que para la reacción del monómero, lo cual dificultaría la interpretación de los presentes experimentos.

Se puede realizar una estimación preliminar considerando el valor del parámetro D^* :

$$D^* = \frac{P_o}{(\varepsilon/\sigma^3)} \left(\frac{D_o}{\sigma} \right)^{0.4} \left(\frac{T_o}{(\varepsilon/k_B)} \right)^{-2.4} \quad (2.21)$$

El criterio empírico de condensación de Knuth [45] sugiere que si $D^* < 0.1$ el porcentaje de dímeros en el haz molecular es menor del 1%, mientras que si $D^* < 0.4$ se tiene una concentración por debajo del 1%. En las condiciones de trabajo de la presente investigación para el D₂ se tiene $D^* = 0.3$ en los experimentos a $E_{cm} = 90$ y 110 meV, $D^* = 0.2$ a $E_{cm} = 140$ meV y $D^* < 0.1$ a 180 y 240 meV.

Con el fin de determinar más directamente el grado de condensación en el haz de D₂ se midió la concentración de dímeros relativa a la de monómeros a T₀=290 K en el intervalo de presiones P₀=50–170 bar. Para ello se realizaron espectros de tiempo de vuelo del haz de deuterio en las masas de los iones D₂⁺ (cociente masa/carga eléctrica m/e=4) y D₃⁺ (m/e=6). Ambos iones se producen a partir del monómero y el dímero por colisión con electrones en el ionizador mediante los siguientes mecanismos:



A la energía de colisión electrónica E_e ~ 100 eV del ionizador, la reacción (I) constituye el mecanismo de ionización dominante para el monómero.

Diversas investigaciones experimentales han puesto de manifiesto que en la ionización y fragmentación por impacto electrónico de complejos de Van-de-Waals (H)_n y (D)_n, predomina la formación de productos (H_{2k})H⁺ y (D_{2k})D⁺, con un número impar de átomos [75, 76]. Estas observaciones sugieren que el dímero (D₂)₂ produce mayoritariamente D₃⁺ vía la reacción (IV), pudiéndose desprestigiar la fracción de dímeros que forman D₂⁺ a partir la reacción (II).

La reacción (III) se produce en el ionizador y en ausencia de dímeros la intensidad de D₃⁺ es, como la de D₂⁺, proporcional a P₀. Cuando la concentración de dímeros se hace relevante los iones D₃⁺ aumentan cuadráticamente con P₀ y el cociente lo hace linealmente.

Los espectros de tiempo de vuelo se tomaron con el detector situado en el eje del haz molecular (Θ_{lab}=90°), en las mismas condiciones de trabajo que se indican en la tabla II.7, idénticas a las de los experimentos de dispersión F–D₂ presentados en el apartado III. En las masas m/e=4 y m/e=6 se observaron picos de tiempo de vuelo con posición temporal y anchura idénticas. La relación entre las intensidades detectadas en cada una de las masas constituye una medida de la población relativa de dímeros.

Los resultados obtenidos en función de la presión en la fuente de deuterio (D₀=30 micras en todos los casos) están representados en la figura 2.24. Como se observa en la figura, la intensidad tanto en la masa del ion D₂⁺ como en la del D₃⁺ aumenta con la presión, como era de esperar. El crecimiento es significativamente más

Figura 2.24: (a) Intensidad detectada en espectros de tiempo de vuelo del haz de D_2 medidos en las masas de los iones indicados en la figura. La presencia de complejos de Van-der-Waals en el haz (principalmente dímeros $(D_2)_2$, ver texto) se detecta en la masa $m/e=6$ del ion D_3^+ . La concentración de monómeros D_2 se mide en la masa $m/e=4$ y la de isótopos HD en la masa $m/e=3$. También se incluyen los resultados de Winkelmann (ref. [71]) en un haz de H_2 (o, □). (b) Intensidades del panel (a) relativas a la de monómeros (D_2 o H_2). La concentración de HD aumenta, como la de D_2 , linealmente con la presión por lo que el cociente HD/ D_2 permanece constante. El aumento lineal del cociente D_3^+/D_2 evidencia que la intensidad detectada en la masa $m/e=6$ proviene de los dímeros cuya concentración aumenta cuadráticamente con la presión y permanece dos órdenes de magnitud menor que la de monómeros.

rápido para el D_3^+ cuya intensidad pasa de ser un 0.2% de la intensidad para el D_2^+ a 50 bar a ser un 1.0% a 170 bar. El cociente entre las intensidades de ambas masas, lejos de ser constante, aumenta rápidamente y en el intervalo de 110 a 170 bar la dependencia con la presión es lineal con pendiente $\approx 0.1\%/bar$. Tal comportamiento lineal es el esperado para el cociente entre las contribuciones del dímero y el monómero, como se discutió anteriormente, lo cual confirma que la formación de D_2^+ y D_3^+ está dominada, respectivamente, por las reacciones (I) y (IV) arriba descritas. Se concluye que la concentración relativa de dímeros $(D_2)_2$ es a $T_0=295$ K menor de 1% para presiones de hasta 170 bar. Los experimentos de dispersión reactiva a esta temperatura se realizaron a una presión de 100 bar para la cual los dímeros constituyen menos de un 0.4% de las moléculas del haz.

El bajo grado de condensación observado para el D_2 no afecta en ningún caso a las características del haz molecular supersónico, cuyo *speed ratio* aumenta monótonamente con la presión de la fuente hasta alcanzarse el límite del sistema de bombeo de la cámara de expansión (~ 60 torr l/s).

En la misma figura 2.24 se muestran también los resultados de K. Winkelmann [71] para la condensación de H_2 en una expansión supersónica a la misma temperatura a través de un orificio de diámetro 5.6 micras, más de 5 veces menor que en el presente experimento. La concentración relativa de dímeros $(H_2)_2$ (medida en la masa $m/e=3$ del ion H_3^+) en las condiciones de la investigación de Winkelmann es unas 3 veces mayor que la de $(D_2)_2$ en nuestro experimento.

Es interesante, por otra parte, observar que el comportamiento con la presión es cualitativamente muy similar para ambas especies isotópicas. La concentración relativa de $(H_2)_2$ aumenta a partir de 50 bar alcanzando un régimen lineal entre 80 y 160 bar,

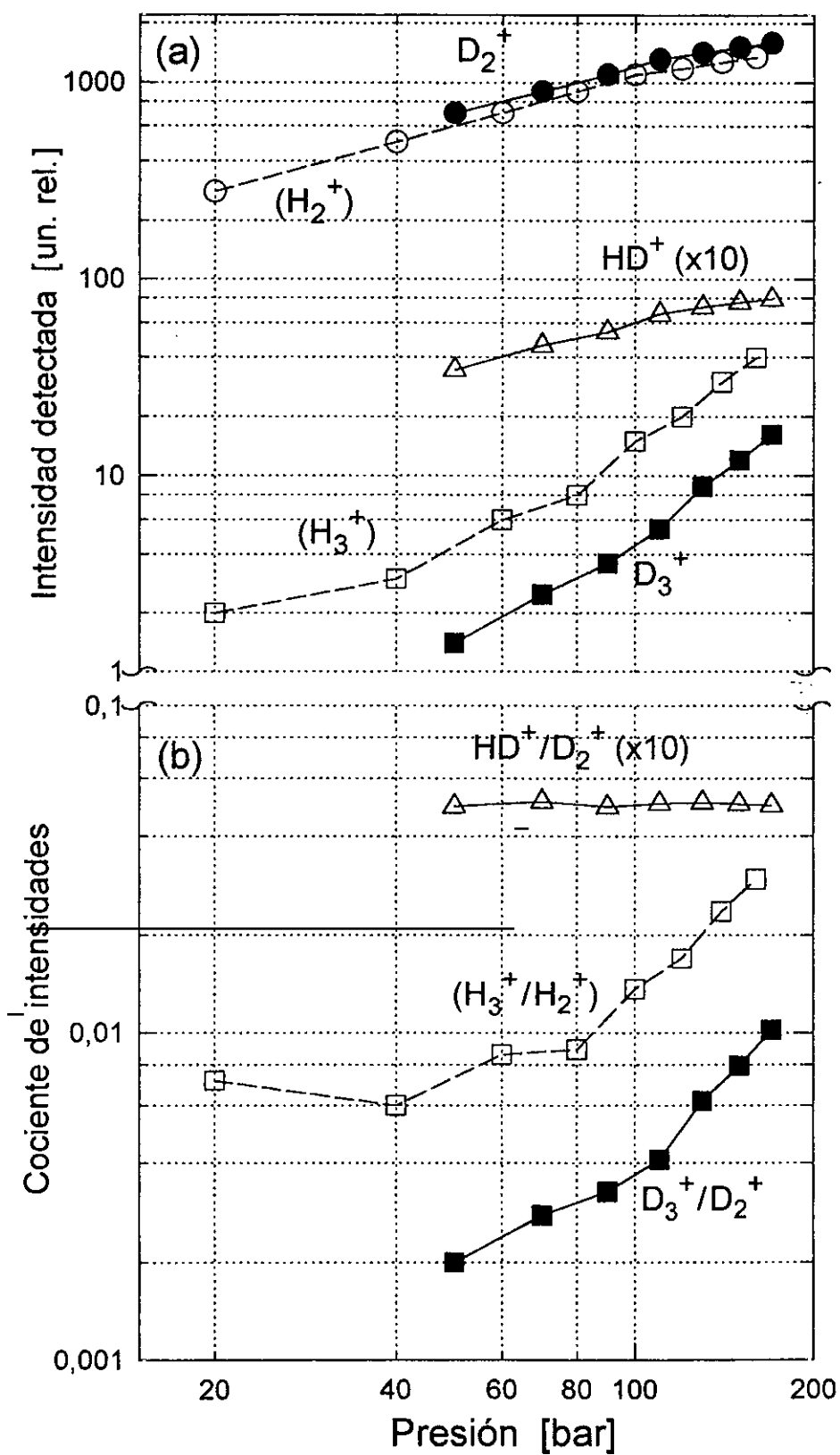


Figura 2.24

con pendiente $\approx 0.2\%/bar$, el doble de la observada para el $(D_2)_2$ en el mismo intervalo de presión. A presiones por debajo de 50 bar, el cociente de intensidades $I(H_3^+)/I(H_2^+)$ es constante $\approx 0.6\%$, lo cual indica que la proporción de dímeros no es significativa y la producción de H_3^+ en el ionizador a partir del monómero es dominante (reacción (III) arriba). Es de esperar un comportamiento similar para el deuterio con $I(D_3^+)/I(D_2^+) \approx 0.1-0.2\%$ a presiones menores de 50 bar.

Con el fin de caracterizar de forma más completa el haz de D_2 , se midió, adicionalmente, la concentración de HD. Una hipotética presencia significativa de HD en el centro de dispersión implicaría formación de DF no deseable a partir de la reacción $F + HD \rightarrow DF + H$, cuya sección eficaz es comparable a la de la reacción $F + D_2 \rightarrow DF + D$. Como se observa en la figura 2.24, la intensidad detectada en la masa $m/e=3$ del ion HD^+ es $\approx 0.05\%$ de la intensidad del D_2 , medida en la masa $m/e=4$, independientemente de la presión. La concentración de HD aumenta, como la de D_2 , linealmente con P_0 , a diferencia del comportamiento observado para la condensación en dímeros.

A partir de los resultados obtenidos para la concentración relativa de las especies moleculares D_2 , $(D_2)_2$ y HD en del haz de deuterio, se extraen las siguientes conclusiones:

(i) En las condiciones de temperatura y presión de los presentes experimentos de dispersión reactiva $F+D_2$ ($T_0=295-980$ K, $P_0=100-250$ bar), los dímeros $(D_2)_2$ constituyen menos del 1% de las moléculas en el haz de deuterio. La contribución de la reacción $F + (D_2)_2 \rightarrow DF + D + D_2$ al flujo de DF dispersado en un experimento típico sería significativa si su sección eficaz fuera al menos dos órdenes de magnitud mayor que para la reacción $F+D_2$.

(ii) La concentración de HD es $\approx 0.05\%$ de la de D_2 en el haz con lo cual la contribución de la reacción $F + HD \rightarrow DF + H$ al flujo de DF dispersado es despreciable frente al generado por la reacción $F+D_2$ de interés.

III Resultados experimentales

III.A Espectros de tiempo de vuelo

Los espectros de tiempo de vuelo de los productos $DF(v_f, j_f)$ de la reacción $F+D_2$ medidos en los presentes experimentos a las cinco energías de colisión investigadas ($E_{cm}=90-240$ meV) se muestran en las figuras 3.1–3.10. En todos los casos se presenta, en primer lugar, un espectro representativo junto con el diagrama de velocidad de Newton correspondiente, el cual contiene la información cinemática necesaria para la identificación de los picos vibracionales observados en los espectros. Las condiciones experimentales y la caracterización de los haces moleculares se indican en la tabla III.1. Las poblaciones relativas iniciales de los estados rotacionales del D_2 en cada caso se relacionan en la tabla II.8.

La investigación completa de cada energía de colisión incluye típicamente ángulos CM desde $\theta_{cm}=180^\circ$ hasta $\theta_{cm} \approx 50^\circ, 40^\circ, 30^\circ, 20^\circ$ y 0° para $v_f=0, 1, 2, 3$ y 4 , respectivamente. La única excepción la constituye el experimento a $E_{cm}=90$ meV que sólo incluye la región angular $\theta_{cm} \geq 90^\circ$ en la que se encuentra confinado el 90% del flujo reactivo.

Los espectros de tiempo de vuelo están dispuestos en las figuras 3.1–3.10 de manera que el ángulo de dispersión Θ_{lab} (y, en general, también θ_{cm}) decrece de izquierda a derecha y de arriba a abajo. En cada figura se representa con círculos (o) el espectro experimental y con curvas de trazo continuo la simulación del espectro obtenida a partir de la deconvolución tridimensional definida en la expresión 3.22. Dicha simulación resulta de la determinación del conjunto de secciones eficaces diferenciales CM estado a estado que proporciona el mejor ajuste posible de los puntos experimentales, como se describe en el apartado III.B.

Los picos en los espectros corresponden a los distintos estados vibracionales $v_f=0-4$ del producto DF , como se indica en las figuras. Se denotan por v_f^+ y v_f^- los picos vibracionales asociados con velocidades CM a la derecha y a la izquierda, respectivamente, de la velocidad relativa inicial de los reactivos que dan lugar a productos "rápidos" y "lentos" en el sistema de referencia de laboratorio con ángulos de dispersión θ_{cm} en general distintos. Los diagramas de velocidad de Newton de las figuras 3.1–3.10 están

Tabla III.1: Condiciones de trabajo en los experimentos de dispersión reactiva F-D₂ a las energías de colisión $E_{cm} = 90-240$ meV: presión en la fuente, P_o , temperatura, T_o , diámetro del orificio de expansión, D_o , flujo de gas, temperatura rotacional del haz de D₂, T_{rot} , grado de disociación del F₂, α , y velocidad media, v y anchura relativa $\Delta v/v$ de los haces moleculares. La notación A1, A2,...,E3 se utiliza a lo largo del todo el trabajo para referir los distintos experimentos que componen la presente investigación.

Haz molecular	P_o [bar]	T_o [K]	D_o [μ m]	Flujo [torr l/s]	$T_{rot}(D_2)$ [K]	α	v_{F,D_2} [m/s]	$\Delta v/v$
Experimento A1. $E_{cm} = 90 \pm 1.5$ meV								
F-beam	10.5	1155	65	2.0	-	35%	1150	6%
D ₂ -beam	100	295	30	29	45	-	2010	3%
Experimento A2. $E_{cm} = 90 \pm 1.5$ meV								
F-beam	2.0	1145	120	3.2	-	55%	1145	8%
D ₂ -beam	100	295	35	32	40	-	2010	3%
Experimento B1. $E_{cm} = 111 \pm 2$ meV								
F-beam	10.0	1210	75	2.4	-	40%	1175	6%
D ₂ -beam	220	380	30	60	45	-	2230	3%
Experimento B2. $E_{cm} = 110 \pm 2$ meV								
F-beam	7.0	1120	90	2.5	-	40%	1135	6%
D ₂ -beam	220	380	30	60	45	-	2230	3%
Experimento B3. $E_{cm} = 110 \pm 2$ meV								
F-beam	2.0	1145	120	3.2	-	55%	1145	8%
D ₂ -beam	100	380	35	30	65	-	2230	4%
Experimento C1. $E_{cm} = 140 \pm 3$ meV								
F-beam	5.0	1100	80	2.7	-	25%	1130	6%
D ₂ -beam	250	500	30	45	60	-	2620	3%
Experiment C2. $E_{cm} = 140 \pm 3$ meV								
F-beam	5.0	1100	90	3.4	-	25%	1130	6%
D ₂ -beam	250	500	30	45	60	-	2620	3%
Experimento D1. $E_{cm} = 179 \pm 4$ meV								
F-beam	5.0	1120	120	3.0	-	32%	1125	6%
D ₂ -beam	350	750	30	52	85	-	3020	3%
Experimento D2. $E_{cm} = 181 \pm 4$ meV								
F-beam	7.0	1200	95	2.7	-	41%	1160	6%
D ₂ -beam	350	750	30	52	85	-	3020	3%

Haz molecular	P_o [bar]	T_o [K]	D_o [μm]	Flujo [torr l/s]	$T_{rot}(D_2)$ [K]	α	v_{F,D_2} [m/s]	$\Delta v/v$
Experimento E1. $E_{cm} = 236 \pm 5$ meV								
F-beam	8.0	1220	85	2.5	-	40%	1165	6%
D ₂ -beam	350	980	30	45	115	-	3530	3%
Experimento E2. $E_{cm} = 239 \pm 5$ meV								
F-beam	8.0	1220	85	2.5	-	40%	1165	6%
D ₂ -beam	225	980	33	35	135	-	3530	3%
Experimento E3. $E_{cm} = 241 \pm 6$ meV								
F-beam	2.5	1180	160	3.4	-	55%	1150	8%
D ₂ -beam	115	980	35	20	175	-	3560	4.5%

orientados para facilitar la identificación de los productos vibracionales en la escala de tiempos de los espectros.

Los productos v_f^+ aparecen a tiempos de vuelo progresivamente mayores a medida que crece su energía interna. La forma y localización temporal de cada pico vibracional viene determinada por la cinemática del sistema y por la distribución final de estados rotacionales. La resolución en energía de los espectros oscila en los presentes experimentos de dispersión entre 25 y 200 meV dependiendo del estado vibrorrotacional final, de la energía de colisión y del ángulo de dispersión, como se discute en detalle más adelante en el apartado III.D. En general, la resolución, entendida como la separación entre dos picos de tiempo de vuelo relativa a su anchura, aumenta con la energía interna de los productos ($v_f=4$ es el estado mejor resuelto) y se deteriora al crecer la energía de colisión.

Los estados vibracionales del DF $v_f^+=1, 2, 3, 4$ se observan con claridad a todas las energías de colisión. La sección eficaz del producto $v_f^+=0$ se hace lo suficientemente apreciable para su detección a partir de $E_{cm} \geq 180$ meV. Los productos "lentos" $v_f^- = 3, 4$ son observables en algunos de los espectros y presentan un mayor ensanchamiento temporal que los productos "rápidos" debido a su correspondientemente superior tiempo de vuelo. Por otra parte, $v_f^- = 1, 2$ poseen un factor jacobiano desfavorable y una anchura mayor que la ventana temporal de los experimentos (255 canales \times 7 μs /canal) lo cual impide su detección. Los productos $v_f^- = 0$, finalmente, no son accesibles cinemáticamente en el intervalo de ángulos de dispersión de la presente investigación, como se puede comprobar en los diagramas de Newton de las figuras 3.1-3.10.

El tiempo de acumulación de medida para cada espectro oscila entre 6 y 20 horas en función de la intensidad detectada a la correspondiente dirección de dispersión (10-

Tabla III.2: Condiciones de trabajo en los experimentos de dispersión reactiva F-D₂ con una temperatura rotacional del D₂ más elevada. En todos los casos se utilizó D₂ convertido (90% *orto*-D₂ 10% *para*-D₂) salvo uno a 140 meV indicado en la tabla II.8 con C3[†] que se llevó a cabo con D₂ normal (66% *orto*-D₂ 33% *para*-D₂). Se sigue la notación de la tabla III.1

Haz molecular	P_o [bar]	T_o [K]	D_o [μ m]	Flujo [torr l/s]	$T_{rot}(D_2)$ [K]	α	v_{F,D_2} [m/s]	$\Delta v/v$
Experimento C3. $E_{cm} = 140 \pm 4$ meV								
F-beam	5.0	1100	90	3.4	–	25%	1130	6%
D ₂ -beam	80	500	30	15	95	–	2600	4%
Experimento D3. $E_{cm} = 180 \pm 5$ meV								
F-beam	5.0	1120	120	3.0	–	32%	1125	6%
D ₂ -beam	100	750	30	15	145	–	3020	4%
Experimento E3. $E_{cm} = 241 \pm 6$ meV								
F-beam	2.5	1180	160	3.4	–	55%	1150	8%
D ₂ -beam	115	980	35	20	175	–	3560	4.5%

50 cps). Un experimento típico incluye de 10 a 15 espectros de tiempo de vuelo a lo largo de 200-350 horas de medida ininterrumpida. La investigación de cada energía de colisión se completó en dos o tres experimentos en las condiciones detalladas en la tabla III.1. Los distintos experimentos se denotan en las tablas por A1, A2, B1, B2,...,E3. En el apéndice A se indican los espectros de tiempo de vuelo medidos en cada uno de ellos.

Con el fin de controlar el posible deterioro de las condiciones de dispersión en el transcurso del periodo de medida y de corregir variaciones en la intensidad absoluta detectada en los distintos experimentos para cada energía de colisión, se realizó regularmente (cada ~ 12 horas) el siguiente conjunto de mediciones de control:

- Repetición de un espectro de dispersión reactiva. Se tomaron como referencia los espectros a los ángulos de dispersión: $(\Theta_{lab}, \Phi_{lab}) = (35^\circ, 0^\circ)$, $(35^\circ, 0^\circ)$, $(42^\circ, 0^\circ)$, $(40^\circ, 0^\circ)$ y $(36^\circ, 15^\circ)$ para los experimentos a $E_{cm} = 90, 110, 140, 180$ y 240 meV, respectivamente, que se muestran en las figuras 3.1, 3.3, 3.5, 3.7 y 3.9 precediendo al diagrama de Newton para cada energía de colisión.
- Medida de tiempo de vuelo del perfil de velocidad de los haces de F y D₂.
- Experimento de dispersión elástica F₂-D₂ y F-D₂ para la determinación del grado de disociación del F₂, como se describe en el apartado II.F.2.

Figura 3.1: Espectro de tiempo de vuelo típico del producto DF de la reacción F-D₂ a la energía de colisión $E_{cm} = 90 \pm 1.5$ meV. Los ángulos de dispersión Θ_{lab} (en el plano de colisión) y Φ_{lab} (en el plano perpendicular) se definen en el apartado II.B. La intensidad detectada se indica en cuentas por segundo (cps). Las curvas corresponden a la simulación numérica de los picos de tiempo de vuelo de los productos DF($v_f=0-4$), obtenida con el conjunto de secciones eficaces diferenciales estado a estado que proporciona el mejor ajuste del espectro experimental (o) (véase el apartado III.B). En el diagrama de Newton de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f)+D$ se representan las condiciones cinemáticas del experimento y se pueden identificar los picos de tiempo de vuelo del espectro. Con v_f^+ y v_f^- se denotan productos vibracionales con velocidades CM a la derecha (rápidos) y a la izquierda (lentos), respectivamente, de la velocidad relativa de los reactivos, g .

Figura 3.2: Espectros de tiempo de vuelo del producto DF de la reacción F-D₂ medidos en los presentes experimentos a la energía de colisión $E_{cm} = 90 \pm 1.5$ meV. Las condiciones experimentales se relacionan en la tabla III.1. En cada panel se indican los ángulos de dispersión Θ_{lab} y Φ_{lab} correspondientes a cada espectro. El ángulo en el plano de colisión, Θ_{lab} , y en general también el ángulo de dispersión en el sistema de referencia CM, θ_{cm} , disminuye en la figura de izquierda a derecha y de arriba a abajo. Las curvas corresponden a la simulación numérica de los picos de tiempo de vuelo de los productos vibracionales DF($v_f=0-4$), obtenida con el conjunto de secciones eficaces diferenciales estado a estado que proporciona el mejor ajuste del espectro experimental (o) (véase el apartado III.B). Con v_f^+ y v_f^- se denotan productos vibracionales con velocidades CM a la derecha y a la izquierda, respectivamente, de la velocidad relativa de los reactivos (véase la figura 3.1).

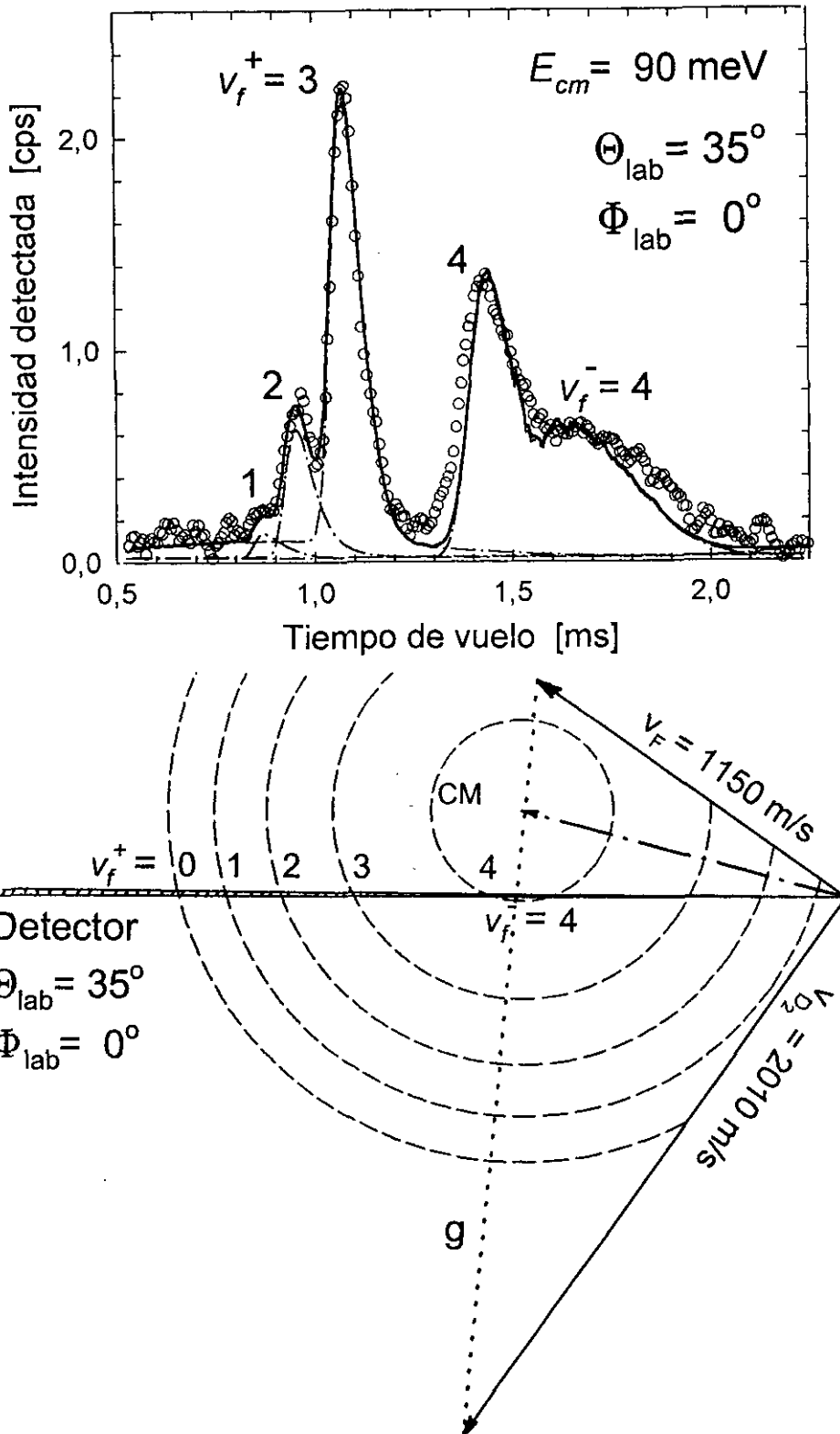


Figura 3.1

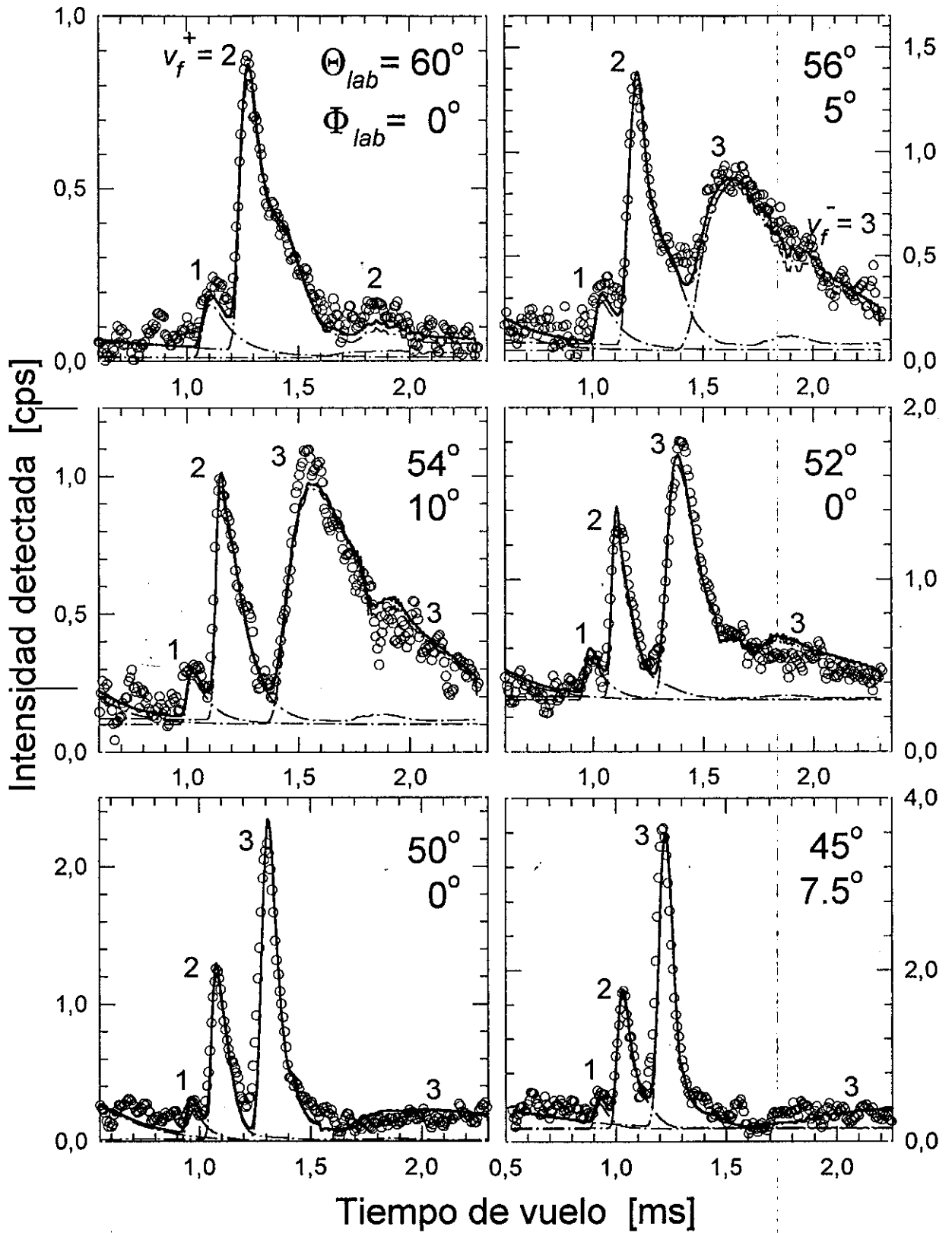


Figura 3.2.

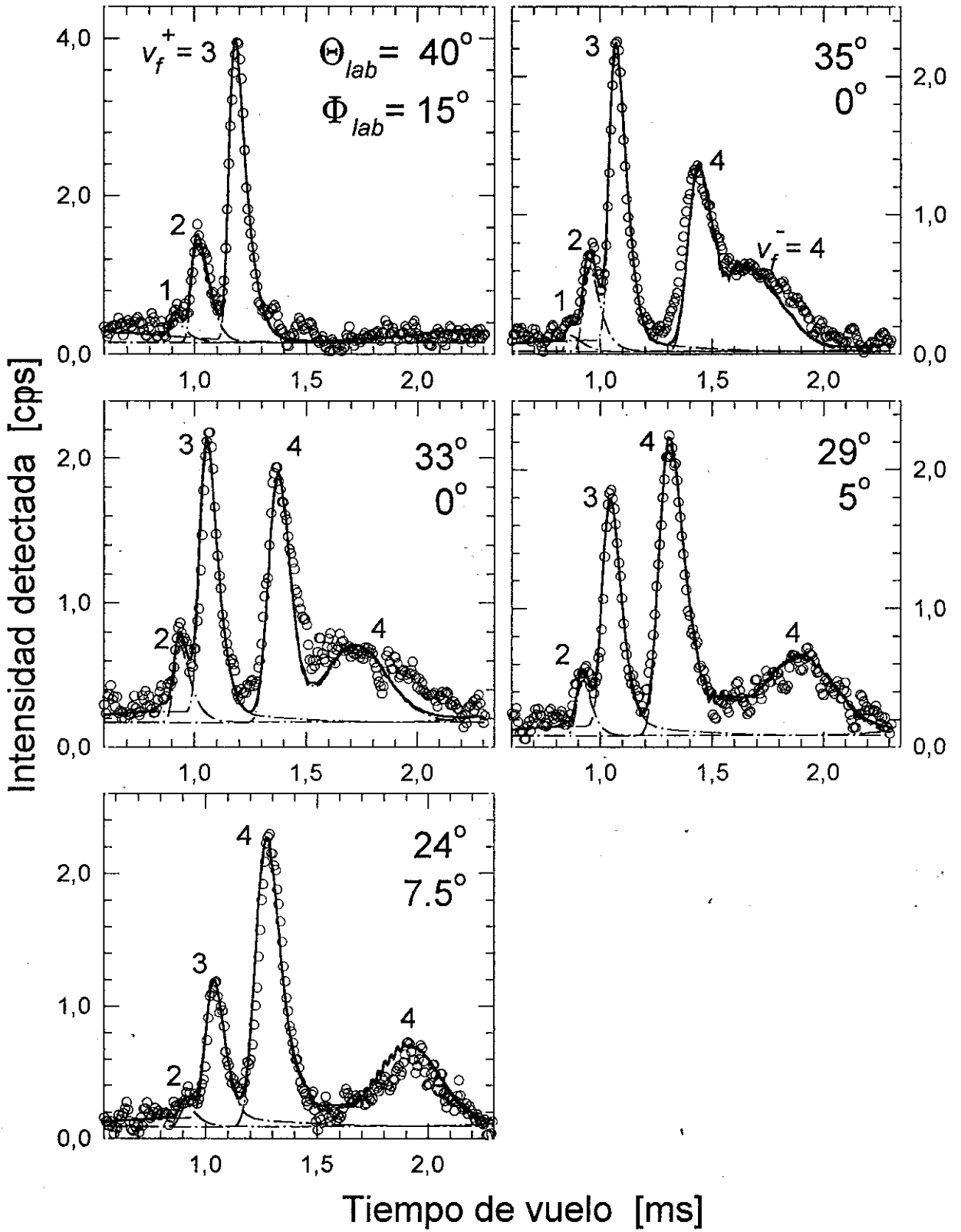


Figura 3.2 (continuación).

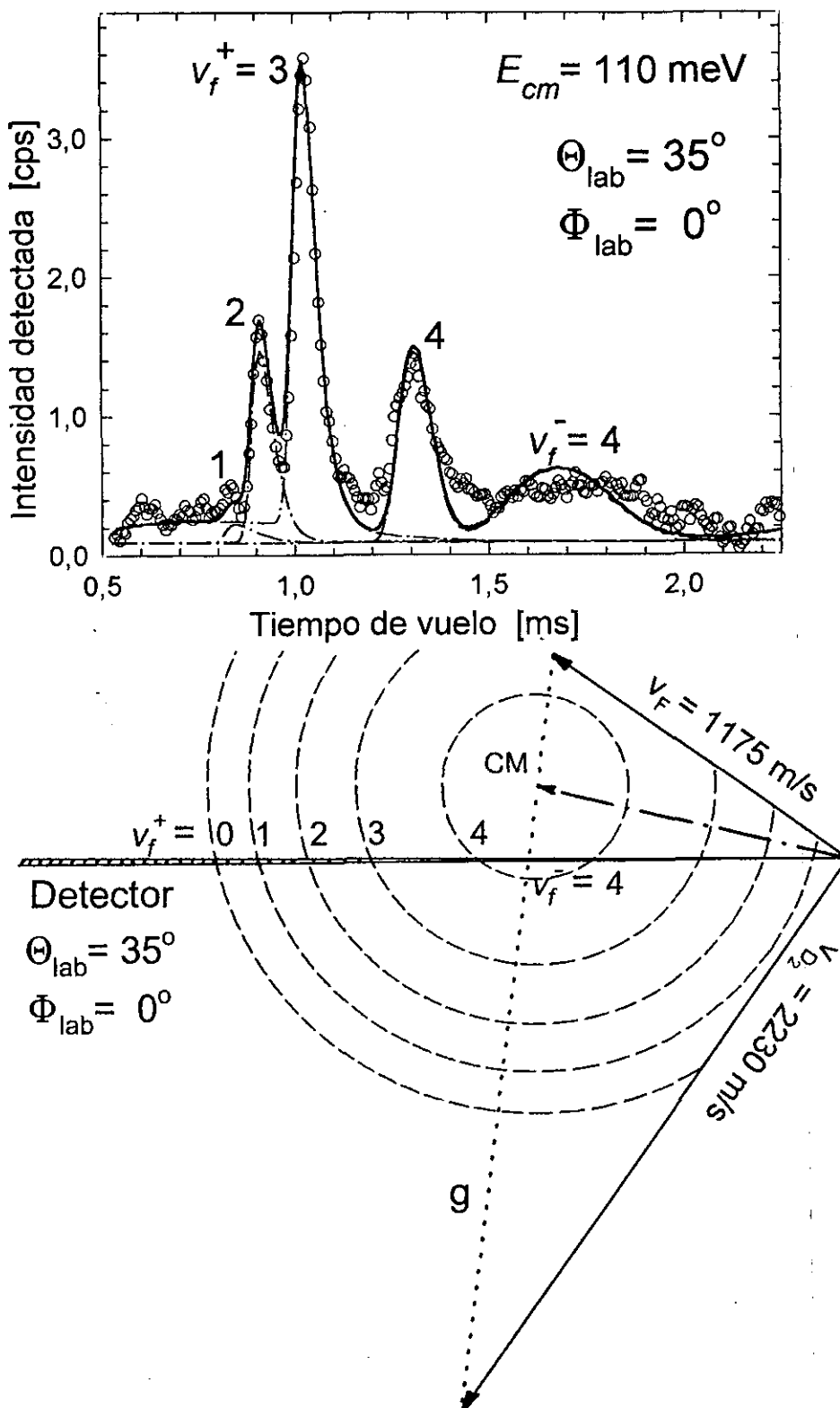


Figura 3.3: Como la figura 3.1 para el experimento de dispersión reactiva F-D₂ a la energía de colisión $E_{cm} = 110 \pm 2 \text{ meV}$.

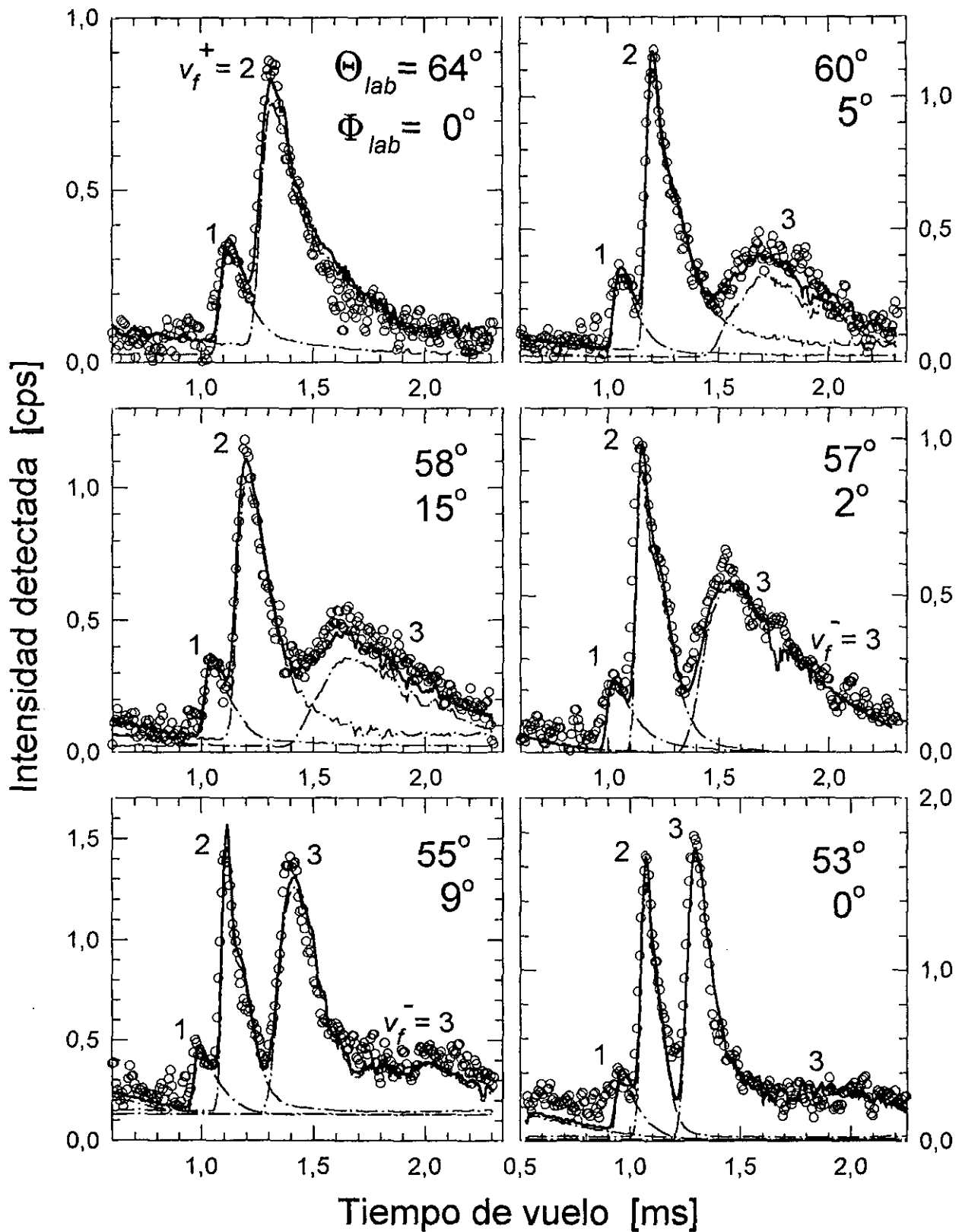


Figura 3.4: Como la figura 3.2 para el experimento de dispersión reactiva F-D₂ a la energía de colisión $E_{cm} = 110 \pm 2$ meV. Condiciones experimentales en la tabla III.1.

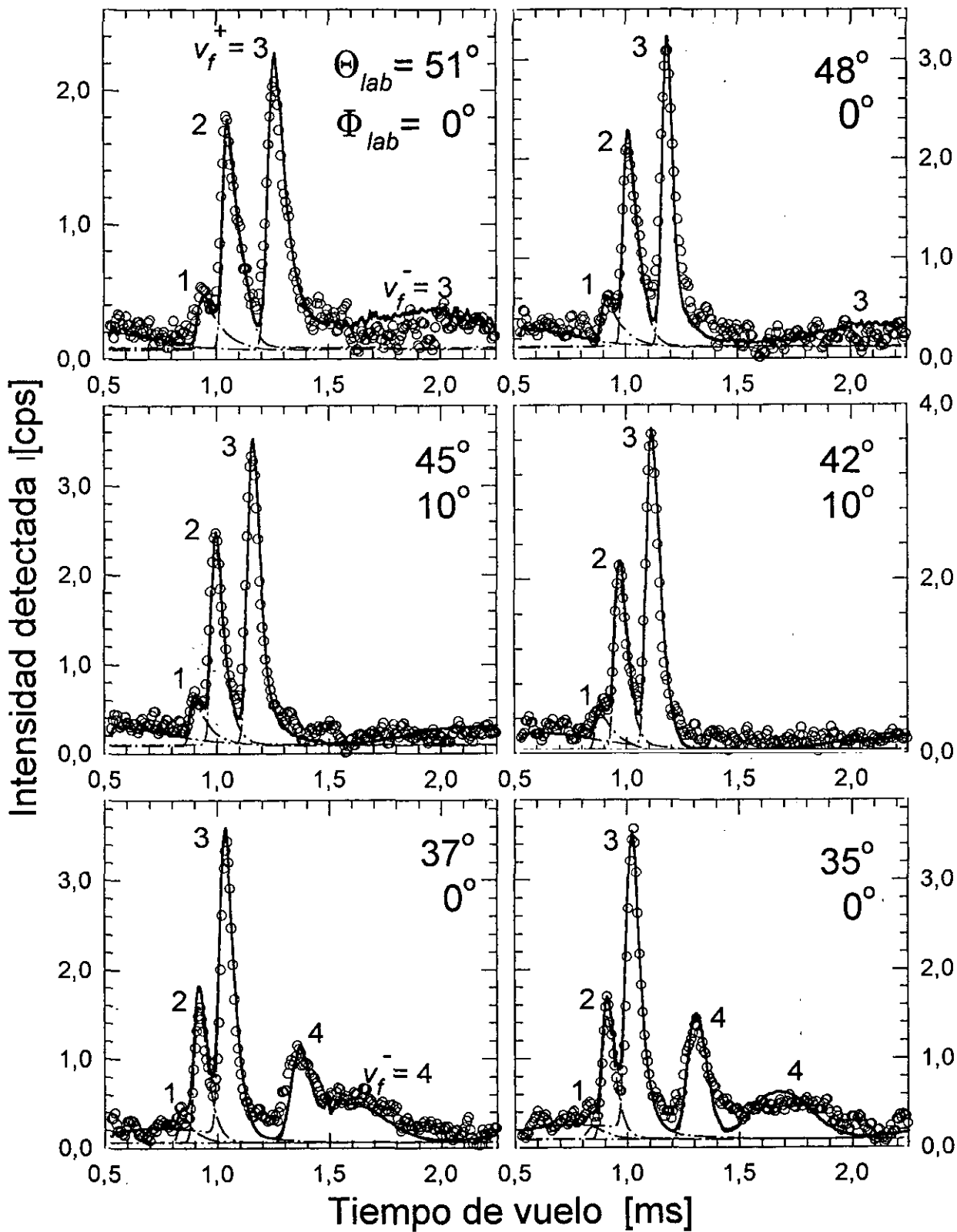


Figura 3.4 (continuación).

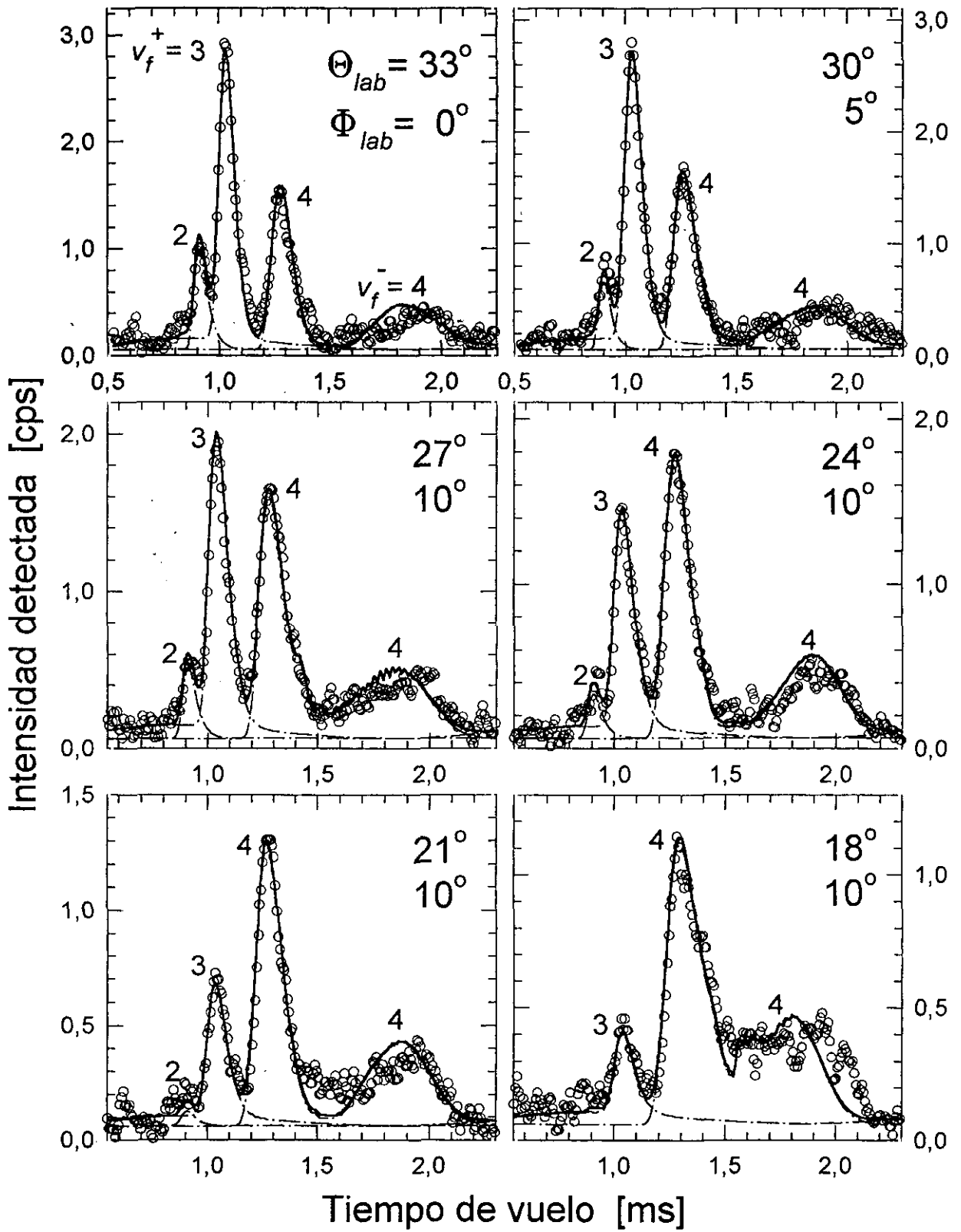


Figura 3.4 (continuación).

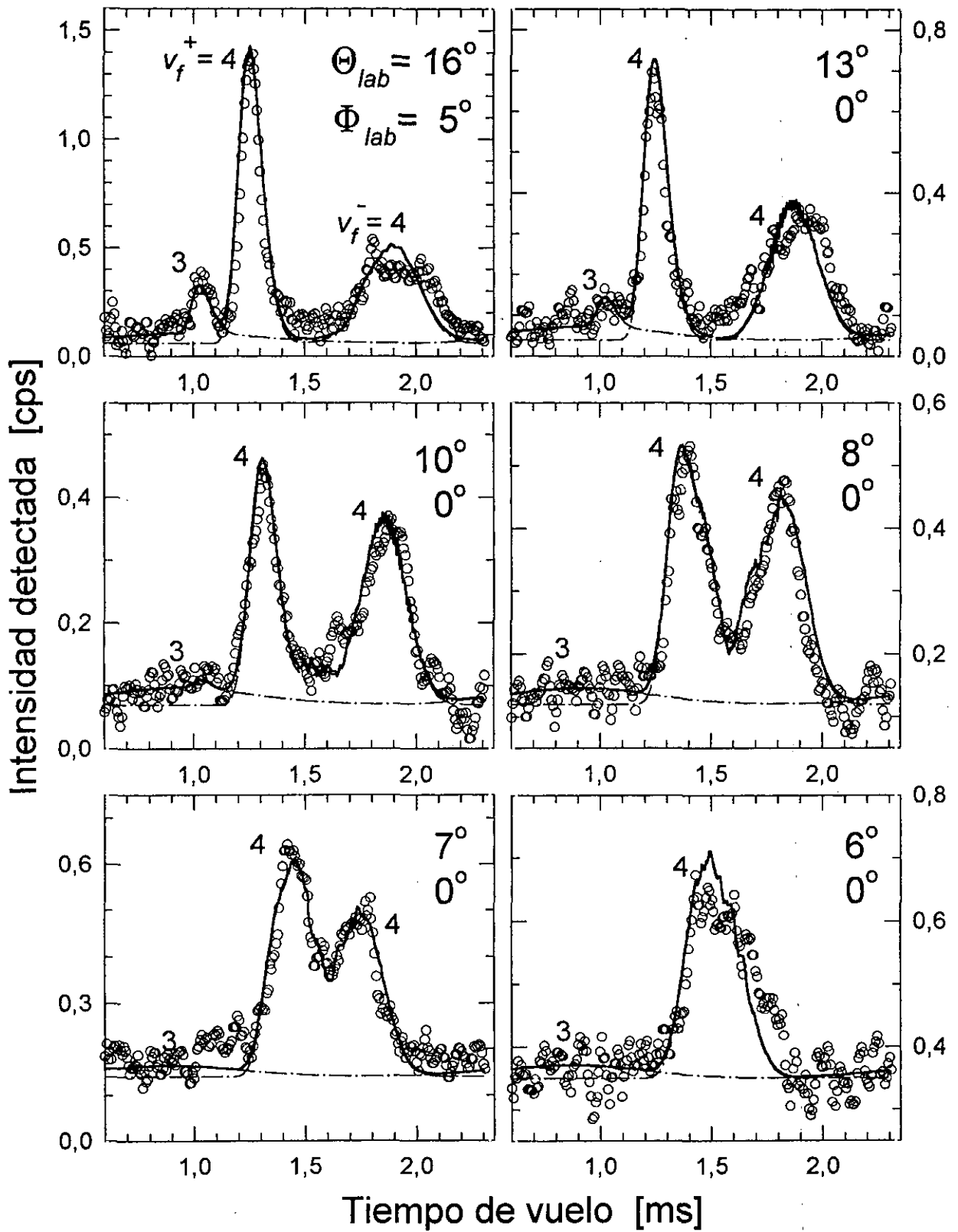


Figura 3.4 (continuación).

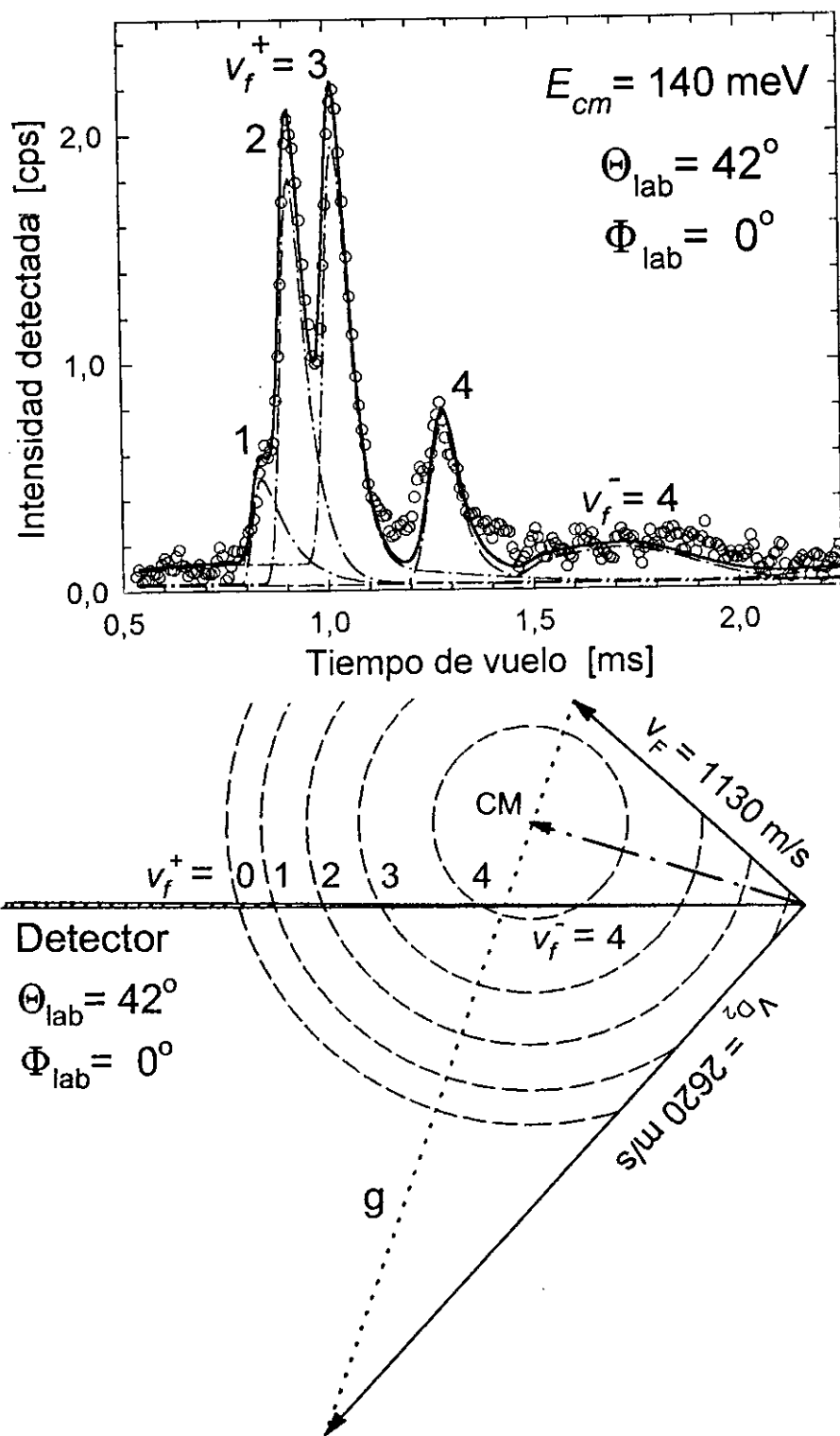


Figura 3.5: Como la figura 3.1 para el experimento de dispersión reactiva F-D₂ a la energía de colisión $E_{cm} = 140 \pm 3 \text{ meV}$.

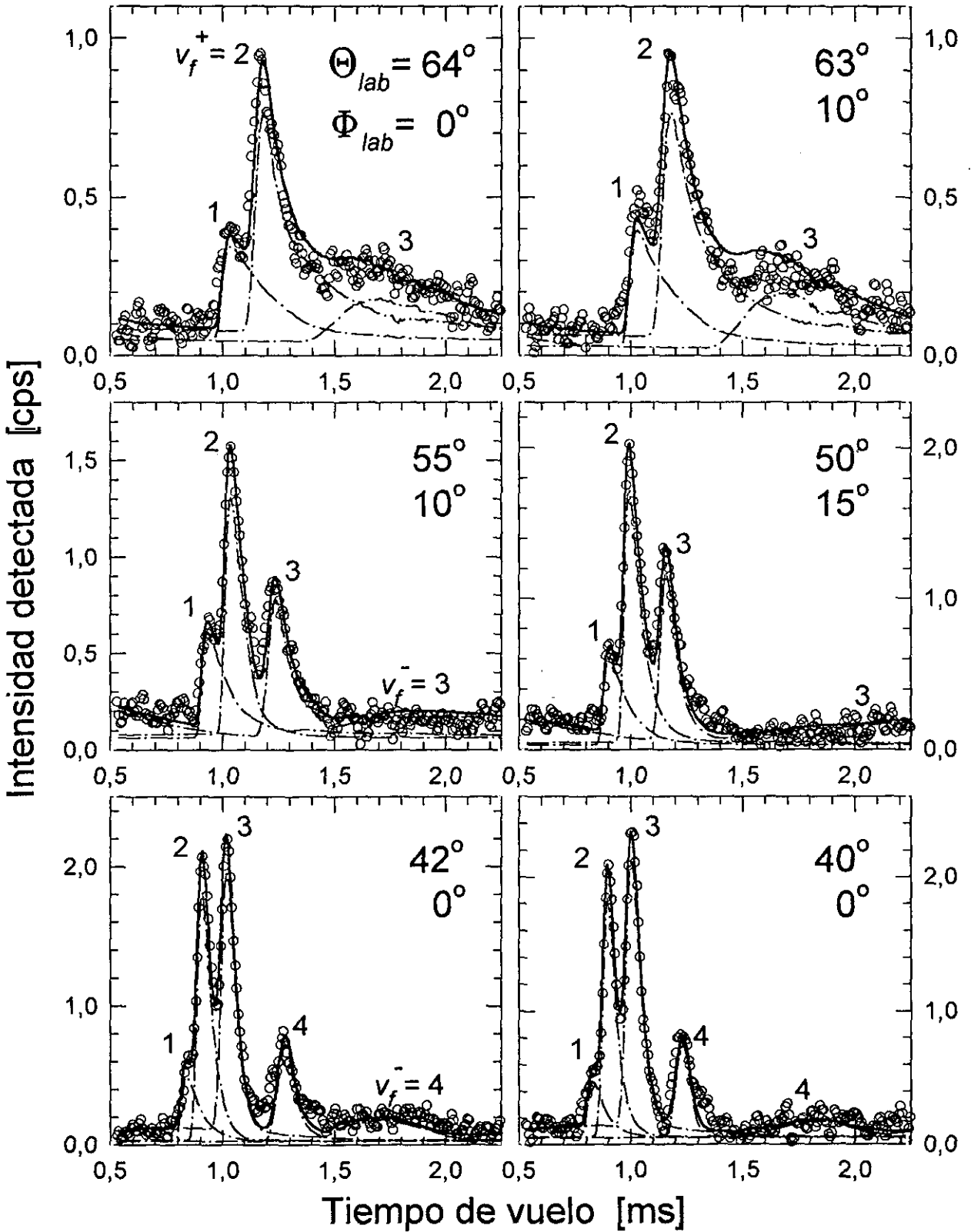


Figura 3.6: Como la figura 3.2 para el experimento de dispersión reactiva F-D₂ a la energía de colisión $E_{cm} = 140 \pm 3$ meV. Condiciones experimentales en la tabla III.1.

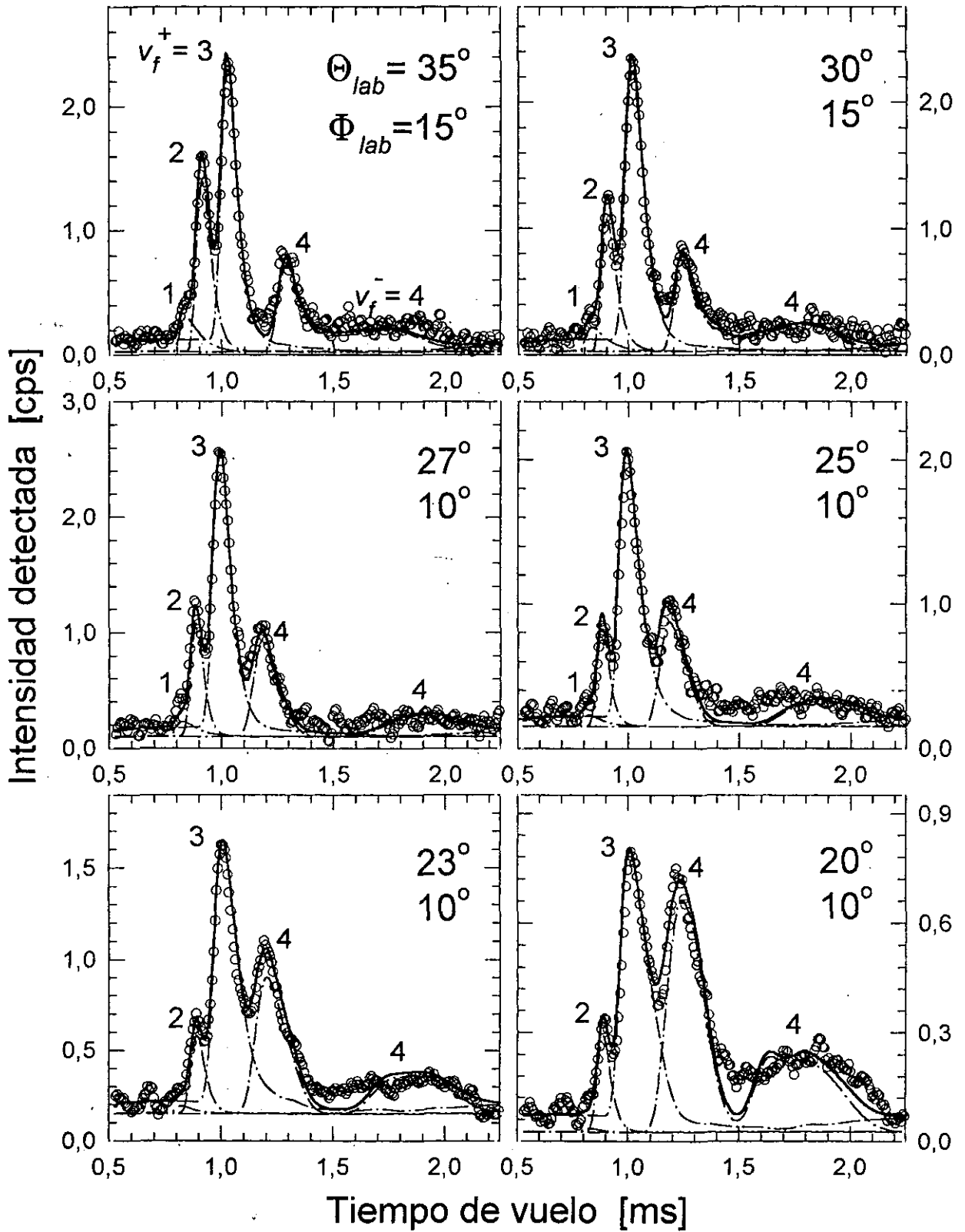


Figura 3.6 (continuación).

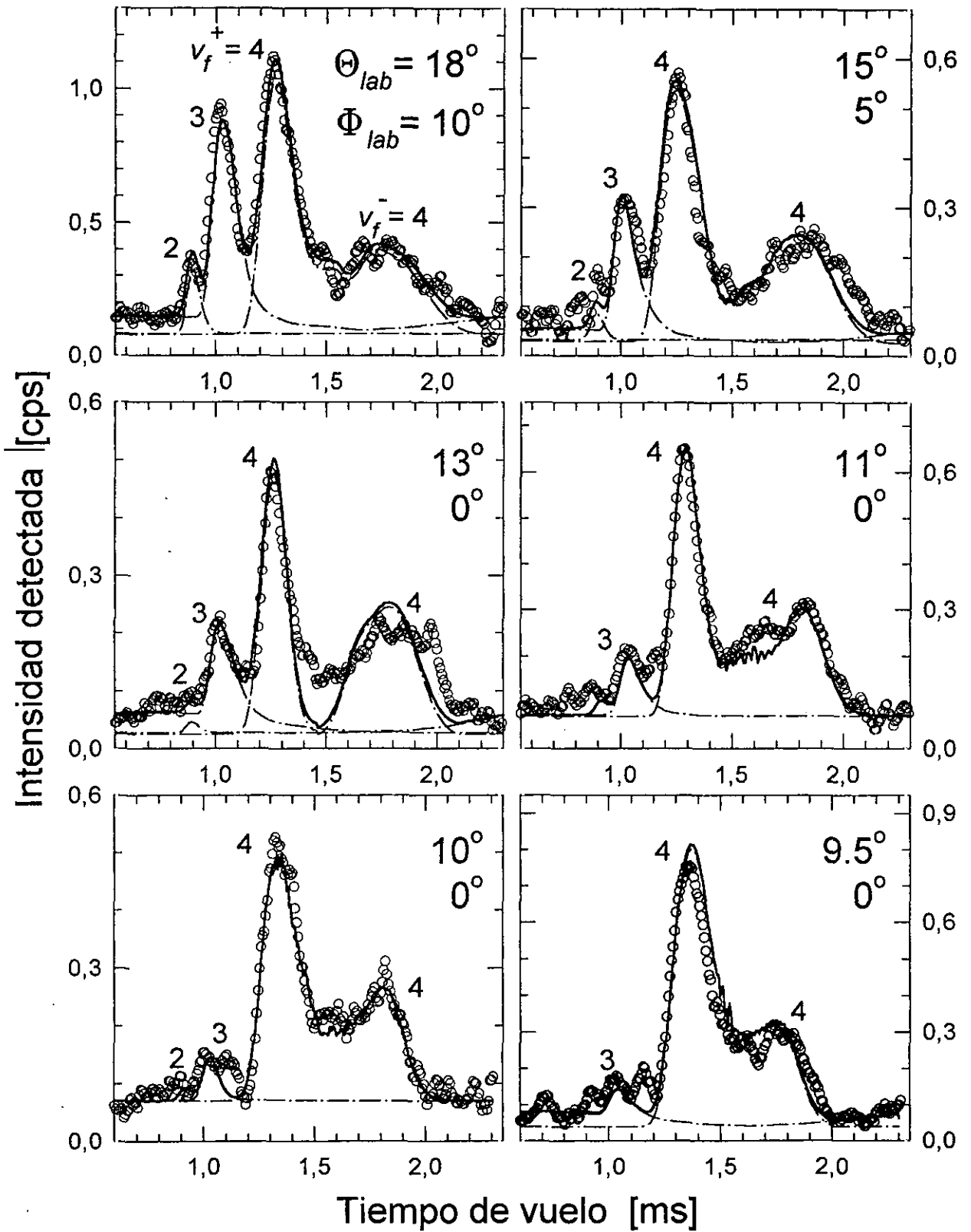


Figura 3.6 (continuación).

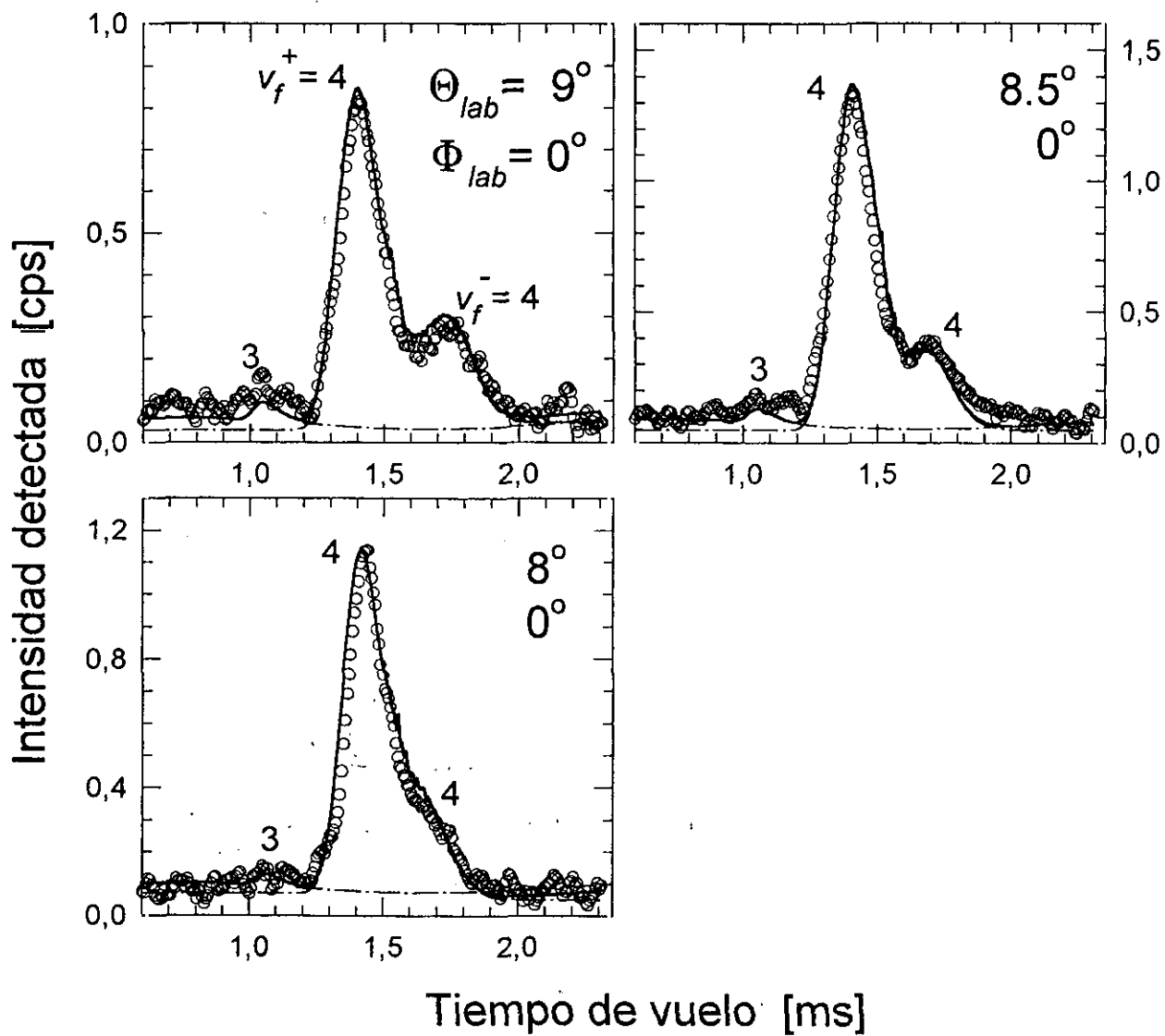


Figura 3.6 (continuación).

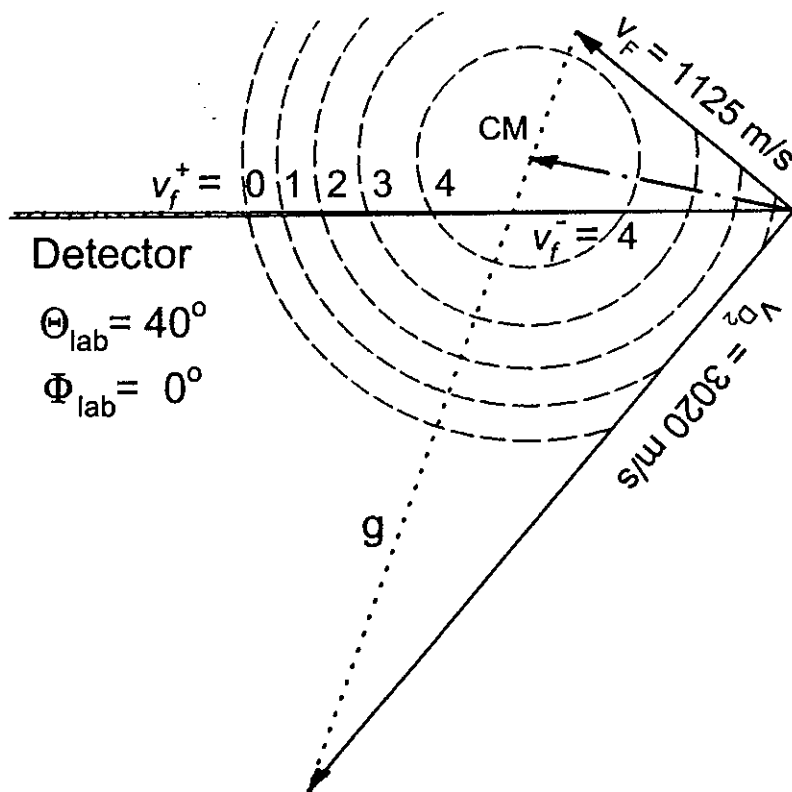
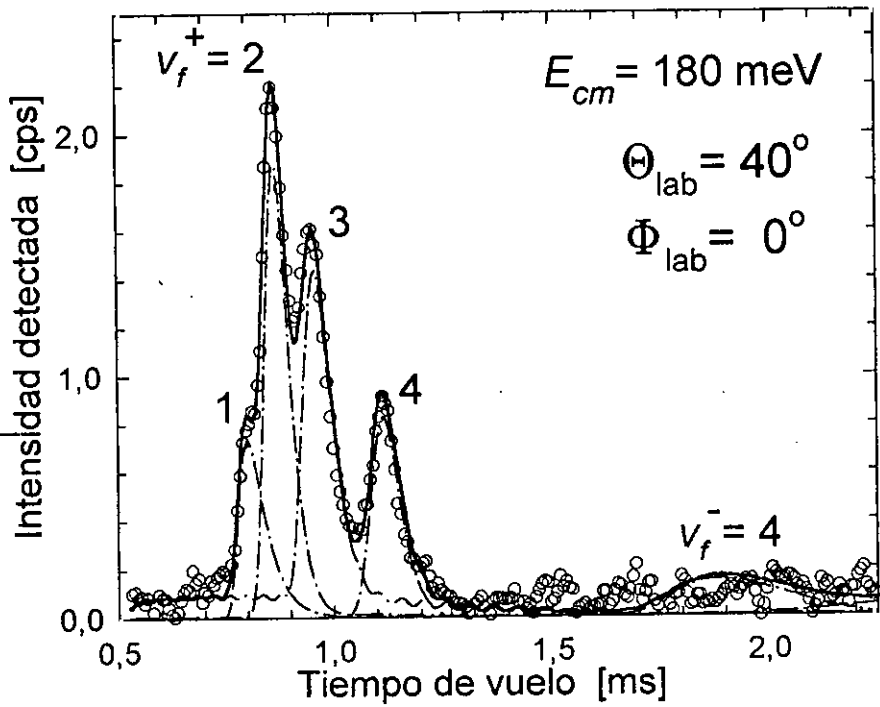


Figura 3.7: Como la figura 3.1 para el experimento de dispersión reactiva F-D₂ a la energía de colisión $E_{cm} = 180 \pm 4 \text{ meV}$.

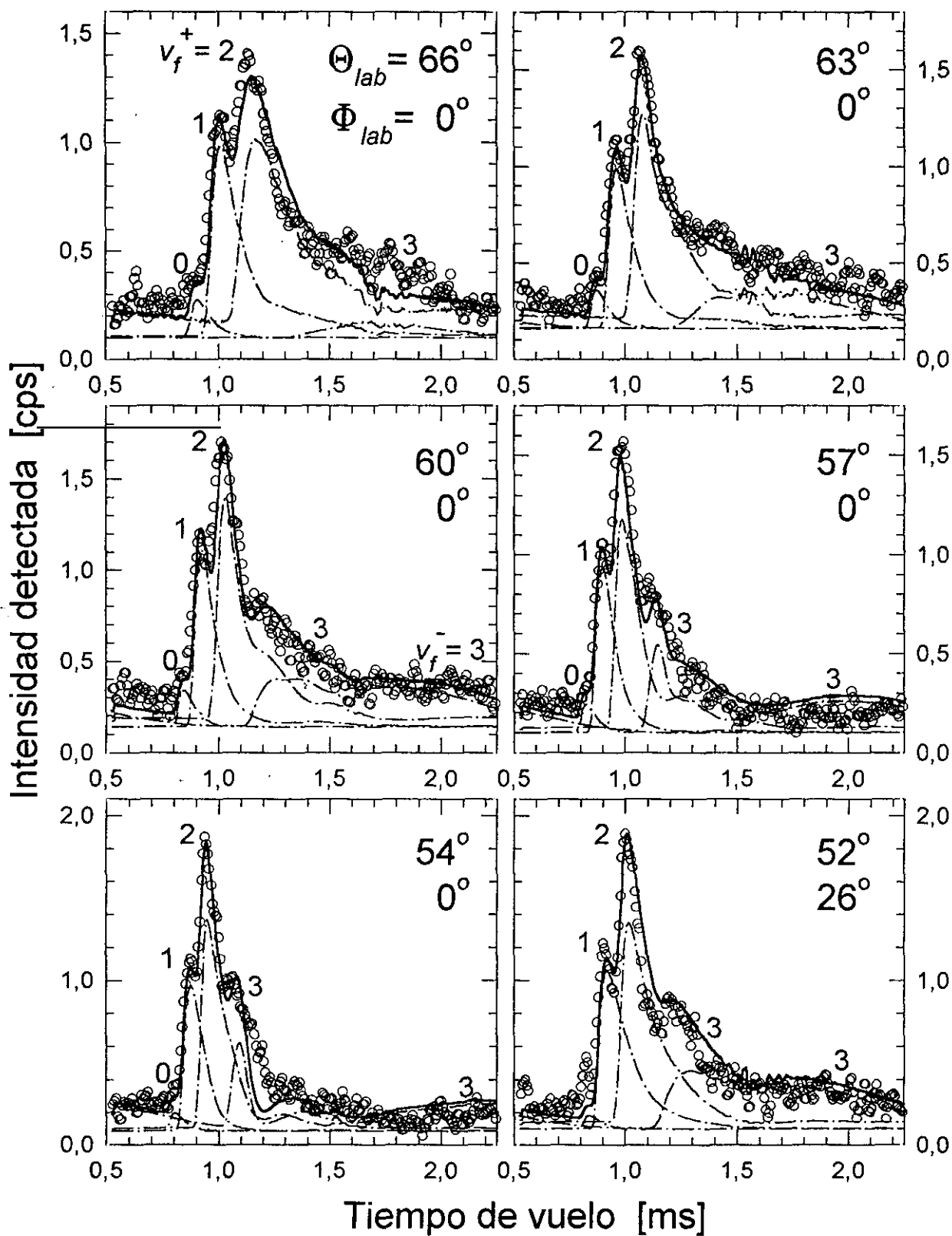


Figura 3.8: Como la figura 3.2 para el experimento de dispersión reactiva F-D₂ a la energía de colisión $E_{cm} = 180 \pm 4$ meV. Condiciones experimentales en la tabla III.1.

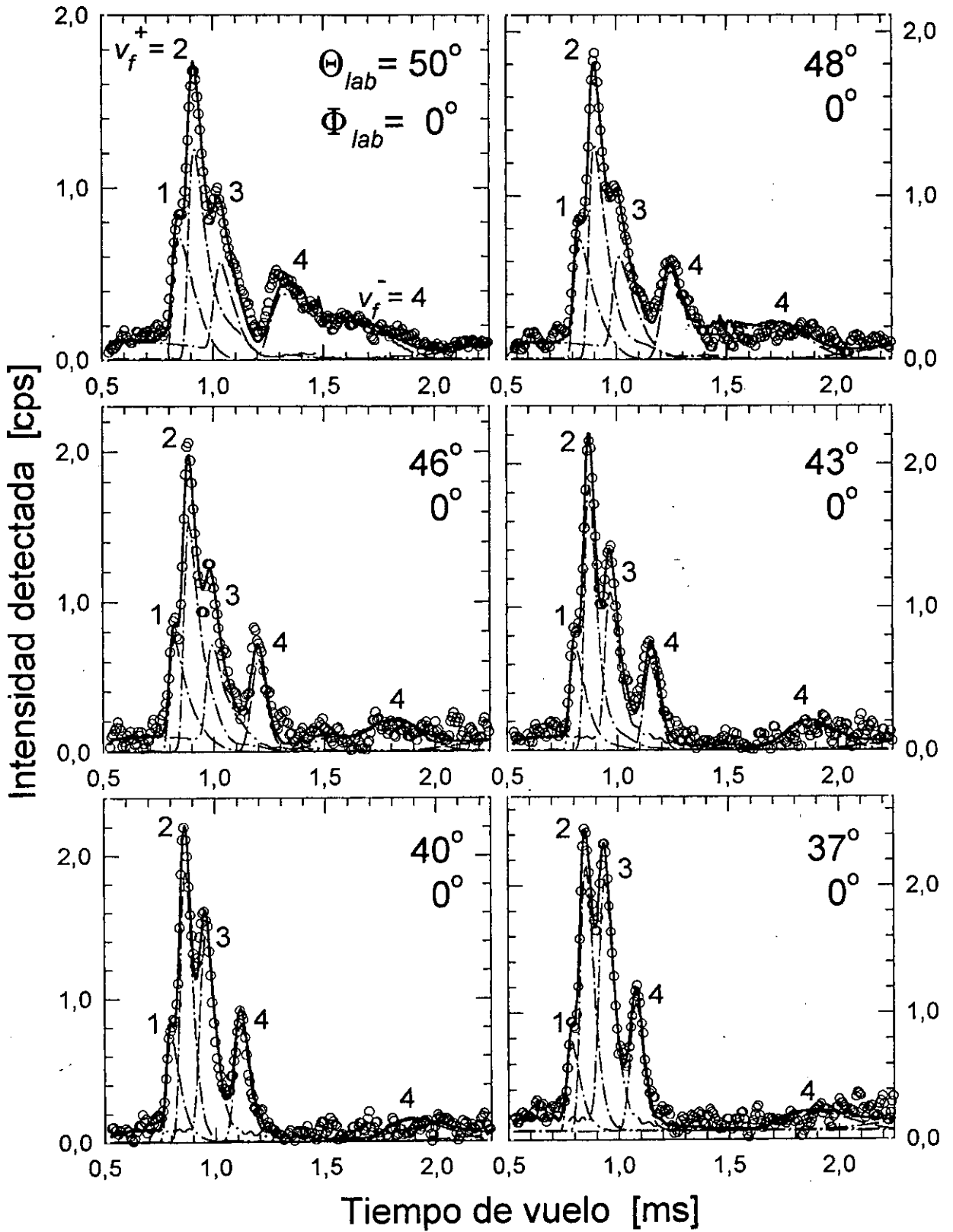


Figura 3.8 (continuación).

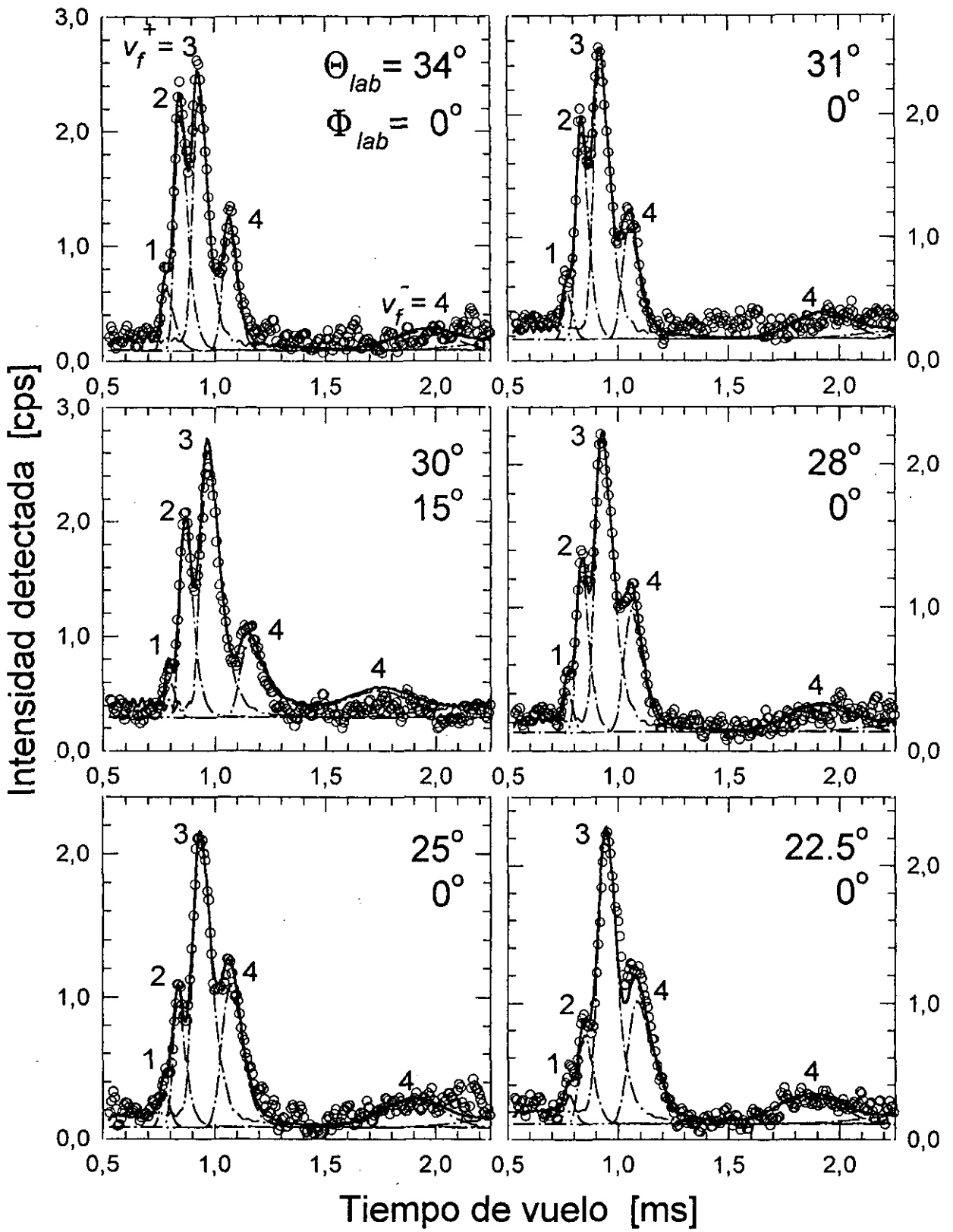


Figura 3.8 (continuación).

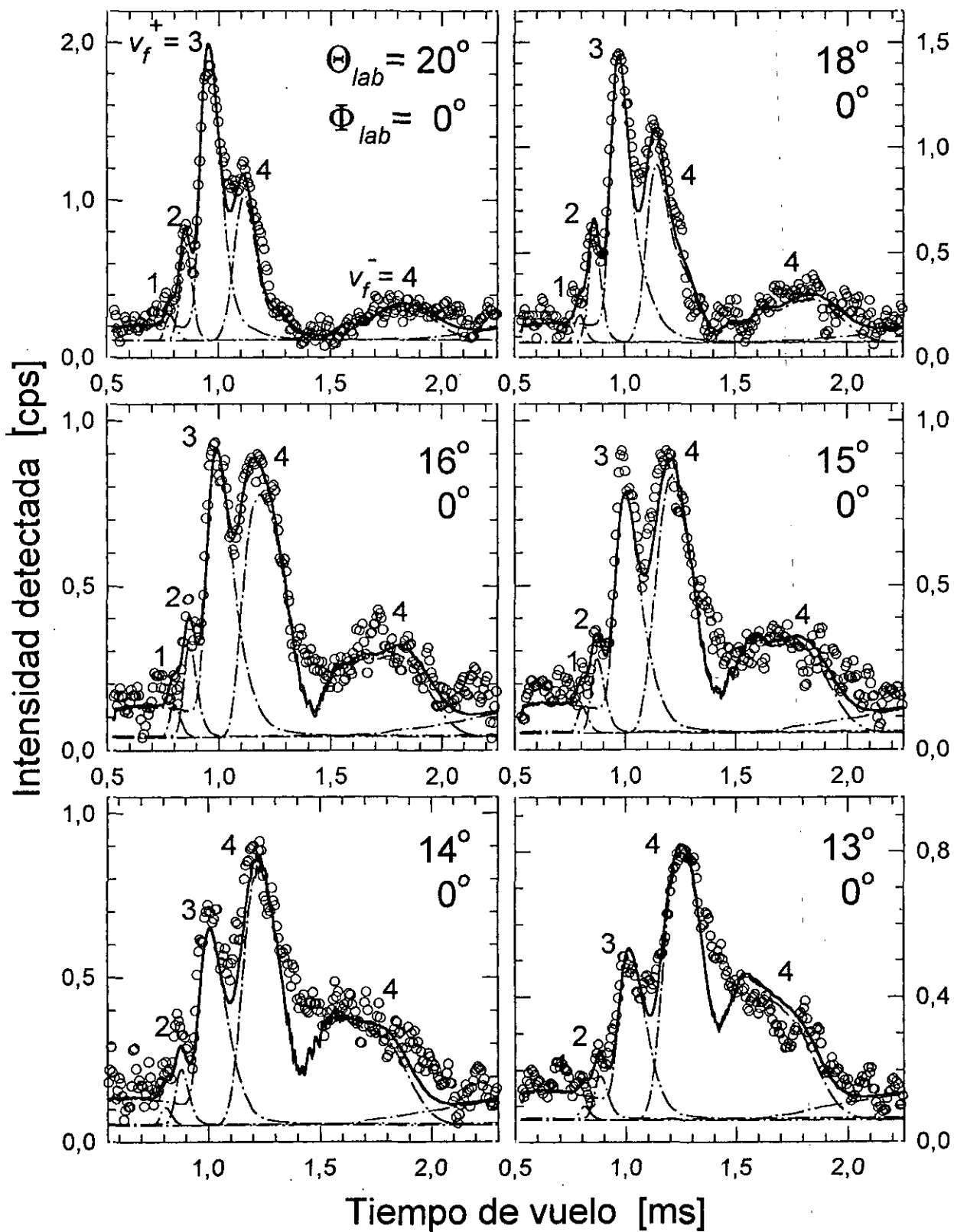


Figura 3.8 (continuación).

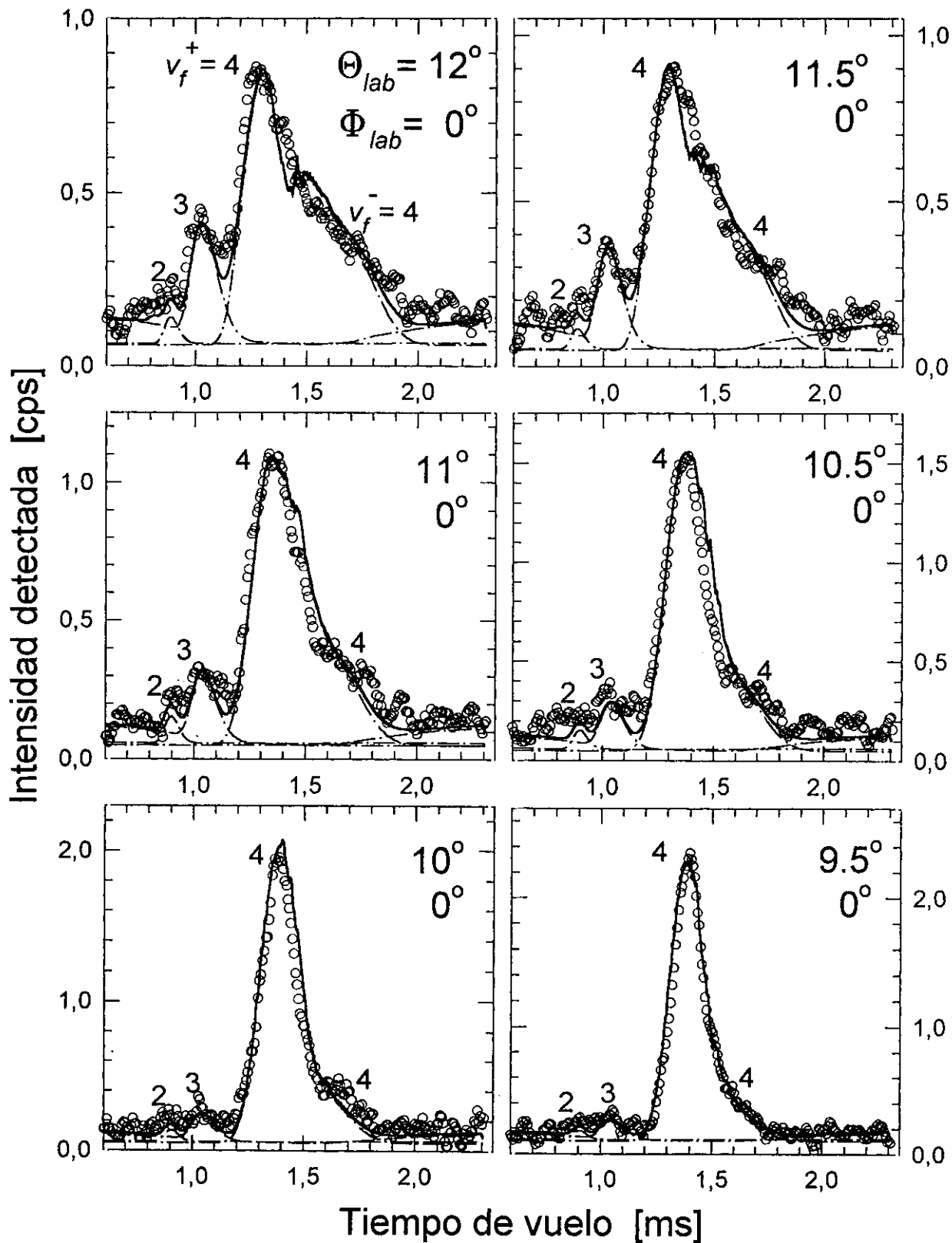


Figura 3.8 (continuación).

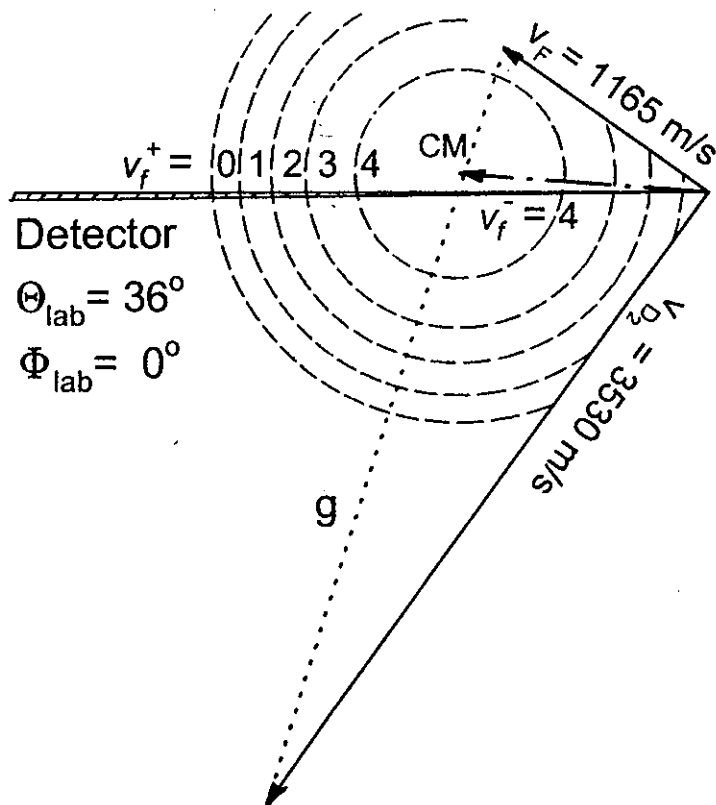
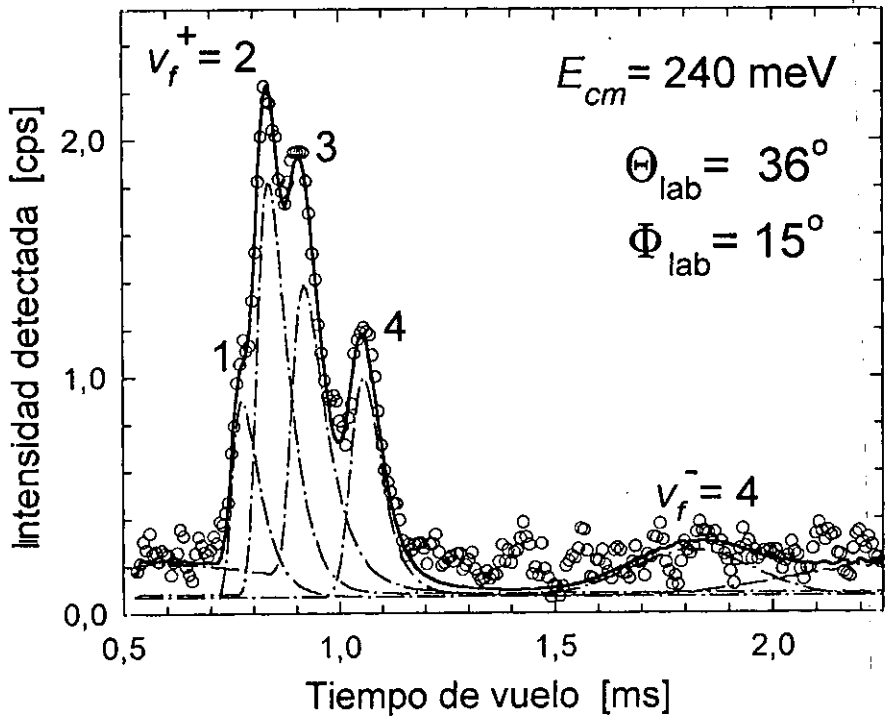


Figura 3.9: Como la figura 3.1 para el experimento de dispersión reactiva F-D₂ a la energía de colisión $E_{cm} = 240 \pm 5 \text{ meV}$.

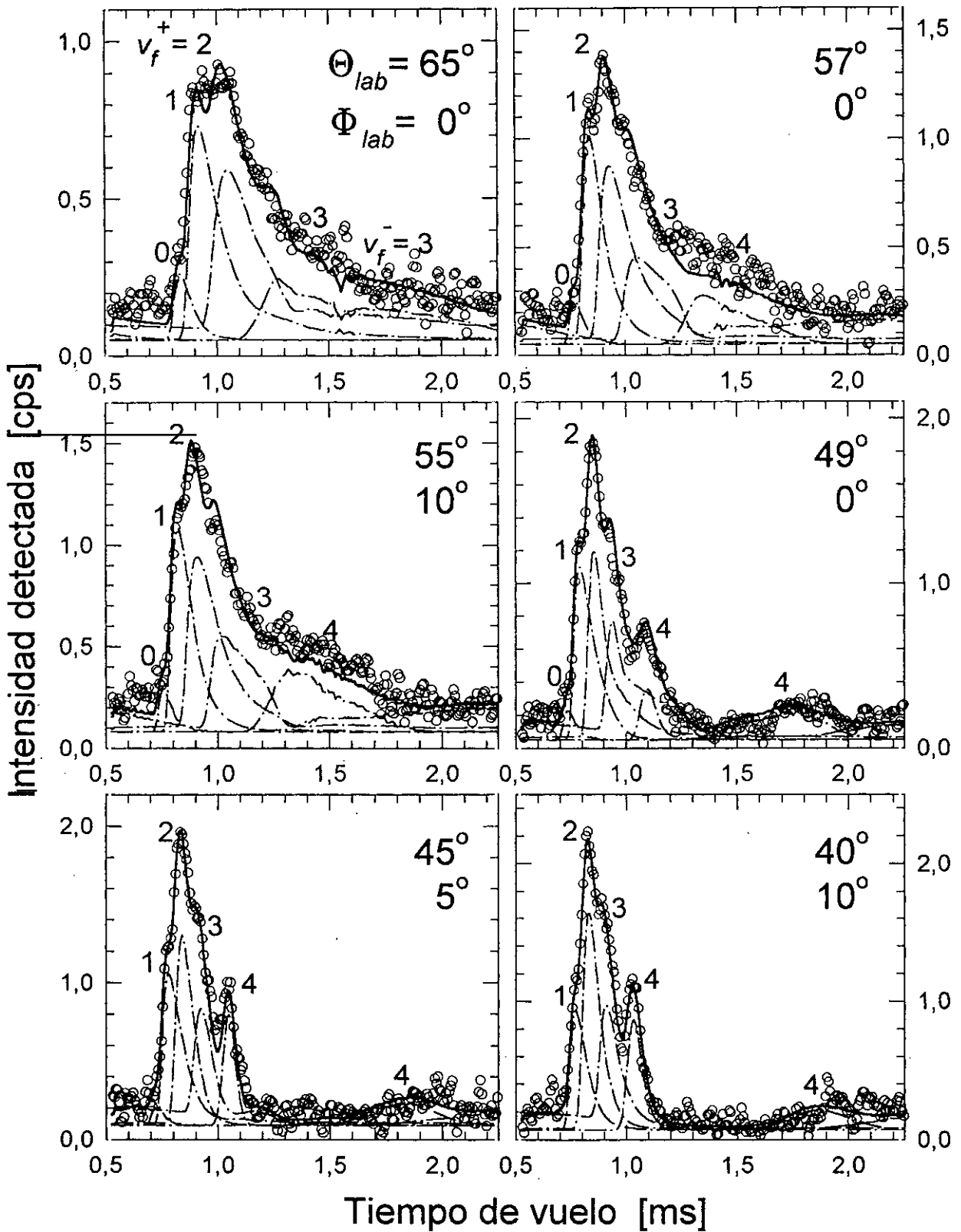


Figura 3.10: Como la figura 3.2 para el experimento de dispersión reactiva F-D₂ a la energía de colisión $E_{cm} = 240 \pm 5$ meV. Condiciones experimentales en la tabla III.1.

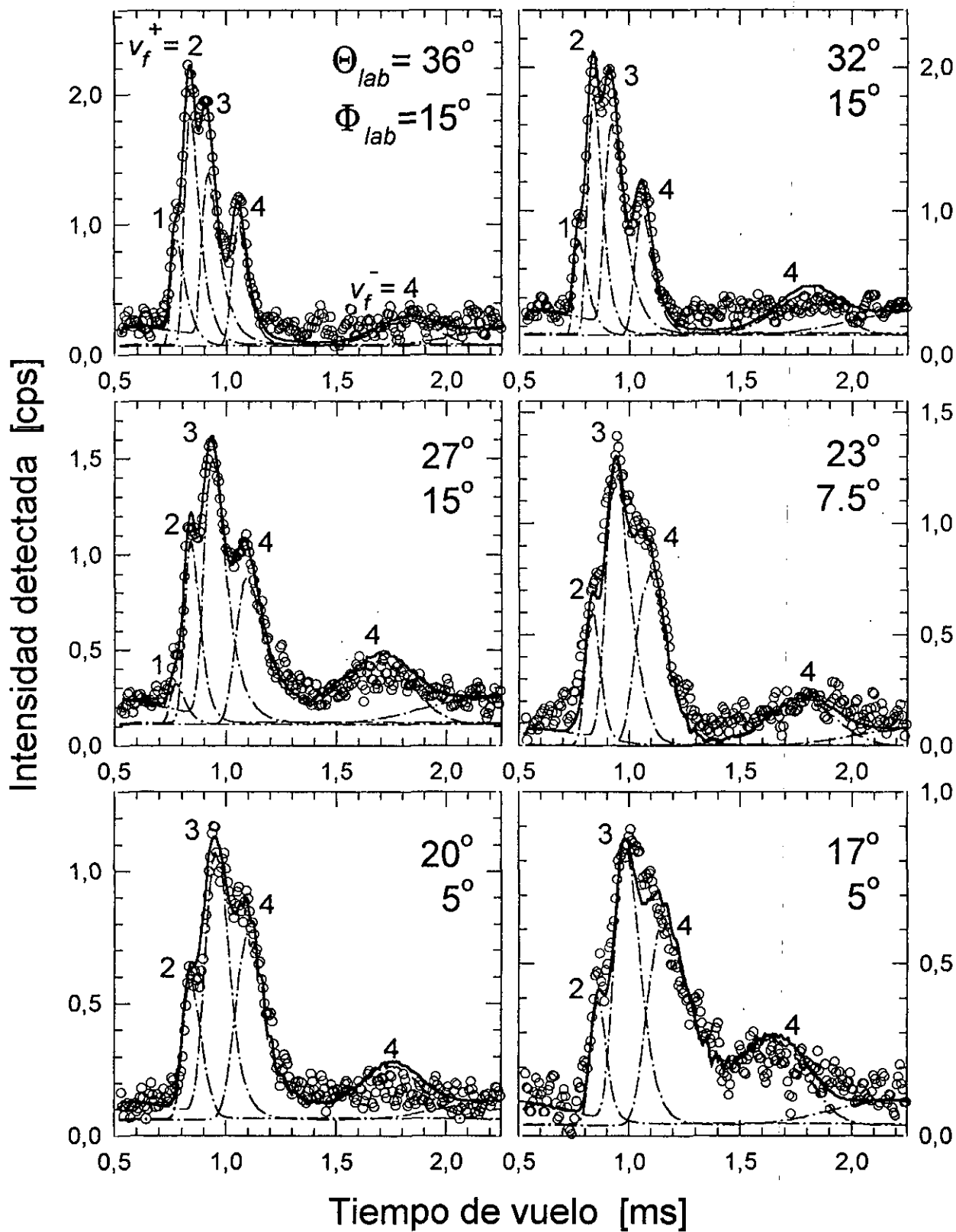


Figura 3.10 (continuación).

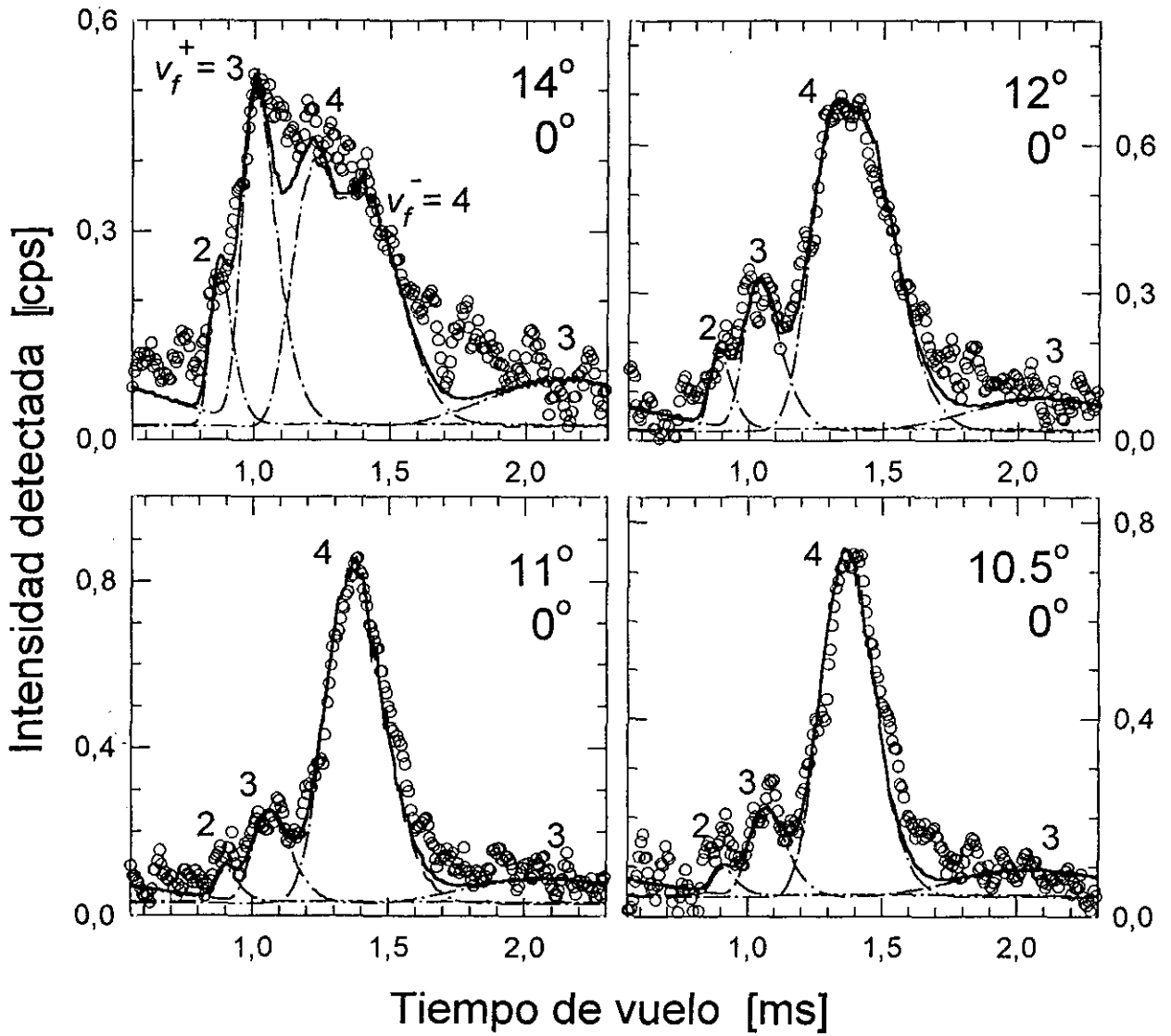


Figura 3.10 (continuación).

Como consecuencia de la elevada concentración de argón en el haz de flúor (un 90%) y de la alta sección eficaz diferencial de dispersión elástica Ar-D₂ en comparación con la reactiva F-D₂ (véanse las figuras 3.30 y 3.23) el Ar dispersado y doblemente ionizado en el detector (Ar⁺⁺, $m/e = 20$) contribuye apreciablemente a la intensidad detectada en la masa $m/e = 21$ del ion DF⁺. En el intervalo de ángulos de laboratorio $\Theta_{lab} = 0^\circ - 30^\circ$ accesible cinemáticamente a la dispersión elástica Ar-D₂ la presencia de Ar puede contaminar la señal reactiva. Esta región angular corresponde en general a $\theta_{cm} < 90^\circ$ para la dispersión reactiva F-D₂.

Esto ocurre a pesar de que la resolución del espectrómetro de masas en los presentes experimentos, $m/\Delta m = 35$, reduce en tres órdenes de magnitud la detección del Ar⁺⁺ en las masas adyacentes a la $m/e = 20$. Adicionalmente, la sección eficaz de ionización por impacto electrónico es unas 15 veces menor para el proceso Ar \rightarrow Ar⁺⁺ que para el Ar \rightarrow Ar⁺ [77, 78]. Se concluye que la detección del Ar en la masa 21 es aproximadamente $\sim 10^4$ veces menos probable que la detección de este mismo átomo en la masa 40. En un experimento de dispersión Ar-D₂ la señal detectada en el canal de máxima intensidad es típicamente de $\sim 10^4$ cps (figuras 3.24-3.28). La misma señal detectada en la masa $m/e = 21$ es, por tanto, del orden de 1 cps/canal, que es comparable a la señal reactiva detectada en el intervalo angular ($\Theta_{lab} < 30^\circ$), como se aprecia en las figuras 3.1-3.10.

Con el fin de disminuir al máximo la presencia de Ar en los experimentos de dispersión reactiva, para los espectros de tiempo de vuelo medidos a ángulos de dispersión pequeños el espectrómetro de masas se desplazó ligeramente de la masa $m/e = 21$ hacia la masa $m/e = 22$. De esta manera, la señal procedente del Ar⁺⁺ se redujo en un factor ~ 5 mientras que la contribución reactiva procedente del DF⁺ lo hizo en menos de un 50%. La reducción en la eficiencia de detección del DF⁺ se determinó y controló regularmente mediante la repetición en la masa desplazada del espectro reactivo tomado como referencia a la energía de colisión correspondiente (espectros representados en las figuras 3.1, 3.3, 3.5, 3.7 y 3.9, como se mencionó anteriormente).

En la figura 3.11 se muestran dos espectros representativos a 110 y 140 meV de energía de colisión medidos a ángulos de dispersión pequeños. La contribución del Ar se observa en ambos casos en forma de un pico de tiempo de vuelo ($t \sim 1.2$ ms) claramente resuelto entre los picos correspondientes a los productos DF($v_f=3$) ($t \sim 1.0$ ms) y DF($v_f=4$) ($t \sim 1.4$ y 1.7 ms) de la reacción F-D₂. Como se puede apreciar en la figura, el pico asociado al Ar, con una altura de ~ 0.2 cps en comparación con el máximo de señal reactiva de 0.5-0.9 cps, es fácilmente identificable cinemáticamente y puede substraerse del espectro sin dificultad.

El procedimiento seguido sistemáticamente en los presentes experimentos comienza con la realización a cada energía de colisión de un experimento de dispersión Ar-D₂ (con detección en la masa $m/e = 40$) en las mismas condiciones cinemáticas e incluyendo

todos los ángulos de dispersión (Θ_{lab}, Φ_{lab}) de los espectros del experimento reactivo F-D₂. A continuación, los picos de tiempo de vuelo del Ar se escalan con un único factor global para igualar su altura ($\sim 10^4$ cps) a la de los mismos picos observados resueltos en los espectros tomados en la masa $m/e = 21$ (~ 0.2 cps). Finalmente, la señal procedente del Ar se sustrae de los espectros reactivos como se ilustra en los ejemplos de la figura 3.11.

En los dos paneles superiores (figuras 3.11a y c) se representa con una curva continua el mejor ajuste del espectro de Ar-D₂ medido en la masa 40 escalado a la altura del pico observado al mismo ángulo de dispersión en la masa 21. Los paneles inferiores (figura 3.11b y d) muestran los espectros de dispersión reactiva (o) tras la sustracción de la contribución del Ar. La simulación de los picos de tiempo de vuelo del producto DF se incluye también para facilitar su identificación.

III.B Simulación y análisis de los espectros

III.B.1 Deconvolución

Los espectros de tiempo de vuelo medidos fueron simulados y analizados a partir de la siguiente convolución tridimensional para la intensidad en función del tiempo detectada a una dirección de laboratorio dada [79], $S(\Theta_{lab}, \Phi_{lab}, t_n)$, con el fin de extraer secciones eficaces diferenciales reactivas estado a estado:

$$S(\Theta_{lab}, \Phi_{lab}, t_n) = \int d^3\mathbf{r} n_F(\mathbf{r}) n_{D_2}(\mathbf{r}) \int d\Omega D(\Omega, \mathbf{r}; \Theta_{lab}, \Phi_{lab}) \times \\ \int \int dv_F dv_{D_2} f_F(v_F) f_{D_2}(v_{D_2}) g \times \\ \sum_{j_i} \rho(j_i) \sum_{q=1,2} \sum_p \left(\frac{d\sigma}{d\omega} \right)_{pq} \left| \frac{d\omega}{d\Omega} \right|_{pq} \frac{1}{v_{pq}} F(t_n) \quad (3.22)$$

con

$$\left| \frac{d\omega}{d\Omega} \right|_{pq} = \frac{v_{pq}^2}{u_p^2 |\cos \xi_{pq}|}$$

$$F(t) = H[\tau_{pq} - t_n] H[(t_n + \delta) - \tau_{pq}]$$

Las integrales fueron calculadas numéricamente por medio de un barrido Monte Carlo de las velocidades y las densidades espaciales de los reactivos F y D₂ en el centro de dispersión con distribuciones de probabilidad $f_\lambda(v_\lambda)$ y $n_\lambda(\mathbf{r})$ ($\lambda \equiv F, D_2$), respectivamente, determinadas por las distribuciones experimentales de velocidad y las divergencias angulares de los haces moleculares reactivos:

$$f_{\lambda}(v_{\lambda}) = N_v v_{\lambda}^2 \exp \left[- \left(\frac{v_{\lambda} - v_{\lambda}^{\circ}}{\Delta v_{\lambda}} \right)^2 \right] \quad (3.23)$$

$$\hat{n}_{\lambda}(\mathbf{r}) = \hat{n}_{\lambda}^{\circ} \cdot \hat{n}_{\lambda}(\mathbf{r}) = \hat{n}_{\lambda}^{\circ} N_{\gamma} \exp \left[- \left(\frac{\gamma(\mathbf{r})}{\Delta \gamma_{\lambda}} \right)^2 \right] \quad (3.24)$$

La distribución de velocidad de los haces viene definida por v_{λ}° , que aproximadamente coincide con la velocidad más probable, y por Δv_{λ} , la anchura a media altura. El vector de posición \mathbf{r} se refiere a un punto en el volumen de dispersión (esto es, el de intersección de los haces) y la distribución de densidad de cada uno de los reactivos en dicho volumen se define mediante el producto de una densidad central, $\hat{n}_{\lambda}^{\circ}$, por una función gaussiana cuya anchura, $\Delta \gamma / (2\sqrt{\ln 2})$, está determinada por la divergencia angular de los haces moleculares. Finalmente, N_v y N_{γ} son factores de normalización para $f_{\lambda}(v)$ y $\hat{n}_{\lambda}(\mathbf{r})$.

El resto de la notación en la expresión (3.22) es como sigue: $\rho(j_i)$ es la población relativa inicial del estado rotacional j_i del D_2 , g es la velocidad relativa inicial, $(d\sigma/d\omega)_{pq}$ es la sección eficaz diferencial en el sistema de referencia del centro de masas para un producto DF en el estado vibrorrotacional $p \equiv (v_f, j_f)$; v_{pq} es la velocidad final de dicho producto en el sistema de referencia de laboratorio con el subíndice $q = (+ \text{ ó } -)$ denotando, respectivamente, velocidades del producto en el sistema de centro de masas, u_p , a la derecha y a la izquierda de g (productos "rápidos" y "lentos" en el laboratorio, véanse los diagramas de Newton en las figuras 3.1–3.10); ξ_{pq} es el ángulo que subtienden v_{pq} y u_p ; y, por último, τ_{pq} es el tiempo de vuelo total en el experimento, el cual, como se discutió en el apartado II.C, es la suma de las siguientes tres contribuciones: a) el tiempo de vuelo de la molécula de D_2 desde el disco modulador del haz hasta el centro de dispersión, b) el tiempo de vuelo del producto DF desde éste hasta la región de ionización y c) el tiempo de vuelo del ion DF^+ en el filtro de masas hasta su detección en el multiplicador de electrones.

Cada canal de tiempo de vuelo en el experimento tiene asociada una ventana temporal $[t_n, t_n + \delta]$, donde t_n y δ son, respectivamente, el tiempo y la anchura (FWHM) del n -ésimo canal ($n = 1 - 255$, con $t_1 = 0.532 \mu s$, $t_{255} = 2.310 \mu s$ para $\delta = 7 \mu s$). El producto de funciones de Heaviside $H(x)$ (igual a 1 para $x > 0$ e igual a 0 para $x < 0$) en la expresión 3.22 asegura que sólo aquellos productos con tiempo de vuelo τ_{pq} dentro de la correspondiente ventana temporal contribuyen a la intensidad detectada en un canal dado.

La integral en el ángulo sólido Ω da cuenta del cono de aceptación del detector, representado por la función $D(\Omega, \mathbf{r}; \Theta_{lab}, \Phi_{lab})$ en la que también está contenida la sensibilidad del dispositivo para la detección del producto correspondiente (DF en los

experimentos de dispersión reactiva), es decir la probabilidad de que dicho producto sea detectado una vez penetre en el detector. El factor $1/v_{pq}$ en la expresión (3.22) corrige de la detección proporcional a la densidad de productos, en lugar de al flujo, derivada de la técnica de ionización por bombardeo electrónico.

En el análisis cinemático, la energía rotacional de cada estado inicial j_i fue simplemente sumada a la exotermicidad de la reacción ($1.382 \text{ eV} = 31.86 \text{ kcal/mol}$). En definitiva, las secciones eficaces diferenciales reactivas extraídas del presente análisis se deben interpretar como el promedio de aquéllas para cada uno de los estados rotacionales del D_2 con pesos estadísticos $\rho(j_i)$ de acuerdo a las poblaciones rotacionales iniciales relativas en cada experimento (tabla II.8).

III.B.2 Secciones eficaces

El análisis experimental culmina con la determinación mediante prueba y error de las secciones eficaces diferenciales reactivas $(d\sigma/d\omega)_{v_f j_f}$ que reproduzcan por medio de la expresión 3.22 los espectros de tiempo de vuelo medidos. Con este fin, las secciones eficaces diferenciales (SED) para los distintos estados vibrorrotacionales (v_f, j_f) de los productos DF fueron construidas a partir de la siguiente funcionalidad, similar a la sugerida previamente por Neumark *et al.* [27]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\omega}\right)_{v_f j_f} = \sum_k A_k(v_f) P_k(j_f; v_f) G_k(\theta_{cm}) \quad (3.25)$$

con

$$P_k(j_f; v_f) = N_k \int_{j_f}^{j_f+1} dj_f (j_f + 1/2) \left(\frac{E_{rot}(j_f)}{E_{rec}(v_f)}\right)^{\alpha_k(v_f)} \left(1 - \frac{E_{rot}(j_f)}{E_{rec}(v_f)}\right)^{\beta_k(v_f)} \quad (3.26)$$

$$N_k = \left(\sum_{j_f} P_k(j_f; v_f)\right)^{-1}$$

$$\beta_k(v_f) = \alpha_k(v_f) \left(\frac{E_k(v_f)}{1 - E_k(v_f)}\right)$$

$$G_k(\theta_{cm}) = H[(\theta_{cm} - (\theta_{cm}^k - \Delta))] H[(\theta_{cm}^k + \Delta) - \theta_{cm}]$$

La función prueba $(d\sigma/d\omega)_{v_f j_f}$ se estructuró en cajas discretas correspondientes a los intervalos angulares $[\theta_{cm}^k - \Delta, \theta_{cm}^k + \Delta]$ de anchura $2\Delta = 3^\circ$ y ángulo de dispersión medio

$\theta_{cm}^k = (2k-1) \Delta$, donde el índice k ($k=1-60$) denota la k -ésima caja. La función $G_k(\theta_{cm})$ en la expresión 3.25, un producto de dos funciones escalón de Heavyside similar al de la expresión 3.22, se utiliza para indicar que se toma un valor constante, determinado por el producto $A_k(v_f) \cdot P_k(j_f; v_f)$, para la sección eficaz diferencial en cada uno de los intervalos angulares discretos. El ángulo de dispersión $\theta_{cm} = 0^\circ$ corresponde a una velocidad final del producto DF en la misma dirección y sentido que la velocidad de incidencia del F, siempre en el sistema de centro de masa, mientras que $\theta_{cm} = 180^\circ$ corresponde a la misma dirección pero al sentido contrario.

Tres parámetros ajustables fueron asociados en el análisis a cada caja angular, diferentes para cada uno de los estados vibracionales de salida: $A_k(v_f)$, $\alpha_k(v_f)$ y $E_k(v_f)$. El primero de ellos corresponde a la SED vibracional total (sumada a todos los estados rotacionales finales) del producto v_f en el k -ésimo intervalo angular. Los dos últimos parámetros determinan, respectivamente, la posición del máximo y la anchura de la distribución rotacional de dicho estado vibracional, $P_k(j_f; v_f)$. Los valores de los parámetros que proporcionan el mejor ajuste a los espectros de tiempo de vuelo en los presentes experimentos se relacionan en el apéndice B.

La energía $E_{rec}(v_f) = \Delta H + E_{cm} - E_{vib}$ es la máxima energía disponible para la excitación translacional y rotacional para un producto con energía vibracional E_{vib} , siendo ΔH la exotermicidad de la reacción y E_{cm} la energía de colisión de los reactivos. La energía rotacional de los productos $E_{rot}(j_f) = (B_v - D_v j_f(j_f + 1)) j_f(j_f + 1)$ fue calculada con las constantes de la referencia [80].

Es importante resaltar que el procedimiento de deconvolución aquí presentado difiere de aquél seguido por Neumark *et al.* en el que se parte de las distribuciones de energía translacional de los productos (expresión (8) de la referencia [27]), en lugar de las distribuciones rotacionales como en el presente trabajo. Ambos tratamientos están íntimamente relacionados, ya que la forma funcional de $P_k(j_f; v_f)$ presentada en la expresión 3.26 es la que se deriva de las distribuciones de energía translacional de Neumark *et al.* (expresión (10) de la referencia [27]).

En las primeras investigaciones de la reacción $F + D_2$ en nuestro grupo [38]–[40], se asumió una distribución de tipo Boltzmann para $P_k(j_f; v_f)$, con la temperatura rotacional como único parámetro ajustable. Tal funcionalidad resultó satisfactoria en los experimentos a baja energía de colisión ($E_{cm} = 82.5$ meV) [38]. Sin embargo, experimentos más recientes a energías de colisión superiores pusieron de manifiesto que el ajuste con una distribución Boltzmann sobreestima sistemáticamente la población de los estados rotacionales altos dentro de cada vibración [39]–[40], en vista de lo cual se investigaron diversos modelos con dos parámetros ajustables. La forma presentada en la expresión 3.25 fue finalmente escogida por su flexibilidad y consistencia con las observaciones experimentales a todas las energías de colisión y ángulos de dispersión.

Con el fin de ilustrar gráficamente la anchura y la separación cinemática típicas de

Tabla III.3: Anchura temporal, Δt , y resolución en energía, E_{cm} , de los picos de tiempo de vuelo de los productos DF($v_f=0-4, j_f=0$) en el espectro típico a $E_{cm}=140$ meV representado en la figura 3.12.

v_f	t_o [ms]	Δt [ms]	ΔE_{exp} [meV]
0	0.76	0.028	140
1	0.81	0.032	120
2	0.88	0.035	90
3	0.99	0.042	60
4	1.25	0.063	25

los picos de tiempo de vuelo de los distintos productos vibrorrotacionales DF(v_f, j_f) en los presentes experimentos de dispersión reactiva F-D₂, en la figura 3.12 se muestra el resultado de la simulación de un espectro a $\Theta_{lab}=35^\circ$, $\Phi_{lab}=15^\circ$ ($E_{cm}=140$ meV) en la que se incluye un único estado rotacional final por producto vibracional. El cálculo se ha realizado para la reacción F+D₂($j_i=0$) tomando una sección eficaz no nula, $(d\sigma/d\omega)_{v_f, j_f}=1$, únicamente para el estado rotacional fundamental de cada producto vibracional ($v_f=0-4, j_f=0$). La altura relativa de los picos simulados refleja por tanto el promedio del factor $|d\omega/d\Omega| \cdot (1/v)$, el jacobiano de la transformación CM→LAB dividido por la velocidad final de cada producto (véase la expresión 3.22), cuyo valor aumenta con la energía interna de los estados finales como se puede apreciar en la figura.

La energía translacional final de los productos dispersados en una dirección dada es tanto mayor cuanto menor es su energía interna (véase la expresión 2.3). De este modo, a los productos vibracionales $v_f=0-4$ les corresponden picos con tiempos de vuelo progresivamente mayores en los espectros. En la figura 3.12 y en la tabla III.3 adjunta se puede observar que al crecer la energía interna de los productos también se incrementan la separación y la anchura de los picos de tiempo de vuelo, mejorando globalmente su resolución en energía, como se discute en el apartado III.B.

En el espectro de la figura 3.12 los picos de tiempo de vuelo simulados son sistemáticamente más rápidos y estrechos que los correspondientes picos experimentales. Esto es de esperar teniendo en cuenta que los productos DF($v_f, j_f=0$), únicos incluidos en la simulación, tienen mayor energía cinética que los productos rotacionalmente excitados. La localización y forma de los picos de tiempos de vuelo viene determinada para cada producto vibracional por la distribución final de estados rotacionales. De esta manera, la variación de los tres parámetros anteriormente definidos, $A_k(v_f)$, $\alpha_k(v_f)$ y $E_k(v_f)$ (expresiones 3.25 y 3.26) hasta ajustar la simulación numérica al espectro experimental correspondiente permite extraer las secciones eficaces diferenciales

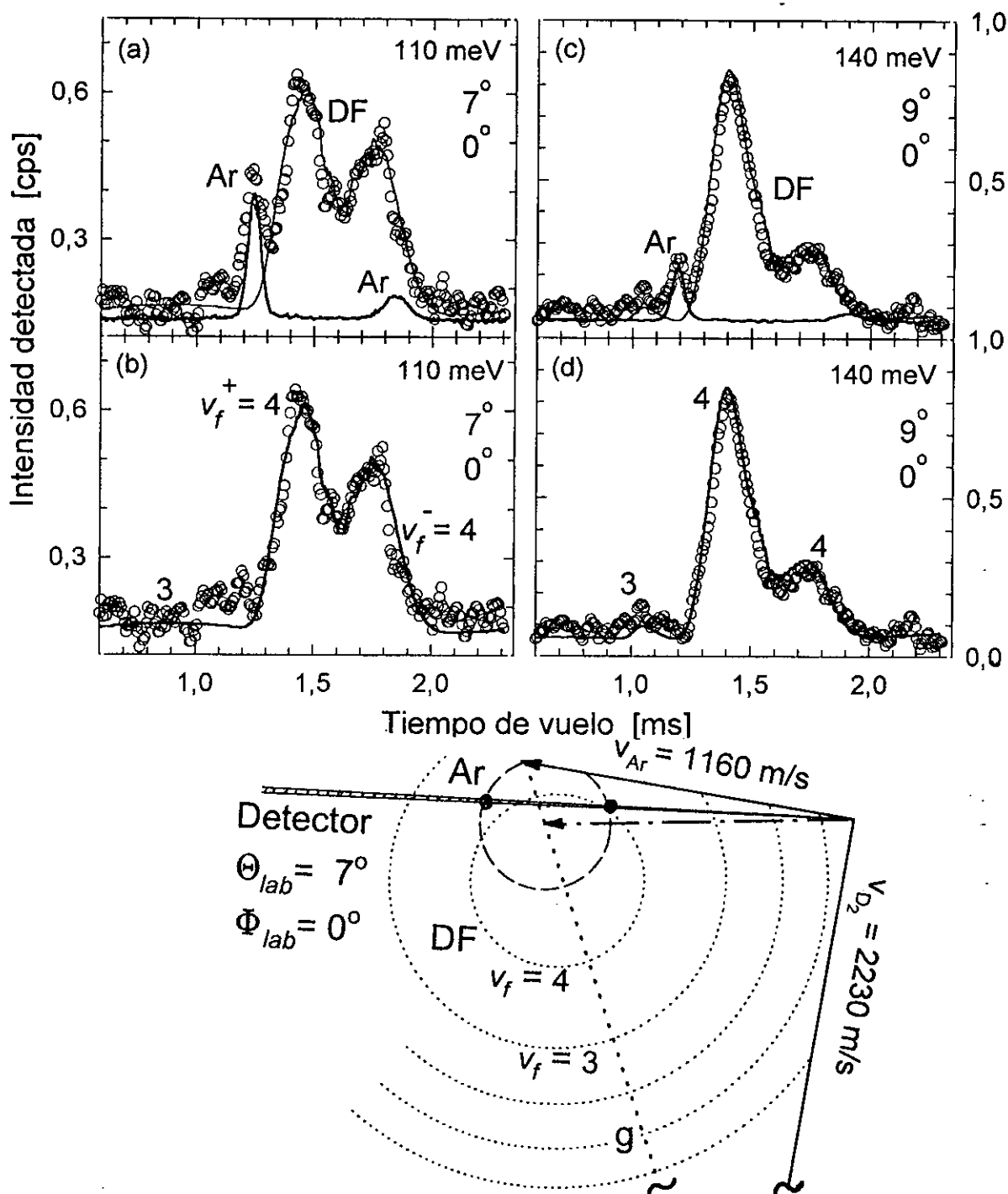


Figura 3.11: (a) y (c) Espectros de tiempo de vuelo típicos del producto DF de la reacción $F+D_2$ a $E_{cm} = 110$ y 140 meV medidos a ángulos $(\Theta_{lab}, \Phi_{lab})$ cinemáticamente accesibles para el Ar dispersado elásticamente por el D_2 . La contribución del Ar en la masa $m/e = 21$ es apreciable a pesar de la resolución $m/\Delta m = 35$ del espectrómetro de masas, pero es varias veces menor que la señal reactiva y aparece separada de ésta cinemáticamente. (b) y (d) Los mismos espectros tras la substracción de la contribución del Ar. (e) Diagramas de Newton para la dispersión reactiva $F+D_2$ a $E_{cm} = 110$ meV y para la dispersión elástica $Ar+D_2$ en las mismas condiciones cinemáticas ($E_{cm} = 119$ meV) con los que se pueden identificar los picos de tiempo de vuelo del espectro del panel (a).

– Adicionalmente, se realizó un experimento de dispersión elástica Ar–D₂ a varios ángulos (se debe recordar que el argón constituye el 90% del haz primario de F) como control de la estabilidad e intensidad de los haces reactivos, así como de las condiciones de detección.

La variación en la intensidad absoluta determinada con estos experimentos periódicos es en la mayoría de los casos inferior al 20%, como se puede observar en el apéndice A donde se listan los factores de corrección para los distintos espectros de dispersión reactiva.

Con el fin de investigar la influencia de la rotación inicial del D₂ en la dinámica reactiva F–D₂, se realizaron experimentos de dispersión adicionales en los que se variaron las poblaciones relativas iniciales de los estados rotacionales iniciales $j_i=0, 1, 2$. Esto se llevó a cabo mediante la reducción de la presión del producto $P_o D_o$ de operación de la fuente de D₂ típicamente en un factor 3 (se redujo la presión P_o en el mismo factor sin variación significativa del diámetro del orificio de expansión, D_o). Como consecuencia del menor número de colisiones la relajación rotacional durante la expansión del D₂ es menos efectiva.

Los nuevos espectros de tiempo de vuelo se muestran en las figuras 3.32 y 3.33. Esta nueva serie de experimentos se centró en las energías de colisión $E_{cm}=140, 180$ y 240 meV. Las condiciones experimentales correspondientes se relacionan en la tabla III.2. La temperatura rotacional estimada del haz de D₂ se elevó a estas tres energías, respectivamente, hasta $T_{rot}=95$ K (65 K), 145 K (85 K) y 175 K (115 K) en relación a los experimentos originales rotacionalmente más "fríos" (temperaturas entre paréntesis). Adicionalmente, se alteró la proporción *orto*-D₂/*para*-D₂ en el gas utilizando en los experimentos deuterio normal (67% *orto*-D₂, 33% *para*-D₂) en lugar de deuterio convertido (90% *orto*-D₂, 10% *para*-D₂, véase el apartado II.G.2). Las correspondientes poblaciones relativas rotacionales de los reactivos D₂(j_i) en los distintos experimentos se relacionan en la tabla II.8.

La reducción en la densidad de moléculas de deuterio en el centro de dispersión derivada de la menor presión de gas en la fuente (y el correspondiente menor flujo) se midió a través del decrecimiento relativo en la señal detectada en un experimento de dispersión elástica Ar–D₂ en las mismas condiciones. El factor de corrección así obtenido está comprendido entre 0.45 y 0.55 en todos los casos y se utilizó para calibrar la señal de dispersión de los nuevos espectros de tiempo de vuelo y realizar de este modo una comparación directa con los espectros obtenidos en los primeros experimentos con la temperatura rotacional más baja (figura 3.32–3.33).

La dependencia de la dinámica reactiva en la rotación inicial del D₂ se analiza en el apartado III.I a partir de los presentes resultados experimentales. Finalmente, en el apartado V.A las observaciones se comparan con resultados teóricos y el efecto se discute en términos de la dinámica cuasiclásica del sistema.

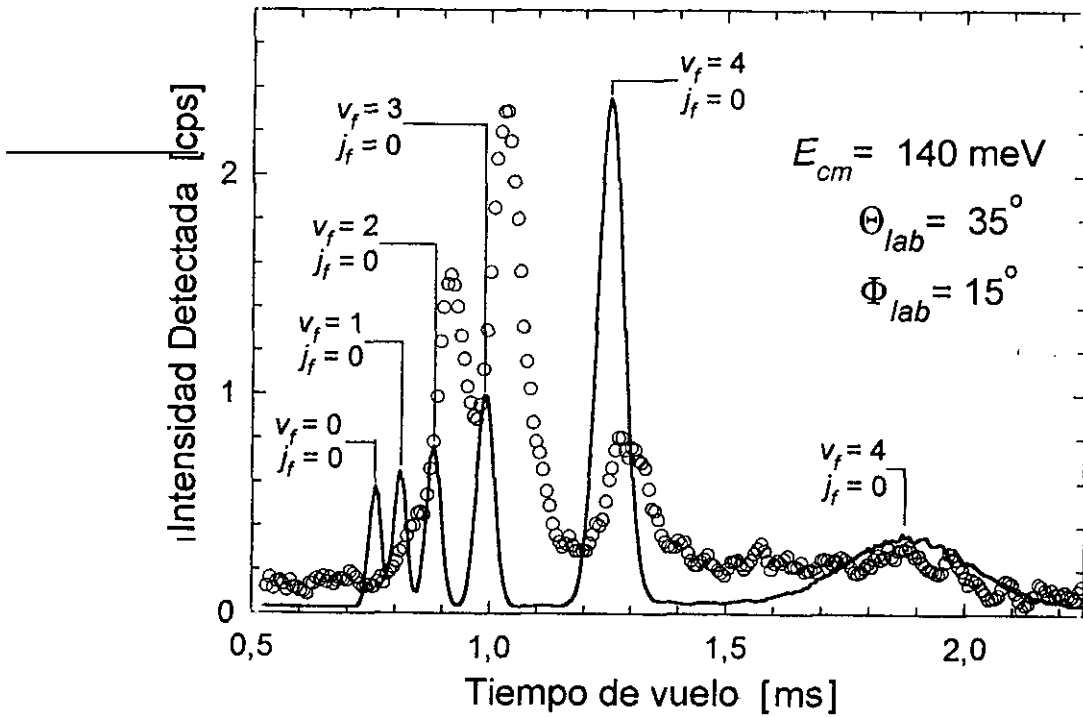


Figura 3.12: Simulación de los picos de tiempo de vuelo (expresión 3.22) de los productos $DF(v_f=0-4, j_f=0)$ de la reacción $F+D_2(j_i=0) \rightarrow DF+D$ a $E_{cm} = 140$ meV en la dirección de dispersión $\Theta_{lab} = 35^\circ$ $\Phi_{lab} = 15^\circ$. El diagrama de Newton correspondiente se encuentra representado en la figura 3.3. El espectro experimental se representa con círculos (o). Las anchuras temporales de los distintos picos y la correspondiente resolución en energía, con que se detectan los productos (véase el apartado III.D.1) se indican en la tabla III.3.

reactivas vibrorrotacionales.

En la figura 3.13 el método de extracción de las SED se ilustra con dos espectros representativos del experimento a $E_{cm}=140$ meV. En el primero de ellos, a $\Theta_{lab}=35^\circ$, $\Phi_{lab}=15^\circ$, se detectan productos vibracionales $v_f=1-4$ dispersados a ángulos CM grandes ($\theta_{cm}=110^\circ-120^\circ$) y en el segundo, a $\Theta_{lab}=9.5^\circ$, $\Phi_{lab}=0^\circ$, se observan productos en el estado final $v_f=4$ dispersados a ángulos CM pequeños ($\theta_{cm}=0-15^\circ$). En ambos casos, se representan mediante círculos (o) los espectros experimentales y mediante líneas de distinto trazo los espectros simulados. Las distintas simulaciones para cada uno de los espectros se llevaron a cabo con las distribuciones rotacionales finales, $P(j_f; v_f)$, representadas en las figuras inferiores 3.13b y d, más un factor de escala para ajustar la altura de cada pico. El trazo continuo y la letra "A" se utilizan en las figuras para denotar el mejor ajuste del espectro experimental y el trazo discontinuo y las letras "B", "C" para el resultado de simulaciones de prueba con secciones eficaces no satisfactorias.

Los resultados presentados en la figura 3.13 ilustran, asimismo la resolución obtenida en los presentes experimentos. Las distribuciones $P(j_f; v_f)$ de prueba "B" y "C" se han construido desviando los parámetros $\alpha_k(v_f)$ y $E_k(v_f)$ (expresión 3.26) del valor correspondiente al mejor ajuste (curvas "A") hasta obtener una alteración apreciable en la simulación de los espectros. En la simulación "B" del espectro a $\Theta_{lab}=35^\circ$, $\Phi_{lab}=15^\circ$, por ejemplo, el máximo de la distribución rotacional del producto $v_f=4$ se ha desplazado en un número cuántico (~ 7 meV) respecto del mejor ajuste, las de los productos $v_f=3$ y 2 entre uno y dos (~ 30 y 45 meV, respectivamente) y la de $v_f=1$ aproximadamente en tres números cuánticos (~ 110 meV). El efecto de estos cambios en el resultado de la simulación es muy notable, lo cual pone de manifiesto el grado de sensibilidad con que la presente resolución experimental permite la extracción de secciones eficaces diferenciales reactivas para los distintos productos *vibracionales* y *rotacionales*, $DF(v_f, j_f)$. De hecho, la comparación de las simulaciones "A" y "B" en la figura 3.13a sugiere que desviaciones mucho menores de las distribuciones $P(j_f; v_f)$ respecto a las que proporcionan el menor ajuste aún serían apreciables, especialmente para los productos $v_f=3$ y 2. El producto vibracional mejor resuelto $v_f=4$ para el que se observa un claro desplazamiento del pico de tiempo de vuelo hacia tiempos mayores en la simulación "B", a pesar de la pequeña diferencia de energía, de sólo ~ 7 meV, entre los estados $j_f=2$ y $j_f=3$ en los que se localizan los máximos de las distribuciones rotacionales "A" y "B".

El comportamiento es muy parecido en el espectro a $\Theta_{lab}=9.5^\circ$, $\Phi_{lab}=0^\circ$ (figura 3.13c) en el que se investiga la dispersión de los productos $v_f=4$ a ángulos θ_{cm} pequeños. La dispersión en esta región angular es de especial relevancia ya que ha demostrado ser especialmente sensible a las características topológicas de la superficie de energía potencial que describe la interacción del sistema FD_2 (véase el apartado V.B) y se la ha relacionado incluso con la hipotética existencia de resonancias dinámicas en el estado

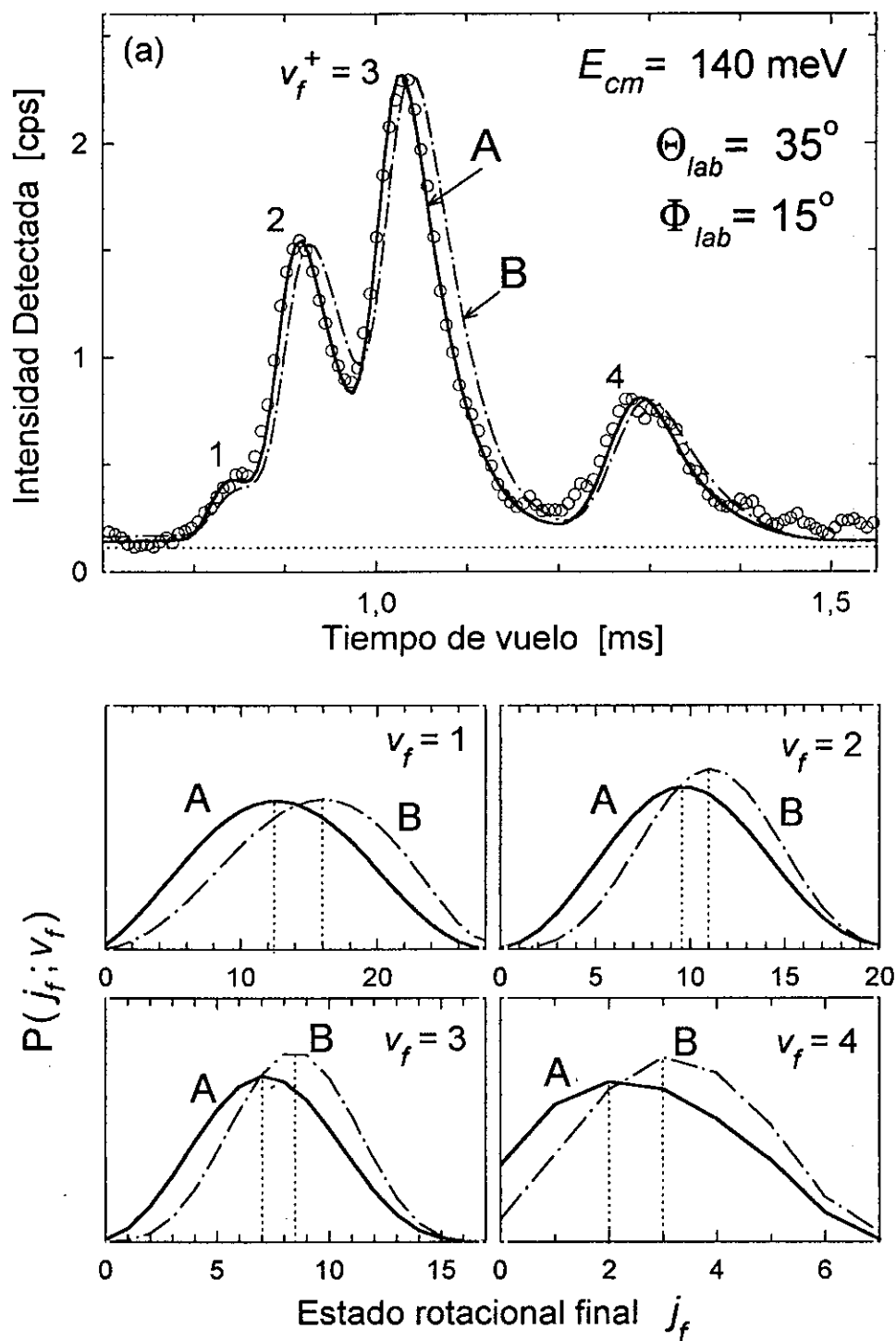


Figura 3.13a.

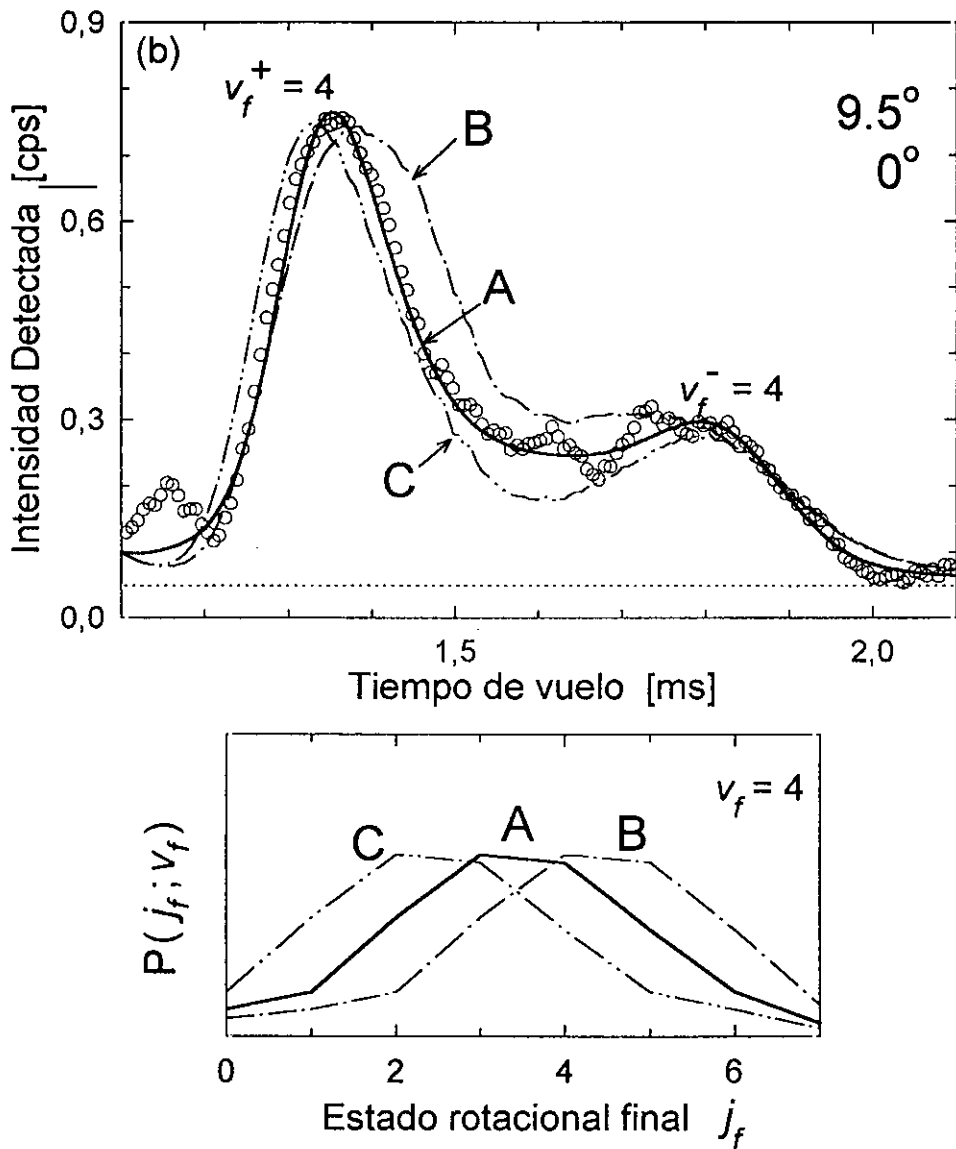


Figura 3.13: Simulación de dos espectros de tiempo de vuelo del producto DF de la reacción $F+D_2$ a $E_{cm}=140$ meV con distintas distribuciones rotacionales $P(j_f;v_f=1-4)$ (expresión 3.26). La forma y localización de los picos de tiempo de vuelo es sensible a pequeñas variaciones en la distribución de estados finales, lo cual ilustra el grado de resolución de los presentes experimentos. (a) Espectro en $\Theta_{lab}=35^\circ$ $\Phi_{lab}=15^\circ$ en el que se detectan productos $v_f=1-4$ dispersados a ángulos $\theta_{cm}=110-130^\circ$. La simulación A (curva de trazo grueso) proporciona el mejor ajuste del espectro experimental (o) y se calculó con el conjunto de secciones eficaces diferencial estado a estado definido por las distribuciones $P(j_f;v_f)$ representadas en los paneles inferiores. La simulación B se calculó desplazando las distribuciones del mejor ajuste entre uno y tres números cuánticos rotacionales j_f en sentido creciente, como se indica en los paneles inferiores. (b) Mismo procedimiento para un espectro en $\Theta_{lab}=9.5^\circ$ $\Phi_{lab}=0^\circ$ en el que se detectan productos $v_f=4$ dispersados en ángulos pequeños, $\theta_{cm}\approx 0^\circ-15^\circ$. En este caso, las simulaciones B y C se han obtenido desplazando las distribuciones $P(j_f;v_f)$ del mejor ajuste (simulación A) en un número cuántico j_f en sentidos opuestos.

de transición FD_2 a las energías de colisión aquí estudiadas [27].

En las figuras 3.13c y d se presentan dos simulaciones prueba ("B" y "C") alternativas al mejor ajuste ("A"). En ambos casos, las diferencias con la curva "A" son muy apreciables: la distribución rotacional "B" desplazada en un número cuántico en sentido creciente y por lo tanto más caliente que la "A" conduce a un pico de tiempo de vuelo v_f^+ = 4 más ancho y lento que el mejor ajuste; mientras que la distribución "C" desplazada en sentido inverso y por tanto rotacionalmente más fría que la "A" produce un pico simulado más rápido. El efecto es más marcado en el caso "B" debido a que el desplazamiento hacia j_f mayores implica un mayor espaciamiento energético entre los estados finales y a que las esferas de Newton de los estados rotacionales excitados tienden a ser intersectadas tangencialmente por la dirección de detección $\Theta_{lab} = 9.5^\circ$ (véase la figura 3.5) y presentan factores jacobianos $|d\omega/d\Omega|$ especialmente elevados (expresión 3.22).

La resolución en energía obtenida en los presentes experimentos se discute cuantitativamente en el apartado III.D. Una conclusión cualitativa que se extrae de los resultados expuestos en la figura 3.13, es que la resolución es suficiente para determinar en todo el intervalo de ángulos de dispersión sin ambigüedad la posición del máximo y la anchura de las distribuciones rotacionales para los distintos productos vibracionales, a partir de la simulación y ajuste de los picos de tiempo de vuelo experimentales. A continuación, en el apartado III.C, se verá que la presente resolución permite asimismo detectar desviaciones del comportamiento continuo y suave, con un solo máximo, asumido para las distribuciones rotacionales en la expresión 3.26.

III.C Evidencia de distribuciones rotacionales bimodales

En las figuras 3.1–3.10 se presentan las simulaciones derivadas del análisis y ajuste de los espectros de tiempo de vuelo incluidos en los presentes experimentos de dispersión a las cinco energías de colisión investigadas, $E_{cm} = 90–240$ meV. Como se puede observar en las figuras, la localización y forma de los distintos picos de tiempo de vuelo vibracionales en los espectros quedan en general satisfactoriamente reproducidos con los tres parámetros ajustables por producto vibracional y dependientes del ángulo de dispersión, $A_k(v_f)$, $\alpha_k(v_f)$ y $E_k(v_f)$ ($k = 1–60$), que se definen en la expresión 3.25. Los valores de dichos parámetros que proporcionan el mejor ajuste de los espectros experimentales se encuentran tabulados en el apéndice B.

Se observó, sin embargo, y como única excepción, una desviación notable de este modelo para los estados vibracionales $v_f = 2$ y $v_f = 3$, en los experimentos a baja energía de colisión $E_{cm} = 90$ y 110 meV. En estos casos, la forma de los picos de tiempo de

Figura 3.14: Análisis de un espectro típico del producto DF de la reacción $F+D_2$ a $E_{cm}=90$ meV medido a un ángulo de dispersión Θ_{lab} grande. Las distintas curvas denotan la simulación del espectro experimental (o). El pico principal del espectro asociado con productos DF($v_f=2$) se simuló con la distribución rotacional $P(j_f;v_f=2)$ indicada en la parte superior de cada panel. (a) Una distribución rotacional estrecha y con un solo máximo solo reproduce satisfactoriamente la parte más rápida del pico de $v_f=2$ ($t \approx 1.20-1.35$ ms). (b) Si se ensancha la distribución para tener en cuenta la elevada intensidad detectada en la cola de tiempos grandes ($t \approx 1.35-1.60$ ms), el pico se desplaza globalmente demasiado en sentido de tiempo de vuelo creciente y resulta sobreestimada la intensidad en los tiempos intermedios ($t \approx 1.30-1.40$ ms). (c) La posición y forma del pico de tiempo de vuelo de $v_f=2$ quedan correctamente reproducidas únicamente con una distribución rotacional bimodal para este producto.

vuelo en un amplio intervalo angular requiere para su ajuste una distribución rotacional bimodal con una estructura de doble máximo que se construyó a partir de la suma:

$$P_k(j_f; v_f) = P_k^{(1)}(j_f; v_f) + P_k^{(2)}(j_f; v_f) \quad (3.27)$$

de dos distribuciones $P_k^{(1,2)}(j_f; v_f)$, independientes entre sí (6 parámetros ajustables en total), con la forma funcional definida en la expresión 3.26.

La figura 3.14 muestra un espectro típico a $\Theta_{lab}=60^\circ$, $\Phi_{lab}=0^\circ$ y $E_{cm}=90$ meV en el que se aprecia una clara evidencia de bimodalidad rotacional en el producto vibracional $v_f=2$. El pico de tiempo de vuelo de este producto presenta un máximo global en $t \approx 1.28$ ms y un segundo máximo de menor magnitud, pero más ancho, en $t \approx 1.40$ ms. El espectro simulado que se representa en la figura 3.14a se calculó con la distribución rotacional para $v_f=2$ incluida en la parte superior de la misma figura, y constituye el mejor ajuste posible del pico de este producto vibracional a partir de la forma simple para $P(j_f; v_f)$ definida en la expresión 3.26. Como se aprecia en la figura, al realizar el ajuste se ha pretendido describir satisfactoriamente la región más rápida del pico ($t \approx 1.20-1.35$ ms), asociada a productos $v_f=2$ en los estados rotacionales $j_f=0-6$, donde se localiza el máximo de intensidad detectada. Sin embargo, la parte más lenta del pico ($t \approx 1.35-1.70$ ms) queda subestimada en la simulación.

En la figura 3.14b se muestra un nuevo ajuste del espectro para el cual se ha incrementado la sección eficaz de los estados $j_f > 5$ del producto $v_f=2$, en un intento de corregir las deficiencias observadas en la figura 3.14a. El ensanchamiento inducido en la distribución rotacional consigue reproducir en la simulación la forma del pico a

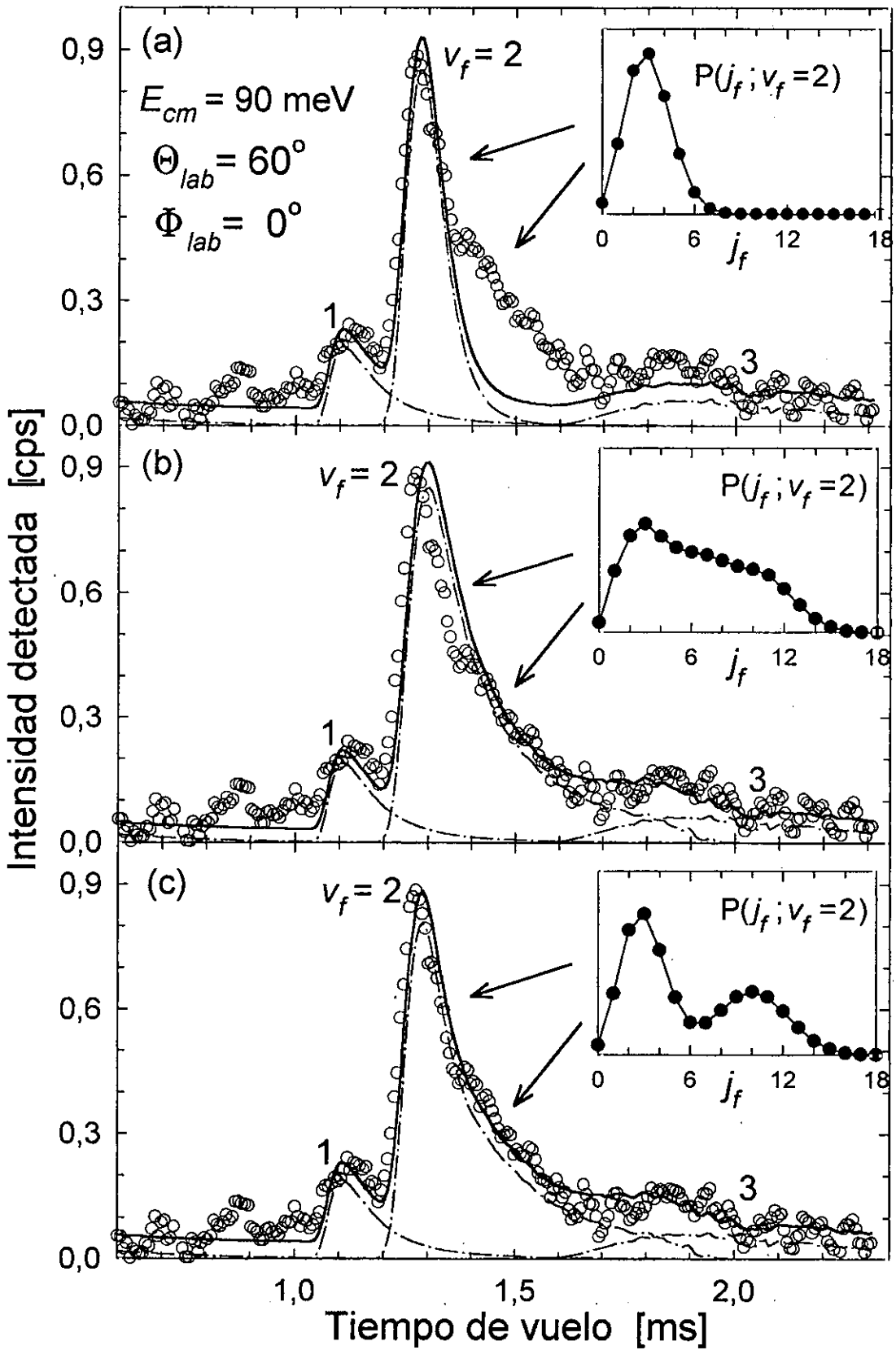


Figura 3.14

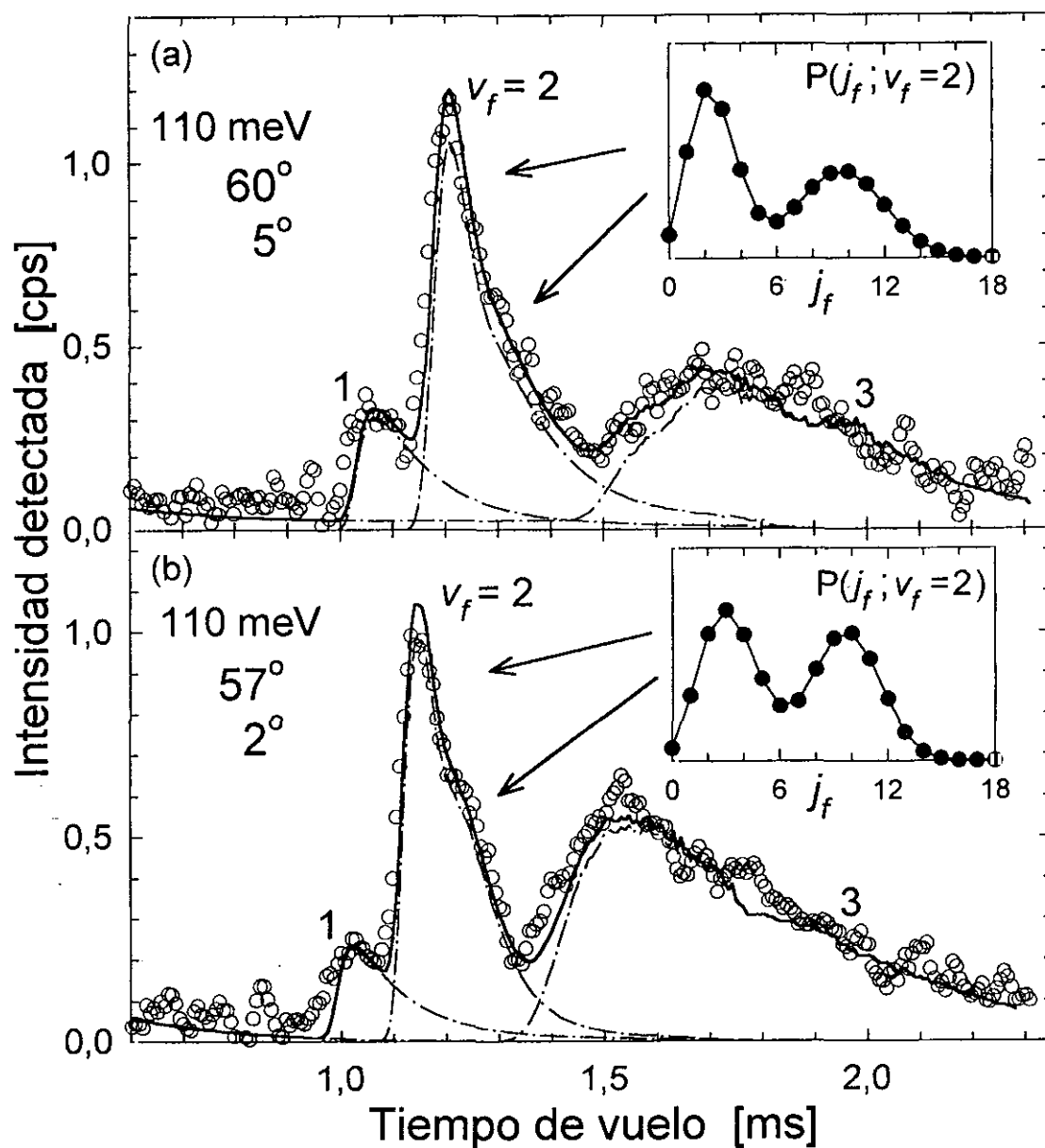


Figura 3.15: Como la figura 3.14 para espectros típicos del producto DF de la reacción $F+D_2$ a $E_{cm}=110$ meV. En este caso, en los paneles (a) y (b) se muestran directamente las distribuciones rotacionales $P(j_f; v_f=2)$ y las simulaciones (curvas) que mejor ajustan los espectros experimentales (o). La forma del pico de tiempo de vuelo de $v_f=2$ evidencia la bimodalidad rotacional de este producto.

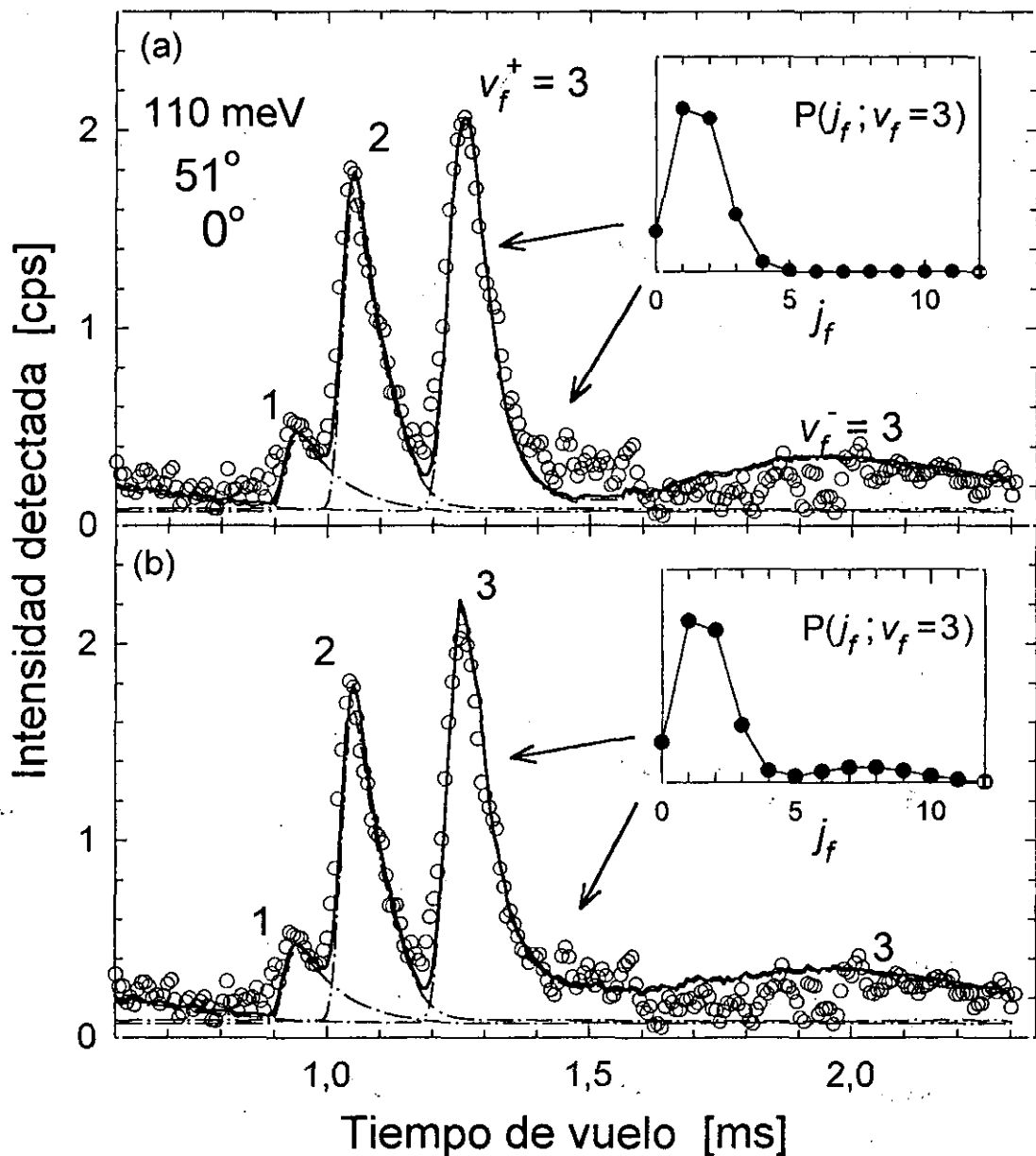


Figura 3.16: Análisis de un espectro típico del producto DF de la reacción $F+D_2$ a $E_{cm}=110$ meV medido a un ángulo de dispersión Θ_{lab} grande. Los picos de tiempo de vuelo del producto $v_f=3$ en esta región angular presentan sistemáticamente una intensidad más elevada en la cola de tiempos grandes ($t \approx 1.35-1.60$ ms) que la que cabría esperar con una distribución rotacional $P(j_f; v_f=3)$ (expresión 3.26) suave que reproduzca correctamente la forma del pico a tiempos pequeños (panel (a)). La distribución que mejor se ajusta al pico experimental tiene un carácter ligeramente bimodal (panel (b)) menos importante que el observado para $v_f=2$ (figuras 3.14 y 3.15).

tiempos de vuelo grandes, $t > 1.40$ ms. Sin embargo, el resultado no es satisfactorio a tiempos intermedios, $t \approx 1.30-1.40$ ms, para los cuales el pico simulado sobreestima la intensidad detectada experimentalmente. Esta sobreestimación tiene como consecuencia adicional la necesidad de reducir la sección eficaz de los estados rotacionales más bajos, $j_f = 2-4$, para reproducir correctamente la altura del máximo principal del pico, lo que provoca que el pico simulado sea globalmente más lento que el experimental.

La reproducción correcta del pico de tiempo de vuelo de $v_f = 2$ requiere la distribución rotacional *bimodal* representada en la figura 3.14c, con dos máximos en $j_f = 3$ y $j_f = 10$ y un mínimo intermedio en $j_f = 6-7$, la cual se ha construido a partir de la expresión 3.27 anterior. Los estados rotacionales más bajos, $j_f = 0-5$, contribuyen a la región rápida del pico de tiempo de vuelo y los más altos, $j_f = 8-14$, forman la pronunciada estructura que el pico presenta a tiempos grandes. Comparando los espectros simulados de las figuras 3.14b y c se puede apreciar que el mínimo intermedio en la distribución rotacional es necesario para reproducir la caída de intensidad entre el máximo principal del pico de $v_f = 2$ ($t \approx 1.28$ ms) y el máximo secundario ($t \approx 1.40$ ms).

En la figura 3.15 se muestran dos espectros a $E_{cm} = 110$ meV en los que también se observa evidencia de bimodalidad rotacional similar a la descrita anteriormente (figura 3.14). En ambos casos, el pico de $v_f = 2$ presenta una intensidad "anómalamente" elevada a tiempos de vuelo grandes ($t > 1.30$ ms) interpretable en términos de un segundo máximo en la distribución rotacional en $j_f = 8-12$.

Se requirieron distribuciones rotacionales $P(j_f; v_f)$ bimodales para la reproducción correcta de los picos de tiempo de vuelo de los productos $DF(v_f = 2)$ en los espectros medidos a ángulos de dispersión $\Theta_{lab} > 45^\circ$ en los experimentos a $E_{cm} = 90$ y 110 meV. En el sistema de referencia CM dicho intervalo angular corresponde a productos $v_f = 2$ dispersados a ángulos grandes, $\theta_{cm} = 150^\circ - 180^\circ$.

A las mismas energías de colisión se observa un efecto similar, aunque de menor magnitud, para los productos $DF(v_f = 3)$ en los espectros a ángulos de dispersión $\Theta_{lab} > 40^\circ$. Esto se ilustra en la figura 3.16 para un espectro típico medido a $\Theta_{lab} = 51^\circ$, $\Phi_{lab} = 0^\circ$ en el experimento a $E_{cm} = 110$ meV. En la figura 3.16a se muestra el mejor ajuste del espectro con una distribución rotacional con un único máximo para $v_f = 3$, construida con dos parámetros (expresión 3.26)). Aunque el pico de tiempo de vuelo queda globalmente bien reproducido en la simulación, la intensidad detectada en la cola lenta del pico ($t \approx 1.35-1.60$ ms) resulta subestimada. Como se puede observar en la figura 3.16b, un ligero incremento en la sección eficaz de los estados rotacionales $j_f = 6-10$ es suficiente para corregir la discrepancia observada. Esto confiere un ligero, pero significativo, carácter bimodal a las SED vibrorrotacionales del estado final $v_f = 3$.

Para el producto vibracional $v_f = 4$ no se ha observado ningún indicio definitivo de bimodalidad rotacional a pesar de ser el que se detecta con mejor resolución en los presentes experimentos. Se debe recordar, sin embargo, que para este producto son

accesibles energéticamente un número limitado de estados rotacionales finales: desde $j_f \leq 8$ en el experimento a $E_{cm}=90$ meV hasta $j_f \leq 12$ a $E_{cm}=240$ meV. Finalmente, aunque no se observa evidencia alguna en los presentes experimentos, no es en principio descartable la existencia de bimodalidad en las distribuciones rotacionales del producto $v_f=1$. Como se puede observar en las figuras 3.14–3.16, la región lenta (tiempos de vuelo más altos) del pico asociado a este estado vibracional solapa en los espectros con el pico de $v_f=2$.

La bimodalidad rotacional observada en los productos vibracionales DF($v_f=2$) y DF($v_f=3$) en los experimentos a $E_{cm}=90$ y 110 meV se analiza en más detalle en el apartado III.J donde se presentan las secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales extraídas del análisis definitivo de los espectros. En el apartado IV.E los resultados se comparan con cálculos dinámicos cuánticos y cuasiclásicos.

III.D Resolución experimental

III.D.1 Resolución en el sistema de referencia de laboratorio

En un espectro de tiempo de vuelo, los picos asociados a dos estados vibrorrotacionales del producto DF se consideran resueltos si su separación temporal en el espectro, t_a-t_b , es mayor que la anchura de dichos picos Δt (anchura a media altura, FWHM), lo cual se puede expresar matemáticamente como:

$$\mathcal{T}(a; b) \equiv \frac{t_a - t_b}{\Delta t_{ab}} = \frac{v_a v_b - v_a}{v_b \Delta v_{ab}} > 1 \quad (3.28)$$

donde t_k y v_k ($k=a,b$) son, respectivamente, los tiempos de vuelo y las velocidades de los productos en el estado vibrorrotacional k , mientras que Δt_{ab} y Δv_{ab} son el promedio de las anchuras de ambos picos, $\Delta x_{ab}=1/2(\Delta x_a+\Delta x_b)$.

De las expresiones 2.3 y 2.10 del apartado II.A se deriva que $\mathcal{T}(a; b)$ es una función de la energía interna de los productos, E_a y E_b , y de las ocho variables cinemáticas que definen el proceso de dispersión, \mathbf{v}_F , \mathbf{v}_{D_2} y $\Omega=(\Theta_{lab}, \Phi_{lab})$, así como de sus correspondientes anchuras:

$$\mathcal{T}(a; b) = \mathcal{T}(a; b)(\mathbf{v}_F, \mathbf{v}_{D_2}, \Omega, E_a, E_b, \Delta \mathbf{v}_F, \Delta \mathbf{v}_{D_2}, \Delta \Omega) \quad (3.29)$$

En la figura 3.17a se representa la anchura Δt de los picos en función de su tiempo de vuelo medio en cuatro espectros representativos a $E_{cm}=90$ meV: $\Theta_{lab}=40^\circ$, 30° , 20° y 10° , con $\Phi_{lab}=0^\circ$ en todos los casos (curvas A, B, C y D, respectivamente).

Cada punto en las curvas representa un estado vibrorrotacional final (v_f, j_f) de energía interna creciente a medida que aumenta el tiempo de vuelo, t . El diagrama de Newton correspondiente a esta energía de colisión (figura 3.1) resulta útil para interpretar las distintas curvas de la figura.

El valor de Δt en los ejemplos de la figura 3.17a oscila entre 0.02 y 0.15 ms siendo mayor y aumentando tanto más rápidamente con el tiempo de vuelo cuanto más pequeño es el ángulo de laboratorio Θ_{lab} . A $\Theta_{lab}=40^\circ$ la anchura es prácticamente constante $\Delta t \approx 0.03$ ms en todo el intervalo $t=0.8-1.2$ ms y aumenta rápidamente hasta $\Delta t \approx 0.10$ ms para estados finales con tiempos de vuelo superiores. Este brusco aumento de la anchura para los productos más lentos se debe principalmente a que la dirección de detección en el laboratorio tiende a intersectar casi tangencialmente las esferas de Newton de dichos estados (los de mayor energía interna accesibles), por lo que su velocidad final es especialmente sensible a las condiciones cinemáticas iniciales. El comportamiento a $\Theta_{lab}=30^\circ$ es similar con una variación más rápida de la anchura desde $\Delta t \approx 0.03$ ms hasta 0.07 ms para tiempos de vuelo entre 0.8 y 1.35 ms.

A $\Theta_{lab}=20^\circ$ y 10° , se obtienen las mayores anchuras y el más rápido incremento de éstas con el tiempo de vuelo de los productos. Esto es debido a que el factor que más directamente determina la anchura temporal de los picos de tiempo de vuelo en los presentes experimentos es la anchura de la distribución de velocidades del haz de F, siendo los productos más afectados aquellos dispersados a direcciones próximas a la de incidencia de este haz (Θ_{lab} pequeño).

La anchura Δt no se altera substancialmente con la energía de colisión de manera que los resultados de la figura 3.17a y la discusión anterior son cualitativamente válidos para los experimentos a $E_{cm}=110-240$ meV.

La función $\mathcal{T}(v_f, j_f; v_f, j_f=0)$ que describe el espaciamiento en los espectros entre los picos de tiempo de vuelo de los estados rotacionales j_f y $j_f=0$ dentro del mismo estado vibracional, v_f , se representa en las figuras 3.17b y c para dos direcciones de dispersión y energías de colisión representativas, $\Theta_{lab}=30^\circ$ $\Phi_{lab}=0^\circ$ a $E_{cm}=90$ meV y $\Theta_{lab}=40^\circ$, $\Phi_{lab}=0^\circ$ a 180 meV. Como se puede apreciar en las figuras, $\mathcal{T}(v_f, j_f; v_f, j_f=0)$ aumenta rápidamente al crecer j_f y es invariablemente mayor cuanto más alto es el estado vibracional.

A pesar de que los productos de mayor energía interna son los que presentan picos de tiempo de vuelo más anchos en los espectros, como se discutió anteriormente (figura 3.17a), los resultados de las figuras 3.17b y c demuestran que el espaciamiento entre los picos aumenta más rápidamente que su anchura al crecer v_f o j_f , de modo que los productos DF en los estados vibrorrotacionales más energéticos son los que se detectan con mayor resolución en los presentes experimentos. Se tiene, por ejemplo, $\mathcal{T}(2, 0; 1, 0)=6.5$ en comparación con $\mathcal{T}(4, 0; 3, 0)=10.9$. A igualdad de energía rotacional, $v_f=4$ es el estado vibracional mejor resuelto. Por otra parte, la resolución de

$v_f=4$ es la que más apreciablemente se ve deteriorada al aumentar la energía de colisión. Como ejemplo, $\mathcal{T}(4, 5; 4, 0)$ pasa de valer 1.13 a 90 meV a valer 0.61 a 180 meV, es decir, la resolución para este estado empeora aproximadamente en un factor 2, mientras que las demás vibraciones se ven afectadas en menor medida.

En el apartado II.A se introdujo el concepto de resolución *en energía*, ΔE_{exp} , en un experimento de dispersión. A lo largo del presente trabajo ΔE_{exp} se define como la mínima diferencia de energía interna que deben tener dos productos para quedar resueltos en el espectro de tiempo de vuelo, tomándose $\mathcal{T}(a; b) > 1$ como condición necesaria y suficiente de resolución. De esta manera, un valor pequeño de ΔE_{exp} supone una alta resolución experimental: estados internos próximos energéticamente quedarían resueltos en el espectro de tiempo de vuelo. Con esta definición, ΔE_{exp} varía con el estado vibrorrotacional final del producto DF, con la dirección de dispersión y con la energía de colisión.

Las figuras 3.18 y 3.19 ilustran los valores de ΔE_{exp} en un amplio intervalo de ángulos de dispersión Θ_{lab} , Φ_{lab} obtenidos en los presentes experimentos de dispersión reactiva F-D₂ a las energías de colisión $E_{cm}=90$ y 180 meV. Los valores representados se refieren a la resolución del estado rotacional $j_f=0$ para cada uno de los estados vibracionales $v_f=1-4$ y se obtuvieron a partir de la simulación Monte Carlo de los picos de tiempo de vuelo con las condiciones experimentales correspondientes (véase el apartado III.B).

La resolución obtenida es en el mejor de los casos $\Delta E_{exp} \approx 60, 50, 40$ y 20 meV para los estados vibracionales $v_f=1, 2, 3$ y 4, respectivamente, en el experimento a $E_{cm}=90$ meV y aumenta hasta 90, 80, 60 y 40 meV para estos mismos estados a $E_{cm}=180$ meV. El deterioro de ΔE_{exp} al crecer la energía de colisión es principalmente debido a la disminución en el espaciado relativo de las esferas de Newton con la consecuente menor separación temporal entre los picos de tiempo de vuelo asociados a los distintos estados finales (véanse las figuras 3.1-3.10).

El máximo valor de ΔE_{exp} (mínima resolución) se obtiene en todos los casos en las direcciones de dispersión cercanas a \mathbf{v}_{cm} , la velocidad del centro de masa del sistema ($\Theta_{lab}=10^\circ-20^\circ$). Al crecer Θ_{lab} , por otra parte, ΔE_{exp} disminuye rápidamente (la resolución experimental por lo tanto se incrementa), a medida que la diferencia de velocidad en el laboratorio para los distintos estados vibrorrotacionales finales se va incrementando y simultáneamente disminuye la anchura de los picos Δt , como se aprecia en la figura 3.17a.

La diferencia de velocidad en el laboratorio entre productos con distinta energía interna también se incrementa de forma similar al crecer Φ_{lab} . La resolución en energía aumenta consecuentemente en los experimentos fuera del plano de colisión ($\Phi_{lab} > 0^\circ$). Como se observa en las figuras 3.18 y 3.19 la resolución del estado $v_f=3$ mejora hasta

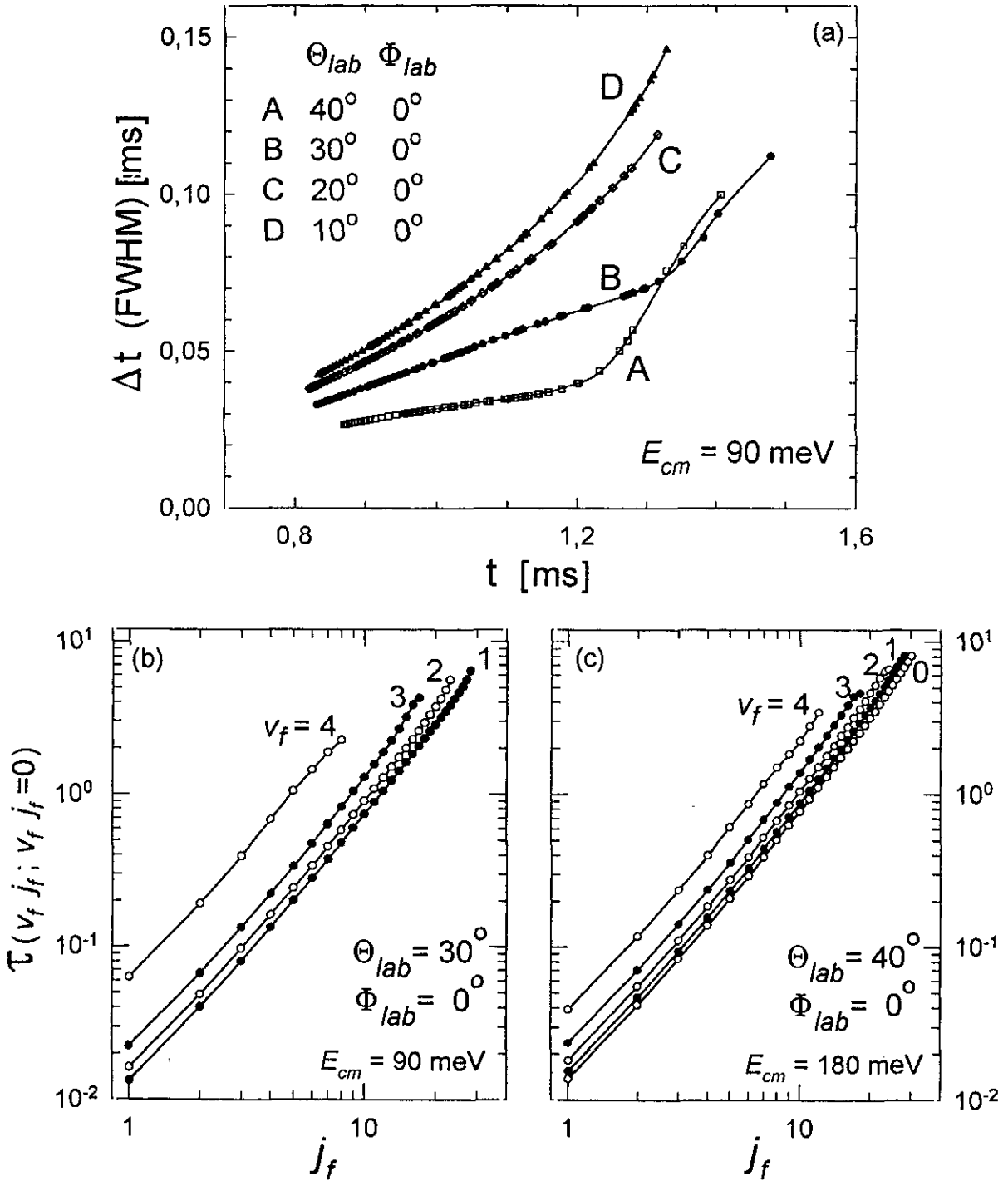


Figura 3.17: (a) Anchura temporal (a media altura, FWHM), Δt , de los picos de tiempo de vuelo de los productos DF en espectros representativos de dispersión F+D₂ a $E_{cm} = 90$ meV. Cada punto representa un estado vibrorrotacional final (v_f, j_f) de energía interna creciente a medida que aumenta t . (b) y (c) $\tau(v_f, j_f; v_f, j_f=0)$ (expresión 3.28): cociente entre Δt y la separación temporal de los picos de los productos DF(v_f, j_f) y DF($v_f, j_f=0$) en dos espectros de tiempo de vuelo típicos a 90 y 180 meV de energía de colisión. La función τ ilustra la resolución de los presentes experimentos: dos productos vibrorrotacionales $e(1)$ y $e(2)$ se consideran resueltos si $\tau(e(1); e(2)) \geq 1$ (ver texto).

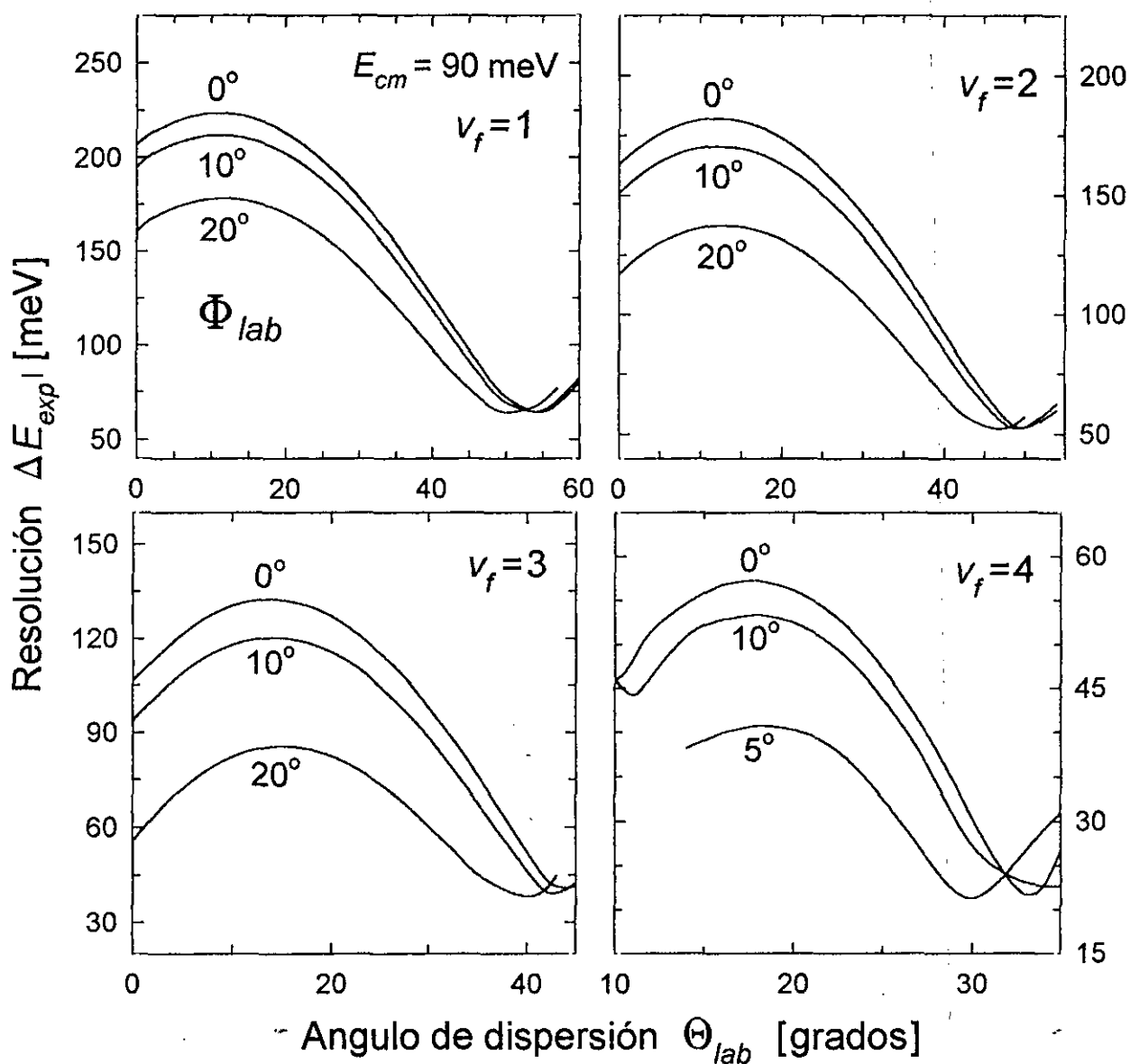


Figura 3.18: Resolución en energía, ΔE_{exp} , en la detección de los productos DF(v_f, j_f) de la reacción F+D₂ en la presente investigación a la energía de colisión $E_{cm} = 90$ meV. Se obtienen valores $\Delta E_{exp} = 20-225$ meV, siendo los productos de mayor energía interna los detectados con mejor resolución en los espectros. Los ángulos de dispersión Θ_{lab} (en el plano de colisión) y Φ_{lab} (en el plano perpendicular) se definen en el apartado II.B. La resolución para un estado vibracional final v_f dado mejora significativamente fuera del plano de colisión de los reactivos ($\Phi_{lab} > 0^\circ$) y al alejarse Θ_{lab} de la región $10^\circ-20^\circ$ en la que la dirección de detección interseca perpendicularmente con las esferas de Newton ($\theta_{cm} \sim 90^\circ$) minimizando la diferencia de velocidad final de los distintos productos (véase la figura 3.1).

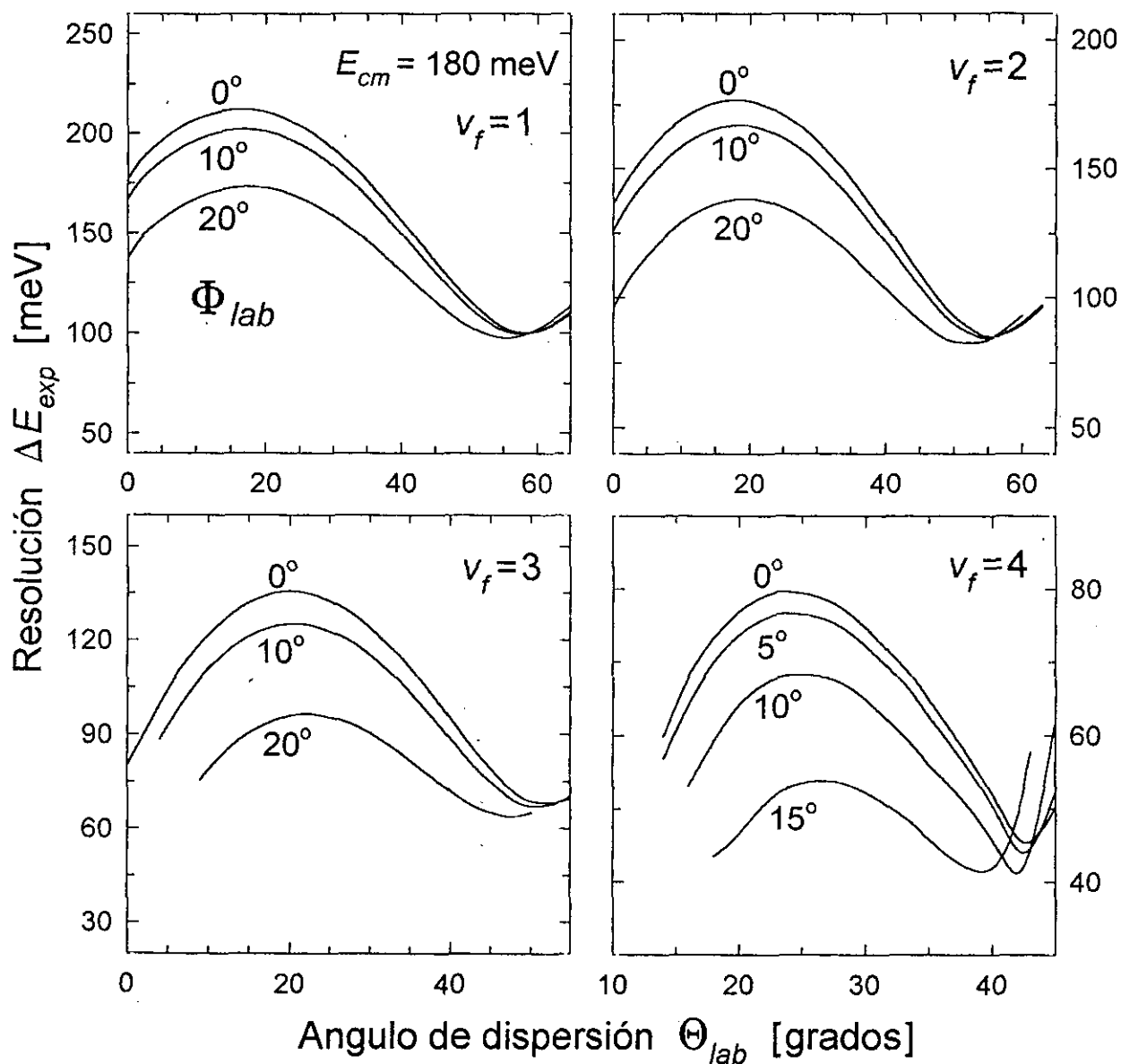


Figura 3.19: Resolución en energía, ΔE_{exp} , en la detección de los productos $DF(v_f, j_f)$ de la reacción $F+D_2$ en la presente investigación a la energía de colisión $E_{cm} = 180$ meV. Para más detalles véase la figura 3.18 y la discusión del apartado III.D.1.

en un 40% a $\Phi_{lab}=20^\circ$ y la de $v_f=4$ hasta en un 30% a $\Phi_{lab}=10^\circ$ en relación con los valores correspondientes a $\Phi_{lab}=0^\circ$.

El objetivo principal de los experimentos de dispersión reactiva es la determinación de las secciones eficaces diferenciales, $(d\sigma/d\omega)_{v_f j_f}$, con la mejor resolución en estados finales posible. Aunque la dispersión dentro del plano de colisión de los reactivos ($\Phi_{lab}=0^\circ$) contiene información completa acerca de la dinámica reactiva en el sistema de centro de masas, de los resultados expuestos en las figuras 3.18 y 3.19, se deriva que en general es ventajoso investigar fuera del plano de colisión aquellos ángulos de dispersión θ_{cm} accesibles cinemáticamente con $\Phi_{lab} > 0^\circ$ para un estado final dado.

D. Neumark y colaboradores realizaron la que ha sido la investigación de dispersión reactiva más detallada del sistema $F+H_2/HD/D_2$ durante casi una década desde su publicación en 1985 [27]. Con un dispositivo experimental de diseño similar al presente midieron espectros de tiempo de vuelo de los productos DF de la reacción $F+D_2$ a dos energías de colisión $E_{cm}=79$ y 144 meV. En las figuras 3.20a y b se representan dos espectros típicos de la investigación de Neumark *et al.* a dichas energías, en los que se puede apreciar que el experimento a $E_{cm}=144$ meV está al límite de la resolución vibracional de los productos. En los paneles inferiores de la figura 3.20 se muestran dos espectros de tiempo de vuelo en nuestro grupo a energías de colisión y direcciones de dispersión similares. La resolución en energía con que se detectan los productos DF en la presente investigación es unas 4 veces superior a la obtenida por Neumark y colaboradores. Como consecuencia de ello, los picos de tiempo de vuelo asociados a los distintos productos vibracionales finales aparecen claramente resueltos, incluso a la mayor de las dos energías de colisión, $E_{cm}=140$ meV, detectándose por primera vez sin ambigüedad el producto $v_f=1$. En particular, el mayor espaciamiento temporal entre los productos $v_f=3$ y $v_f=4$ en el experimento a $E_{cm}=87$ meV (figura 3.20c) permite la observación de un pequeño pico adicional en el espectro (denotado por " α " en la figura) cuya naturaleza se discute en el apartado III.E en términos de una posible contribución reactiva no adiabática procedente del estado electrónico $^2P_{1/2}$ del flúor.

En definitiva, con los presentes experimentos se pretende extraer secciones eficaces diferenciales para los distintos productos vibrorrotacionales $DF(v_f, j_f)$, más allá de la información proporcionada por la investigación de Neumark *et al.*. La considerable mejor resolución de los presentes experimentos permite, asimismo, investigar en profundidad diversos efectos dinámicos, como son la dependencia de la dinámica reactiva $F-D_2$ en el estado rotacional inicial del D_2 (apartados III.I y V.A), la posible existencia de resonancias dinámicas en el estado de transición FD_2 (apartado V.B) o la posible reactividad no adiabática del sistema $F(^2P_{1/2})+D_2$ (apartado III.E).

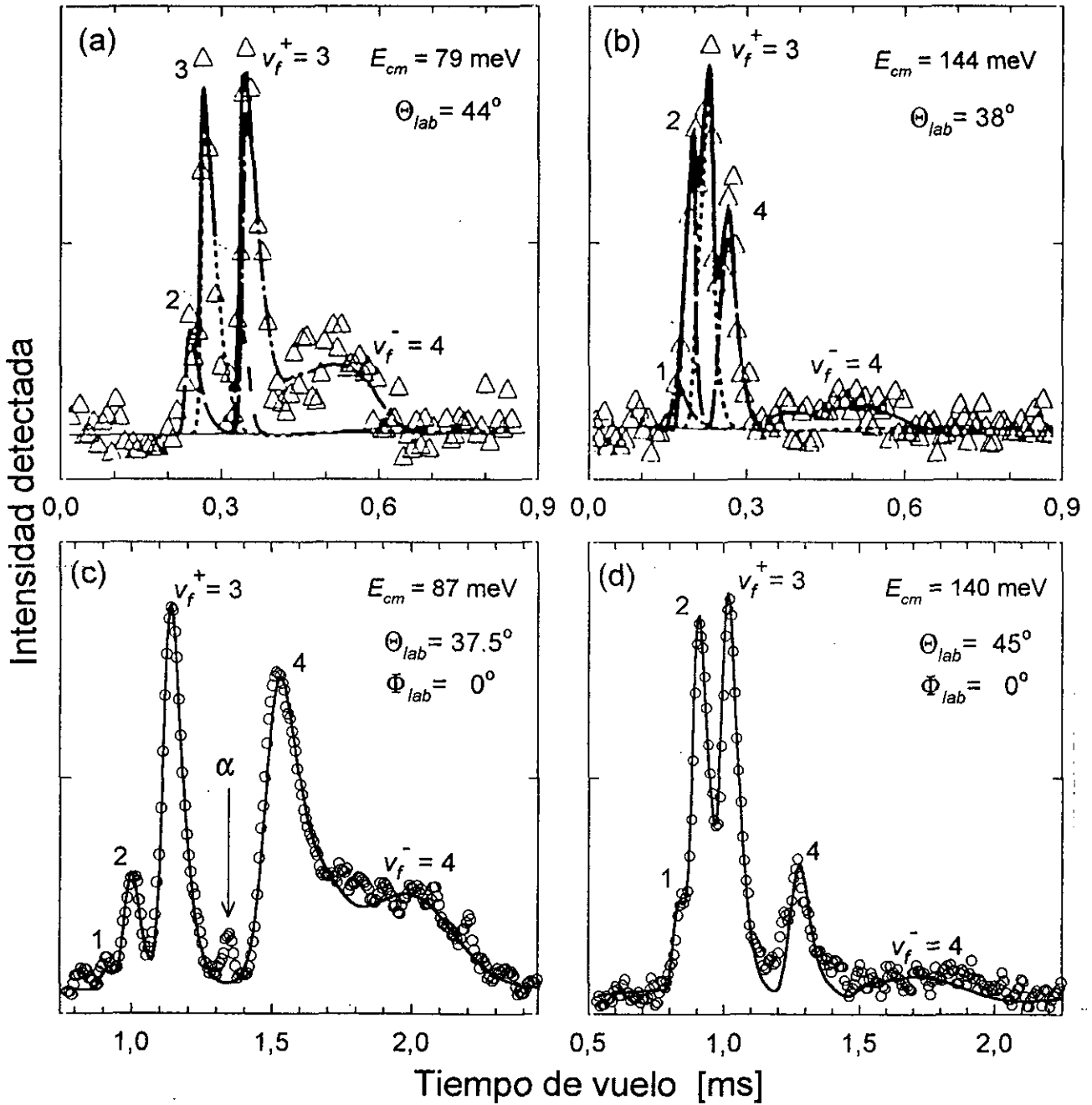


Figura 3.20: La resolución de los presentes experimentos a $E_{cm}=87$ y 140 meV (paneles (c) y (d)) se compara con la obtenida en la investigación de Neumark y colaboradores [27] a energías de colisión (79 y 144 meV) y ángulos de dispersión similares ((a) y (b)). A la energía más baja la presente mejor resolución permite separar claramente los productos vibracionales $v_f=1-4$ y observar picos de tiempo de vuelo adicionales (pico α , véase también la figura 3.22). A la energía más alta el efecto es crucial, ya que sólo en nuestros experimentos se resuelven claramente los picos de tiempo de vuelo de los distintos productos vibracionales. En la presente investigación se obtiene una resolución de hasta $\Delta E_{exp}=20$ meV (apartado III.D.1).

III.D.2 Resolución en el sistema de referencia de centro de masas

Procedemos a continuación a caracterizar la resolución obtenida en los presentes experimentos de dispersión en la determinación de u_3 y θ_{cm} , la velocidad y ángulo de dispersión para cada estado final del producto DF en el sistema de referencia de centro de masas. Esta información será utilizada, en complemento con los resultados del apartado III.D.1, para la construcción y discusión de las secciones eficaces diferenciales (apartados III.H y siguientes) y de los mapas polares de flujo ángulo-velocidad (apartado III.K experimentales y teóricos para la reacción F+D₂).

La velocidad del producto DF, u_3 , queda determinada por la conservación de energía y momento lineal y se puede expresar de la siguiente forma:

$$(u_3)^2 = \frac{2m_4}{M\bar{m}_3}(E_{cm} - E_{fi}) \quad (3.30)$$

donde se ha utilizado la misma notación que en la expresión 2.9 equivalente del apartado II.A. En particular, $E_{cm} = \mu g^2/2$ es la energía de colisión de los reactivos y E_{fi} , definida en la expresión 2.2, es la diferencia de energía interna entre los productos y los reactivos.

En el caso ideal en el que E_{cm} y E_{fi} están bien definidas cada producto vibrorrotacional tiene una velocidad u_3 también bien definida. En un experimento real, sin embargo, a cada estado final le corresponde una distribución de velocidades en el sistema de referencia de centro de masas cuya anchura está determinada por las distribuciones iniciales de E_{cm} y E_{fi} :

$$\Delta u_3 = \frac{1}{u_3} \frac{m_4}{M\bar{m}_3} \sqrt{(\Delta E_{cm})^2 + (\Delta E_{fi})^2} \quad (3.31)$$

siendo $\Delta E_{cm} = \mu g^2 \Delta g/g$ con $\Delta g/g \approx 0.04$ en los presentes experimentos para las cinco energías de colisión investigadas. Por otra parte, ΔE_{fi} se debe entender como la anchura de energía efectiva asociada a la distribución inicial de estados rotacionales del D₂ ($\Delta E_{fi}=0$ si el estado rotacional inicial está bien definido). Un aspecto notable de la expresión 3.31 es la dependencia $\Delta u_3 = A/u_3$, donde la constante de proporcionalidad, A , es únicamente función de las distribuciones iniciales de velocidad y de energía interna de los reactivos, siendo independiente tanto del estado final como de la dirección de dispersión de los productos.

En la figura 3.21a están representados los valores de Δu_3 (anchura a media altura), en función de la velocidad media u_3 , obtenidos en la simulación Monte Carlo (véase el

Figura 3.21: Resolución de los presentes experimentos de dispersión reactiva $F+D_2$ en el centro de masas. (a) La anchura de la distribución de velocidad, Δu_3 , para los distintos productos vibrorrotacionales (v_f, j_f) es inversamente proporcional a la velocidad media, u_3 . La constante de proporcionalidad, A , para cada energía de colisión se indica en la tabla III.4. (b) La anchura de la distribución angular, $\Delta\theta_{cm}$, para los productos $(v_f=0-4, j_f=0)$ es mínima a los ángulos de dispersión intermedios, $\theta_{cm} \sim 90^\circ$, para los que la dirección de detección en el laboratorio interseca perpendicularmente con las esferas de Newton y máxima para $\theta_{cm} \sim 0^\circ$ y $\theta_{cm} \sim 180^\circ$ para los que dicha intersección es aproximadamente tangencial (véase la figura 3.7). Las curvas del panel (b) corresponden al experimento a $E_{cm} = 180$ meV, pero sus características dependen débilmente de la energía de colisión. La resolución CM, Δu_3 y $\Delta\theta_{cm}$, es tanto mejor cuanto mayor es la velocidad CM de un producto dado, u_3 (diámetro de la esfera de Newton), siendo, por tanto, los estados finales de menor energía interna los más favorecidos, en contraste con la resolución en energía de la detección en el laboratorio (figuras 3.18 y 3.19).

Tabla III.4: Constantes de proporcionalidad de la relación $u = A/\Delta u$ (expresión 3.31) entre la velocidad media y la anchura (FWHM) de la distribución de velocidad CM de los productos DF de la reacción $F+D_2$.

E_{cm} [meV]	A [m^2/s^2]
90	4050
110	4350
140	7940
180	11400
240	14100

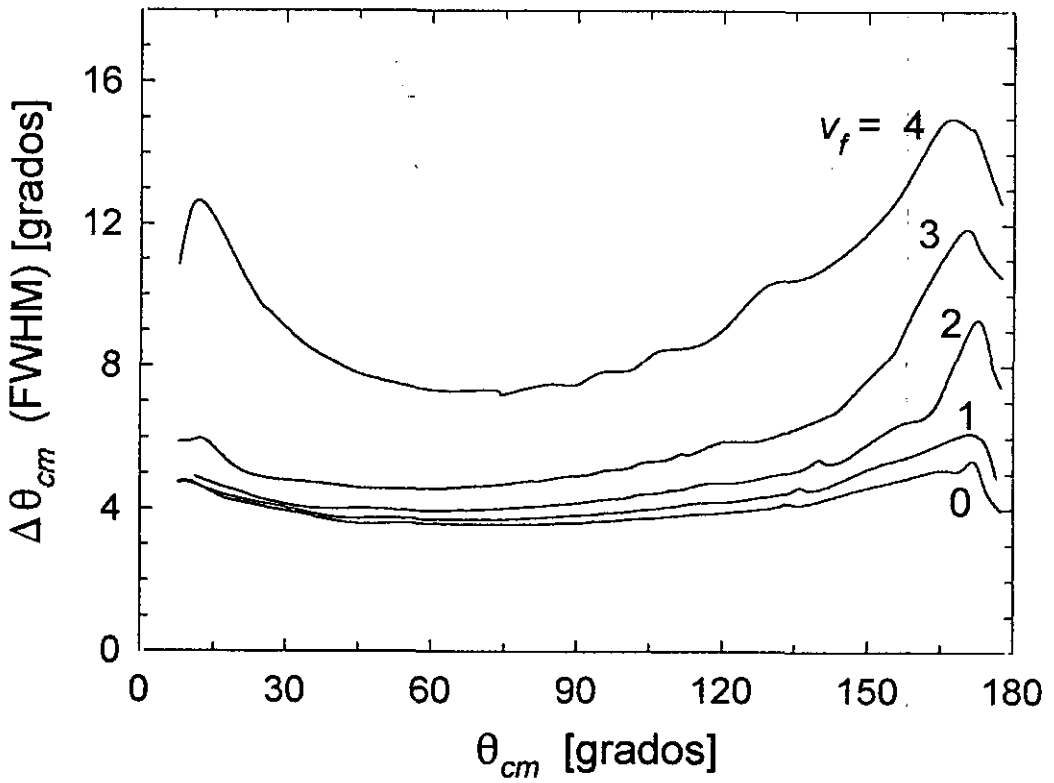
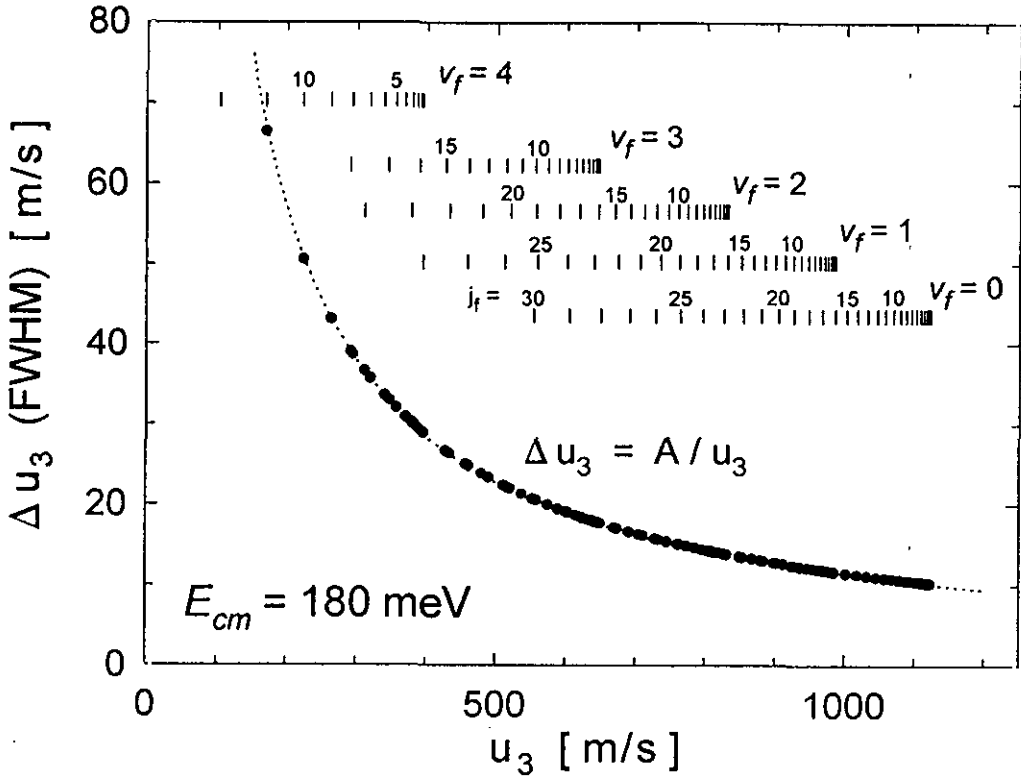


Figura 3.21

apartado III.B) del experimento a $E_{cm} = 180$ meV. En la parte superior de la figura se indica la posición de las velocidades asociadas a los distintos estados vibrorrotacionales finales del producto DF. Los círculos (●) denotan en la figura los resultados de la simulación, mientras que la curva de trazo discontinuo representa el mejor ajuste de los datos a la relación de proporcionalidad $\Delta u_3 \propto 1/u_3$. Confirmando las consideraciones derivadas de la expresión 3.31, el acuerdo entre los valores simulados y el ajuste es notable. Para el resto de las energías de colisión investigadas se obtienen ajustes similares con las constantes de proporcionalidad relacionadas en la tabla III.4, donde se observa que dicha constante aumenta rápidamente con la energía de colisión. Esto es de esperar teniendo en cuenta que $\Delta E_{cm} \propto 2 E_{cm}$ (si $\Delta g/g$ constante, como es el caso) y que $\Delta E_{fi} \propto T_{rot}$, siendo T_{rot} la temperatura rotacional inicial del D_2 ($T_{rot} = 45$ K–135 K para $E_{cm} = 90$ –240 meV, véase la tabla II.8).

El ángulo de dispersión en el sistema de referencia de centro de masas, θ_{cm} , definido por:

$$\cos(\theta_{cm}) = \frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}_3}{g \cdot u_3} = \frac{\mathbf{g} \cdot (\mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_{cm})}{g \cdot u_3} \quad (3.32)$$

depende de la dirección de dispersión en el laboratorio a través del producto escalar $\mathbf{g} \cdot \mathbf{v}_3$ para cada estado final de los productos.

De la misma manera que con la velocidad u_3 , a cada estado vibrorrotacional final le corresponde en un espectro de tiempo de vuelo no un ángulo θ_{cm} único sino una distribución de ángulos de anchura variable según la dirección de dispersión en el laboratorio. En la figura 3.21b se representa la anchura $\Delta\theta_{cm}$ (FWHM) de tal distribución como función del valor medio de θ_{cm} obtenida a partir de la simulación Monte Carlo del proceso de dispersión reactiva a $E_{cm} = 180$ meV para cada uno productos vibracionales $v_f = 0$ –4. En todos los casos, los valores representados corresponden al estado rotacional $j_f = 0$. Se ha escogido la representación de $\Delta\theta_{cm}$ en función de θ_{cm} en lugar de en función de Θ_{lab} , ya que de esta manera los resultados dependen de la energía de colisión sólo a través del valor de u_3 para cada estado final: en primera aproximación la forma y magnitud de $\Delta\theta_{cm}$ depende únicamente del tamaño de la esfera de Newton para el estado final correspondiente, verificándose en general $\Delta\theta_{cm} \propto 1/u_3$.

En la figura 3.21b se observa que las distribuciones de mayor anchura (menor resolución angular) se obtienen en torno a $\theta_{cm} = 0^\circ$ y 180° , tanto más pronunciadamente cuanto más alto es el estado vibracional (es decir, cuanto menor es u_3). Esto es debido a que estos ángulos CM se observan en el sistema de referencia de laboratorio en direcciones de dispersión con $\mathbf{v}_3 \cdot \mathbf{u}_3 \approx 0$ en las que las esferas de Newton son intersectadas de forma aproximadamente tangencial, por lo que el θ_{cm} resultante es especialmente sensible a las condiciones iniciales. Esta consideración deja de ser cierta a medida

que aumenta el valor de u_3 , de manera que para los estados de menor energía interna ($v_f=0,1$) $\Delta\theta_{cm}$ varía lentamente con el ángulo de dispersión.

III.E Reactividad del F($^2P_{1/2}$)

El estado electrónico fundamental del F es un sextuplete 2P que se desdobra en su estructura fina en un doblete $^2P_{1/2}$ y un cuádruplete $^2P_{3/2}$ con una diferencia de energía de $E_{1/2} - E_{3/2} \sim 50$ meV. Asumiendo una distribución de equilibrio de Boltzmann, a la temperatura típica de la fuente de flúor en los presentes experimentos, $T_o \approx 1150-1200$ K ($k_B T_o \approx 100$ meV), aproximadamente el 23% de los átomos de F en el haz pueblan el estado excitado $^2P_{1/2}$. El 77% restante se reparte entre los dobletes $^2P_{3/2,3/2}$ y $^2P_{3/2,1/2}$ que componen la estructura hiperfina del estado fundamental $^2P_{3/2}$.

El sistema F($^2P_{1/2}$)+D $_2$ ($^1\Sigma_g^+$) correlaciona adiabáticamente con estados electrónicos excitados de los productos DF+D que no son accesibles en el intervalo de energías de colisión de los presentes experimentos, como se puede apreciar en el diagrama de la figura 4.1 (superficie $2^2A'$). La reacción a partir del estado excitado $^2P_{1/2}$ para dar productos DF y D en el estado electrónico fundamental es sólo posible por una vía no adiabática con una transición electrónica F($^2P_{1/2}$) \rightarrow F($^2P_{3/2}$) ($2^2A' \rightarrow 1^2A'$) durante el proceso de dispersión.

En dos recientes publicaciones [33, 39] se presentó evidencia experimental de una posible contribución reactiva F($^2P_{1/2}$)+D $_2$ con una sección eficaz un orden de magnitud inferior a la reacción adiabática F($^2P_{3/2}$)+D $_2$. Este efecto se ilustra en la figura 3.22 donde se puede observar la presencia de un pequeño pico, denotado por α , entre los productos DF($v_f=3$) y DF($v_f=4$) en un espectro de tiempo de vuelo del producto DF a baja energía de colisión (87 meV).

En la figura 3.22a se muestra un ajuste del espectro considerando únicamente la reacción F($^2P_{3/2}$)+D $_2$ ($j_i = 0, 1$) y tomando distribuciones vibrorrotacionales $P(j_f; v_f)$ monomodales de acuerdo con la expresión 3.26. En dicho ajuste no se consigue reproducir el pico α . No se consideran estados rotacionales iniciales $j_i \geq 2$, que podrían explicar la aparición de productos DF($v_f=4$) rápidos, por ser su población inicial inferior al 1% en el experimento ($T_{rot} \approx 45$ K, $\rho(j_i=0)=67\%$, $\rho(j_i=1)=33\%$).

En la figura 3.22b se puede apreciar que es posible interpretar el pico α como una contribución no adiabática procedente de productos DF($v_f=4$) de la reacción F($^2P_{1/2}$)+D $_2$. La diferencia de 50 meV en la exotermicidad proveniente del desdoblamiento de la estructura fina del F explica la mayor velocidad de los productos respecto de la reacción a partir del estado fundamental $^2P_{3/2}$. Si se analiza el espectro en términos de una reactividad apreciable para el F($^2P_{1/2}$) que produce el pico α , considerando las poblaciones relativas iniciales de los estados electrónicos del F y la relación de intensidades

Figura 3.22: Espectro de tiempo de vuelo del producto DF de la reacción $F+D_2$ a $E_{cm}=87$ meV. (a) Entre los productos $v_f=3$ y $v_f=4$ se observa un pequeño pico, denotado por α , que la simulación numérica (curva de trazo continuo) no reproduce. (b) La posición del pico α coincide cinemáticamente con la de posibles productos DF($v_f=4$) de la reacción a partir del estado excitado $^2P_{1/2}$ de la estructura fina del F, ~ 50 meV más energético que el estado fundamental $^2P_{3/2}$ (véase la figura 4.1). Por tanto, el pico es en principio interpretable como una contribución reactiva no adiabática (curva de trazo continuo grueso) con una sección eficaz un orden de magnitud inferior a la del canal principal adiabático (curva de trazo continuo fino). (c) El pico α es también interpretable en términos de una sección eficaz anómalamente elevada para la reacción (adiabática) hacia un estado vibrorrotacional final particular ($v_f=3$, $j_f=14$) que evidenciaría una fuerte bimodalidad rotacional en el producto $v_f=3$ (véase el apartado III.C).

entre el pico α y el pico $v_f^{\dagger}=4$ de la reacción $F(^2P_{3/2})+D_2$, se concluye que el canal adiabático es aproximadamente 10-20 veces más probable que el no adiabático.

Sin embargo, no es necesario introducir efectos no adiabáticos en el análisis del espectro para explicar la presencia del pico α . Como se puede apreciar en la figura 3.22c, es posible reproducir el pico a partir de la reacción $F(^2P_{3/2})+D_2$ si se asume una sección eficaz reactiva especialmente elevada hacia los productos DF($v_f=3, j_f=14$) en uno de los estados rotacionales finales accesibles más altos de $v_f=3$.

La espectroscopía de tiempo de vuelo utilizada en la presente investigación no permite distinguir entre productos DF con la misma energía cinética. Por tanto, el efecto observado es, en principio, interpretable tanto en términos de una contribución reactiva no adiabática (figura 3.22c) como en términos de una marcada bimodalidad rotacional de los productos (figura 3.22b). Esta última posibilidad resulta, sin embargo, la más razonable si se tiene en cuenta que, como se discute en el apartado III.C, se han encontrado claras evidencias de bimodalidad rotacional en los productos vibracionales $v_f=2$ y $v_f=3$ en los presentes experimentos a las energías de colisión más bajas, $E_{cm}=90$ y 110 meV (véanse las figuras 3.14–3.16).

Por otro lado, se podría prescindir totalmente de la bimodalidad rotacional y explicar la estructura de los picos de tiempo de vuelo en todos los casos a partir de la reactividad del $F(^2P_{1/2})$. Tomando como ejemplo el producto DF($v_f=2$) en el espectro a $\Theta_{lab}=60^\circ$ con $E_{cm}=90$ meV representado en la figura 3.14, esto supondría asociar la contribución de los estados rotacionales más bajos, $j_f=0-6$ (parte rápida del pico de $v_f=2$), a la reacción no adiabática $F(^2P_{1/2})+D_2$ y la de los más altos, $j_f > 6$ (parte lenta del pico), a la reacción adiabática $F(^2P_{3/2})+D_2$. Sin embargo, para ello es necesario asumir

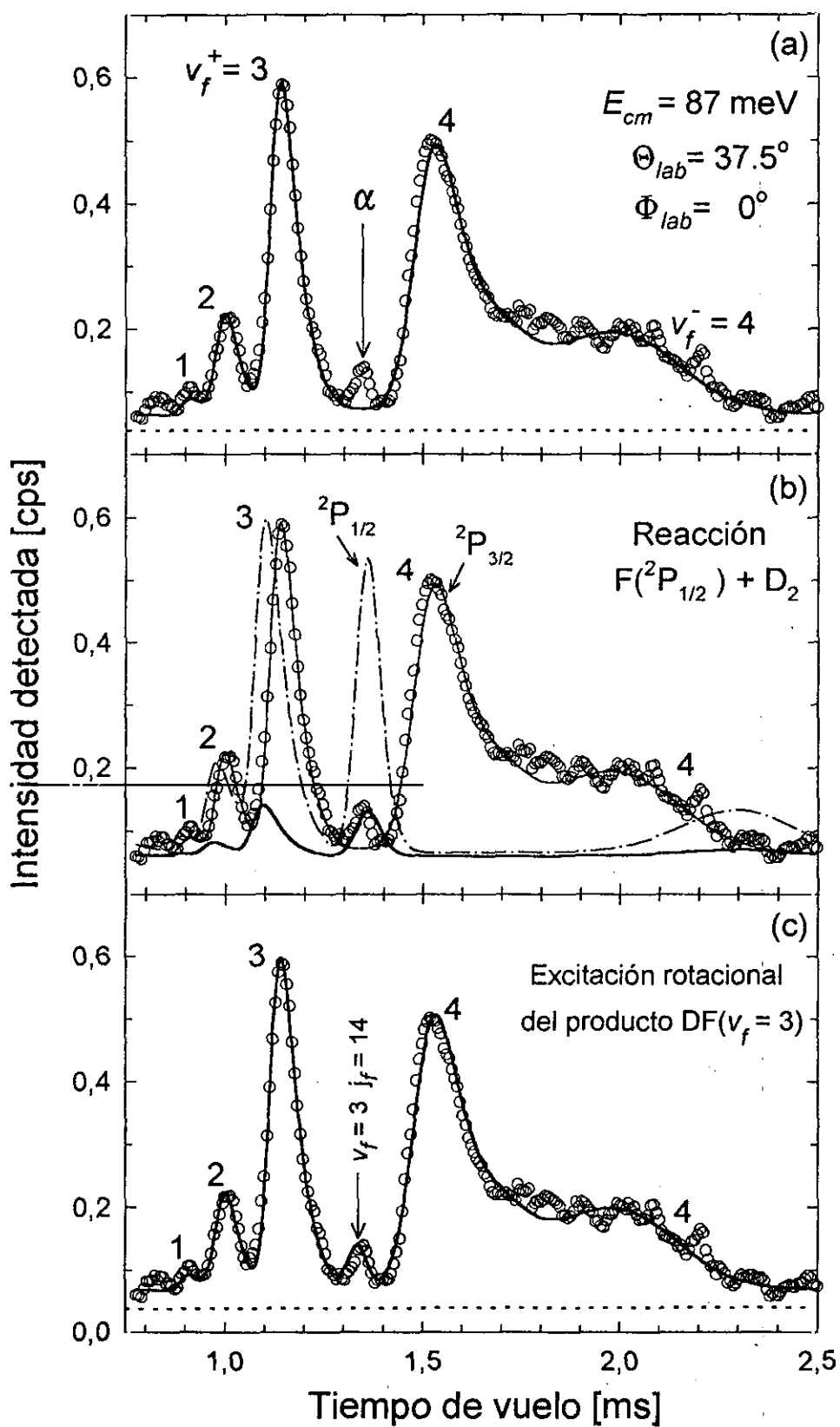


Figura 3.22

una sección eficaz de igual magnitud para ambas reacciones, lo cual se opone a los modelos de interacción y a las investigaciones teóricas más recientes que predicen una probabilidad de reacción al menos dos órdenes de magnitud inferior para el canal no adiabático [81].

En consecuencia, a lo largo de todo el análisis de los presentes experimentos se han despreciado posibles efectos no adiabáticos y se ha asumido que únicamente participan en la reacción los átomos de flúor en el cuádruplete fundamental $^2P_{3/2}$.

III.F Calibración absoluta

La determinación de las secciones eficaces diferenciales de reacción en valor absoluto a partir del análisis de los espectros de tiempo de vuelo mediante la expresión (3.22) en principio requiere el conocimiento, también en valor absoluto, de las densidades de los reactivos F y D_2 en el volumen de dispersión y de la probabilidad de detección de los productos DF. Si, en lugar del valor absoluto, lo que se pretende es la extracción de secciones eficaces en valor relativo el requerimiento es más simple y pasa por conocer las densidades relativas de reactivos para los experimentos a energías de colisión distintas.

En el presente trabajo se ha seguido un método alternativo que evita tener que hacer consideraciones directas sobre el valor absoluto de las densidades de reactivos y la probabilidad de detección, consistente en la calibración del sistema mediante un experimento de dispersión no reactiva $Ar-D_2(j_i)$ cuyas secciones eficaces absolutas elásticas e inelásticas rotacionales ($j_i \rightarrow j_f$) son conocidas [82]. El sistema $Ar-D_2$ tiene la ventaja adicional de la simplicidad de su investigación simultáneamente y en idénticas condiciones que cada uno de los presentes experimentos de dispersión reactiva $F-D_2$, ya que el argón constituye alrededor de un 90% del haz primario.

Considerando la expresión 3.22 para el análisis de los espectros de tiempo de vuelo de un experimento de dispersión $Ar-D_2$ a una energía de colisión dada, se tiene:

$$S_{Ar}(\Theta_{lab}, \Phi_{lab}, t_n) = n_{Ar}^o \cdot n_{D_2}^o \cdot \varepsilon(Ar) \cdot I_{Ar}(\Theta_{lab}, \Phi_{lab}, t_n) \quad (3.33)$$

donde $I_{Ar}(\Theta_{lab}, \Phi_{lab}, t_n)$ denota la integral completa de la expresión 3.22 (adaptada a la dispersión no reactiva), una vez extraídos los valores absolutos de las densidades de los reactivos n_{Ar, D_2}^o (véase la expresión 3.24) y de la probabilidad de detección $\varepsilon(Ar)$.

El conocimiento de la sección eficaz diferencial ($d\sigma/d\omega$) para los distintos canales de dispersión del sistema $Ar-D_2$ proporciona el valor absoluto del producto $n_{Ar}^o \cdot n_{D_2}^o \cdot \varepsilon(Ar)$ a partir de la señal detectada S_{Ar} y del cálculo Monte Carlo de I_{Ar} . La determinación

del producto $n_F^o \cdot n_{D_2}^o \cdot \varepsilon(DF)$ en el mismo experimento se realiza entonces de la siguiente manera:

$$n_F^o n_{D_2}^o \varepsilon(DF) = \frac{n_F^o n_{D_2}^o \varepsilon(DF)}{n_{Ar}^o n_{D_2}^o \varepsilon(Ar)} n_{Ar}^o n_{D_2}^o \varepsilon(Ar) = \frac{n_F^o \varepsilon(DF) S_{Ar}}{n_{Ar}^o \varepsilon(Ar) I_{Ar}}$$

con lo cual la sección eficaz diferencial reactiva en valor absoluto se obtiene del análisis de los espectros de tiempo de vuelo a partir de la siguiente expresión, estrictamente equivalente a la expresión 3.22:

$$S_{DF}(\Theta_{lab}, \Phi_{lab}, t_n) = n_F^o \cdot n_{D_2}^o \cdot \varepsilon_{DF} \cdot I_{DF} = \frac{n_F^o \varepsilon(DF) S_{Ar}}{n_{Ar}^o \varepsilon(Ar) I_{Ar}} I_{DF} \quad (3.34)$$

donde se ha omitido la dependencia de S_{Ar} , I_{Ar} y I_{DF} en $(\Theta_{lab}, \Phi_{lab}, t_n)$ para simplificar la notación.

En resumen, una vez determinada la integral I_{Ar} correspondiente a la dispersión Ar-D₂, lo cual requiere el valor *absoluto* de las secciones eficaces diferencial elásticas e inelásticas para dicho sistema, las secciones eficaces reactivas estado a estado $(d\sigma/d\omega)_{pq}$, incluidas en I_{DF} (expresión 3.22), quedan determinadas también en valor *absoluto* una vez conocidos los valores *relativos* n_F^o/n_{Ar}^o y $\varepsilon(DF)/\varepsilon(Ar)$ junto con la determinación experimental de S_{Ar}/S_{DF} (cociente entre las señales detectadas (Ar-D₂)/(F-D₂) en las mismas condiciones de dispersión). Nótese que la densidad de moléculas de D₂ desaparece de la expresión por ser idéntica en ambos experimentos.

Densidad de Reactivos en el centro de dispersión

En los presentes experimentos se utilizó una dilución 10% F₂/90% Ar para generar el haz de F. La disociación térmica del F₂ en régimen de presión constante altera la composición del gas de manera que, para un grado de disociación α dado, en la fuente se tiene una razón de densidades:

$$\frac{n_F^{(f)}}{n_{Ar}^{(f)}} = \frac{0.22 \alpha}{1 - 0.11 \alpha} \quad (3.35)$$

En condiciones ideales de expansión y extracción del haz de F/Ar, la densidad de átomos de flúor relativa a la de átomos de argón es igual en el centro de dispersión que en la fuente. En una expansión real, varios factores pueden inducir variaciones en

la composición del haz. Por un lado, debido a su menor masa, la velocidad asintótica del F es un 2% mayor que la del Ar [83], con lo cual, a igualdad de flujo para ambas especies, la densidad de F es menor que la de Ar en la misma proporción. Por otra parte, la interacción del haz en expansión con el gas de fondo antes de la extracción del haz con el primer colimador troncocónico (figura 2.3) es en principio mayor para el Ar que para el F debido a su mayor tamaño. Asumiendo una disminución de intensidad relativa I/I_0 por efecto del fondo de acuerdo a la *ley de Beer*, $I/I_0 = \exp(-n \cdot l \cdot Q)$, donde n es la densidad del gas de fondo ($n \sim 3.2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^{-3}$ para una presión típica de 1 mtorr), $l \approx 2 \text{ cm}$ es la distancia entre la fuente y el primer colimador y Q es la sección eficaz de interacción con el fondo ($Q_{Ar} \approx 0.36 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$, $Q_F \approx 0.24 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$), se obtienen valores $(I/I_0)_F = 0.95 \cdot (I/I_0)_{Ar}$.

Un último efecto importante lo constituye la interacción del haz con el primer colimador troncocónico de extracción, que en principio afecta en mayor medida a las especies más ligeras, en este caso al F. Aunque es difícil cuantificar la magnitud de este efecto, los resultados expuestos en el apartado II.E sugieren que la geometría del nuevo tipo de colimador utilizado en los presentes experimentos minimiza el deterioro del haz, por lo que parece razonable asumir una atenuación similar de los flujos de F y Ar durante el proceso de extracción.

Los tres efectos mencionados, mayor velocidad del F (2%), mayor interacción del Ar con el fondo (5%) y mayor interacción del F con el colimador (<5%), tienden a compensarse mutuamente, en vista de lo cual asumiremos que el cociente de densidades en el centro de dispersión mantiene el mismo valor que en la fuente, $n_{Ar}^o/n_F^o \approx n_{Ar}^{(f)}/n_F^{(f)}$.

Por otra parte, en la expansión supersónica de una mezcla binaria de gases la distribución de velocidades en la dirección perpendicular al eje de propagación del haz es, en general, más ancha para la especie más ligera. Para el *speed ratio* perpendicular asintótico se verifica aproximadamente la relación de proporcionalidad $S_{\perp} \propto \sqrt{m/T_{\perp}}$ [45], siendo m la masa de la especie correspondiente y T_{\perp} es la temperatura perpendicular del haz (en general igual para la dos especies). En el haz de F/Ar de los presentes experimentos la menor masa del F conlleva, en principio, una divergencia angular ligeramente superior para esta especie en relación al Ar.

La distribución espacial de densidad de los reactivos en el volumen de dispersión, $n_{F, D_2}(\mathbf{r})$, se define en la expresión 3.24 como el producto del valor medio n_{F, D_2}^o , cuyo valor relativo se discutió anteriormente, y una distribución gaussiana (normalizada) cuya anchura viene determinada por la divergencia angular de cada haz. La divergencia angular de los haces de Ar y D₂ en los presentes experimentos es típicamente $\Delta \gamma = 1.5^\circ$ (FWHM). La divergencia del haz de F es como máximo un 20% mayor que la del haz de Ar, $\Delta \gamma_F \leq 1.8^\circ$, lo cual se determinó a partir de experimentos de dispersión Ar-He y F-He realizados en las mismas condiciones (mezcla 10% F₂/90% Ar en el haz primario). En todo caso, la utilización de valores para $\Delta \gamma_F$ entre 1.5° y 2.0° afecta en menos de un 10% a la calibración absoluta de los experimentos.

Factor de Estructura Fina

Asumiendo una distribución de Boltzmann para describir la población relativa de los tres estados electrónicos del F que componen la estructura fina e hiperfina de su multiplete fundamental 2P , se tiene que a la temperatura de los presentes experimentos ($T_0 \approx 1150-1200$ K) el 23% de los átomos de flúor pueblan el estado excitado $^2P_{1/2}$ cuya energía es ~ 50 meV mayor que la del estado fundamental $^2P_{3/2}$. El 77% restante se reparte entre los dobletes isoenergéticos inferiores $^2P_{3/2,3/2}$ y $^2P_{3/2,1/2}$.

Como se discutió en el apartado III.E anterior, los presentes experimentos sugieren una sección eficaz reactiva para el sistema $F(^2P_{1/2})+D_2$ al menos un orden de magnitud inferior a la del $F(^2P_{3/2})+D_2$, en vista de lo cual la reactividad del doblete $^2P_{1/2}$ se ha considerado nula a lo largo de todo el presente análisis experimental. En consecuencia, la densidad de átomos de F en el volumen de dispersión debe multiplicarse por un factor $\rho_{ef}=0.77$, igual a la población relativa del cuadruplete $^2P_{3/2}$.

La gran mayoría de los cálculos dinámicos para la reacción $F+D_2$ asumen implícitamente una sección eficaz de reacción nula para los estados $^2P_{1/2}$ y $^2P_{3/2,3/2}$ y tienen en cuenta la única superficie de energía potencial electrónicamente adiabática que correlaciona el estado fundamental de los productos $DF(^1\Sigma)+D(^2S_{1/2})$ con el de los reactivos $F(^2P)+D_2(^1\Sigma_g^+)$, la cual tiende asintóticamente al doblete $^2P_{3/2,1/2}$ del F (superficie $1^2A'$ en la figura 4.1). Experimentalmente, sin embargo, no es posible discernir entre los estados electrónicos $^2P_{3/2,3/2}$ y $^2P_{3/2,1/2}$ y se considera la población conjunta de ambos en el análisis de las observaciones. Por tanto, a la hora de comparar las presentes secciones eficaces experimentales con los resultados de los distintos cálculos teóricos, éstos últimos deben ser divididos por un factor 2 para tener en cuenta la población relativa del estado fundamental $^2P_{3/2,1/2}$ dentro del cuadruplete $^2P_{3/2}$ en los presentes experimentos [84, 85].

En resumen: a lo largo del presente trabajo se ha utilizado el factor de estructura fina $\rho_{ef}=0.77$ para corregir la densidad experimental de F en el centro de dispersión de la fracción no reactiva de átomos que pueblan el estado electrónico $^2P_{1/2}$, mientras que los cálculos dinámicos cuánticos y cuasiclásicos para la reacción $F(^2P_{3/2,1/2})+D_2 \rightarrow DF+D$ presentados en los apartados IV y V, se han multiplicado por un factor $\rho_{ef}=0.5$ antes de compararlos directamente con los resultados experimentales.

Probabilidad de Detección

Los experimentos más recientes para la determinación de la sección eficaz de ionización por colisión electrónica del argón, $Ar+e \rightarrow Ar^++2e$, coinciden en un valor absoluto $\varepsilon_e(Ar) \approx 2.6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ con una precisión de $\pm 15\%$ para una energía de colisión $E_e=100$ eV [77, 78]. La estimación teórica de T.D.Märk para la sección eficaz de ionización del DF a $E_e=100$ eV es $\varepsilon_e(DF)=1.15 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [35, 86].

En lo que concierne al proceso de detección tras la ionización de los productos, es razonable asumir igual transmisión para los iones Ar^+ y DF^+ a través del filtro de masas (con el campo magnético correspondiente en cada caso); pero se estima que la detección del Ar^+ en el multiplicador de electrones es un $\sim 10\%$ más probable debido a su mayor masa [87].

Resulta, por tanto, finalmente $\varepsilon(\text{Ar})/\varepsilon(\text{DF})=2.5$ para el valor relativo de la probabilidad de detección global de los productos de dispersión Ar y DF (neutros) que penetran en el detector con un error estimado de $\pm 20\%$.

Secciones Eficaces de Dispersión $\text{Ar}-\text{D}_2$

Las secciones eficaces diferenciales absolutas para los distintos canales de dispersión $\text{Ar}-\text{D}_2(j_i) \rightarrow \text{Ar}-\text{D}_2(j_f)$ elásticos e inelásticos rotacionales, $j_i=0,2 \rightarrow j_f=0,2,4,6$ y $j_i=1 \rightarrow j_f=1,3,5,7$, accesibles a cada una de las energías de colisión de los presentes experimentos ($E_{cm}=100-254$ meV, ligeramente superiores a las del sistema $\text{F}-\text{D}_2$ en las mismas condiciones cinemáticas) se muestran en la figura 3.23.

Para su determinación se realizó un cálculo dinámico cuántico basado en la aproximación de Estados Acoplados (*Coupled-States*, CS en lo que sigue) [88]–[91] en la superficie de energía potencial construida empíricamente por U. Buck y colaboradores a partir de experimentos de dispersión D_2-Ar [82]. La consistencia del presente se cálculo se comprobó reproduciendo el cálculo previo y los datos experimentales de Buck *et al.* a $E_{cm}=85$ meV (figura 3.23a del presente trabajo y figura 4 de la referencia [82]).

Como se puede observar en las figuras, los tres canales elásticos $j_i \rightarrow j_f$, $0 \rightarrow 0$, $1 \rightarrow 1$ y $2 \rightarrow 2$ presentan una sección eficaz prácticamente idéntica a ángulos de dispersión pequeños $\theta_{cm} < 60^\circ$, mientras que los dos últimos son ligeramente superiores al primero a ángulos grandes. Los canales inelásticos, al contrario que los elásticos, presentan una sección eficaz creciente con el ángulo de dispersión y con la energía de colisión. Los principales canales inelásticos, $0 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$ y $2 \rightarrow 4$ tienen una sección eficaz comparable (del mismo orden de magnitud) a la del canal elástico para ángulos de dispersión grandes $\theta_{cm} > 120^\circ$, e incluso superior a energías de colisión suficientemente altas. En los casos en que la población inicial experimental del estado $j_i=2$ es apreciable se tuvo también en cuenta el canal de desexcitación rotacional $2 \rightarrow 0$, cuya sección eficaz es en general superior a la del canal de excitación $2 \rightarrow 4$.

Las secciones eficaces teóricas de la figura 3.23 se utilizaron para simular los presentes experimentos de dispersión $\text{Ar}-\text{D}_2$ vía la expresión 3.33, teniendo en cuenta las poblaciones rotacionales iniciales estimadas para el D_2 (tabla II.8). Se utilizó un único factor global de escala $C \equiv S_{Ar}/I_{Ar} = n_{Ar}^o n_{D_2}^o \varepsilon(\text{Ar})$, el cual introducido en la expresión 3.34 contribuye a la calibración absoluta del experimento reactivo.

En la figuras 3.24–3.28 se presentan algunos espectros de tiempo de vuelo del Ar dispersado representativos de cada una de las energías de colisión investigadas, junto

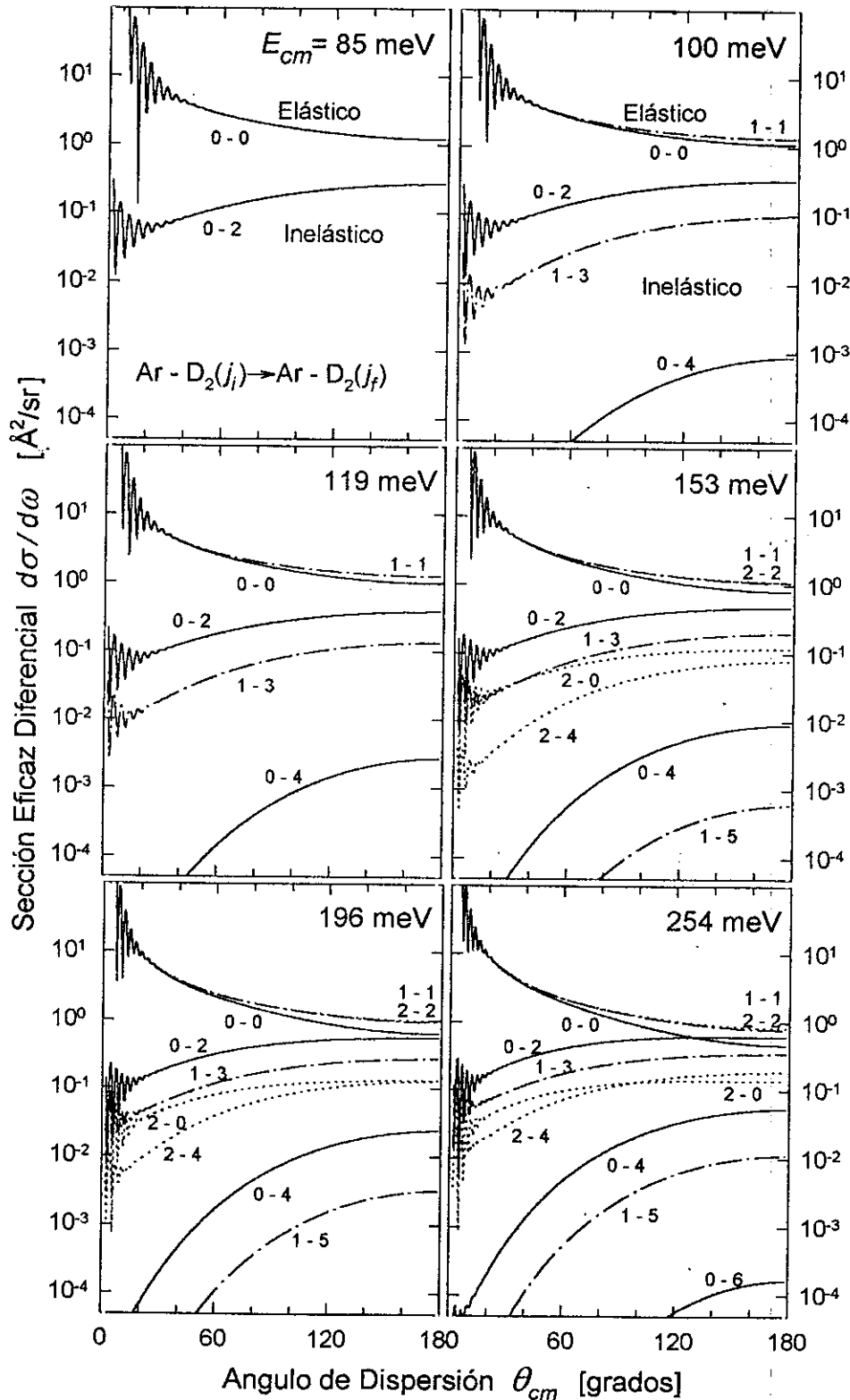


Figura 3.23: Secciones eficaces diferenciales de dispersión elástica e inelástica para el sistema $\text{Ar} + \text{D}_2(j_i=0,1,2) \rightarrow \text{Ar} + \text{D}_2(j_f=0-6)$ calculadas cuánticamente (aproximación de Estados Acoplados) en la superficie de energía potencial semiempírica de Buck y colaboradores [82] a las energías de colisión de los presentes experimentos. Las secciones eficaces teóricas Ar-D₂ se utilizaron en la calibración absoluta de las secciones eficaces experimentales F-D₂.

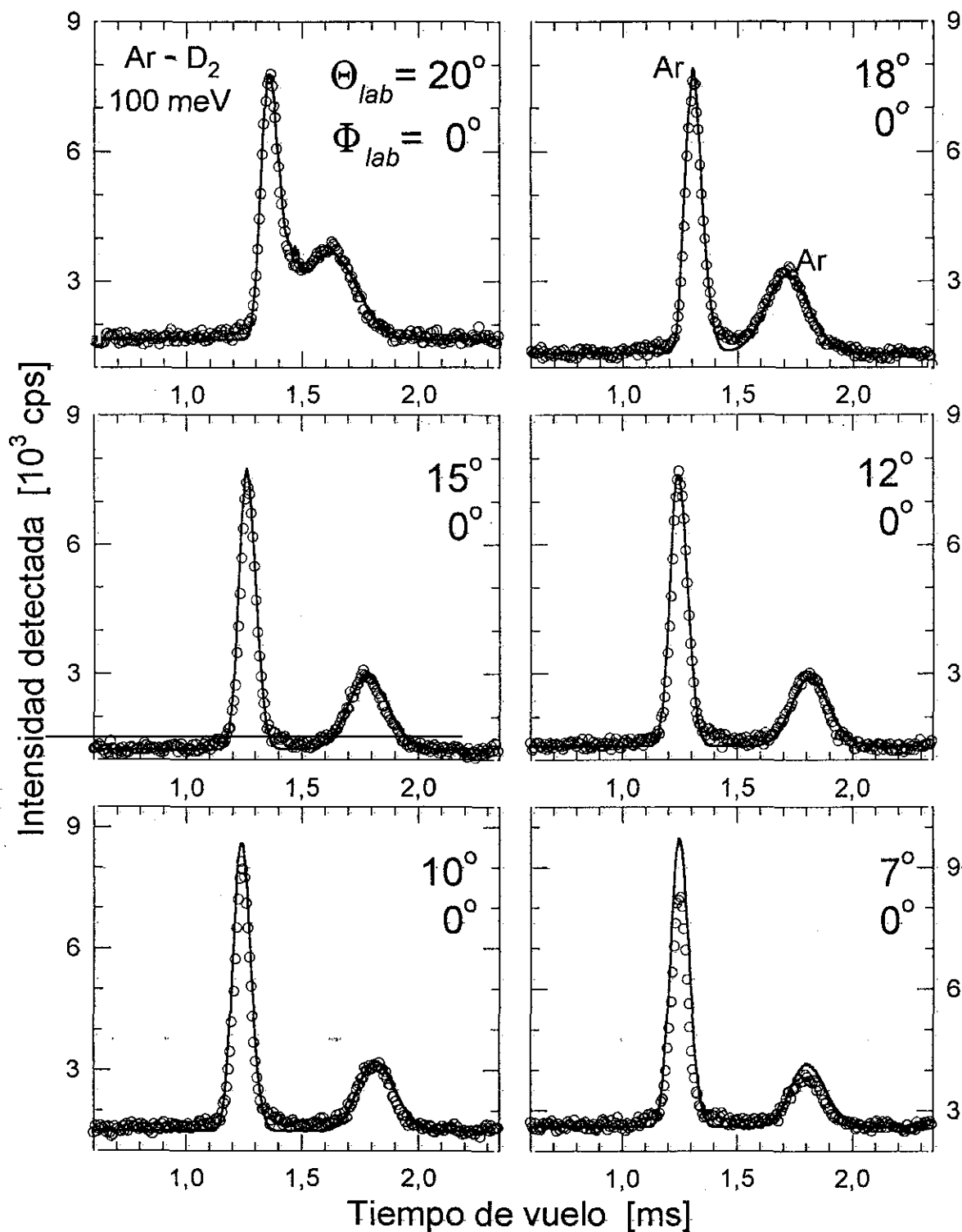


Figura 3.24: Espectros de tiempo de vuelo de dispersión elástica e inelástica Ar+D₂ a la energía de colisión $E_{cm} = 100$ meV (condiciones cinemáticas del experimento de dispersión reactiva F-D₂ a 90 meV, véase la tabla III.5). La simulación (—) de los espectros experimentales (o) se calculó a partir de la expresión 3.33 con las secciones eficaces teóricas de la figura 3.23 y un único factor de escala (tabla III.5) que se utilizó en la calibración absoluta de las secciones eficaces experimentales F-D₂ (ver texto).

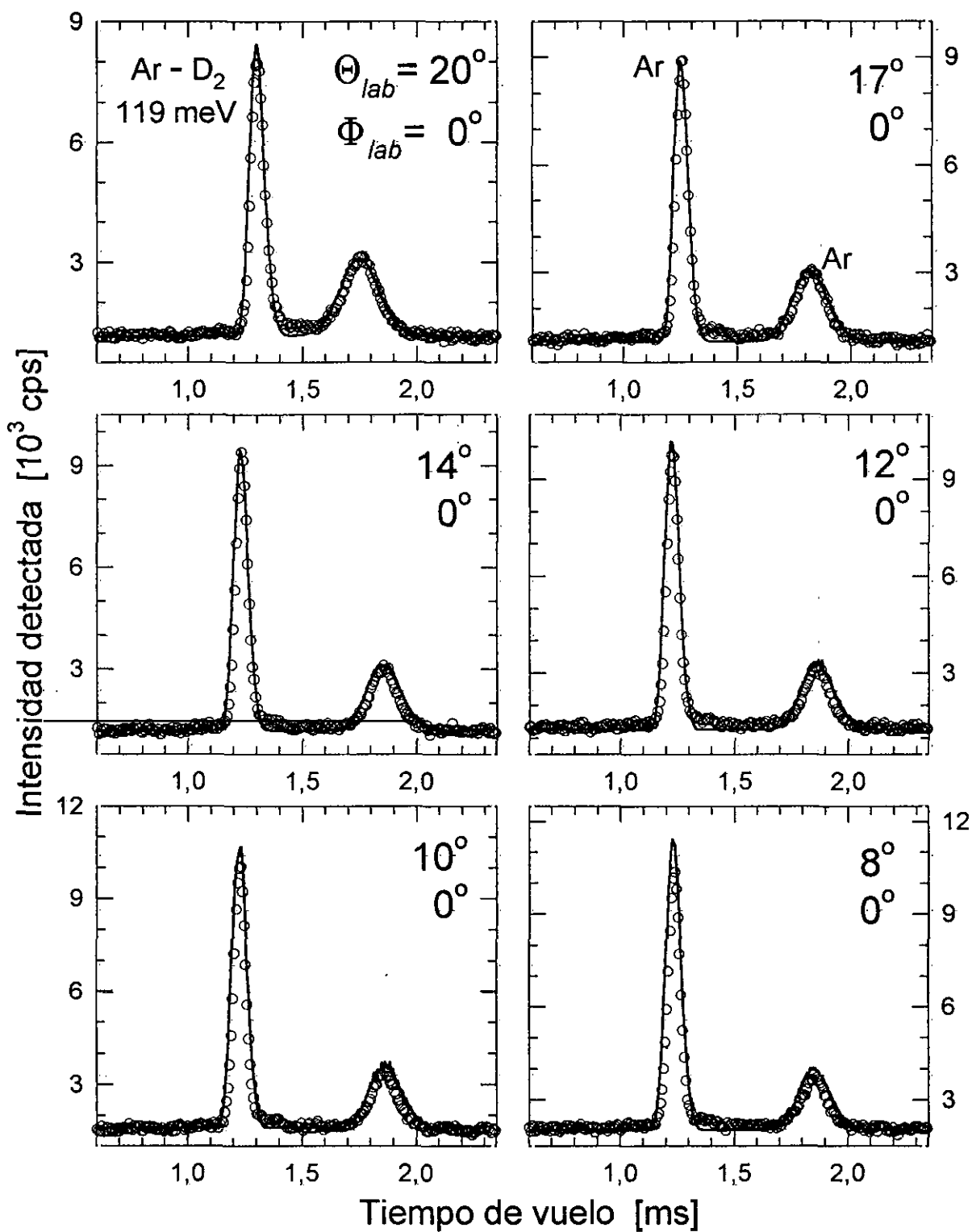


Figura 3.25: Como la figura 3.24 para una energía de colisión Ar-D₂ $E_{cm} = 119$ meV (condiciones cinemáticas del experimento de dispersión reactiva F-D₂ a 110 meV, véase la tabla III.5).

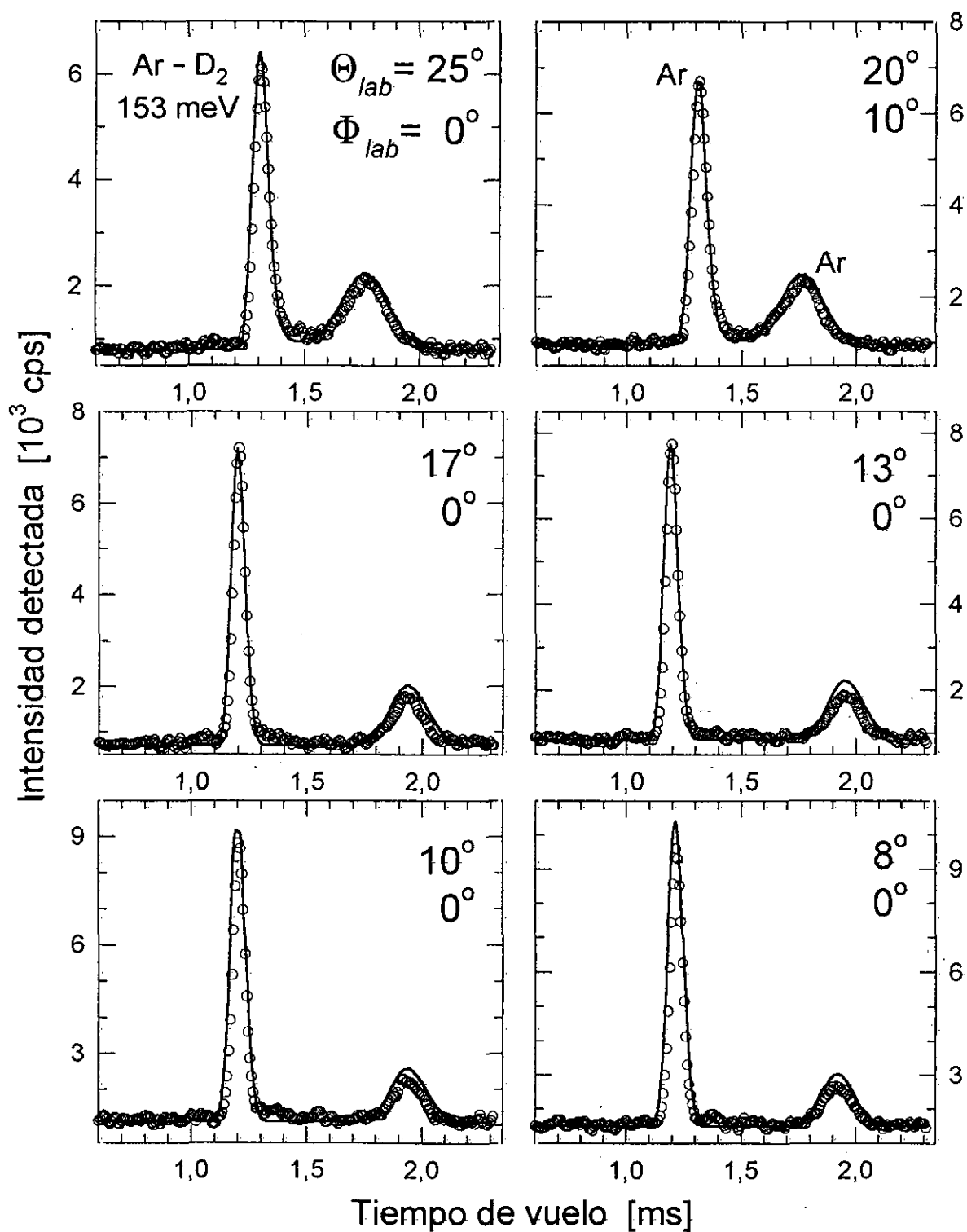


Figura 3.26: Como la figura 3.24 para una energía de colisión Ar-D₂ $E_{cm} = 153$ meV (condiciones cinemáticas del experimento de dispersión reactiva F-D₂ a 140 meV, véase la tabla III.5).

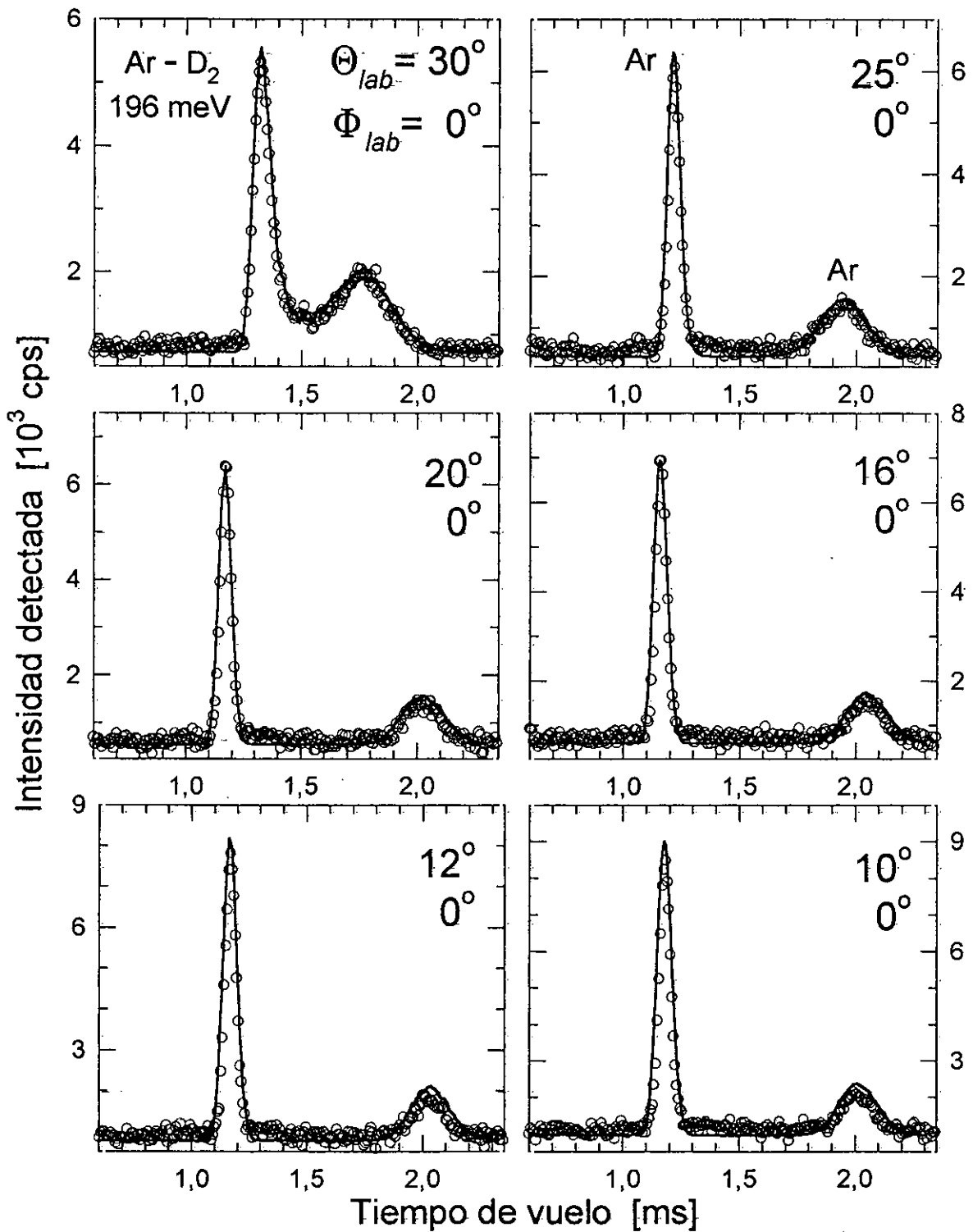


Figura 3.27: Como la figura 3.24 para una energía de colisión Ar-D₂ $E_{cm} = 196$ meV (condiciones cinemáticas del experimento de dispersión reactiva F-D₂ a 180 meV, véase la tabla III.5).

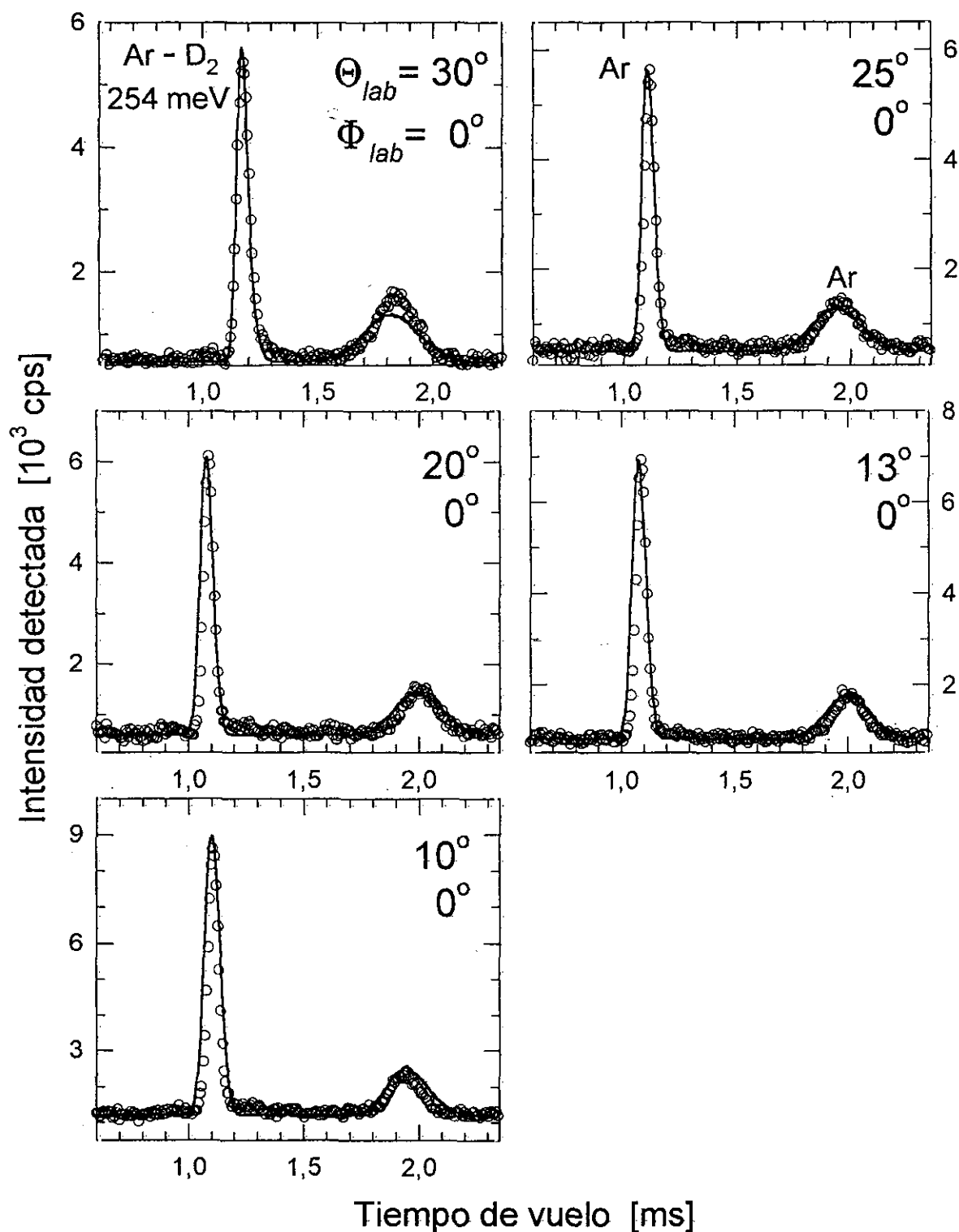


Figura 3.28: Como la figura 3.24 para una energía de colisión Ar-D₂ $E_{cm} = 254$ meV (condiciones cinemáticas del experimento de dispersión reactiva F-D₂ a 240 meV, véase la tabla III.5).

Tabla III.5: Experimentos de dispersión no reactiva Ar-D₂ llevados a cabo para la calibración de los experimentos F-D₂ a las cinco energías de colisión investigadas (A2, ..., E1). Se sigue la notación introducida en la tabla III.1.

$E_{cm}(\text{Ar-D}_2)$ [meV]	Ar			D ₂			S_{Ar}/I_{Ar} [10 ³³ cps·m ⁻⁷ s ²] ^a	Expto. F-D ₂
	P_o [bar]	T_o [K]	v [m/s]	P_o [bar]	T_o [K]	v [m/s]		
100	2	1145	1125	100	295	2010	2.8	A2
119	7	1120	1115	220	380	2230	3.7	B2
153	5	1100	1110	250	500	2600	3.1	C1
196	5	1120	1105	350	750	3000	3.5	D1
254	8	1220	1140	350	980	3500	3.5	E1

^a Las secciones eficaces de dispersión se tomaron en m²/sr en la expresión 3.33

con las simulaciones teóricas correspondientes (líneas continuas en las figuras). La forma y altura relativa de los picos de tiempo de vuelo en los espectros quedan en todos los casos satisfactoriamente reproducidas, lo cual constituye una prueba de la consistencia de las secciones eficaces teóricas. Se observaron únicamente desviaciones apreciables en los espectros tomados a ángulos de dispersión pequeños, $\Theta_{lab} \leq 7^\circ$ (véase la figura 3.24). Tales desviaciones son debidas a problemas de saturación en el sistema de conteo experimental provocados por la elevada intensidad detectada en este intervalo angular ($> 5 \cdot 10^5$ cps). Los espectros con $\Theta_{lab} \leq 7^\circ$ se ven en consecuencia afectados por una reducción artificial de la altura de los picos de tiempo de vuelo y no se tuvieron en cuenta al realizar la calibración del experimento reactivo.

Los factores de escala globales S_{Ar}/I_{Ar} obtenidos para cada experimento de dispersión Ar-D₂ se indican en la tabla III.5, donde también se indican las condiciones cinemáticas en cada caso y el experimento reactivo F-D₂ simultáneamente al cual se llevaron a cabo.

Expresión final y Error Estimado

Teniendo en cuenta estos factores de escala y las consideraciones anteriores para la densidad relativa de átomos en el volumen de dispersión y la probabilidad relativa de detección, la expresión 3.34 adquiere finalmente la forma siguiente:

$$S_{DF}(\Theta_{lab}, \Phi_{lab}, t_n) = \frac{1}{2.5} \cdot \rho_{ef} \cdot \frac{0.22\alpha}{1 - 0.11\alpha} \cdot \frac{S_{Ar}}{I_{Ar}} \cdot I_{DF}(\Theta_{lab}, \Phi_{lab}, t_n) \quad (3.36)$$

donde se debe recordar que S_{DF} denota la señal de dispersión reactiva detectada, $\rho_{ef}=0.77$ es la población experimental relativa de átomos de flúor en los estados electrónicos del cuádruplete $^2P_{3/2}$, α es el grado de disociación del F_2 , determinado experimentalmente como se detalla en el apartado II.F.2, e I_{DF} es la deconvolución numérica definida en la expresión 3.22 (sin el producto $n_F^o n_{D_2}^o \varepsilon_{DF}$).

La expresión 3.36 se ha utilizado en la extracción de secciones eficaces diferenciales estado a estado para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f, j_f)+D$ a partir de los presentes experimentos de dispersión, así como para la simulación de los espectros de tiempo de vuelo experimentales con las secciones eficaces resultantes de distintos cálculos dinámicos cuánticos y cuasiclásicos (véase el apartado IV). En los apartados III.H–III.M se presentan y discuten las secciones eficaces diferenciales e integrales reactivas experimentales extraídas del análisis de los espectros de tiempo de vuelo del producto DF para las cinco energías de colisión investigadas.

El posible error experimental que afecta al valor *relativo* de las secciones eficaces reactivas obtenidas en la presente investigación se estima en un 10-15%. El error *relativo* viene determinado por el nivel de ruido en la señal detectada en los espectros de tiempo de vuelo ($\sim 3-5\%$) y por posibles oscilaciones de intensidad a lo largo del tiempo en los distintos experimentos ($< 10\%$).

El posible error experimental en el valor *absoluto* de las secciones eficaces es substancialmente más elevado y se estima en un 50%. El error *absoluto* se ve afectado por los mismos factores que el error relativo y, adicionalmente, por la incertidumbre en la determinación de: (i) el grado de disociación del F_2 ($\sim 10\%$); (ii) la densidad de F en el centro de dispersión *relativa* a la de Ar ($\sim 10\%$) y (iii) la probabilidad de detección de las moléculas de DF *relativa* a la de los átomos de Ar ($\sim 20\%$).

III.G Distribuciones angulares en el sistema de laboratorio

Las distribuciones angulares (DA) de los productos DF en el sistema de referencia de laboratorio, $S_{tot}(\Theta_{lab}, \Phi_{lab})$, se presentan en las figuras 3.29a–e y se obtuvieron mediante la integración temporal de los espectros de tiempo de vuelo medidos a las distintas energías de colisión de los presentes experimentos:

$$S_{tot}(\Theta_{lab}, \Phi_{lab}) = \int dt S_{DF}(\Theta_{lab}, \Phi_{lab}, t) v(t) \quad (3.37)$$

donde $S(\Theta_{lab}, \Phi_{lab}, t)$ es la intensidad detectada en el instante de tiempo t y el factor $v(t)$, la velocidad de los productos que llegan al detector en ese instante, constituye una corrección a la detección en densidad del presente dispositivo experimental. De esta manera, $S_{tot}(\Theta_{lab}, \Phi_{lab})$ es proporcional al flujo total de moléculas que alcanzan el detector para una dirección de dispersión dada. Se debe tener por tanto precaución al comparar las presentes distribuciones angulares con los resultados de otras investigaciones realizadas sin resolución temporal en las que se obtienen usualmente valores proporcionales a la densidad de productos en el detector, en lugar de al flujo.

Por otra parte, a partir de las secciones eficaces diferenciales estado a estado experimentales (apartados III.H y III.J), se han extraído las correspondientes distribuciones angulares de laboratorio para los distintos estados vibracionales finales, $S_{v_f}(\Theta_{lab}, \Phi_{lab})$:

$$S_{v_f}(\Theta_{lab}, \Phi_{lab}) = \int d^3\mathbf{r} n_F(\mathbf{r}) n_{D_2}(\mathbf{r}) \int d\Omega D(\Omega, \mathbf{r}; \Theta_{lab}, \Phi_{lab}) \times \\ \int \int dv_F dv_{D_2} f_F(v_F) f_{D_2}(v_{D_2}) g \sum_{j_i} \rho(j_i) \sum_{q=1,2} \sum_p \left(\frac{d\sigma}{d\omega} \right)_{pq} \left| \frac{d\omega}{d\Omega} \right|_{pq} \quad (3.38)$$

expresión que resulta de la integración respecto al tiempo de la expresión 3.22, tras excluir el factor de corrección $1/v_{pq}$ (los subíndices p y q se definen en el apartado III.B) de manera que la intensidad total resultante es de nuevo proporcional al flujo de productos.

Las expresiones 3.37 y 3.38 son, a los ángulos de laboratorio de los experimentos, respectivamente, las integrales temporales de los espectros de tiempo de vuelo medidos y de las simulaciones obtenidas en el ajuste correspondiente. De esta manera la comparación entre ambas constituye una prueba de consistencia para las secciones eficaces diferenciales $(d\sigma/d\omega)_{pq}$ extraídas del análisis experimental.

La expresión 3.38 se utilizó para construir las distribuciones angulares de cada uno de los productos vibracionales DF($v_f=0-4$) en el intervalo $\Theta_{lab}=0^\circ-90^\circ$, manteniendo $\Phi_{lab}=0^\circ$ (dispersión en el plano de colisión). Los resultados obtenidos para las energías de colisión de los presentes experimentos son las curvas de distinto trazo representadas en las figuras 3.29a-e.

Las integrales temporales de los espectros de tiempo de vuelo experimentales (flujo total de productos, expresión 3.37) se representan mediante símbolos en las mismas figuras 3.29a-e. Con excepción del experimento a $E_{cm}=180$ meV, en el que la mayoría de los espectros se tomaron a $\Phi_{lab}=0^\circ$, para el resto de las energías de colisión muchos de ellos se midieron fuera del plano de colisión (véase el apartado III.A). Las integrales de los espectros con $\Phi_{lab}=0^\circ$, representadas con círculos llenos (\bullet) en las figuras, son directamente comparables con las distribuciones angulares en el plano de colisión

calculadas a partir de la expresión 3.38 y sumadas a todos los estados vibracionales finales. Como se puede observar, los círculos coinciden en general con las curvas dentro del error experimental estimado, confirmando la consistencia del método seguido en el análisis y simulación de los espectros (véase el apartado III.B).

De igual manera, las integrales de los espectros medidos fuera del plano coinciden con las distribuciones angulares obtenidas por medio de la expresión 3.38 a los ángulos Φ_{lab} correspondientes. Sin embargo, para mayor claridad en la representación gráfica, las distribuciones angulares para $\Phi_{lab} > 0^\circ$ no se muestran en las figuras. Una manera alternativa de mostrar gráficamente el grado de consistencia obtenido entre las expresiones 3.37 y 3.38 para los experimentos fuera del plano de colisión es la "proyección" de estos valores sobre el plano $\Phi_{lab} = 0^\circ$. Esto se puede llevar a cabo realizando una simulación de cada uno de los espectros de acuerdo a la expresión 3.22 al mismo Θ_{lab} pero tomando $\Phi_{lab} = 0^\circ$, y usando finalmente la expresión 3.37 para integrar los espectros simulados. Los resultados de dicha "proyección" se denotan en las figuras 3.29a-e por círculos huecos (o). En todos los casos, se observa un acuerdo similar con la distribución angular al obtenido en la comparación directa con los espectros medidos en el plano de colisión.

Los diagramas de Newton correspondientes a cada energía de colisión están representados en las figuras 3.1-3.10 y contienen la información cinemática relevante para la interpretación de la estructura que presentan las distribuciones angulares de los productos. Recuérdese que $\Theta_{lab} = 0^\circ$ y 90° son, respectivamente, las direcciones de incidencia de los reactivos F y D₂. El ángulo que subtiende la velocidad del centro de masas del sistema FD₂ en el sistema de referencia de laboratorio, Θ_{CM} , se indica en la parte superior de cada figura ($\Theta_{CM} \approx 22^\circ, 23^\circ, 25^\circ, 29^\circ$ y 33° para las cinco energías de colisión $E_{cm} = 90, 110, 140, 180$ y 240 meV, respectivamente). La dirección de la velocidad del centro de masas divide la dispersión en el laboratorio en dos regiones angulares: ángulos $\Theta_{lab} < \Theta_{CM}$ corresponden a productos dispersados en el hemisferio inferior, $\theta_{cm} < 90^\circ$, en el sistema de referencia de centro de masas, mientras que ángulos $\Theta_{lab} > \Theta_{CM}$ corresponden al hemisferio superior, $\theta_{cm} > 90^\circ$. Recuérdese que, como ya se comentó en el apartado III.A, el experimento a la menor de las energías de colisión investigadas, $E_{cm} = 90$ meV, incluye únicamente ésta última la región angular.

Como se puede apreciar en las figuras 3.29a-e, el mayor flujo de productos DF dispersados aparece sistemáticamente en la región $\Theta_{lab} > \Theta_{CM}$ ($\theta_{cm} = 90^\circ - 180^\circ$). La fracción de productos dispersados en el hemisferio inferior ($\Theta_{lab} < \Theta_{CM}$, $\theta_{cm} < 90^\circ$) es también significativa y se incrementa rápidamente con la energía de colisión. A $E_{cm} = 240$ meV el flujo total de productos es de similar magnitud en ambos hemisferios (figura 3.29e).

Las distribuciones angulares presentan en general una estructura considerable en la región $\Theta_{lab} > \Theta_{CM}$, donde a, grandes rasgos, se observan tres máximos de distintas

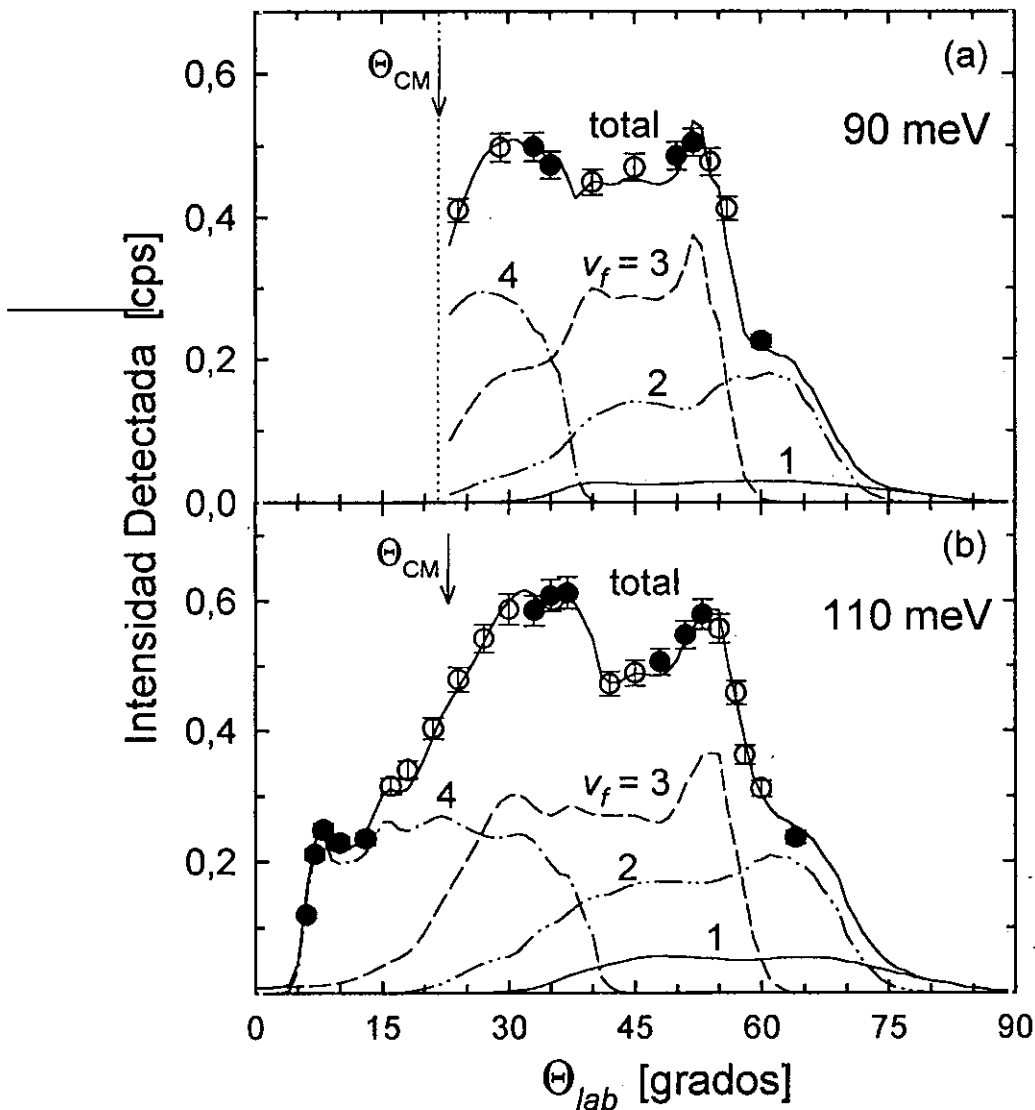


Figura 3.29: Distribuciones angulares en el laboratorio del flujo de productos DF de la reacción $F+D_2$ medidas en los presentes experimentos. (a) $E_{cm}=90 \text{ meV}$; (b) 110 meV ; (c) 140 meV ; (d) 180 meV y (e) 240 meV . (•) Integral de los espectros de tiempo de vuelo (intensidad total detectada, expresión 3.37) medidos en el plano de colisión de los reactivos ($\Phi_{lab}=0^\circ$). (o) La misma integral para los espectros medidos con $\Phi_{lab} > 0^\circ$ proyectada en el plano de colisión (ver texto). Las curvas de distinto trazo representan las distribuciones angulares total y de cada uno de los productos vibracionales $DF(v_f=0-4)$ en el plano de colisión, calculadas con la expresión 3.38 a partir de las secciones eficaces diferencial estado a estado experimentales obtenidas del análisis de los espectros de tiempo de vuelo (figuras 3.30 y 3.34–3.38). El ángulo Θ_{CM} denota la dirección de la velocidad LAB del centro de masas del sistema FD_2 en las condiciones cinemáticas de cada experimento (véanse los diagramas de Newton en las figuras 3.1–3.10).

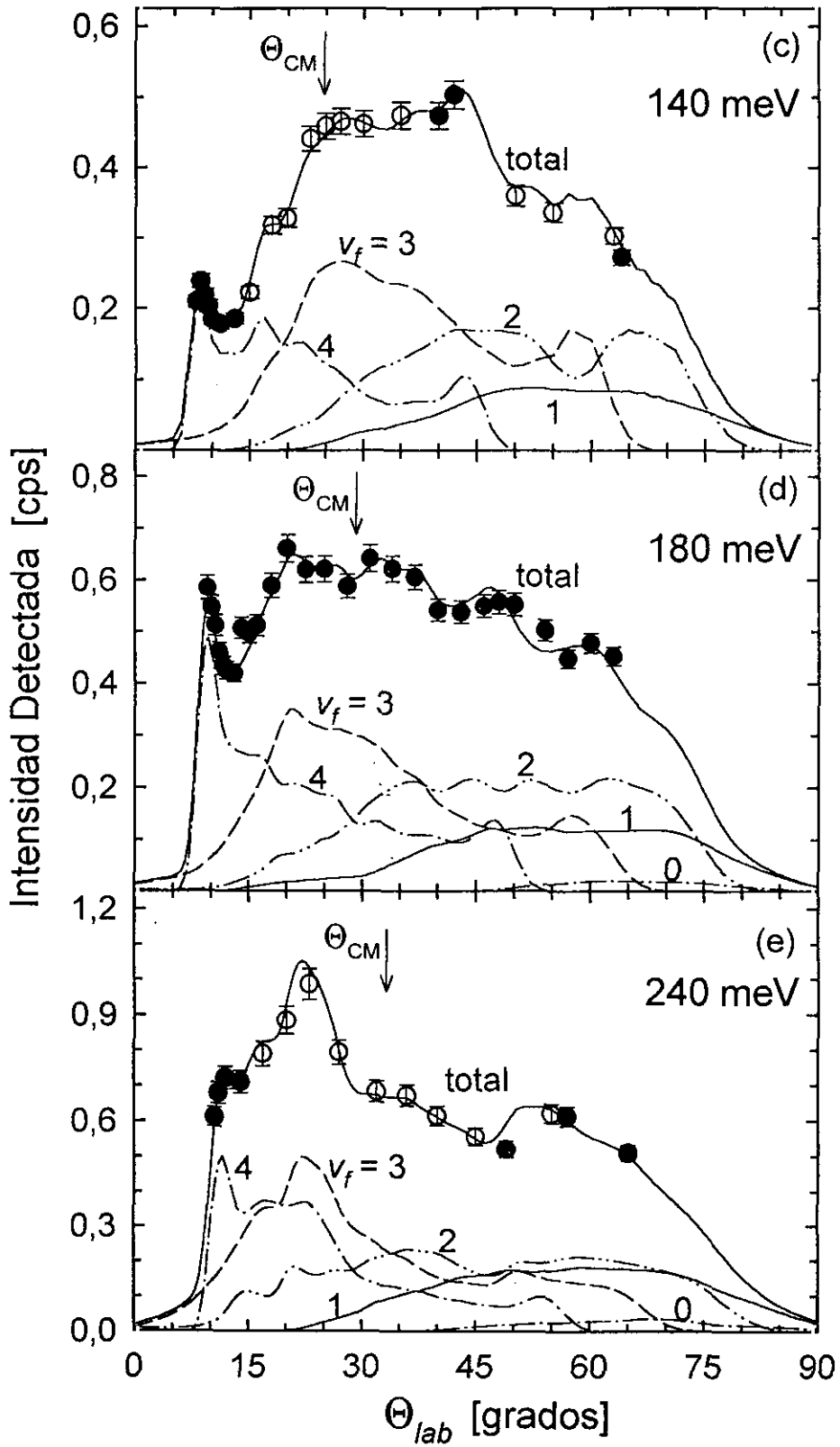


Figura 3.29 (continuación)

anchuras especialmente diferenciados para las energías más bajas, $E_{cm}=90$ y 110 meV. El análisis vibracional de la DA revela que dichos máximos coinciden con el comienzo de las esferas de Newton de los estados $v_f=2, 3$ y 4 ($\Theta_{lab} \approx 65^\circ, 55^\circ$ y 35° , respectivamente) y están asociados a productos DF en dichos estados vibracionales dispersados ángulos θ_{cm} grandes. De las DA experimentales a 90 y 110 meV resalta sobretodo la estrecha contribución de $v_f=3$ en torno a 55° que da lugar al más estrecho y pronunciado de estos máximos. Esta estructura se va suavizando paulatinamente hasta desaparecer a medida que crece E_{cm} , debido a la recesión del flujo de productos en esta región de dispersión.

Mientras que en el experimento a $E_{cm}=140$ meV (figura 3.29c) domina el flujo de productos dispersados a ángulos intermedios, $\Theta_{lab}=20^\circ-50^\circ$, en los experimentos a $E_{cm}=180$ y 240 meV los productos vibracionales se han desplazado muy significativamente hacia ángulos Θ_{lab} pequeños y se ha perdido gran parte de la estructura observada en la DA a $90-140$ meV a ángulos grandes, $\Theta_{lab} > \Theta_{CM}$. Por contra, a pesar de que los estados $v_f=0$ y 1 permanecen en gran medida confinados a ángulos de dispersión grandes, el incremento en el flujo del resto de productos vibracionales a ángulos intermedios y pequeños hace que la distribución angular en el hemisferio CM inferior con $\Theta_{lab} < \Theta_{CM}$ ($\Theta_{lab} \approx 0^\circ-30^\circ$) sea tanto más rica en estructura cuanto mayor es E_{cm} . En torno a $\Theta_{lab} \approx 20^\circ-30^\circ$, dependiendo de la energía de colisión, se observa un pico cuya contribución principal que proviene de $v_f=3$ que se hace especialmente pronunciado en el experimento a 240 meV, al unirse a $v_f=3$ un flujo considerable de productos $v_f=2$ y 4 .

Por otra parte, la estructura más característica de la distribución angular a ángulos pequeños es el estrecho pico presente en el intervalo $\Theta_{lab} \approx 6^\circ-12^\circ$ para las cuatro energías de colisión $E_{cm}=110-240$ meV. El análisis vibracional indica en este caso que dicho pico corresponde a productos en el estado vibracional $v_f=4$ dispersados a ángulos pequeños en el sistema de referencia de centro de masas ($\theta_{cm} \approx 0^\circ-20^\circ$), lo cual se manifiesta también claramente en las secciones eficaces diferenciales presentadas en los apartados siguientes.

III.H Secciones eficaces diferenciales vibracionales

Las secciones eficaces diferenciales (SED) en el sistema de referencia de centro de masa para los distintos estados vibracionales del producto DF fueron extraídas del análisis experimental sumando la expresión 3.25 a todos los estados rotacionales finales:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\omega}\right)_{v_f} = \sum_k A_k(v_f) G_k(\theta_{cm}) \quad (3.39)$$

y se representan en las figuras 3.30a-e para las cinco energías de colisión investigadas, $E_{cm} = 90-240$ meV. Los valores absolutos se obtuvieron de acuerdo a la expresión 3.36 discutida en el apartado III.F.

La tendencia general observada en las SED de los distintos productos vibracionales, $DF(v_f=0-4)$, es la siguiente:

(i) La sección eficaz reactiva total (sumada en v_f) toma su máximo valor a ángulos de dispersión grandes e intermedios, $\theta_{cm} > 90^\circ$, siendo inferior, pero también significativa, para ángulos pequeños.

(ii) A medida que crece la energía de colisión, las secciones eficaces diferenciales para todos los estados vibracionales se desplazan hacia ángulos de dispersión más pequeños. Este comportamiento se puede observar también claramente en las distribuciones angulares de los distintos productos en el laboratorio (apartado III.G).

(iii) El producto vibracional $DF(v_f=3)$ es el que en general posee la SED más alta. Al crecer la energía de colisión los estados vibracionales más bajos, $v_f=0-2$, ganan relevancia. En particular, el producto $v_f=0$, debido a su baja sección eficaz, es detectable en los presentes experimentos sólo a partir de 180 meV.

(iv) Las secciones eficaces diferenciales tienden a desplazarse hacia ángulos de dispersión θ_{cm} menores a medida que crece la energía vibracional de los productos. A todas las energías de colisión la dispersión de los productos vibracionales más bajos $v_f=0$ y 1 aparece confinada en el hemisferio $\theta_{cm} > 90^\circ$, mientras que los productos $v_f=2, 3$ y 4 abarcan un intervalo angular progresivamente más amplio. La SED para $v_f=4$ se extiende en todo el intervalo de ángulos de dispersión con un valor apreciable y presenta un máximo a $\theta_{cm}=0^\circ$ cuya magnitud aumenta con la energía de colisión llegando a constituir el máximo absoluto de la SED de este estado vibracional en los experimentos a $E_{cm} = 140-240$ meV.

Las SED vibracionales a las distintas energías de colisión presentan características específicas que merecen una mayor atención. Como se puede apreciar en las figuras 3.30a-e, las secciones eficaces de $v_f=2, 3$ y 4 son las que en general presentan una mayor estructura. Estos productos vibracionales son también los observados con mayor resolución en los experimentos debido a su menor energía translacional (véanse los espectros de tiempo de vuelo en las figuras 3.1-3.10 y la discusión en el apartado III.D). Procedemos a continuación a realizar una descripción detallada de los resultados obtenidos para cada energía:

$E_{cm} = 90$ meV (figura 3.30a): En el experimento a esta energía de colisión se investigaron ángulos de dispersión en el sistema de laboratorio $\Theta_{lab} \geq 24^\circ$ correspondientes a ángulos en el centro de masa $\theta_{cm} > 90^\circ$. Esta es la única energía para la que no se

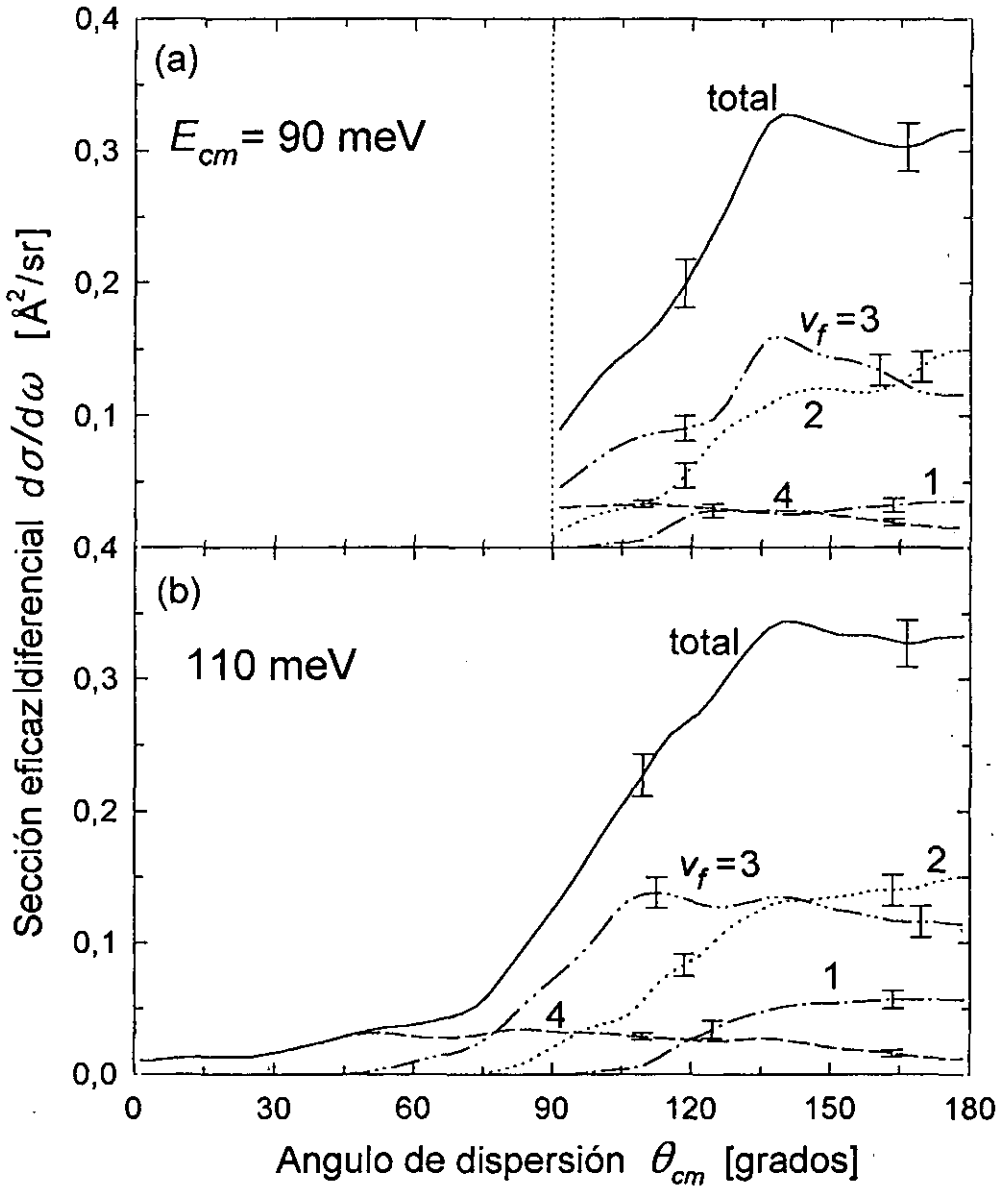


Figura 3.30: Secciones eficaces diferenciales experimentales para los productos vibracionales $DF(v_f)$ de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$. (a) $E_{cm} = 90$ meV; (b) 110 meV; (c) 140 meV; (d) 180 meV y (e) 240 meV. En las figuras se indica el error *relativo* estimado para los distintos experimentos. La escala absoluta de las secciones eficaces se ve afectado por un error del 50% en todos los casos (véase el apartado III.F y la figura 3.47).

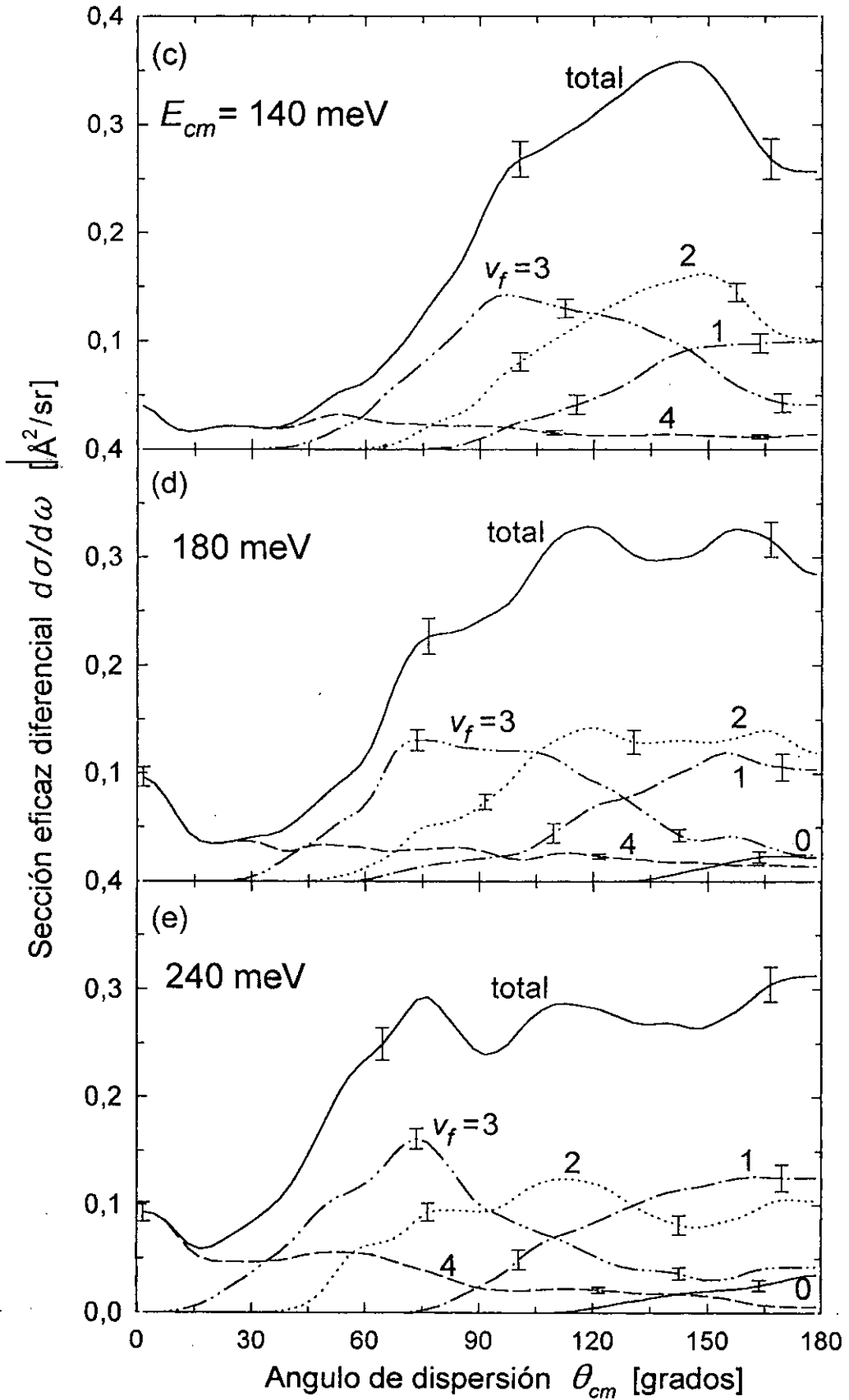


Figura 3.30 (continuación)

incluyó el intervalo completo de ángulos de dispersión. Para ángulos más pequeños que los investigados es de esperar que la sección eficaz de todos los estados vibracionales decrezca rápidamente hacia cero, en consonancia con las observaciones de Neumark *et al.* [27] en una investigación similar de la reacción $F+D_2$ a una energía de colisión ligeramente inferior, $E_{cm}=79$ meV, en la cual alrededor del 90% del flujo de productos dispersados aparecen a ángulos θ_{cm} mayores de 90 grados.

Como se puede observar en la figura 3.30a, la SED total a 90 meV presenta un valor máximo en $\theta_{cm} \approx 140^\circ$ y permanece aproximadamente constante hasta 180° . En este intervalo angular se aprecia una estructura oscilante con dos máximos locales en $\theta_{cm} \approx 150^\circ$ y 180° , que proviene del rápido decrecimiento de la sección eficaz del estado vibracional $v_f=3$ al aumentar θ_{cm} y del crecimiento simultáneo de $v_f=2$. Por otro lado, la SED total decrece a partir de 140° al disminuir el ángulo de dispersión hasta un valor en $\theta_{cm}=90^\circ$ cuatro veces menor que el del máximo absoluto.

Las SED de los estados vibracionales con menor energía interna de los observados, $v_f=1, 2$, toman su valor máximo en $\theta_{cm}=180^\circ$ y presentan a ángulos más pequeños un decrecimiento hacia cero relativamente rápido, pero no monótono, en el que se aprecian varias oscilaciones. El producto vibracional $v_f=3$, por el contrario, presenta una SED con un máximo en $\theta_{cm} \approx 140^\circ$ donde adquiere un valor un 30% mayor que a 180° y casi 4 veces mayor que a 90° . La SED del estado vibracional más energético accesible, $v_f=4$, aumenta monótonamente desde 180° hasta estabilizarse en un valor unas 2 veces mayor a partir de 110° . De esta manera, $v_f=2$ es el producto vibracional con mayor SED en $\theta_{cm} \approx 180^\circ$, mientras que $v_f=3$ domina en el intervalo $\theta_{cm} \approx 90^\circ - 165^\circ$, en el que $v_f=4$ presenta una sección eficaz de comparable magnitud.

$E_{cm}=110$ meV (figura 3.30b): Las distintas SED vibracionales a esta energía de colisión presentan entre $\theta_{cm}=90^\circ$ y 180° un desplazamiento general hacia ángulos de dispersión pequeños respecto del experimento a 90 meV, especialmente apreciable para los estados $v_f=2$ y 3. Para $v_f=2$ la sección eficaz de dispersión se incrementa en torno a 150° , mientras que para $v_f=3$ el máximo de la sección eficaz se desplaza hasta $\theta_{cm} \approx 110^\circ$. Como consecuencia de ello, el máximo en la SED total aparece en $\theta_{cm} \approx 140^\circ$ con una estructura menos diferenciada que a la energía de colisión inferior.

Es interesante observar que la sección eficaz reactiva, aunque decrece rápidamente al disminuir el ángulo de dispersión a partir del máximo global en 140° , se estabiliza a partir de $\theta_{cm}=60^\circ$ y llega a $\theta_{cm}=0^\circ$ con un valor aún apreciable. Esto es debido a que la SED para $v_f=4$ se extiende a lo largo de todo el intervalo angular presentando una forma aproximadamente simétrica en los dos hemisferios de dispersión, con un máximo alrededor de 90° y con valores similares en $\theta_{cm}=0^\circ$ y 180° . Este comportamiento contrasta con el del resto de los estados vibracionales observados $v_f=1, 2, 3$, que aparecen confinados en la región de ángulos de dispersión grandes y presentan una SED despreciable para θ_{cm} por debajo de 110° , 80° y 50° , respectivamente.

$E_{cm} = 140 \text{ meV}$ (figura 3.30c): En el experimento a esta energía de colisión se observa un decrecimiento significativo en la probabilidad de dispersión reactiva a ángulos grandes $\theta_{cm} > 160^\circ$. El máximo de la SED total se encuentra, como a las energías inferiores, en $\theta_{cm} \approx 140^\circ$, pero la sección eficaz decrece más lentamente al disminuir θ_{cm} perdiendo menos del 35% de su valor máximo hasta 90° .

Esta considerable pérdida de sección eficaz respecto de los experimentos a 90 y 110 meV refleja el comportamiento de los productos vibracionales $v_f = 2$ y 3, cuya SED presenta su valor máximo a 150° y 100° , respectivamente, y disminuye rápidamente tanto hacia ángulos crecientes como decrecientes. Por el contrario, la sección eficaz de $v_f = 1$ ve incrementado su valor entre 150° y 180° , llegando a convertirse junto con $v_f = 2$ en el estado con mayor sección eficaz en dicha región angular.

La SED de $v_f = 4$ mantiene un valor apreciable a todos los ángulos de dispersión. La contribución de este producto vibracional es especialmente importante en el hemisferio angular $\theta_{cm} < 90^\circ$, donde destaca la presencia de dos máximos a $\theta_{cm} \approx 50^\circ$ y 0° . Aunque en el experimento a $E_{cm} = 110 \text{ meV}$ también se observó una sección eficaz significativa para $v_f = 4$ a ángulos pequeños, la presencia de un máximo pronunciado a $\theta_{cm} = 0^\circ$ es un aspecto nuevo que surge por primera vez a esta energía de colisión. Este efecto, observado también por Neumark y colaboradores a una energía similar, $E_{cm} = 144 \text{ meV}$, ha sido interpretado en numerosas investigaciones en términos de una resonancia dinámica en el estado de transición FD_2 . Sin embargo, como se discute más adelante en el apartado IV, tal interpretación ha sido objeto de controversia tras los cálculos dinámicos más recientes tanto cuánticos como clásicos.

$E_{cm} = 180$ y 240 meV (figuras 3.30d y e): Para estas dos energías de colisión, las más altas de la presente investigación, el desplazamiento de las SED vibracionales hacia ángulos de dispersión pequeños se hace aún más considerable dando lugar a una sección eficaz diferencial total muy estructurada, con cuatro máximos que reproducen aquéllos de las secciones eficaces de cada uno de los estados vibracionales.

Como se puede apreciar en los espectros de tiempo de vuelo de las figuras 3.8 y 3.10, por primera vez es observable el producto $v_f = 0$, cuya sección eficaz se hace apreciable a ángulos grandes, $\theta_{cm} = 130^\circ$. El resto de productos vibracionales, $v_f = 1, 2, 3, 4$, cubren una región angular progresivamente más extensa con un valor máximo a ambas energías en $\theta_{cm} \approx 170^\circ, 120^\circ, 70^\circ$ y 0° , respectivamente.

En los experimentos tanto a $E_{cm} = 180 \text{ meV}$ como a 240 meV , el producto vibracional $v_f = 2$ se caracteriza por una SED con dos máximos relativamente anchos en $\theta_{cm} \approx 120^\circ$ y 170° . Esta estructura de doble máximo es especialmente pronunciada a 240 meV observándose un decrecimiento de la sección eficaz entre 130° y 160° de mayor magnitud que el posible error experimental estimado. La SED de $v_f = 2$ decrece a partir del máximo global ($\theta_{cm} \approx 120^\circ$) hacia ángulos pequeños más lentamente a 240 meV que a 180 meV . En el intervalo $\theta_{cm} \approx 50^\circ - 90^\circ$ aparecen nuevas oscilaciones al límite del

posible error experimental. En el ángulo de dispersión más pequeño investigado para $v_f=2$, $\theta_{cm} \sim 40^\circ$, la SED de este estado vibracional no es significativa a ninguna de las energías de colisión.

El producto $v_f=3$ presenta una sección eficaz diferencial con notables variaciones respecto a las energías de colisión más bajas. A $E_{cm}=180$ meV, la forma de la SED es prácticamente simétrica respecto a $\theta_{cm}=90^\circ$ en un amplio intervalo angular. A la energía más alta, 240 meV, la dispersión se desplaza en gran medida al hemisferio de ángulos pequeños y se podría hablar de una distribución simétrica entre 30° y 120° con un pronunciado máximo a $\theta_{cm} \approx 75^\circ$. Este máximo se manifiesta asimismo como una de las características más significativas de la SED total.

El menor ángulo de dispersión investigado para $v_f=3$ es $\theta_{cm} \approx 25^\circ-30^\circ$. A 180 meV la sección eficaz de este estado vibracional es ya prácticamente nula a $\theta_{cm} \approx 30^\circ$. Por el contrario, a 240 meV la SED mantiene un valor apreciable hasta 30° (véanse los espectros de tiempo de vuelo a $\Theta_{lab}=10.5^\circ$ y 11° en la figura 3.10). Por lo tanto, no puede ser descartada, en principio, una contribución significativa de $v_f=3$, junto a $v_f=4$, a la dispersión en $\theta_{cm}=0^\circ$. Sin embargo, la SED decrece monótonamente dentro del intervalo angular investigado con una pendiente aproximadamente constante y sin tendencia alguna a estabilizarse en un valor no nulo. Una hipotética contribución significativa a ángulos de dispersión menores a los incluidos en los presentes experimentos debería estar estrechamente confinada en torno a $\theta_{cm}=0^\circ$. A 180 meV, en particular, la SED debería volver a tomar valores apreciables después de tener un valor no detectable a $\theta_{cm} \approx 30^\circ$. Consideraciones similares se pueden aplicar para los productos vibracionales $v_f=0, 1, 2$.

La SED del producto $v_f=4$ presenta una forma relativamente uniforme desde $\theta_{cm}=180^\circ$, donde adquiere su valor mínimo, hasta $\approx 20^\circ$. A $E_{cm}=240$ meV, se observa, adicionalmente, un máximo ancho que abarca la región angular $\theta_{cm} \approx 40^\circ-70^\circ$ el cual no aparece a 180 meV. El aspecto más significativo de la SED para $v_f=4$ a ambas energías aparece en $\theta_{cm}=0^\circ-20^\circ$ donde se aprecia un máximo substancialmente más pronunciado que el observado a 140 meV que constituye, a su vez, el máximo absoluto de la distribución angular para este producto vibracional. En relación con el valor en $\theta_{cm}=90^\circ$ en cada experimento, la SED en $\theta_{cm}=0^\circ$ es 1.8 veces mayor a $E_{cm}=140$ meV, 3.5 veces mayor a 180 meV y 4.2 veces mayor a 240 meV. En este sentido, la tendencia observada para $v_f=4$ es de un aumento gradual de la sección eficaz relativa de dispersión reactiva en $\theta_{cm}=0^\circ$, a medida que aumenta la energía de colisión. Sin embargo, el valor absoluto experimental de la sección eficaz en 0° es similar a 180 y 240 meV ($\approx 0.1 \text{ \AA}^2/\text{sr}$), en ambos casos considerablemente superior al valor a 140 meV ($\approx 0.04 \text{ \AA}^2/\text{sr}$), lo cual sugiere un crecimiento rápido hasta 180 meV seguido de una estabilización a energías superiores.

Comparación con experimentos anteriores

En la figura 3.31a las secciones eficaces diferenciales para los productos vibracionales $DF(v_f=1-4)$ obtenidas en la presente investigación a $E_{cm}=140$ meV (figuras 3.30c) se comparan con las medidas por Neumark y colaboradores a una energía de colisión similar, $E_{cm}=144$ meV [27]. Al realizar esta comparación, el valor relativo de los resultados de Neumark y colaboradores se ha reescalado a los de nuestro grupo con un único parámetro global para hacer coincidir la sección eficaz total (sumada a todos los estados finales).

Aunque se observa una coincidencia cualitativa entre los resultados de ambos grupos experimentales, existen diferencias significativas a nivel cuantitativo, especialmente a los ángulos de dispersión grandes, $\theta_{cm}=120^\circ-180^\circ$. En este intervalo angular la SED total se caracteriza en la presente investigación por un pronunciado máximo en $\sim 140^\circ$ seguido de un rápido decrecimiento entre 140° y 180° , en contraste con la sección eficaz prácticamente constante que observan Neumark *et al.* Como se puede apreciar en la figura 3.31, estas discrepancias están directamente relacionadas con el distinto comportamiento de la SED para los distintos productos vibracionales $DF(v_f)$.

La sección eficaz de $v_f=4$ en el presente experimento es sistemáticamente más pequeña que la obtenida por Neumark *et al.* en casi todo el intervalo angular y especialmente en el hemisferio $\theta_{cm} > 90^\circ$ donde llega a ser hasta 4 veces inferior. Por otro lado, los resultados de ambos grupos son similares a los ángulos de dispersión pequeños incluyendo, en particular, el pico de la distribución a $\theta_{cm}=0^\circ$.

Para $v_f=3$ las SED de ambos grupos coinciden en todo el intervalo angular $\theta_{cm} \leq 120^\circ$. A ángulos de dispersión superiores la sección eficaz de este estado vibracional es sensiblemente inferior en la presente investigación respecto a la observada por Neumark *et al.* Como se puede apreciar en la figura 3.31, la diferencia se incrementa con el ángulo hasta alcanzar un factor 2 en $\theta_{cm}=180^\circ$ debido a que la SED obtenida en nuestro grupo decrece significativamente más rápido con el ángulo de dispersión a partir del máximo en $\theta_{cm} \approx 110^\circ$.

En el caso de $v_f=2$ las mayores diferencias se observan en el intervalo $\theta_{cm}=120^\circ-180^\circ$. El máximo en $\sim 150^\circ$ y la caída de un 30% hasta 180° contrasta con la ausencia de estructura en los resultados de Neumark *et al.* Este efecto, junto con la mucho menor sección eficaz para los productos $v_f=3$ y $v_f=4$ medida en nuestro grupo, induce el distinto comportamiento de la SED total observado por ambos grupos en los ángulos de dispersión grandes.

Finalmente, el menor estado vibracional observado, $v_f=1$, presenta en nuestro experimento una sección eficaz significativamente más grande en todo el intervalo angular en comparación con los resultados de Neumark *et al.*

En principio, las discrepancias observadas se podrían atribuir, al menos parcialmente, a la mejor resolución de los presentes experimentos. Por ejemplo, la observación a

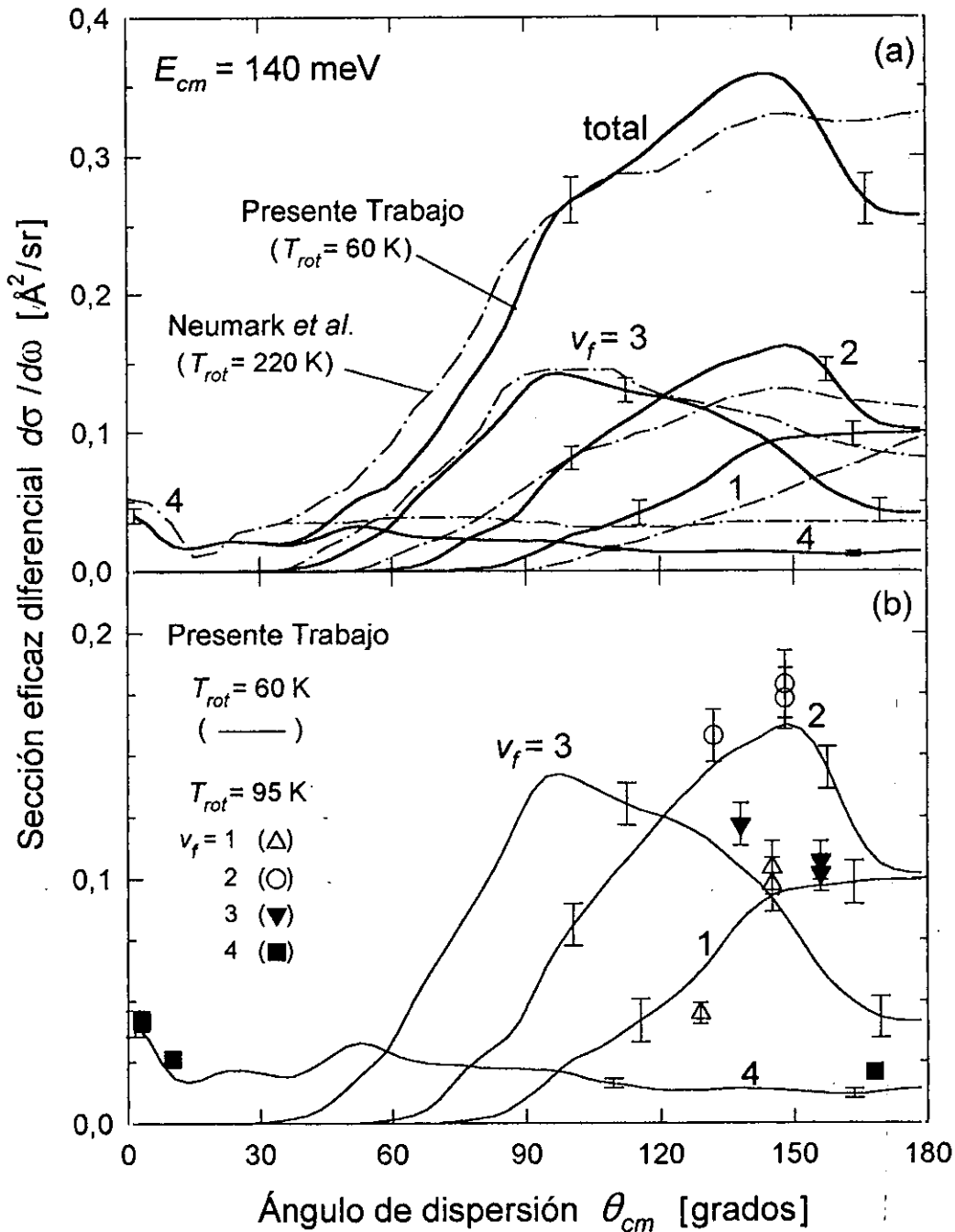


Figura 3.31: (a) Comparación de las secciones eficaces diferenciales para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f)+D$ medidas en los presentes experimentos a $E_{cm} = 140 \text{ meV}$ con una temperatura rotacional $T_{rot}(D_2) = 60 \text{ K}$ (—), con las medidas por Neumark y colaboradores a $E_{cm} = 144 \text{ meV}$ con $T_{rot} = 220 \text{ K}$ (- · -). (b) Comparación de las mismas secciones eficaces diferenciales medidas en los presentes experimentos a $E_{cm} = 140 \text{ meV}$ con temperaturas rotacionales $T_{rot} = 60 \text{ K}$ (—) y $T_{rot} = 95 \text{ K}$ (símbolos). Las barras de error se deben interpretar como en la figura 3.30.

$E_{cm}=140$ meV de una sección eficaz para $v_f=4$ mucho menor en nuestro caso, podría ser consecuencia del solapamiento de los estados vibracionales $v_f=3$ y $v_f=4$ en los espectros de tiempo de vuelo de Neumark *et al.*, por lo que este grupo en su análisis de los experimentos habría asociado sistemáticamente a $v_f=4$ parte del flujo de productos en $v_f=3$ (aquellos más excitados rotacionalmente y por tanto más lentos en los espectros de tiempo de vuelo). Un ejemplo representativo de tal solapamiento lo constituye el espectro de la figura 3.20b, el cual se puede comparar directamente con el espectro de la figura 3.20d medido en nuestro grupo. Esta posibilidad es asimismo consistente con el hecho de que de la presente investigación se derivan distribuciones rotacionales para el producto $v_f=3$ substancialmente más anchas que las obtenidas por Neumark *et al.* (véase el apartado III.J del presente trabajo y la discusión de la referencia [39]). Consideraciones similares proveerían una posible explicación a las diferencias en los resultados de ambos grupos experimentales para el resto de los productos vibracionales, $v_f=1-3$.

Por otra parte, al comparar los resultados de la presente investigación con los de Neumark y colaboradores, se debe tener en cuenta la diferencia existente en la distribución inicial de estados rotacionales para el D_2 . Las poblaciones relativas estimadas en el presente experimento a $E_{cm}=140$ meV son 0.85:0.10:0.05 para $j_i=0:j_i=1:j_i=2$ (D_2 convertido a $T_{rot}=60$ K) frente a 0.24:0.26:0.50 (D_2 normal a $T_{rot}=220$ K) en el experimento de Neumark *et al.* a $E_{cm}=144$ meV. La temperatura rotacional de cada experimento ha sido estimada mediante la expresión 2.18 a partir de las condiciones de expansión del haz de D_2 , tal y como se describe en el apartado II.G.4.

Si la dinámica de la reacción $F+D_2(j_i)$ es muy sensible al estado rotacional inicial del D_2 , la comparación directa entre dos experimentos de dispersión con poblaciones rotacionales iniciales distintas tendría sentido sólo si las secciones eficaces diferenciales reactivas fueran conocidas individualmente para cada uno de los estados rotacionales iniciales j_i relevantes.

III.I Dependencia en el estado rotacional inicial del D_2

La influencia de la rotación inicial en la dinámica de la reacción $F+D_2(j_i)$ se investigó en experimentos de dispersión adicionales a las energías de colisión $E_{cm}=140, 180$ y 240 meV, complementarios a los presentados en los apartados precedentes, en los que se variaron las poblaciones rotacionales iniciales del D_2 .

La temperatura rotacional estimada del haz de D_2 se elevó a estas tres energías, respectivamente, hasta $T_{rot}=95$ K (60 K), 145 K (85 K) y 175 K (115 K) respecto a los experimentos originales (temperaturas entre paréntesis). Esto se llevó a cabo, como

se discute en el apartado II.G.4, mediante una reducción en un factor 3 del producto $P_o D_o$ en la fuente de D_2 (véase la tabla III.2). Como consecuencia del menor número de colisiones, la relajación rotacional durante la expansión del D_2 es menos efectiva con lo que aumenta el valor final de T_{rot} en el haz molecular. Adicionalmente, la proporción *orto*- D_2 /*para*- D_2 en el gas se alteró ocasionalmente utilizando o bien D_2 convertido (90% *orto*- D_2 , 10% *para*- D_2 , véase el apartado II.G.2), o bien D_2 normal (67% *orto*- D_2 , 33% *para*- D_2).

La correspondiente reducción de la densidad de moléculas de D_2 en el centro de dispersión, derivada del menor flujo de gas, se midió a través del correspondiente decrecimiento relativo en la señal de dispersión en un experimento de dispersión elástica Ar- D_2 . El factor de corrección (multiplicativo) así obtenido estuvo comprendido entre 1.8 y 2.3 en todos los casos y se utilizó para calibrar la señal de dispersión absoluta de los nuevos espectros de tiempo de vuelo y realizar de este modo una comparación directa con los espectros obtenidos en los primeros experimentos con la temperatura rotacional más baja.

En la figuras 3.32a-d se representan cinco espectros de tiempo de vuelo del producto DF medidos en cuatro direcciones de dispersión (Θ_{lab}, Φ_{lab}) a 140 meV de energía de colisión con una temperatura rotacional $T_{rot}=95$ K. Cuatro de los espectros se llevaron a cabo con D_2 convertido (experimento C3 en las tablas II.8 y III.2) y se representan por curvas de trazo continuo (—) en las figuras. Un quinto espectro a $\Theta_{lab}=55^\circ$, $\Phi_{lab}=10^\circ$ se midió con D_2 normal (experimento C3[†] en las tablas II.8 y III.2) (líneas de puntos (· · ·) en la figura 3.32a). La intensidad de dispersión detectada ha sido ya corregida en todos estos espectros de la reducción en la densidad de D_2 en el centro de dispersión, como se ha comentado anteriormente, y se pueden comparar directamente con los espectros obtenidos en el experimento con $T_{rot}=60$ K (experimentos C1 y C2 en la tabla III.1), los cuales se incluyen también en las figuras (- · · · -).

Las poblaciones rotacionales relativas iniciales del D_2 en todos los experimentos a $E_{cm}=140$ meV se relacionan en la tabla II.8. En el experimento con D_2 convertido y $T_{rot}=95$ K, para el que $\rho(j_i=0)=0.67$ (0.85), $\rho(j_i=1)=0.10$ (0.10) y $\rho(j_i=2)=0.23$ (0.05), la principal variación en las poblaciones respecto al experimento con $T_{rot}=60$ K (valores en paréntesis) afecta al estado rotacional $j_i=2$, cuya población rotacional se cuadruplica. En el experimento con D_2 normal, en el que $\rho(j_i=0)=0.50$, $\rho(j_i=1)=0.33$ y $\rho(j_i=2)=0.17$, la población inicial de $j_i=0$ se reduce en un 70% mientras que las de $j_i=1$ y $j_i=2$ se triplican.

Como se observa en la figura 3.32, las variaciones en la distribución inicial de estados rotacionales del D_2 inducen cambios muy significativos en los espectros de tiempo de vuelo, siendo los espectros correspondientes a ángulos de dispersión Θ_{lab} grandes los que manifiestan una mayor sensibilidad al estado rotacional inicial. En los espectros a $\Theta_{lab}=55^\circ$ y a $\Theta_{lab}=42^\circ$ se observan productos dispersados a ángulos grandes en el sistema de referencia de centro de masa ($\theta_{cm} > 120^\circ$) para todos los estados vibracionales.

Los espectros a $\Theta_{lab}=9^\circ$ y 8° corresponden a ángulos CM pequeños para el producto $v_f=4$ ($\theta_{cm}=0^\circ-15^\circ$).

A $\Theta_{lab}=55^\circ$, $\Phi_{lab}=10^\circ$, el espectro con D_2 convertido y $T_{rot}=95$ K presenta, respecto al espectro con $T_{rot}=60$ K, una intensidad superior en un 10% para el producto vibracional $v_f=1$, en un 25% para $v_f=2$ y en un 64% para $v_f=3$. El espectro con D_2 normal presenta incrementos muy similares: en un 15% para $v_f=1$ y 2 y en un 70% para $v_f=3$. En ambos casos destaca el especialmente elevado incremento de intensidad que se observa para el producto vibracional $v_f=3$.

La coincidencia entre los espectros con D_2 convertido y D_2 normal con $T_{rot}=95$ K resulta especialmente interesante. Nótese que aunque la población individual de los estados excitados $j_f=1$ y $j_f=2$ cambia apreciablemente de un experimento a otro (en más de un factor 3 en el caso de $j_f=1$), la suma de ambas poblaciones relativas ($\rho_{12} \equiv \rho(j_i=1)+\rho(j_i=2)$) se altera en menor medida: $\rho_{12}=0.33$ para el D_2 convertido y $\rho_{12}=0.50$ para el D_2 normal con $T_{rot}=95$ K, frente al mucho menor valor $\rho_{12}=0.15$ del experimento con $T_{rot}=60$ K (véase la tabla II.8). La similitud entre los espectros tomados con $T_{rot}=95$ K y las considerables alteraciones que éstos presentan respecto del espectro con $T_{rot}=60$ K sugieren que el proceso de dispersión varía mucho más apreciablemente al pasar del estado fundamental $j_i=0$ al estado $j_i=1$ que al incrementar la excitación rotacional de $j_i=1$ a $j_i=2$, a pesar del mayor incremento de energía que ello supone.

En el espectro a $\Theta_{lab}=42^\circ$, $\Phi_{lab}=0^\circ$ se observan variaciones de intensidad cuya tendencia general es similar a la del caso anterior. La intensidad detectada en el espectro con $T_{rot}=95$ K aumenta en un 10%, un 37% y un 52%, respectivamente, para los picos de tiempo de vuelo de $v_f=2$, 3 y 4, mientras que es un 25% inferior para el estado $v_f=1$.

Los productos vibracionales más altos $v_f=3$ y 4 son los que presentan las mayores variaciones de intensidad en los espectros a ángulos de dispersión grandes. Los picos de tiempo de vuelo de estos dos productos presentan adicionalmente un ligero pero apreciable desplazamiento sistemático hacia tiempos mayores, tanto en el experimento a $\Theta_{lab}=55^\circ$ como a $\Theta_{lab}=42^\circ$ (figuras 3.32a y b). Este efecto se debe interpretar en términos de una mayor excitación rotacional de ambos productos inducida por la también mayor excitación rotacional inicial de los reactivos D_2 .

Para los espectros a ángulos de dispersión pequeños, $\Theta_{lab}=9^\circ$ y $\Theta_{lab}=8^\circ$, con $\Phi_{lab}=0^\circ$ en ambos casos (figuras 3.32c y 3.32d), la alteración de los espectros es mucho menor, limitándose a un incremento de intensidad de un 12% y un 15%, respectivamente, en el pico de tiempo de vuelo del producto vibracional $v_f=4$. No se aprecia ningún desplazamiento temporal ni cambio de forma en dichos picos.

Las principales conclusiones que se derivan de estos nuevos experimentos a $E_{cm}=140$ meV con la T_{rot} más alta se resumen a continuación. Las nuevas obser-

vaciones sugieren que la dinámica reactiva del sistema $F+D_2$ es muy sensible al estado rotacional inicial. La influencia de la rotación del D_2 varía con el ángulo de dispersión y afecta de diferente manera a los distintos productos vibracionales $DF(v_f)$:

i) Las reacciones $F+D_2(j_i=1, 2)$ favorecen, respecto a la reacción del estado rotacional fundamental, $F+D_2(j_i=0)$, la producción de DF dispersado a ángulos grandes, $\theta_{cm} > 90^\circ$.

ii) Los productos vibracionales $v_f=3$ y 4 son los que presentan en los espectros el mayor incremento en la intensidad detectada. Acompañando a esta variación de intensidad, se observa también un desplazamiento de los picos de tiempo de vuelo asociado a una mayor excitación rotacional de estos dos productos vibracionales.

iii) La dispersión reactiva a θ_{cm} pequeño presenta sólo una débil dependencia en el estado rotacional inicial del D_2 .

iv) La similitud de los espectros con D_2 convertido y D_2 normal en el experimento con $T_{rot}=95$ K (figura 3.32a) indica un comportamiento dinámico similar para los estados iniciales rotacionalmente excitados $j_i=1$ y $j_i=2$, en ambos casos muy distinto al del estado fundamental $j_i=0$. En primera aproximación, por tanto, la dinámica reactiva sería sensible a la presencia de rotación inicial independientemente del estado $j_i \neq 0$ particular.

Las secciones eficaces diferenciales vibracionales extraídas de los nuevos experimentos a $E_{cm}=140$ meV con $T_{rot}=95$ K se representan mediante distintos símbolos en la figura 3.31b, donde se comparan con las del experimento original con $T_{rot}=60$ K (curvas de trazo continuo). Como se puede apreciar en dicha figura, las SED reflejan claramente las variaciones de intensidad observadas en los espectros de tiempo de vuelo. En particular, la sección eficaz del producto $v_f=3$ queda incrementada en el intervalo angular $\theta_{cm} > 120^\circ$ donde adquiere valores que coinciden con los obtenidos en el experimento de Neumark *et al.* a $T_{rot} \approx 220$ K, los cuales discrepaban con el experimento a $T_{rot}=60$ K, como se discutió en el apartado III.H anterior (figura 3.31a).

Este no es, sin embargo, el caso para el resto de los estados vibracionales. El acusado incremento observado en la sección eficaz de $v_f=4$, de hasta un 52%, es mucho menor que la discrepancia, de un factor ~ 4 , existente entre el experimento a $T_{rot}=60$ K y el de Neumark *et al.* a 220 K. La SED de $v_f=2$ crece hasta en un 25% al aumentar la temperatura rotacional del haz de deuterio, lo cual incrementa la discrepancia con Neumark *et al.* Finalmente, para $v_f=1$ se observa una pendiente más pronunciada en el crecimiento de la SED en el intervalo angular cubierto por los nuevos experimentos; pero no se encuentra una tendencia definida de comportamiento.

Por tanto, sólo en el caso de $v_f=3$ es posible interpretar las diferencias observadas entre las secciones eficaces diferenciales obtenidas a 140 meV en la presente investigación y las obtenidas por Neumark y colaboradores en términos de la fuerte dependencia

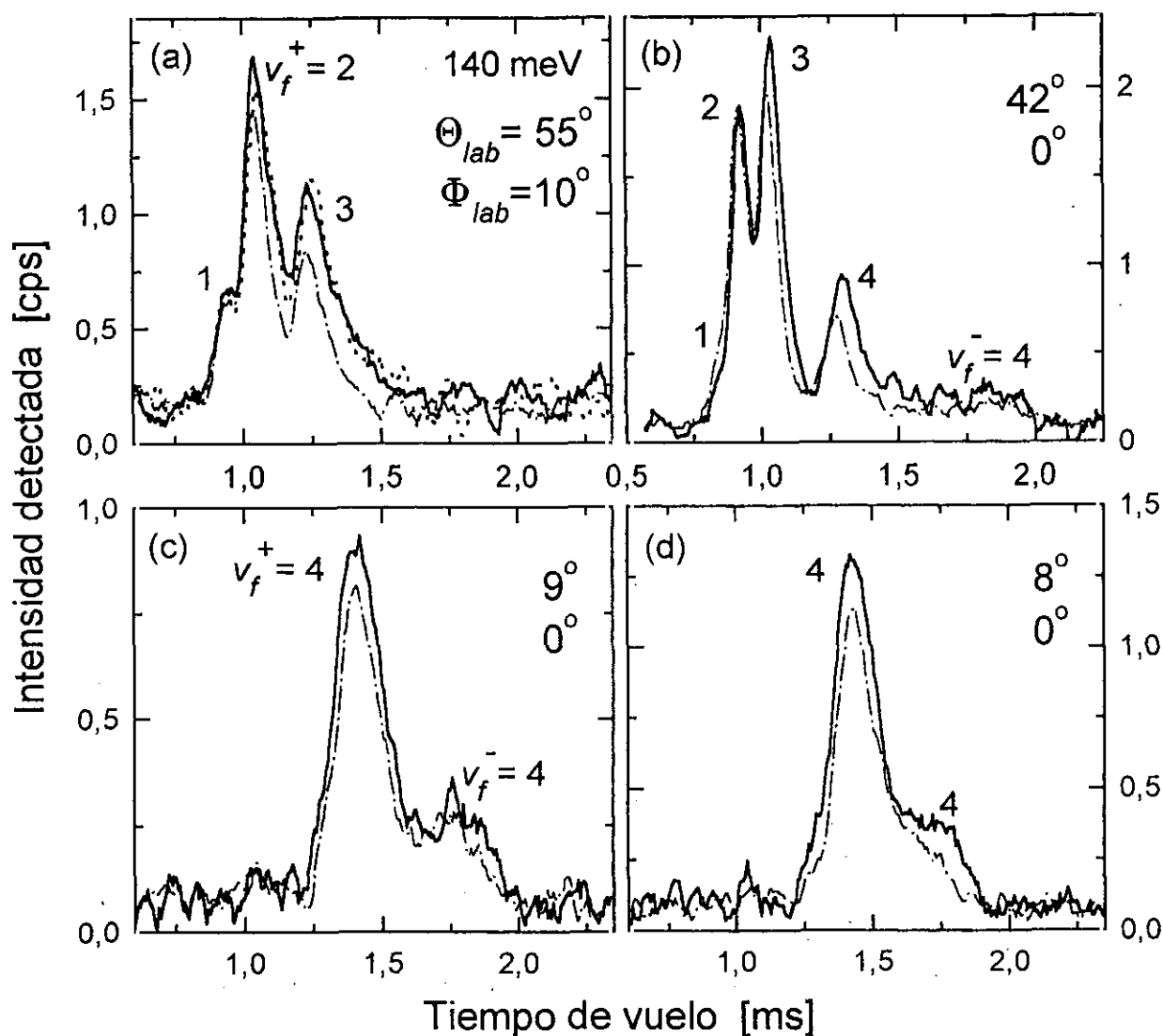


Figura 3.32: Comparación de espectros de tiempo de vuelo del producto DF medidos a $E_{cm} = 140 \text{ meV}$ con temperaturas rotacionales $T_{rot}(D_2) = 60 \text{ K}$ (---) y $T_{rot}(D_2) = 95 \text{ K}$ (—). En todos los casos se utilizó deuterio convertido (90% *orto*-D₂, 10% *para*-D₂) salvo en un espectro del panel (a) (---) que se midió con deuterio normal (67% *orto*-D₂, 33% *para*-D₂) a $T_{rot} = 95 \text{ K}$ y es muy similar al obtenido con D₂ convertido a la misma temperatura. Las condiciones de trabajo para los distintos experimentos se indican en las tabla III.1 y III.2 y las correspondientes poblaciones rotacionales iniciales del D₂ se relacionan en la tabla II.8. En los espectros de los paneles (a) y (b) se detectan a productos vibracionales dispersados a ángulos θ_{cm} grandes, mientras que en los de los paneles (c) y (d) se observan productos DF($v_f = 4$) dispersados a ángulos pequeños, $\theta_{cm} = 0^\circ - 15^\circ$. Todos los espectros medidos con $T_{rot} = 95 \text{ K}$ se llevaron a cabo con un producto $P_o D_o \sim 3$ veces menor y han sido ya corregidos de la menor densidad de reactivos en el centro de dispersión para hacerlos directamente comparables con los espectros con $T_{rot} = 60 \text{ K}$ (véase el apartado III.A).

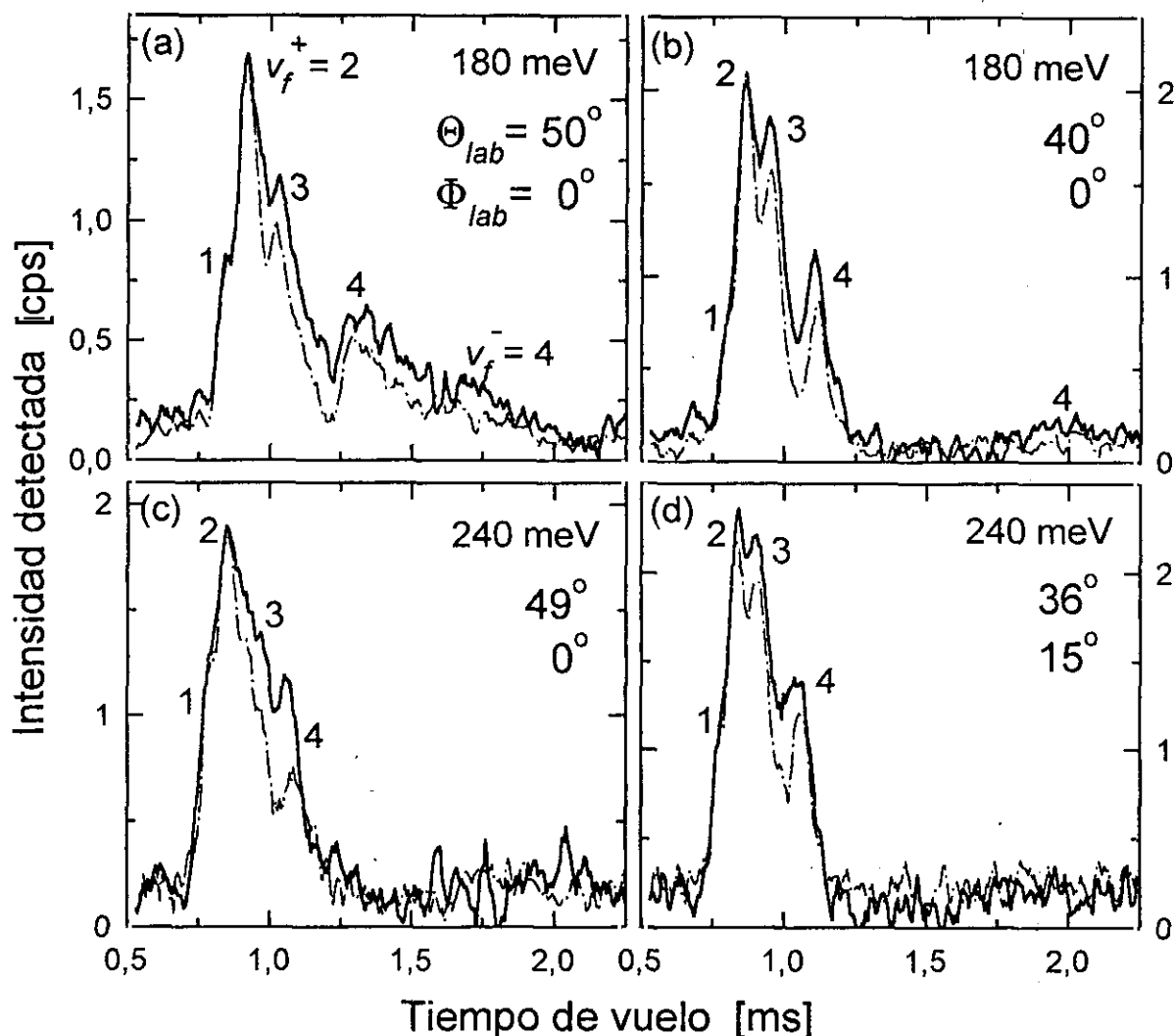


Figura 3.33: (a) y (b) Comparación de espectros de tiempo de vuelo del producto DF medidos a $E_{cm} = 180$ meV con temperaturas rotacionales $T_{rot}(D_2) = 85$ K (---) y $T_{rot}(D_2) = 145$ K (—). (c) y (d) misma comparación para espectros medidos a $E_{cm} = 240$ meV con temperaturas rotacionales $T_{rot} = 115$ K (---) y $T_{rot} = 147$ K (—). En todos los casos se utilizó deuterio convertido (90% *orto*- D_2 , 10% *para*- D_2). Las condiciones experimentales y las poblaciones rotacionales iniciales del D_2 correspondientes se relacionan en las tablas III.1, III.2 y II.8. Todos los espectros medidos con $T_{rot} = 145$ K (180 meV) y $T_{rot} = 175$ K (240 meV) se midieron con un producto $P_o D_o \sim 3$ veces menor y han sido ya corregidos de la menor densidad de reactivos en el centro de dispersión para hacerlos directamente comparables con los espectros con la temperatura rotacional más baja a la misma energía de colisión (ver texto).

de la dinámica reactiva en el estado rotacional inicial del D_2 . Las discrepancias que permanecen para el resto de los productos vibracionales $v_f=1, 2$ y 4 se deben atribuir a la más completa resolución en estados finales de los presentes experimentos.

La sección eficaz diferencial correspondiente a cada uno de los estados rotacionales iniciales $j_i=1, 2$ y 3 puede ser estimada a partir de los presentes experimentos teniendo en cuenta la variación de intensidad observada en los espectros de tiempo de vuelo y las poblaciones rotacionales iniciales relativas. El análisis cuantitativo conduce en los casos más extremos (ángulos de dispersión grandes, $\theta_{cm} > 120^\circ$) a secciones eficaces unas $\sim 2-3$ veces mayores para la reacción $F+D_2(j_i=1, 2)\rightarrow DF(v_f=2)+D$, y unas $\sim 4-6$ veces mayores para las reacciones $F+D_2(j_i=1, 2)\rightarrow DF(v_f=3, 4)+D$, siempre en comparación con la contribución de la reacción a partir del estado rotacional fundamental $F+D_2(j_i=0)$ para los mismos productos vibracionales.

Es importante resaltar que estas observaciones constituyen la primera evidencia experimental directa de una fuerte dependencia en el estado rotacional inicial de los reactivos para las secciones eficaces *diferenciales* de una reacción química resueltas en estados vibracionales de los productos. El único precedente lo constituye la investigación de Neumark y colaboradores [27] quienes detectaron una dependencia en la rotación inicial en la distribución angular total LAB para la reacción $F+H_2$ a energías de colisión $E_{cm} \leq 80$ meV en acuerdo cualitativo con los presentes resultados para la reacción $F+D_2$. Sin embargo, el grupo de Neumark no llevó a cabo una detección resuelta en estados finales para la investigación de este efecto, por lo que no obtuvieron información directa de la dependencia de las SED vibracionales en el sistema de referencia de centro de masas.

Se llevaron a cabo, asimismo, experimentos adicionales a las energías de colisión $E_{cm}=180$ y 240 meV con temperaturas rotacionales estimadas $T_{rot}=145$ K y 175 K, respectivamente, en comparación con las temperaturas $T_{rot}=85$ K y 115 K de los experimentos principales a estas energías presentados en los apartados precedentes. Las condiciones experimentales para esta nueva investigación se recogen en la tabla III.2, donde se puede apreciar que, como en la investigación a 140 meV, el incremento en T_{rot} se llevó a cabo a través de una reducción del producto $P_o D_o$ en la fuente de D_2 .

Como se puede apreciar en la tabla II.8, las poblaciones rotacionales iniciales cambian substancialmente como consecuencia del mencionado aumento de la temperatura rotacional. En los nuevos experimentos a $E_{cm}=180$ meV con $T_{rot}=145$ K las poblaciones relativas estimadas en el haz de D_2 son $\rho(j_i=0)=0.49$ (0.74), $\rho(j_i=1)=0.09$ (0.10) y $\rho(j_i \geq 2)=0.42$ (0.16) en comparación con el experimento con $T_{rot}=85$ K cuyas poblaciones rotacionales iniciales se indican entre paréntesis. A 240 meV las poblaciones con $T_{rot}=175$ K son $\rho(j_i=0)=0.41$ (0.59), $\rho(j_i=1)=0.08$ (0.10) y $\rho(j_i \geq 2)=0.51$ (0.31), donde los valores en paréntesis indican la población relativa en el experimento a esta misma energía de colisión con $T_{rot}=115$ K. En todos los casos se utilizó D_2 convertido

(90% *orto*-D₂, 10% *para*-D₂), de manera que la variación de T_{rot} en los presentes experimentos a 180 y 240 meV afecta principalmente a $j_i=0$ y $j_i=2$, los estados rotacionales iniciales más poblados.

En la figura 3.33 se muestran dos espectros a $E_{cm}=180$ meV y otros dos a 240 meV obtenidos en los nuevos experimentos de dispersión con la T_{rot} más alta. La intensidad detectada de estos espectros ha sido corregida con un factor global de escala, como en la investigación a 140 meV, para tener en cuenta la menor densidad de reactivos D₂ en el centro de dispersión en comparación con los experimentos con la T_{rot} más baja. La investigación se centró a ambas energías de colisión en los ángulos de dispersión θ_{cm} grandes para los que se observaron los efectos más pronunciados en el experimento a $E_{cm}=140$ meV. A todos los productos vibracionales detectados en los espectros de la figura 3.33 les corresponden ángulos de dispersión $\theta_{cm} > 110^\circ$.

Como se puede apreciar en la figura 3.33, los espectros a 180 y 240 meV con la temperatura rotacional más alta presentan de nuevo un incremento substancial en la señal detectada respecto a los medidos en el experimento previo con la temperatura más baja. De igual manera que se observó a 140 meV, los productos vibracionales más altos, $v_f=3$ y $v_f=4$, son sistemáticamente los que presentan una mayor dependencia en las distribuciones rotacionales iniciales del D₂. Los picos de tiempo de vuelo de estos dos productos en los espectros aumentan hasta un 40% en intensidad, dependiendo del ángulo de dispersión. Por el contrario, la tendencia general de $v_f=2$ al aumentar T_{rot} es la de un ensanchamiento del pico de tiempo de vuelo sin un cambio apreciable de altura, con variaciones globales de intensidad por debajo de un 15% en todos los casos. Para $v_f=1$ no se detectan cambios en los espectros.

Se concluye que la rotación inicial de los reactivos D₂ tiene una influencia beneficiosa en la dinámica de la reacción F+D₂ en todo el intervalo de energías de colisión $E_{cm}=140-240$ meV, promoviendo principalmente un incremento de la sección eficaz para la formación de productos DF vibracionalmente excitados ($v_f=3,4$) dispersados a ángulos θ_{cm} grandes.

III.J Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales

Las secciones eficaces diferenciales reactivas para los distintos productos vibrorrotacionales DF(v_f, j_f) extraídas de los experimentos a partir de la simulación y ajuste de los espectros de tiempo de vuelo experimentales vienen dadas por la expresión 3.25 que se reescribe a continuación:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\omega}\right)_{\nu_f j_f} = \sum_k A_k(\nu_f) P_k(j_f; \nu_f) G_k(\theta_{cm}) \quad (3.40)$$

donde se mantiene la notación introducida en el apartado III.B. Nótese que el único factor adicional respecto a la expresión 3.39 para las SED vibracionales es la función de probabilidad $P_k(j_f; \nu_f)$ que describe la distribución rotacional para cada producto vibracional, la cual viene definida en el presente análisis por dos parámetros ajustables que determinan la posición del máximo y la anchura de la distribución (véase la expresión 3.26). En casos excepcionales se necesitaron cuatro parámetros (expresión 3.27) para describir las distribuciones rotacionales bimodales observadas. Todo ello se discute en detalle en el apartado III.B.

La resolución obtenida en los presentes experimentos de dispersión oscila en el intervalo $\Delta E_{exp} \approx 20-200$ meV dependiendo del estado vibracional final y de la dirección de dispersión (véase el apartado III.D). La resolución para $\nu_f=4$ en el mejor de los casos es $\Delta E_{exp} \approx 20$ meV que corresponde aproximadamente a la diferencia de energía entre los estados rotacionales $j_f=0$ y $j_f=3$, o bien entre $j_f=6$ y $j_f=7$. Para $\nu_f=3$ se tiene hasta $\Delta E_{exp} \approx 45$ meV que corresponde a la diferencia de energía entre $j_f=0$ y $j_f=5$, o bien entre $j_f=14$ y $j_f=15$.

A pesar de que la resolución experimental no es suficiente para la observación de estados rotacionales individuales en los espectros, la envolvente da lugar a picos vibracionales claramente resueltos. Como se discutió en el apartado III.B (figura 3.13), la posición y forma de dichos picos determina el máximo y la anchura de la distribución rotacional de los productos con una precisión en muchos casos superior a un estado rotacional. Así, por ejemplo, la alta resolución de los presentes experimentos ha hecho posible la detección de un comportamiento "anómalo" en la sección eficaz diferencial de los estados rotacionales intermedios y altos, $j_f=6-13$, dentro del estado vibracional $\nu_f=2$, como se puede observar en las figuras 3.14-3.16. Como se discutió en el apartado III.B, este efecto da lugar a distribuciones rotacionales bimodales en los experimentos a las energías de colisión $E_{cm}=90$ y 110 meV.

En las figuras 3.34-3.38 se representan las secciones eficaces diferenciales rotacionales para los distintos productos vibracionales DF($\nu_f=0-4$) extraídas de los presentes experimentos a las cinco energías de colisión investigadas. Recuérdese que a $E_{cm}=90$ meV la presente investigación se limita al intervalo de ángulos de dispersión $\theta_{cm} > 90^\circ$. Para cada estado vibracional y energía de colisión se han seleccionado los estados rotacionales más representativos con el fin de simplificar las gráficas y facilitar su interpretación sin pérdida significativa de información. Se ha procurado seleccionar, en la medida de lo posible, los mismos estados rotacionales para cada estado vibracional a todas las

energías de colisión. En todo caso, los coeficientes tabulados en el apéndice B contienen la información necesaria para la construcción de las SED para todos los estados vibrorrotacionales finales del producto DF.

Procedemos a continuación a realizar una descripción detallada de las secciones eficaces $(d\sigma/d\omega)_{v_f j_f}$ para cada producto vibracional a las distintas energías de colisión, siguiendo la estructura dispuesta en las figuras 3.34–3.38:

$v_f=4$ (figura 3.34): Siendo éste el mayor estado vibracional accesible a las energías de colisión investigadas, es también el que se detecta con mejor resolución en el laboratorio (véase el apartado III.D). Es además el único producto vibracional cuya sección eficaz es apreciable en todo el intervalo de ángulos de dispersión en el centro de masa.

Algunas de las principales características de las SED vibrorrotacionales para $v_f=4$ son comunes, en términos generales, a aquéllas del resto de los estados vibracionales finales discutidas más adelante. La distribución rotacional de los productos es en general más "fría" (es decir, los estados j_f más bajos tienen un mayor peso) a los ángulos de dispersión grandes ($\theta_{cm} \approx 180^\circ$) que a ángulos intermedios. Para todas las energías de colisión, el estado rotacional final de $v_f=4$ con mayor sección eficaz a $\theta_{cm} \approx 180^\circ$ es $j_f=1$ ó 2 , lo cual contrasta con la situación en el intervalo $\theta_{cm} \approx 40^\circ-140^\circ$ en el que $j_f=4-6$ son las rotaciones más favorecidas. El comportamiento vuelve a invertirse a ángulos pequeños $\theta_{cm} \approx 0^\circ-20^\circ$ donde $j_f=2-4$ son los estados rotacionales con mayor sección eficaz.

La energía de colisión, a la par que induce un desplazamiento global de las SED hacia ángulos de dispersión θ_{cm} pequeños para todos los estados finales, favorece en general la excitación rotacional de los productos DF($v_f=4$). Al aumentar E_{cm} se incrementa la sección eficaz de los estados rotacionales finales más altos en todo el intervalo angular. La única excepción la constituyen los productos dispersados a $\theta_{cm} \approx 180^\circ$ cuya evolución tiende a ser la contraria permaneciendo con una excitación rotacional excepcionalmente baja que incluso decrece con E_{cm} .

La sección eficaz diferencial de $v_f=4$ en el intervalo $\theta_{cm} \approx 0^\circ-20^\circ$ es un aspecto de especial relevancia para la interpretación de la dinámica de la presente reacción. En esta región angular se observa un incremento generalizado de la sección eficaz reactiva que tiende a ser tanto más pronunciado cuanto mayor es la energía de colisión. Este efecto es exclusivo de $v_f=4$, no manifestándose o siendo de mucha menor magnitud para el resto de productos vibracionales. Como se comentó en el apartado III.H, esta observación ha sido interpretada en numerosas investigaciones en términos de una resonancia dinámica en el estado de transición FD_2 . Resulta, por tanto, de particular interés sacar partido de la alta resolución de los presentes experimentos para investigar el grado de selectividad que este efecto presenta para los estados rotacionales finales.

En las figuras 3.34c–e se puede observar que la distribución rotacional de $v_f=4$ a $\theta_{cm} \approx 0^\circ$ presenta un comportamiento diferenciado siendo relativamente más estrecha y

fría respecto al resto de ángulos de dispersión (con excepción de $\theta_{cm} \approx 180^\circ$). La SED en este intervalo está dominada por tres estados rotacionales en cada caso: $j_f=2, 3, 4$ para las energías de colisión $E_{cm}=140$ y 180 meV y $j_f=3, 4, 5$ para $E_{cm}=240$ meV.

$v_f=3$ (figura 3.35): Las SED rotacionales para este estado vibracional siguen una evolución cualitativamente similar a las cinco energías de colisión. Uno de los aspectos más característicos es el desplazamiento de las SED hacia ángulos de dispersión θ_{cm} menores a medida que crece el número cuántico rotacional. Los productos $DF(v_f=3)$ dispersados a ángulos grandes, $\theta_{cm}=150^\circ-180^\circ$, presentan una débil excitación rotacional. La sección eficaz de los estados rotacionales $j_f=1$ y 2 destaca en este intervalo angular, especialmente a las energías más bajas $E_{cm}=90-140$ meV. La energía rotacional de los productos aumenta rápidamente al disminuir el ángulo de dispersión, de manera que a $\theta_{cm} \approx 90^\circ$ los estados finales con mayor sección eficaz son $j_f=8-12$.

Como se puede observar en las figuras 3.35a-e, al aumentar la energía de colisión se observan las siguientes dos tendencias principales: por una parte, los productos se desplazan globalmente hacia ángulos menores, haciéndose los ángulos intermedios $\theta_{cm}=60^\circ-120^\circ$ paulatinamente más relevantes hasta dominar en el proceso de dispersión. Por otra parte, se observa un aumento de la excitación rotacional de los productos en todo el intervalo angular. La combinación de ambos efectos hace que se pase de una sección eficaz diferencial a $E_{cm}=90-110$ meV dominada por $j_f=1, 2$ a $\theta_{cm} \approx 180^\circ$ y por $j_f=6$ a ángulos intermedios, $\theta_{cm} \approx 120^\circ-150^\circ$, a una situación a $E_{cm}=180-240$ meV en la que la dispersión a ángulos grandes es poco relevante y el principal flujo de productos aparece en el intervalo $\theta_{cm}=60^\circ-120^\circ$ siendo los estados $j_f=10-12$ los de mayor sección eficaz.

$v_f=2$ (figura 3.36): El comportamiento de las SED rotacionales para el producto vibracional $DF(v_f=2)$ es en líneas generales similar al observado para el producto $DF(v_f=3)$ que se acaba de describir. La excitación rotacional se incrementa al disminuir el ángulo de dispersión o al aumentar la energía de dispersión.

En los experimentos a $E_{cm}=90$ y 110 meV se observan dos intervalos angulares de dispersión con un comportamiento claramente diferenciado: a $\theta_{cm} > 160^\circ$ la dispersión está dominada por las rotaciones más bajas $j_f=1-3$, mientras que a $\theta_{cm} < 160^\circ$ se observa una considerable excitación rotacional en los productos, siendo $j_f=8$ el estado de mayor probabilidad. A energías de colisión superiores gana relevancia la dispersión a ángulos intermedios a la vez que aumenta la energía rotacional de los productos con mayor sección eficaz que son $j_f=8, 10$ y 12 a $E_{cm}=140, 180$ y 240 meV, respectivamente.

Por otra parte, como ya se anticipó en el apartado III.B, las SED de $v_f=2$ a $E_{cm}=90$ y 110 meV (figuras 3.36a y b) presentan un comportamiento diferenciado del resto de los estados vibracionales: las distribuciones rotacionales en el intervalo angular $\theta_{cm}=150^\circ-180^\circ$ presentan una pronunciada estructura bimodal, con dos máximos en

torno a $j_f=2, 3$ y $j_f=9-11$, respectivamente. Este efecto es discutido en detalle más adelante en este mismo apartado.

$v_f=1$ (figura 3.37): El producto $DF(v_f=1)$ presenta una distribución rotacional lentamente variable con el ángulo de dispersión. A medida que crece la energía de colisión se acrecenta la tendencia ya observada para el resto de estados vibracionales hacia una menor excitación rotacional para ángulos grandes alrededor de $\theta_{cm} \approx 180^\circ$ en relación a los ángulos más pequeños. Los cambios más notables se observan a $E_{cm}=180$ y 240 meV, para las que la sección eficaz total de $v_f=1$ alcanza un mayor valor global que a las energías de colisión inferiores. La sección eficaz de los estados rotacionales más altos aumenta con la energía de colisión (observé, por ejemplo, la evolución del estado $j_f=20$ en las figuras 3.37b-e). Como consecuencia de ello, el estado final con la sección eficaz más alta, $j_f=10-14$, es tanto más alto cuanto mayor es E_{cm} .

$v_f=0$ (figura 3.38): El estado vibracional fundamental es el de sección eficaz más baja y el que se observa con menor resolución en energía en el laboratorio. Es detectable a las dos mayores energías de colisión de los presentes experimentos, 180 y 240 meV. A 180 meV el estado de mayor sección eficaz es $j_f=12$, sin observarse cambios en la distribución rotacional, dentro de la resolución experimental, al variar θ_{cm} . A 240 meV el comportamiento es similar, siendo en este caso $j_f=14$ el estado final más probable. A esta energía se observa una tendencia hacia una distribución rotacional más fría a $\theta_{cm} \approx 180^\circ$ en comparación con los ángulos de dispersión más pequeños.

Bimodalidad de las distribuciones rotacionales de los productos

En el apartado III.C se presentaron evidencias experimentales de distribuciones rotacionales bimodales para los estados finales $v_f=2$ y $v_f=3$ a las dos energías de colisión más bajas investigadas, $E_{cm}=90$ y 110 meV. Los picos de tiempo de vuelo de estos productos vibracionales presentan una intensidad anómalamente alta a tiempos grandes en los espectros correspondientes a ángulos de dispersión grandes, $\theta_{cm} > 150^\circ$ (véanse las figuras 3.14-3.16). Si se prescinde de una hipotética contribución reactiva no adiabática (apartado III.E), el efecto observado es únicamente interpretable en términos de una distribución rotacional final con dos máximos.

En las figuras 3.39 y 3.40 se representan las secciones eficaces diferenciales a $E_{cm}=90$ y 110 meV resueltas en estados rotacionales para los productos $v_f=2$ y $v_f=3$ a una serie de ángulos de dispersión θ_{cm} representativos. En todos los casos se observa como la distribución rotacional de los productos se transforma al crecer θ_{cm} en el intervalo angular $\theta_{cm}=150^\circ-180^\circ$ de forma continua desde una función ancha con un sólo máximo hasta una distribución bimodal con dos máximos y un mínimo intermedio.

La SED del producto vibracional $v_f=2$ presenta a $\theta_{cm}=180^\circ$ dos máximos en $j_f=2$ y en $j_f=10-11$ entre los cuales la sección eficaz cae hasta un valor mínimo en $j_f=5-6$, siendo la contribución conjunta de los estados rotacionales bajos, $j_f=0-5$, similar a

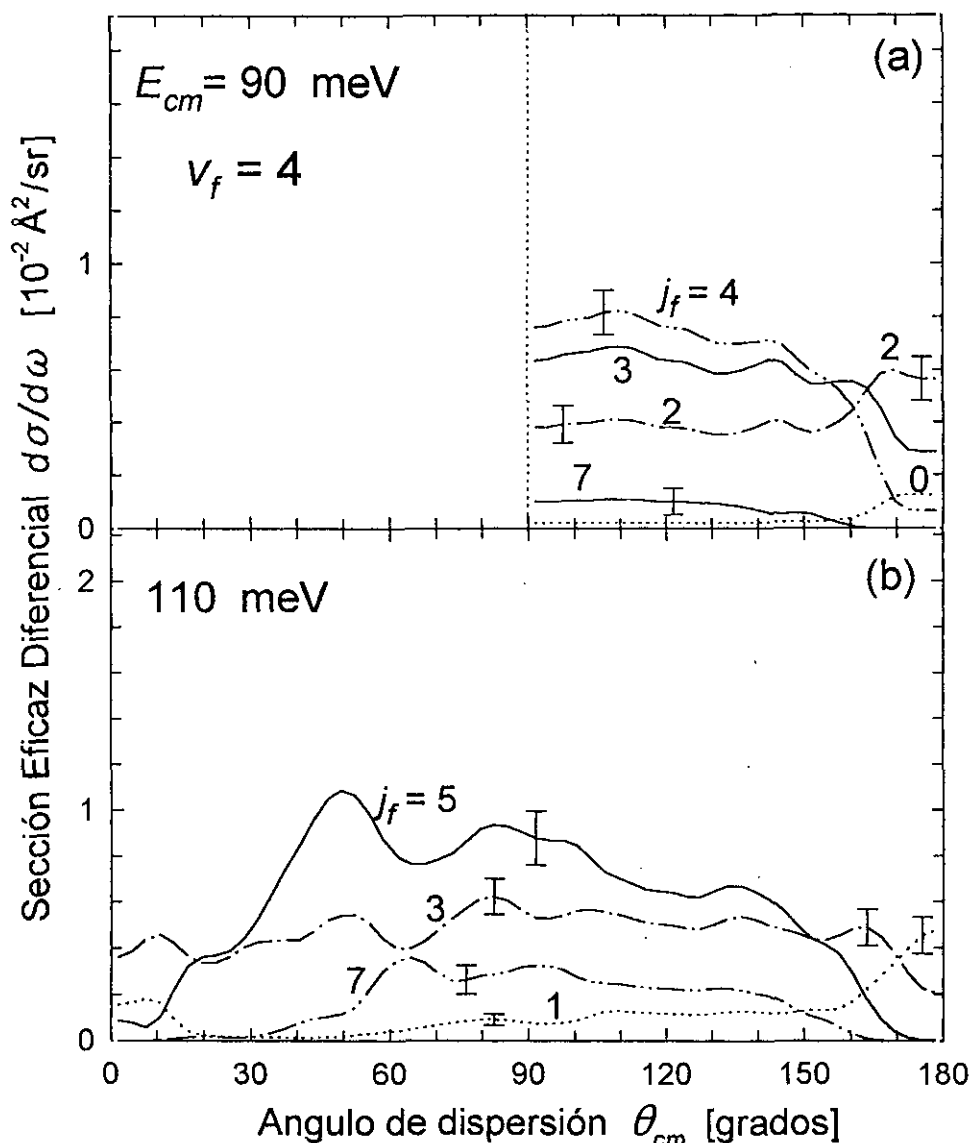


Figura 3.34: Secciones eficaces diferenciales experimentales para los productos vibrorrotacionales $DF(v_f=4, j_f)$ de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF$ a las cinco energías de colisión de los presentes experimentos: (a) $E_{cm}=90$ meV, (b) 110 meV, (c) 140 meV, (d) 180 meV y (e) 240 meV. Se han seleccionado los estados rotacionales j_f más representativos para $v_f=4$, con el fin de simplificar las gráficas y facilitar así su interpretación sin pérdida significativa de información. El experimento a $E_{cm}=90$ meV (panel (a)) incluye únicamente la región de ángulos de dispersión $\theta_{cm}=90^\circ-180^\circ$. Para las energías de colisión más altas, $E_{cm}=140-240$ meV, en las que la sección eficaz a los ángulos de dispersión pequeños es especialmente elevada, se incluyen adicionalmente las distribuciones rotacionales del producto $v_f=4$ en $\theta_{cm} \sim 0^\circ$. En las figuras se indica el error experimental *relativo* estimado para cada curva.

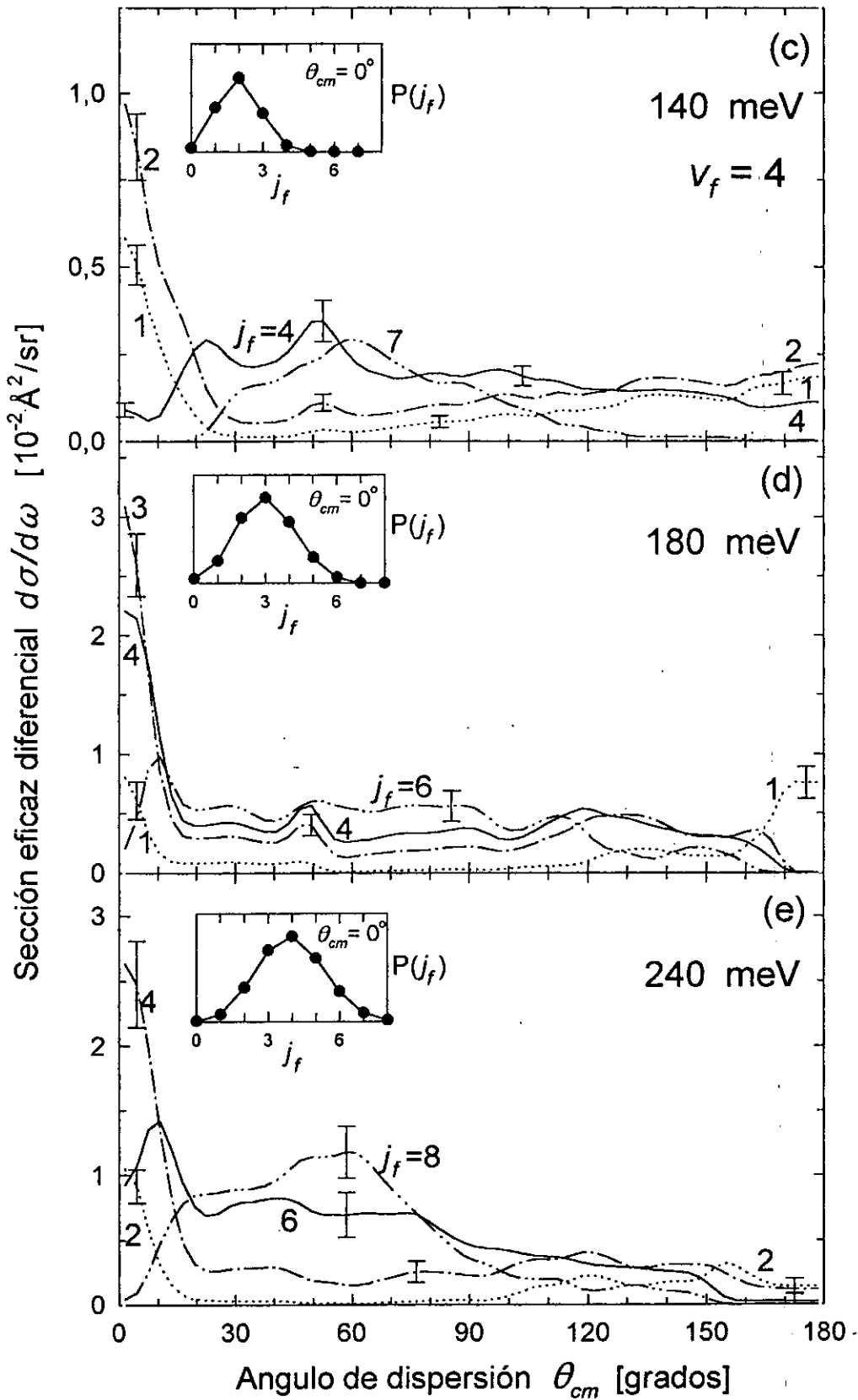


Figura 3.34 (continuación).

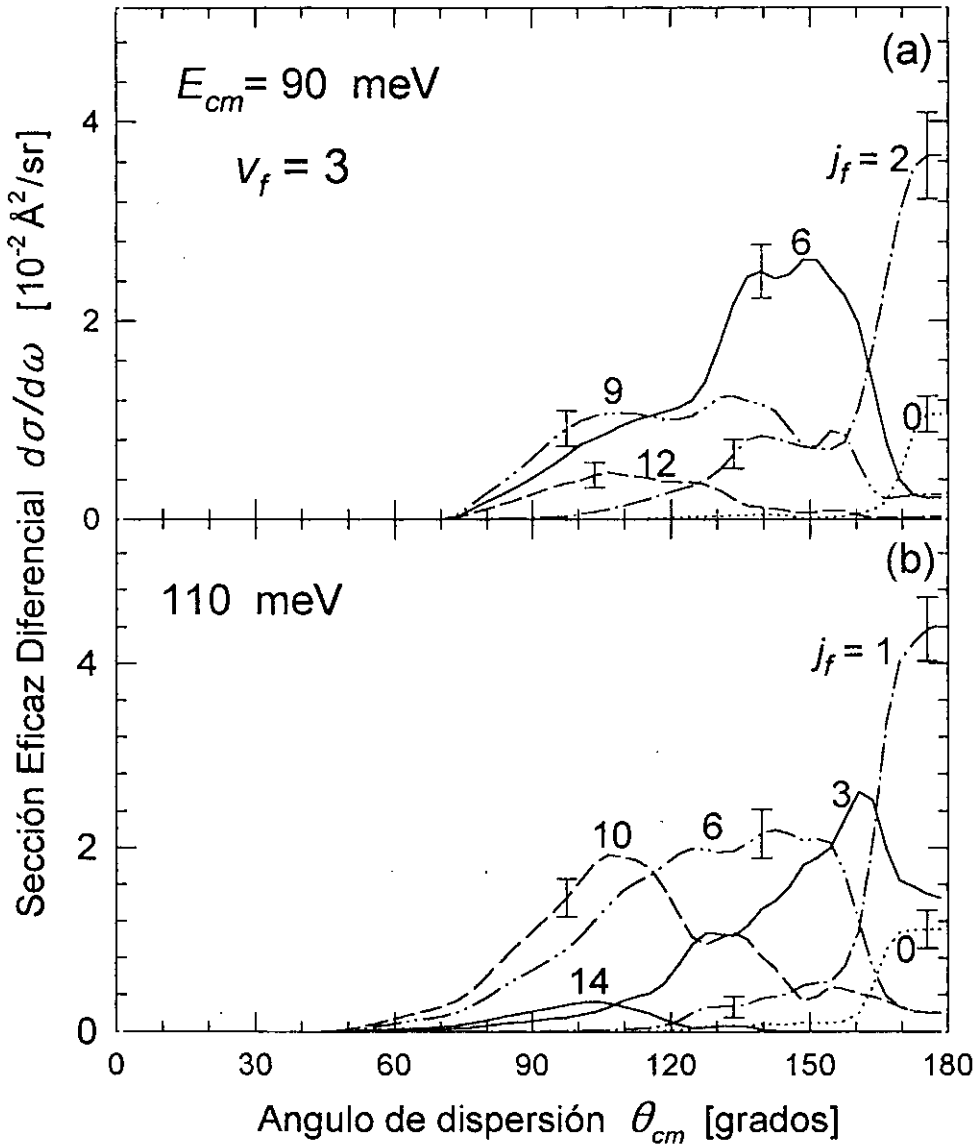


Figura 3.35: Como la figura 3.34 para los productos vibrorrotacionales $DF(v_f=3, j_f)$ a las cinco energías de colisión de los presentes experimentos: (a) $E_{cm} = 90 \text{ meV}$, (b) 110 meV , (c) 140 meV , (d) 180 meV y (e) 240 meV .

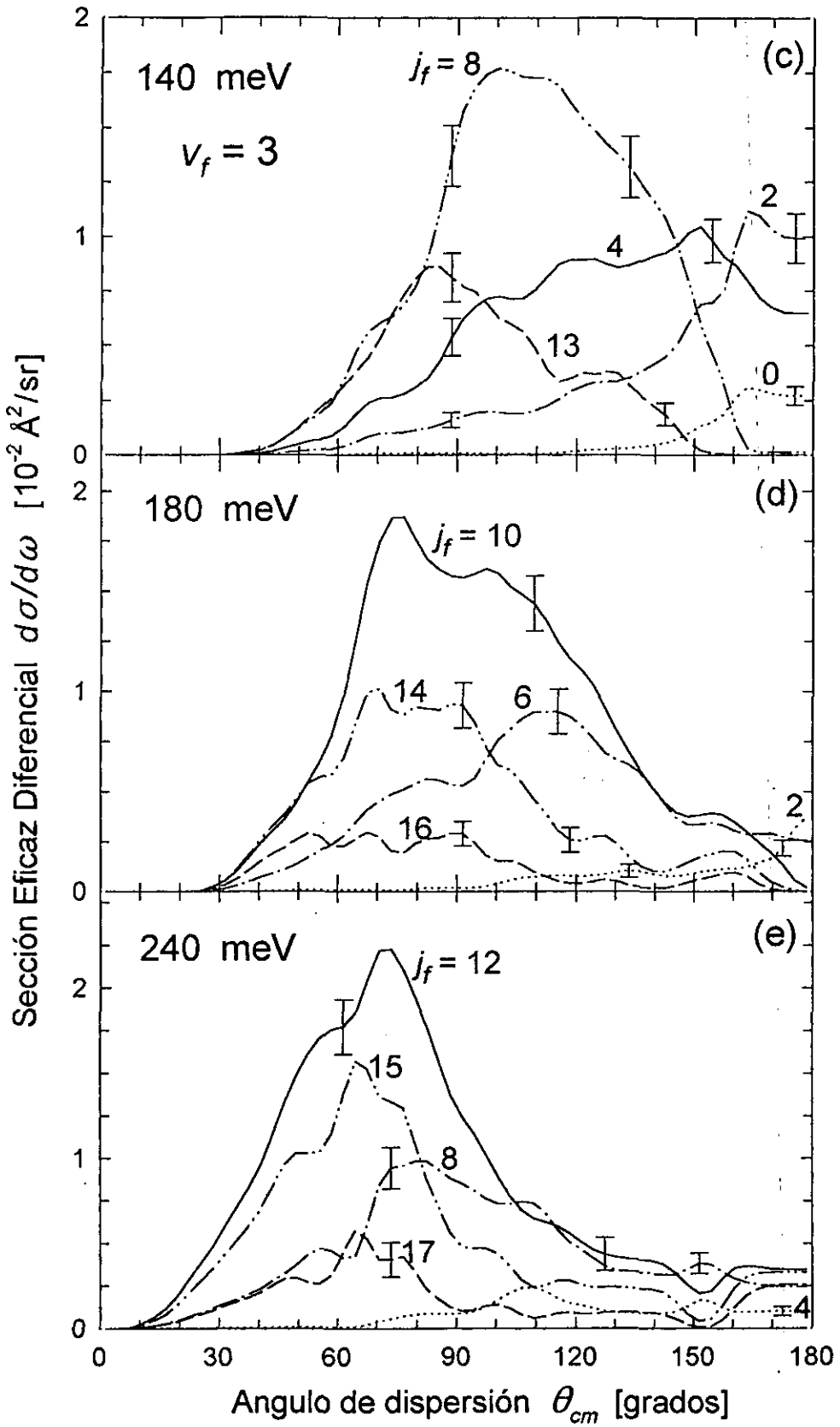


Figura 3.35 (continuación).

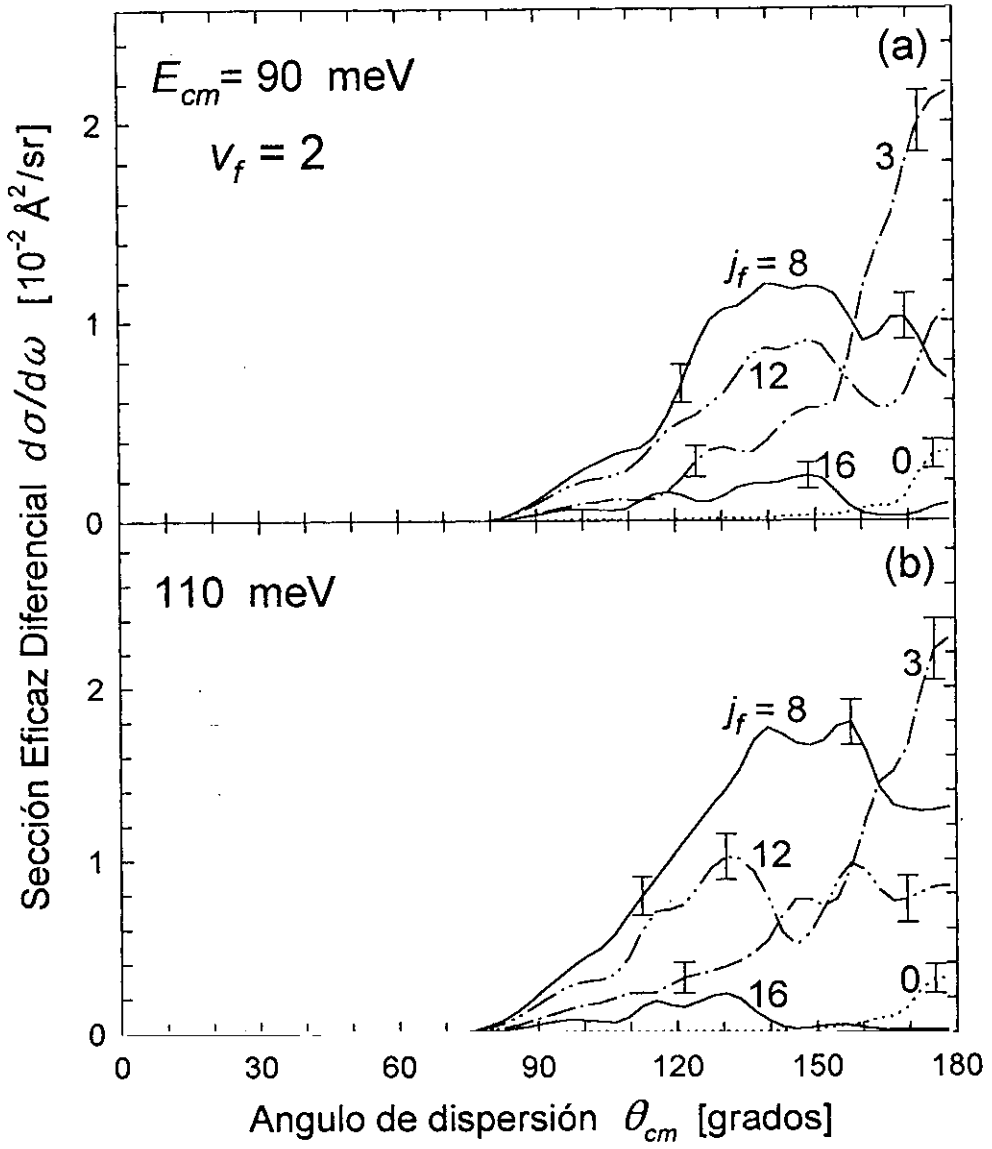


Figura 3.36: Como la figura 3.34 para los productos vibrorrotacionales $DF(v_f=2, j_f)$ a las cinco energías de colisión de los presentes experimentos.

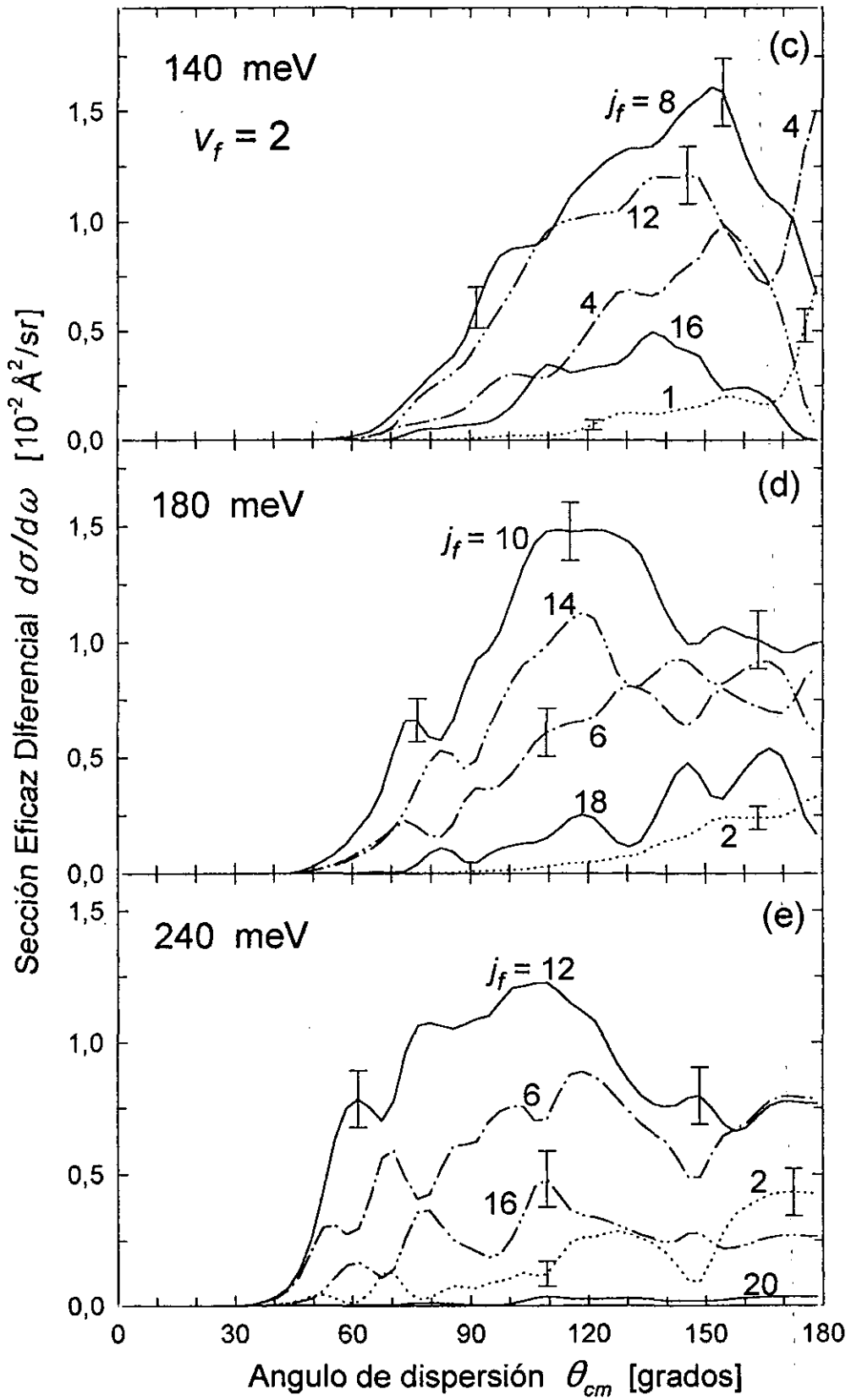


Figura 3.36 (continuación).

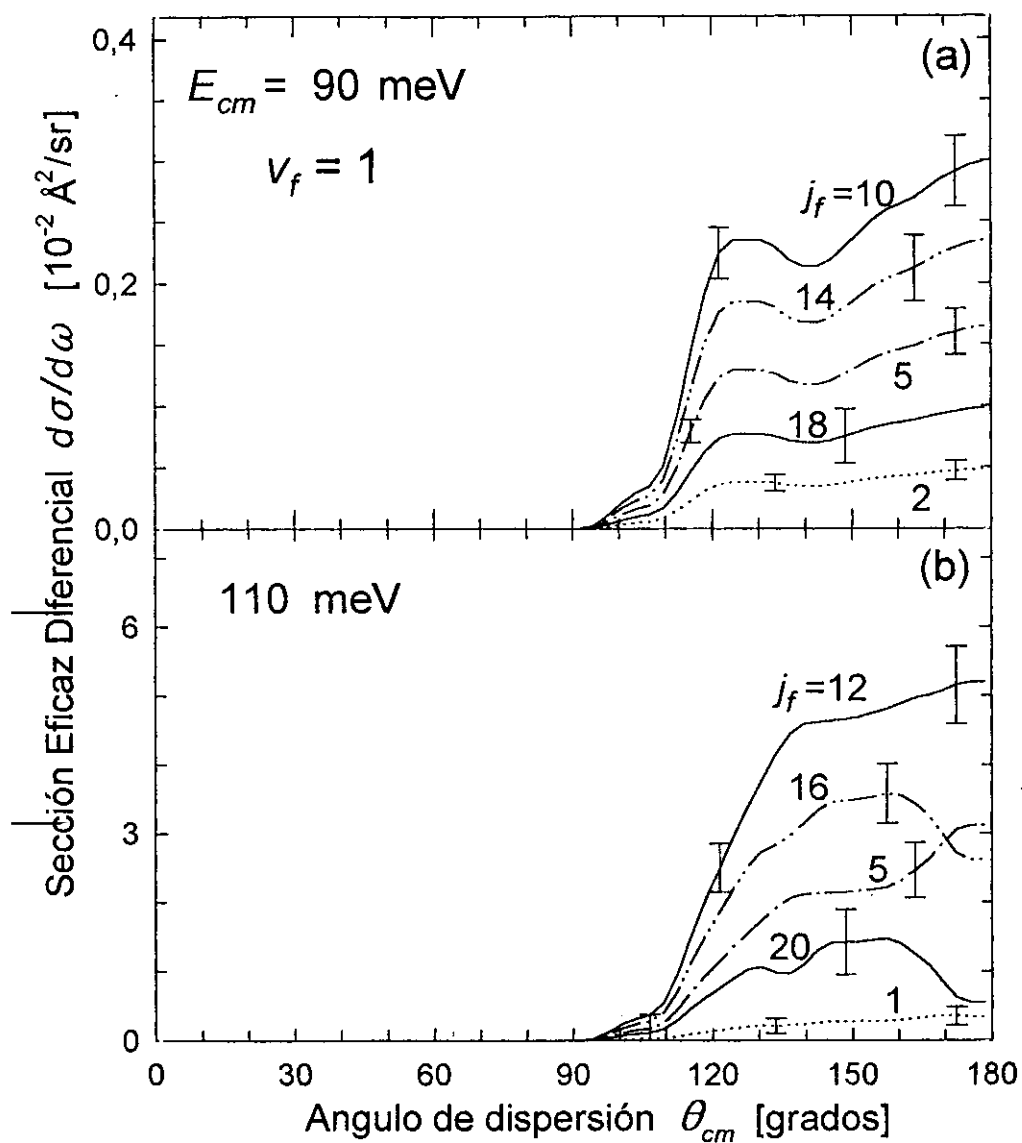


Figura 3.37: Como la figura 3.34 para los productos vibrorrotacionales $DF(v_f=1, j_f)$ a las cinco energías de colisión de los presentes experimentos.

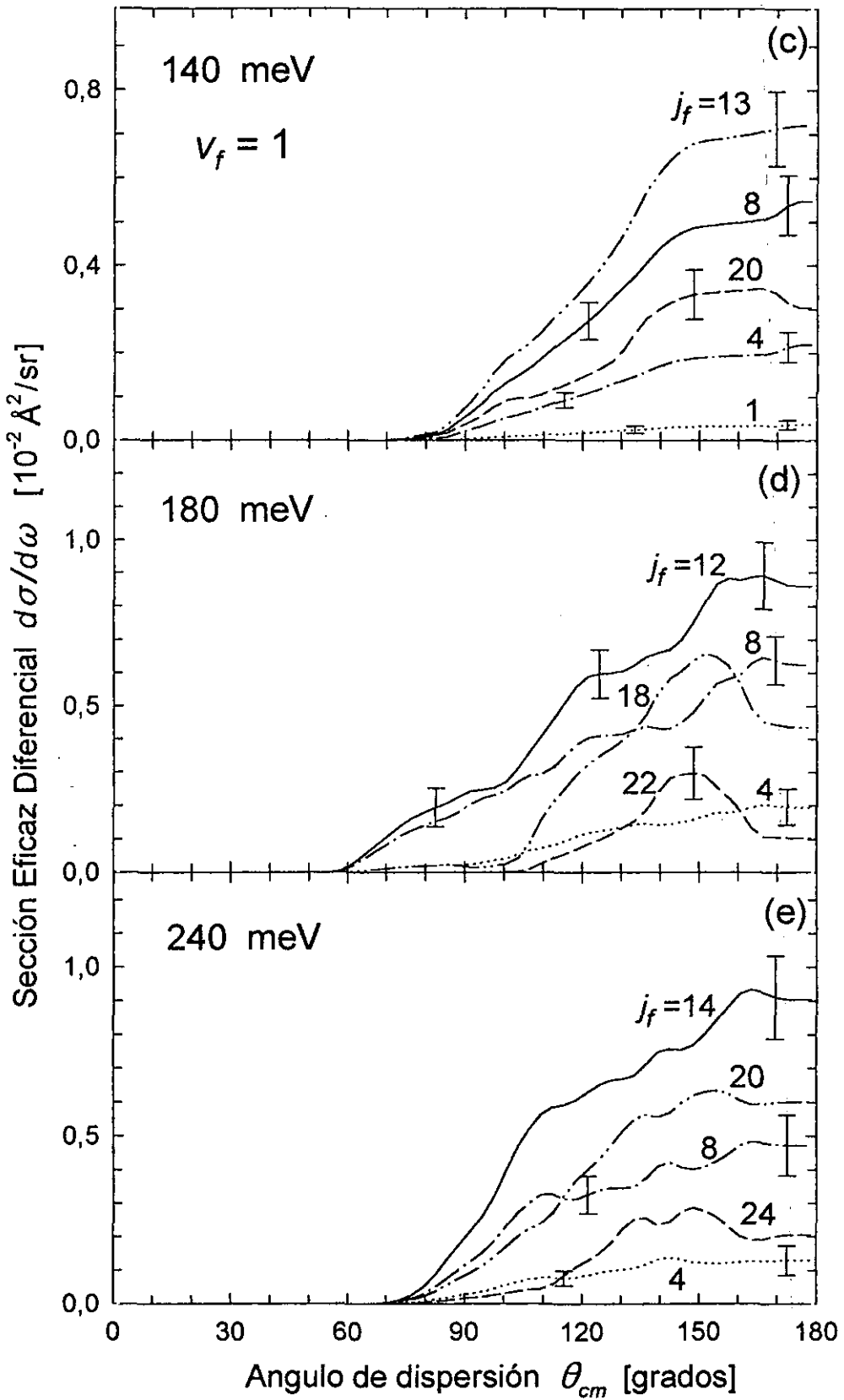


Figura 3.37 (continuación).

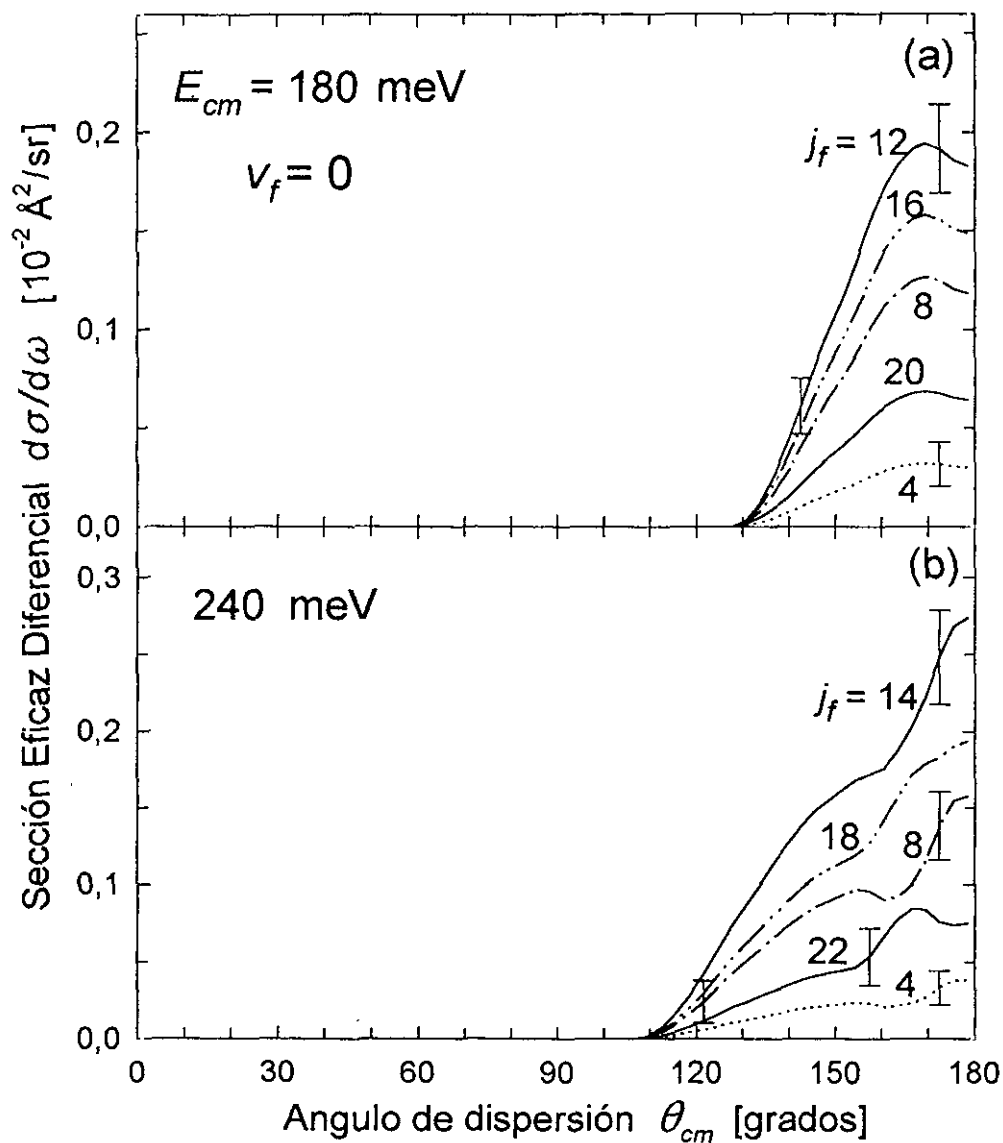


Figura 3.38: Como la figura 3.34 para los productos vibrorrotacionales $DF(v_f=0, j_f)$ a las dos energías de colisión en las que se detectó este producto vibracional: (a) $E_{cm} = 180 \text{ meV}$ y (b) 240 meV .

la de los estados más altos, $j_f=6-15$. Como se puede observar en la figura 3.39, la estructura bimodal es apreciable hasta $\theta_{cm} \approx 160^\circ$, no detectándose a ángulos de dispersión menores. Para el producto $v_f=3$ el efecto es mucho menos significativo. La bimodalidad rotacional se manifiesta en este caso a ambas energías de colisión en forma de una SED demasiado elevada para los estados rotacionales más altos, $j_f=5-10$, cuya sección eficaz conjunta a $\theta_{cm}=180^\circ$ es, sin embargo, unas 6 veces menor que la de los estados $j_f=0-4$.

Una observación interesante es el hecho de que, tanto para $v_f=2$ como para $v_f=3$, los cambios más importantes al variar θ_{cm} tienen lugar en la sección eficaz de los estados rotacionales más bajos, $j_f=0-7$, mientras que la de las rotaciones finales más altas ($j_f > 8$) se altera menos significativamente. De hecho, la distribución rotacional se podría considerar en primera aproximación como la suma de dos distribuciones independientes: por un lado una distribución que evoluciona rápidamente al variar el ángulo de dispersión y que a $\theta_{cm}=180^\circ$ estaría centrada en $j_f \approx 2$, mientras que a $\theta_{cm}=150^\circ$ lo estaría en $j_f \approx 7$; y, por otro lado, una distribución lentamente variable con el ángulo de dispersión centrada siempre en $j_f \approx 10$. Este comportamiento sugiere la existencia de dos canales reactivos competitivos distintos.

Teniendo en cuenta que, en general, los productos dispersados a ángulos θ_{cm} grandes provienen en general de colisiones reactivas F-D₂ con parámetros de impacto pequeños, es de esperar una baja excitación rotacional debido al pequeño valor del momento angular inicial. Resulta más sorprendente la presencia de productos rotacionalmente excitados en este intervalo angular. Tal excitación es posible a costa de un elevado momento angular orbital para los productos DF-D, antiparalelo al momento angular rotacional del DF. Otra posibilidad sería la participación de momentos orbitales angulares iniciales elevados (parámetros de impacto grandes) en la dispersión en los ángulos grandes. Esto requeriría un estado de transición de relativamente larga vida en comparación con la reacción directa procedente de los parámetros de impacto pequeños.

Dentro de la resolución de los presentes experimentos no se detectaron indicios de bimodalidad rotacional para los productos vibracionales $v_f=1$ y $v_f=4$ a $E_{cm}=90$ y 110 meV (véanse las figuras 4.21 y 4.22 incluidas más adelante). No se encontró tampoco ninguna tendencia bimodal en las secciones eficaces diferenciales de ningún producto vibracional $v_f=0-4$ en los experimentos a energías de colisión superiores, $E_{cm}=140-240$ meV.

III.K Mapas polares de flujo ángulo-velocidad

Los mapas polares ángulo-velocidad ilustran en forma condensada la información contenida en las secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales. En ellos se representa el flujo de productos en el sistema de referencia de centro de masas, $P(u, \theta_{cm})$,

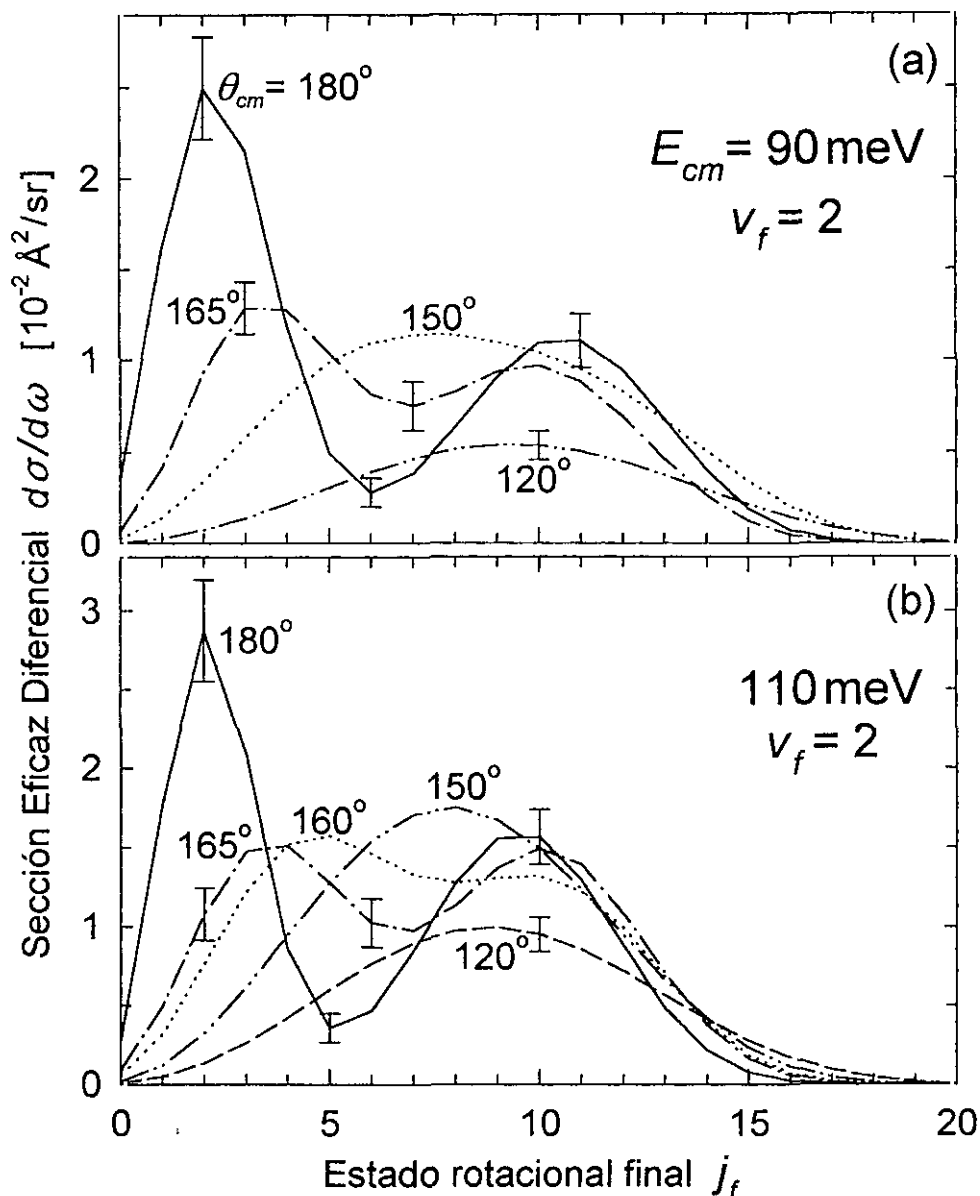


Figura 3.39: Secciones eficaces diferenciales experimentales en varios ángulos de dispersión θ_{cm} fijos para los distintos productos vibrorrotacionales $DF(v_f=2, j_f)$ de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$ a las energías de colisión (a) $E_{cm}=90$ meV y (b) 110 meV. La distribución rotacional de los productos $DF(v_f=2)$ presenta una estructura bimodal muy marcada en $\theta_{cm} \sim 180^\circ$ que desaparece a medida que decrece el ángulo de dispersión. Las barras de error *relativo* son equivalentes a las de la figura 3.36.

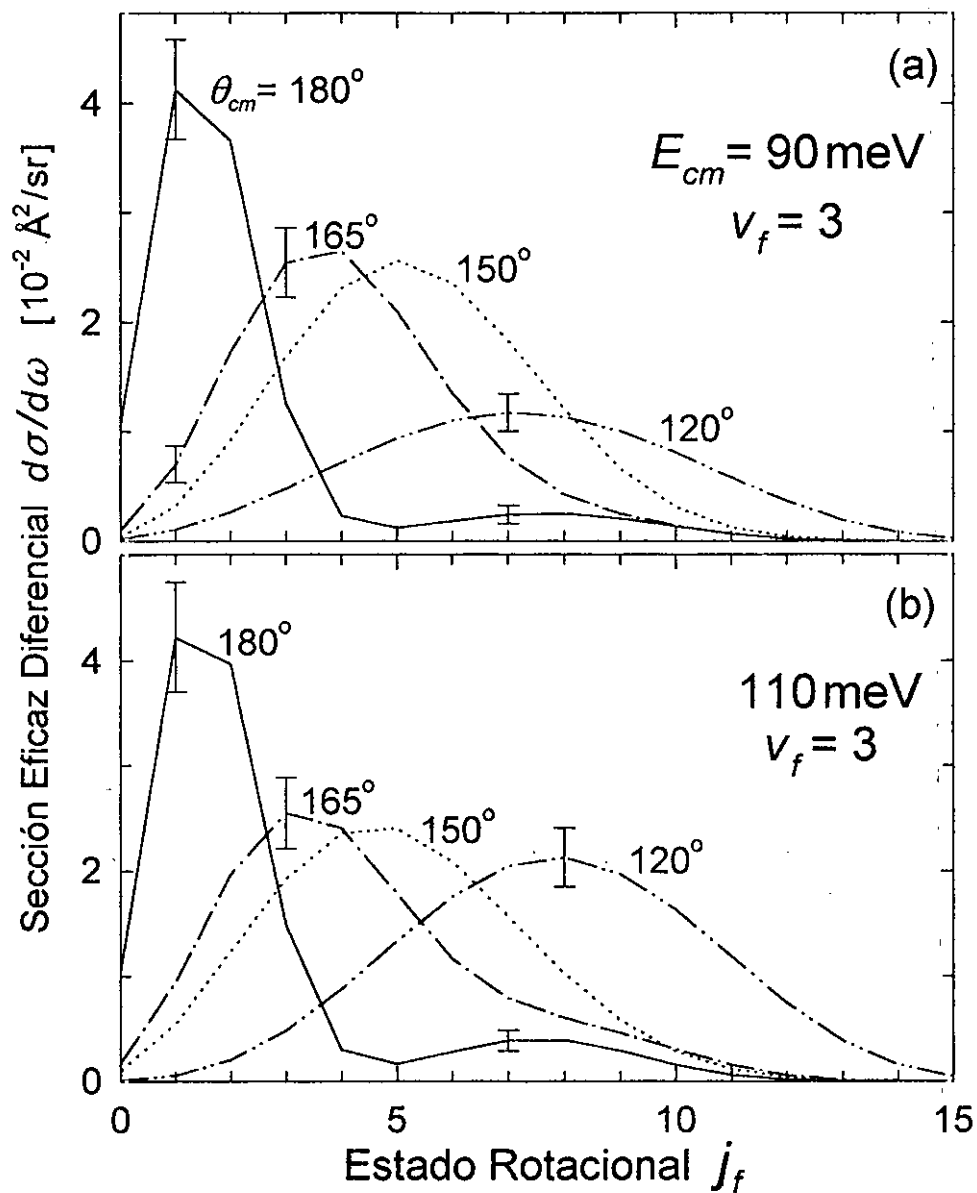


Figura 3.40: Como la figura 3.39 para los productos vibrorrotacionales $DF(v_f=3, j_f)$. La distribución rotacional de los productos $DF(v_f=3)$ presenta una estructura bimodal en $\theta_{cm} \sim 180^\circ$ más débil que la del producto $DF(v_f=2)$ que también desaparece al decrecer el ángulo de dispersión. Las barras de error *relativo* son equivalentes a las de la figura 3.35.

como función de la velocidad final (coordenada polar radial) y el ángulo de dispersión (coordenada polar angular). En el caso ideal se tiene:

$$P(u, \theta_{cm}) = \sum_p \delta(u - u_p) \left(\frac{d\sigma}{d\omega} \right)_p (\theta_{cm}) \quad (3.41)$$

donde el subíndice $p \equiv (v_f, j_f)$ denota los estados vibrorrotacionales finales de los productos DF accesibles a cada energía de colisión. La delta de Dirac $\delta(u - u_p)$ indica que a cada estado final le corresponde una circunferencia en el mapa polar con un radio, u_p , igual a la velocidad final correspondiente. El valor de $P(u, \theta_{cm})$ en los puntos de dicha circunferencia viene dado por la sección eficaz de dicho estado, $(d\sigma/d\omega)_p$, en cada ángulo de dispersión.

Para caracterizar los resultados de un experimento real se debe introducir un ensachamiento en el diagrama para tener en cuenta el valor finito de las resoluciones angular y en velocidad. Esto se ha llevado a cabo en la presente investigación mediante la expresión:

$$P(u, \theta_{cm}) = \sum_p G_p(u, u_p, \Delta u_p) \int_0^\pi d\hat{\theta} G_p(\hat{\theta}, \theta_{cm}, \Delta \theta_p) \left(\frac{d\sigma}{d\omega} \right)_p \quad (3.42)$$

$$G_p(x, x_p, \Delta x_p) = N_p \exp \left[- \left(\frac{x - x_p}{\Delta x_p} \right)^2 \right]$$

en la que se toma una distribución gaussiana normalizada, G_p , para cada una de las variables con una anchura igual a la obtenida en la simulación Monte Carlo de los experimentos, como se describe en los apartados III.B y III.D (véase la figura 3.21).

En las figuras 3.41a–3.44a se representan los mapas polares correspondientes a las secciones eficaces obtenidas en los presentes experimentos a las energías de colisión $E_{cm} = 110-240$ meV. Junto a éstos, en las figuras 3.41b–3.44b se muestran los contornos $P(u, \theta_{cm}) = \text{constante}$ de cada mapa. Con dichos contornos se ha asociado una gama de colores grises en la que los tonos más oscuros se corresponden con los valores más elevados del flujo. Las circunferencias de trazo discontinuo en las figuras denotan el valor máximo de u para cada uno de los estados vibracionales finales $v_f = 0-4$ (el asociado con $j_f = 0$).

Como se puede apreciar en las figuras, dentro de la ancha envolvente correspondiente a cada uno de los productos vibracionales, la resolución experimental permite observar en los mapa la estructura asociada con estados rotacionales finales individuales. La

diferencia de velocidad entre dos estados vibrrotacionales (v_f, j_f) contiguos llega a ser mayor que la anchura Δu (véase la figura 3.21), lo cual da lugar a una estructura escalonada en el mapa especialmente marcada para los valores más altos de j_f con una sección eficaz apreciable dentro de cada estado vibracional v_f . Esto podría parecer sorprendente teniendo en cuenta que los espectros de tiempo de vuelo de los productos medidos en el laboratorio carecen de estructura rotacional resuelta. Como se discutió en el apartado III.D.2, las anchuras Δu_p y $\Delta \theta_{cm}$ vienen determinadas únicamente por las divergencias de los haces moleculares. La resolución en energía, ΔE_{exp} , finalmente obtenida en los espectros depende adicionalmente de magnitudes como la diferencia de velocidad LAB y la distancia de vuelo de los productos, particulares del método seguido para la detección de los productos dispersados (apartado III.D.1). El valor de ΔE_{exp} introduce en los mapas polares una barra de error para el valor de $P(u, \theta_{cm})$ en cada punto de similar magnitud al representado para las secciones eficaces diferenciales en las figuras 3.34–3.38.

Los mapas polares ángulo-velocidad manifiestan claramente las características de las secciones eficaces diferenciales experimentales que se han discutido en los apartados precedentes. Se aprecian con especial claridad los siguientes efectos:

i) Confinamiento de los productos en un intervalo de ángulos de dispersión tanto mayores cuanto menor es su energía vibracional. En particular, las vibraciones finales más bajas, $v_f=0$ y 1, sólo aparecen en el hemisferio $\theta_{cm} > 90^\circ$. Por el contrario, el flujo de $v_f=4$ abarca el espacio angular completo.

ii) Desplazamiento de todos los productos hacia ángulos de dispersión progresivamente mayores a medida que crece la energía de colisión de los reactivos. La evolución es especialmente rápida para los estados $v_f=2, 3$ y 4. A $E_{cm}=240$ meV el flujo de productos en el hemisferio $\theta_{cm} < 90^\circ$ representa prácticamente la mitad del total. El elevado flujo en $\theta_{cm} \approx 180^\circ$ que se observa en los mapas polares y que domina la dispersión a $E_{cm}=110$ meV recede considerablemente al aumentar E_{cm} .

iii) Aumento de la excitación rotacional de los productos al disminuir θ_{cm} . Una distribución rotacional fría se manifiesta en los mapas polares en forma de un flujo de productos confinado en un intervalo radial estrecho próximo al valor máximo accesible de u_p para cada v_f . Este es, en general, el caso en $\theta_{cm} \approx 180^\circ$ para todos los productos vibracionales y energías de colisión. En los ángulos de dispersión más pequeños la estructura de los mapas se ensancha y se mueve hacia valores menores de la velocidad u_p , como consecuencia del calentamiento rotacional de los productos. Este efecto es notable para los estados finales $v_f=2, 3$ y 4, cuya sección eficaz mantiene un valor apreciable hasta ángulos lo suficientemente pequeños, especialmente a las energías de colisión más altas.

iv) Destaca en los mapas polares el pronunciado pico en el flujo de $v_f=4$ en $\theta_{cm} \approx 0^\circ$, cuya altura relativa supera incluso la de los picos análogos observados en las sec-

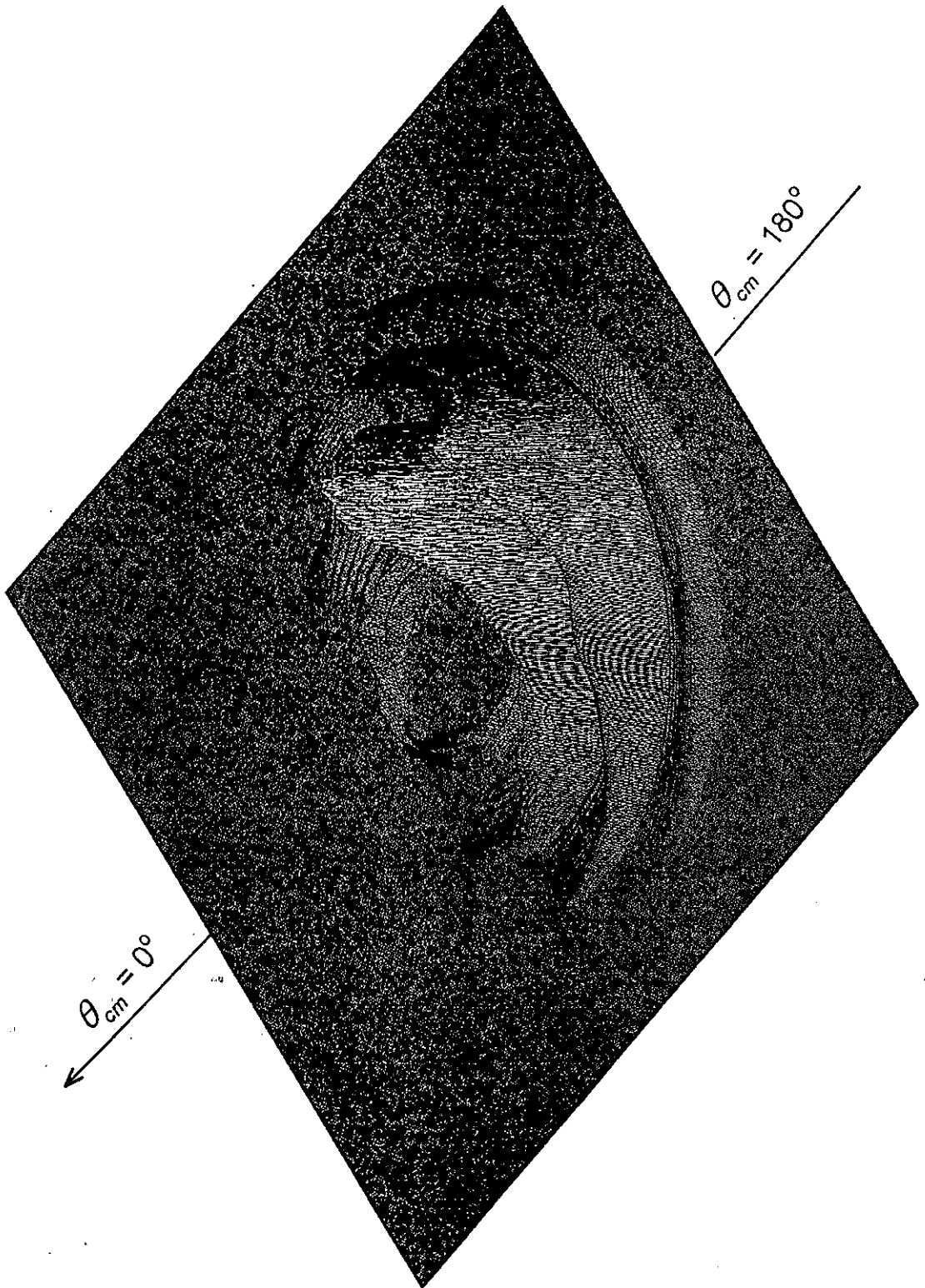


Figura 3.41.

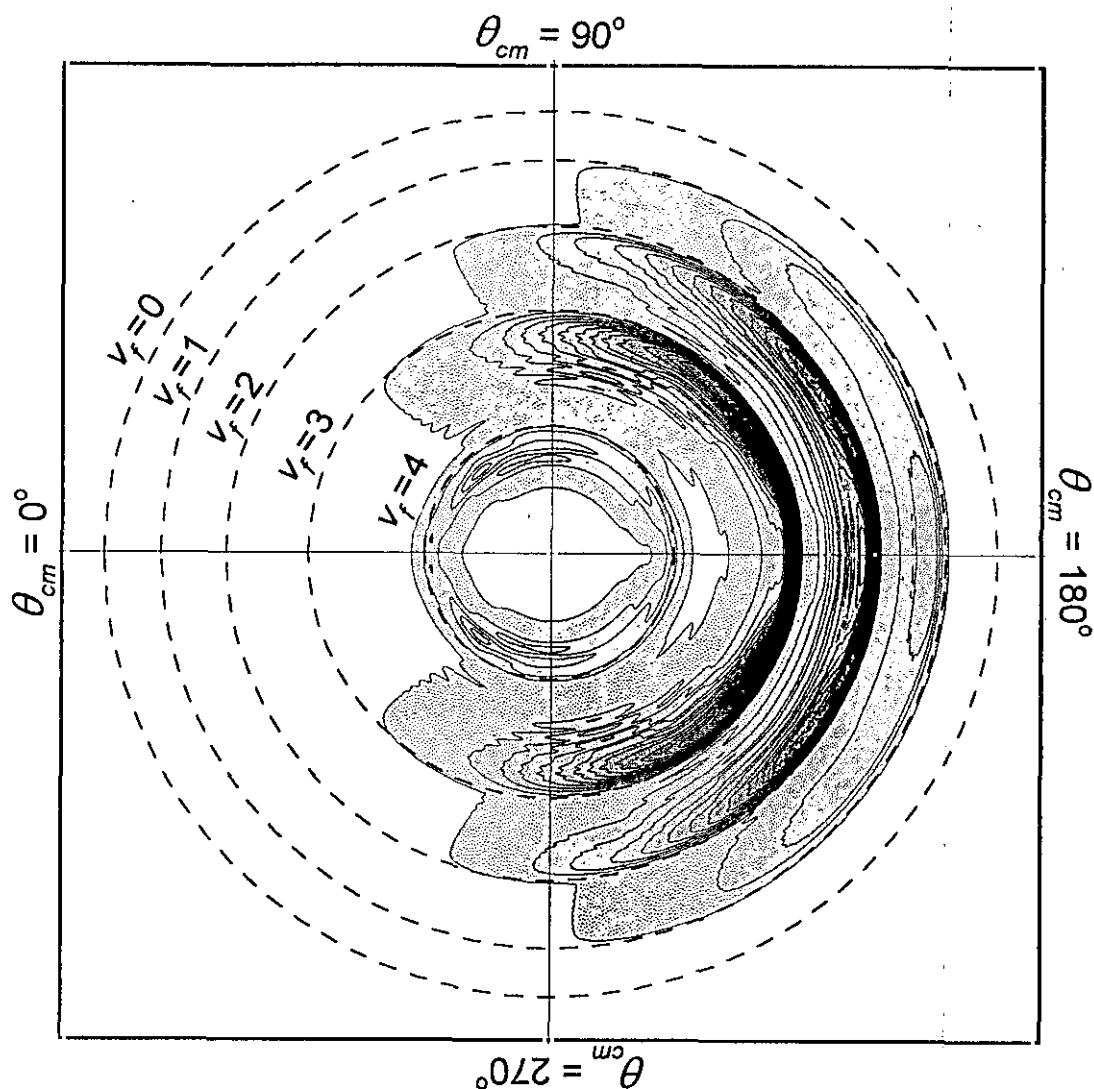


Figura 3.41: (a) Mapa polar de flujo ángulo-velocidad en el sistema de referencia de centro de masas para la reacción $F+D_2$ a la energía de colisión $E_{cm} = 110$ meV. El mapa se ha construido mediante la expresión 3.42 a partir de las secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales experimentales. (b) Contornos de flujo constante correspondientes al mapa polar del panel (a). Los tonos más oscuros se corresponden con los valores más elevados del flujo. Las circunferencias de trazo discontinuo en la figura denotan el valor máximo de la velocidad CM (coordenada radial) para cada uno de los productos vibracionales $DF(v_f=0-4)$.

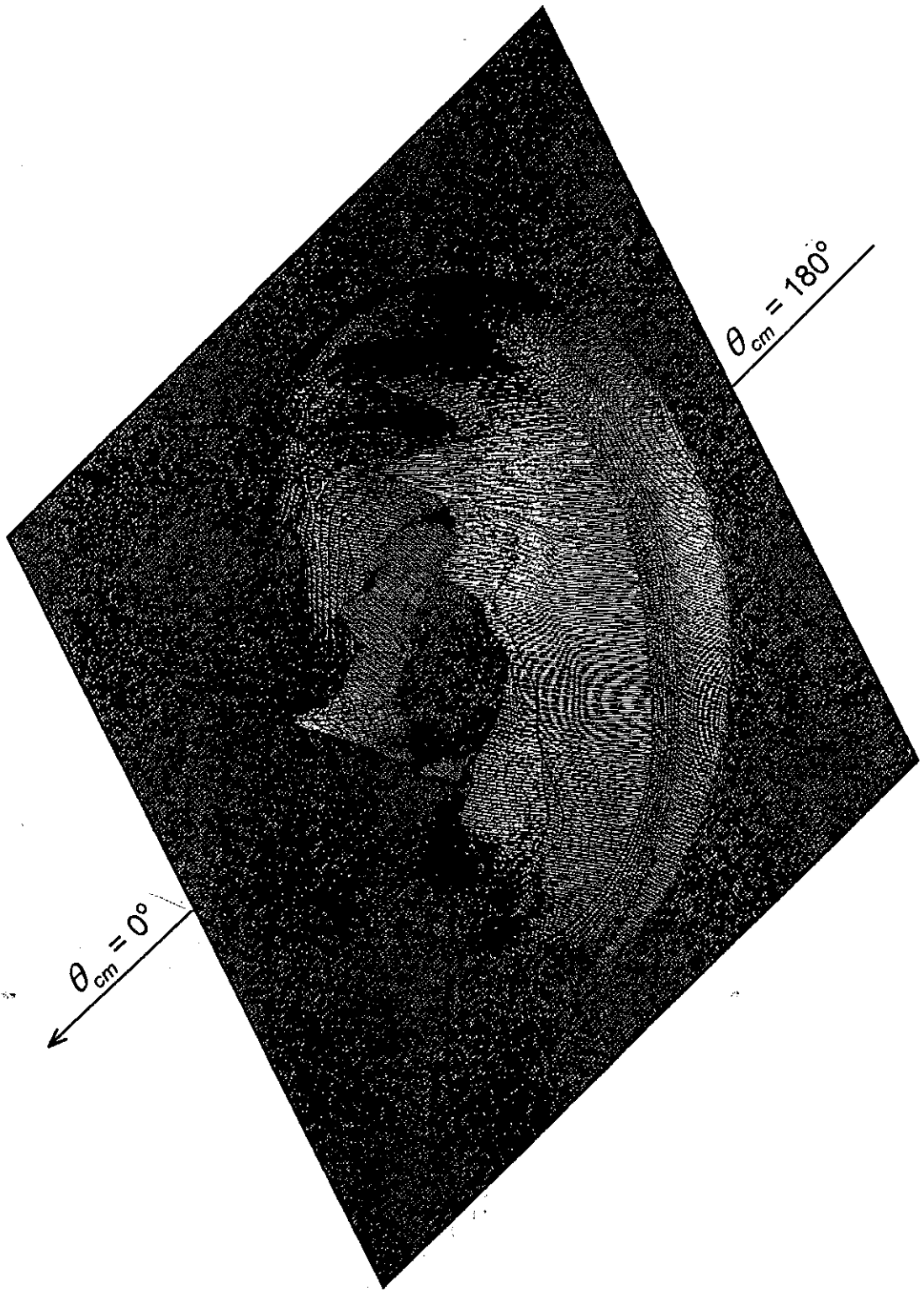


Figura 3.42.

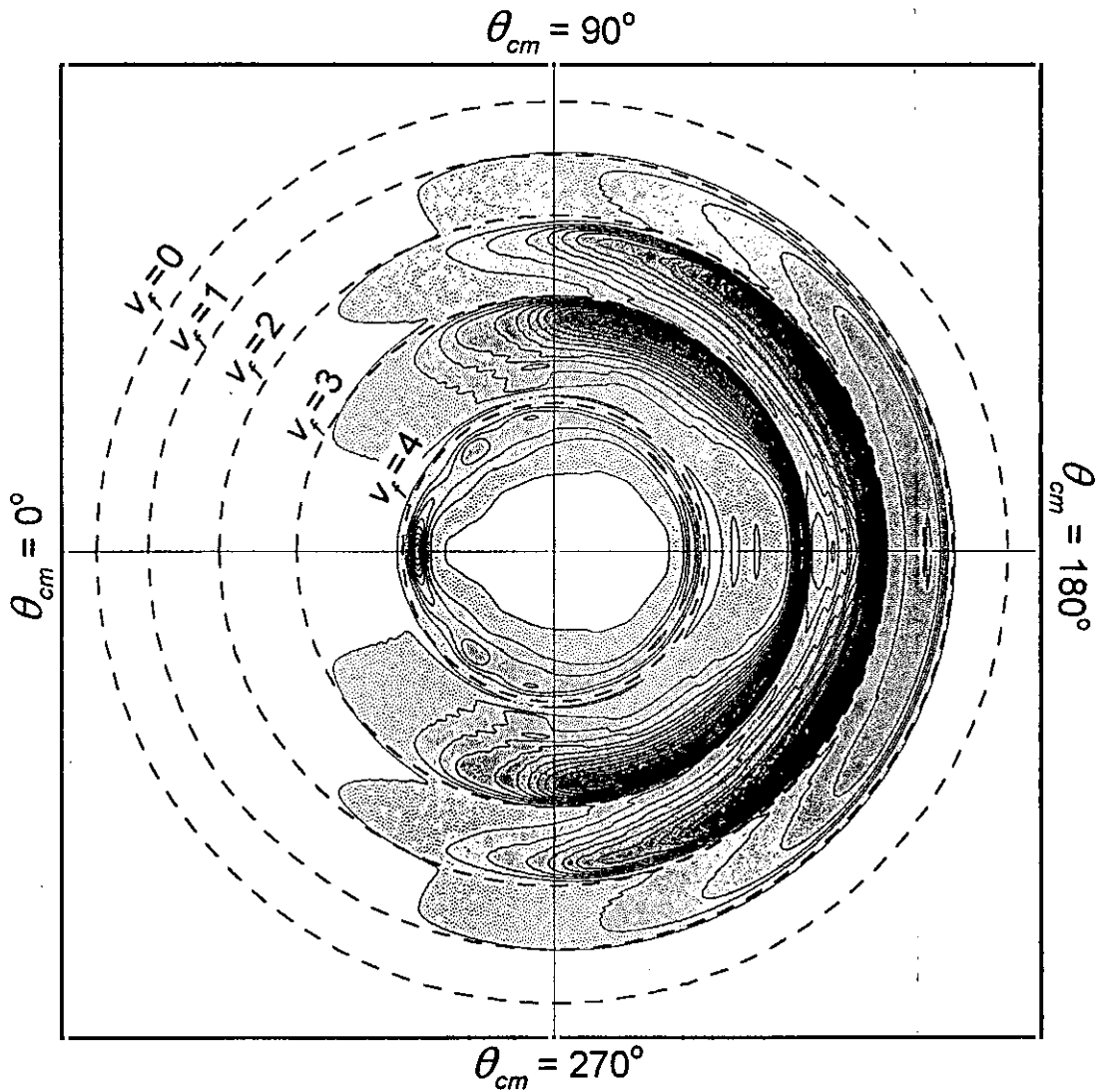


Figura 3.42: (a) Mapa polar de flujo ángulo-velocidad en el sistema de referencia de centro de masas para la reacción $F+D_2$ a la energía de colisión $E_{cm} = 140$ meV. (b) Contornos de flujo constante. Para más detalles ver la figura 3.41.

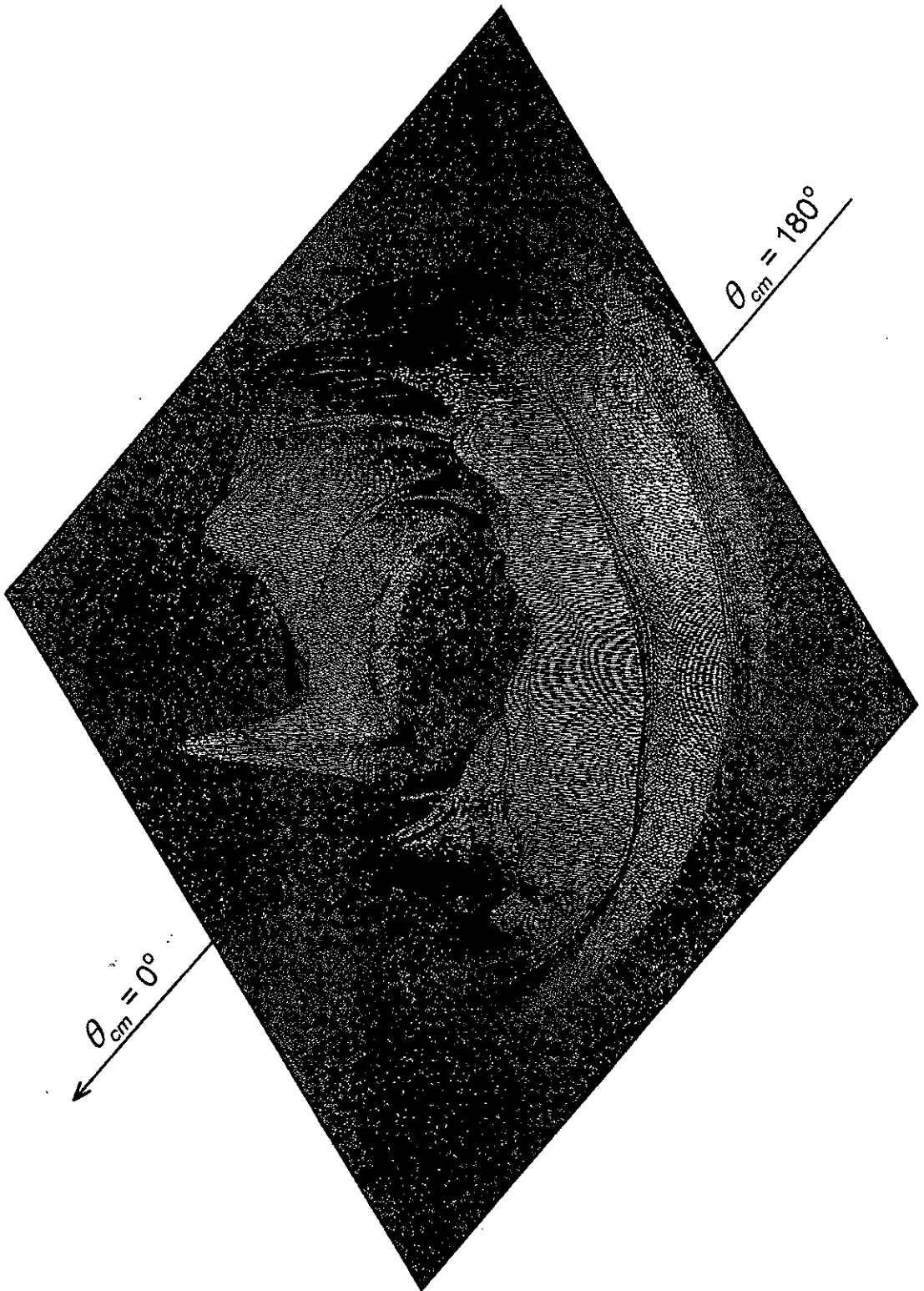


Figura 3.43.

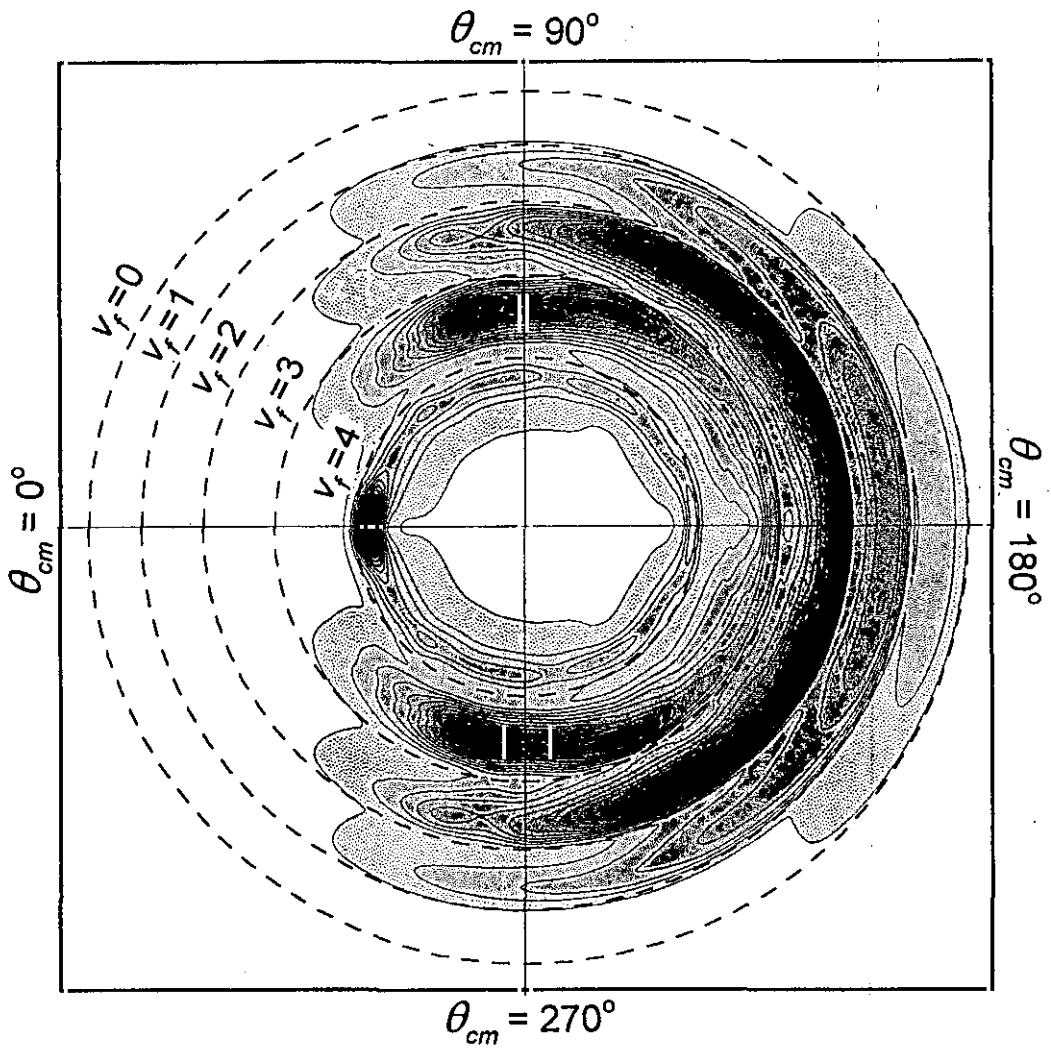


Figura 3.43: (a) Mapa polar de flujo ángulo-velocidad en el sistema de referencia de centro de masas para la reacción $F + D_2$ a la energía de colisión $E_{cm} = 180$ meV. (b) Contornos de flujo constante. Para más detalles ver la figura 3.41.



Figura 3.44.

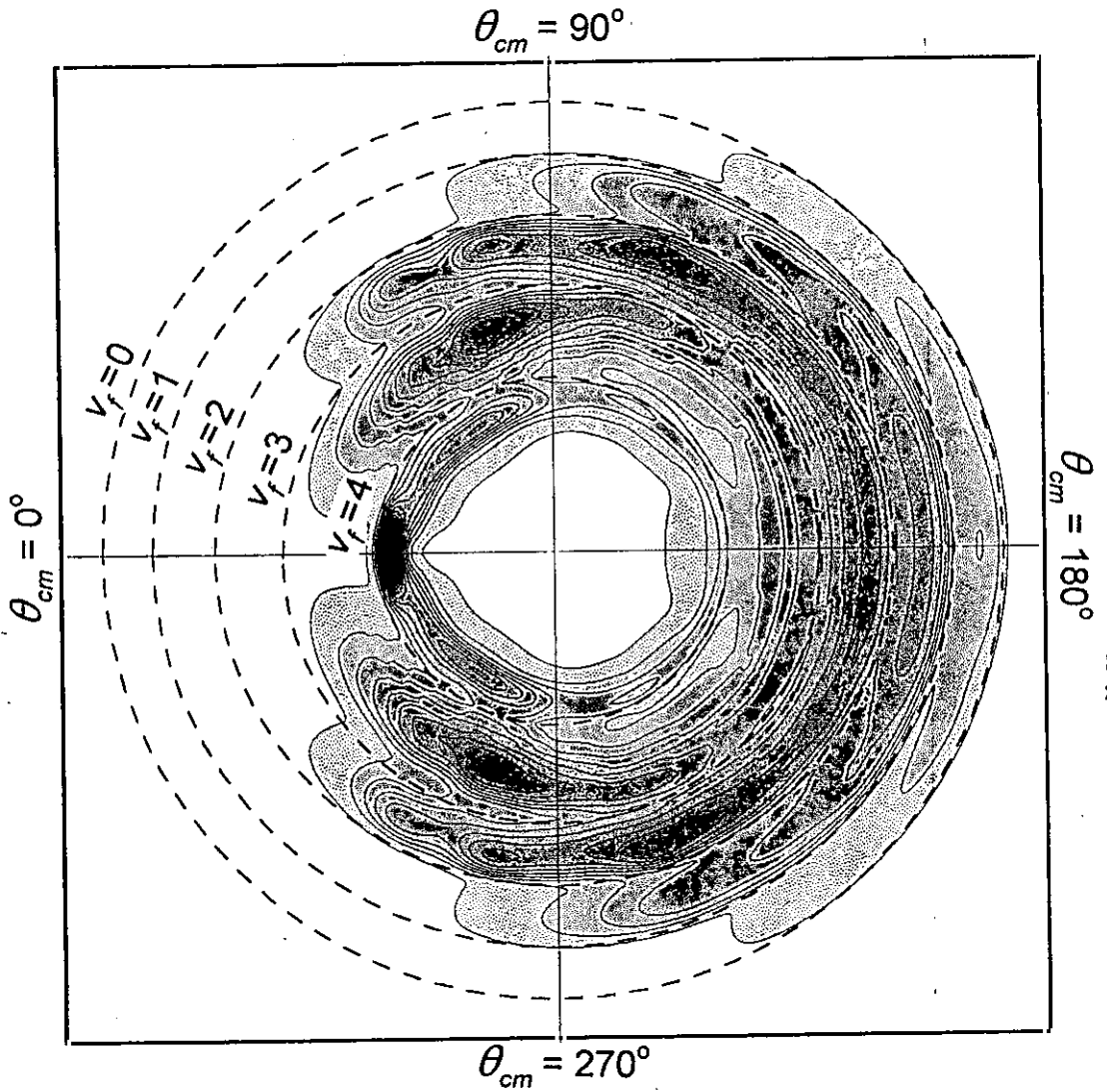


Figura 3.44: (a) Mapa polar de flujo ángulo-velocidad en el sistema de referencia de centro de masas para la reacción $F + D_2$ a la energía de colisión $E_{cm} = 240$ meV. (b) Contornos de flujo constante. Para más detalles ver la figura 3.41.

ciones eficaces diferenciales resueltas en vibración (figura 3.30) y en las distribuciones angulares LAB (figura 3.29). La evolución de dicho pico al aumentar la energía de colisión es muy rápida entre 110 y 180 meV y más moderada entre 180 y 240 meV. La magnitud del pico se ve favorecida en los mapas polares por la estrecha distribución rotacional de $v_f=4$ en los ángulos de dispersión pequeños (figura 3.34) que hace que la sección eficaz total para este producto provenga de unos pocos estados rotacionales y aparezca correspondientemente confinada en un intervalo radial estrecho. En el mapa de contorno a $E_{cm}=240$ meV (figura 3.44b) se aprecia con especial claridad cómo la excitación rotacional de los productos $v_f=4$ es significativamente menor en $\theta_{cm} \approx 0^\circ$ que en $\theta_{cm} \approx 40^\circ - 70^\circ$ donde adquiere su valor máximo.

III.L Secciones eficaces integrales vibrorrotacionales

La sección eficaz integral (SEI) para producto vibrorrotacional $DF(v_f, j_f)$, $\sigma_{vj}(j_f; v_f)$, se obtiene mediante integración angular de las secciones eficaces diferenciales presentadas en el apartado III.J anterior. Siguiendo la notación utilizada en los apartados precedentes se tiene:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{vj}(j_f; v_f) &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta_{cm} \text{sen}(\theta_{cm}) \left(\frac{d\sigma}{d\omega} \right)_{v_f j_f} = \\
 &= 2\pi \int_0^\pi d\theta_{cm} \text{sen}(\theta_{cm}) \sum_k A_k(v_f) P_k(j_f; v_f) G_k(\theta_{cm}) = \\
 &= \frac{\pi^2}{30} \sum_k A_k(v_f) P_k(j_f; v_f) \text{sen}(\theta_{cm}^k) \quad (3.43)
 \end{aligned}$$

Las SEI experimentales así obtenidas se muestran en la figura 3.45 para las cinco energías de colisión incluidas en la presente investigación. Para el experimento a $E_{cm}=90$ meV (figura 3.45a), que no incluye los ángulos de dispersión pequeños, la integración de las secciones eficaces diferenciales se ha llevado a cabo en el intervalo $\theta_{cm}=90^\circ-180^\circ$. A la vista de los resultados de Neumark *et al.* [27] en un experimento similar a una energía de colisión ligeramente inferior (79 meV) se estima que la única contribución reactiva en el hemisferio inferior proviene de los productos $v_f=3$ y $v_f=4$ con aproximadamente un 10% y un 40% de flujo relativo, respectivamente, en la región $\theta_{cm} < 90^\circ$. Sólo para estos dos productos vibracionales cabría esperar alguna diferencia apreciable entre las curvas de la figura 3.45a y las verdaderas SEI (integradas en todo el intervalo $0^\circ-180^\circ$) que tenderían a ser ligeramente más calientes rotacionalmente ya que, como se ha visto en el apartado III.J anterior, los estados rotacionales finales

más altos ganan en peso relativo a los ángulos de dispersión intermedios y pequeños en comparación con los ángulos grandes.

Como se puede apreciar en las figuras 3.45a-e, para una energía de colisión dada la sección eficaz integral, $\sigma_{vj}(j_f; v_f)$, es tanto más fría y estrecha rotacionalmente cuanto mayor es el estado vibracional final, lo cual es de esperar si se tiene en cuenta que al aumentar v_f disminuye la energía disponible para la excitación rotacional.

La tendencia general para cada estado vibracional al crecer la energía de colisión es de un desplazamiento global de la distribución rotacional hacia estados j_f más altos sin que se produzca una variación significativa de la anchura de ésta. El producto $v_f=4$ constituye una excepción a dicha tendencia observándose un ensanchamiento y calentamiento simultáneos de la distribución rotacional entre 90 y 180 meV, mientras que entre 180 y 240 meV el aumento de la excitación rotacional es apreciable, pero el ensanchamiento de la distribución recede.

Es interesante resaltar que el marcado comportamiento bimodal de la sección eficaz diferencial rotacional observado para $v_f=2$ en los experimentos a $E_{cm}=90$ y 110 meV (véase el apartado III.J) no se manifiesta en las secciones integrales. Esto es debido al poco peso relativo que tiene la región de dispersión $\theta_{cm}=150^\circ-180^\circ$, en la cual se detectó este efecto, al realizar la integración angular de la sección eficaz diferencial (nótese el factor $\text{sen}(\theta_{cm})$ en la expresión 3.43).

En la tabla III.6 se incluye información complementaria a las secciones eficaces integrales, como son los valores medios para cada producto vibracional de la energía y del número cuántico rotacionales, $\langle E_{rot} \rangle$ y $\langle j_f \rangle$, y de la razón $\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$ entre la energía rotacional y $E_{rec}=E_{tot} - E_{vib}$, la máxima energía disponible para excitación rotacional dentro de un estado vibracional final dado, que viene dada por la diferencia entre es la energía total del sistema, E_{tot} , y la energía vibracional del producto, E_{vib} . La tabla III.6 contiene también las fracciones de la energía total del sistema que en promedio se transfieren en la reacción hacia cada uno de los grados de libertad de los productos: translación, $\langle f_T \rangle$, vibración, $\langle f_v \rangle$, y rotación, $\langle f_R \rangle$.

El valor medio de cada magnitud se entiende con su definición habitual tomando las SEI como distribuciones de probabilidad:

$$\langle F(j_f) \rangle = \frac{\sum_{j_f} F(j_f) \sigma_{vj}(j_f; v_f)}{\sum_{j_f} \sigma_{vj}(j_f; v_f)} \quad (3.44)$$

Para $E_{cm}=90$ meV los valores tabulados corresponden de nuevo a los valores medios en el intervalo $\theta_{cm}=90^\circ-180^\circ$. Junto a éstos se indican entre paréntesis los valores medios en todo el intervalo angular estimados incorporando los resultados de Neumark

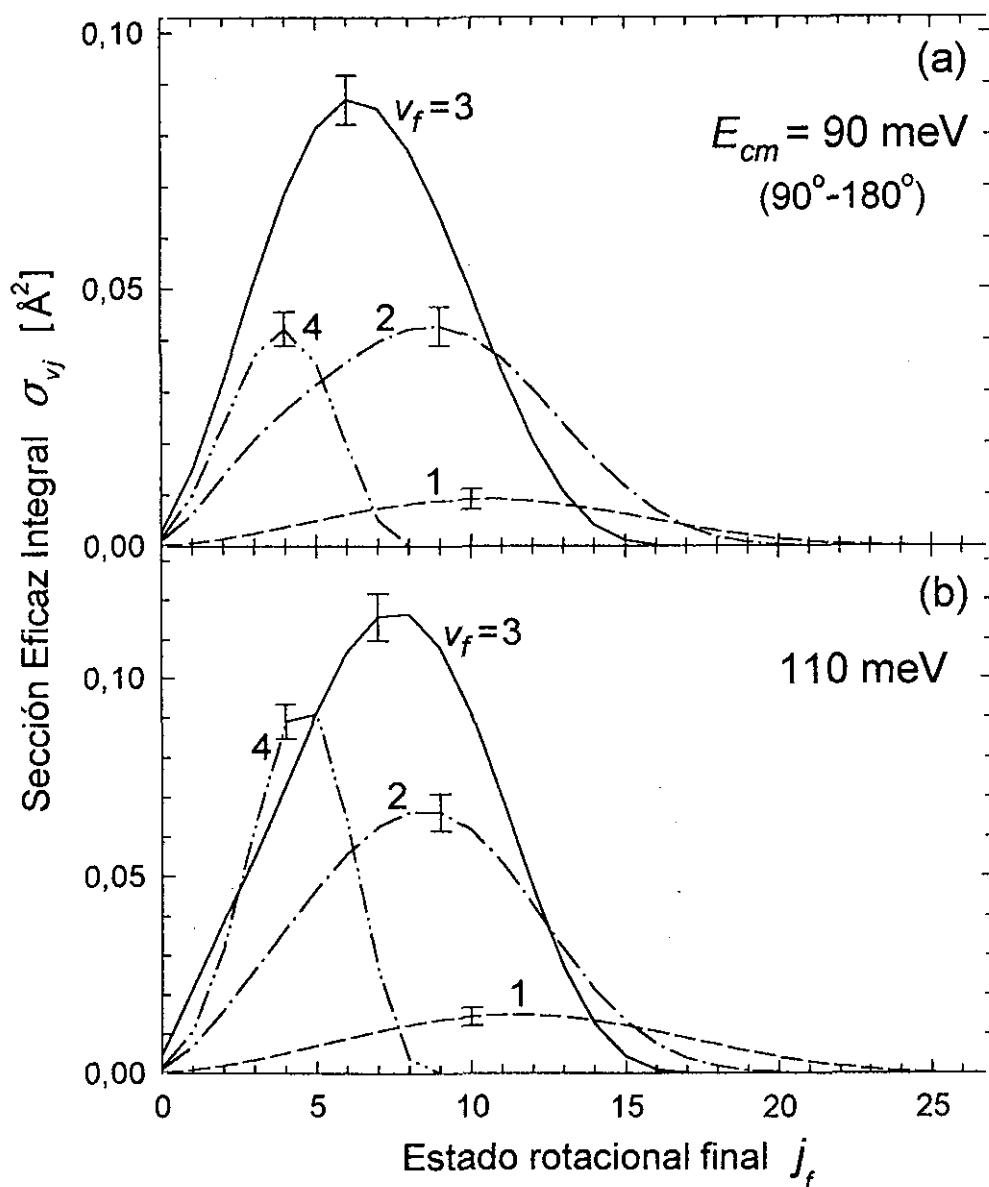


Figura 3.45: Secciones eficaces integrales para los distintos productos vibrorrotacionales $DF(v_f, j_f)$ de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$ a las cinco energías de colisión de los presentes experimentos: (a) $E_{cm} = 90$ meV, (b) 110 meV, (c) 140 meV, (d) 180 meV y (e) 240 meV. Las curvas a $E_{cm} = 90$ meV corresponden a la integral de las secciones eficaces diferenciales en el intervalo angular $\theta_{cm} = 90^\circ - 180^\circ$ incluido en el experimento a esta energía de colisión (ver texto). En las figuras se indica el error *relativo* estimado para cada experimento. El valor *absoluto* de las secciones eficaces se ve afectado por un error del 50% en todos los casos (véase el apartado III.F y la figura 3.47).

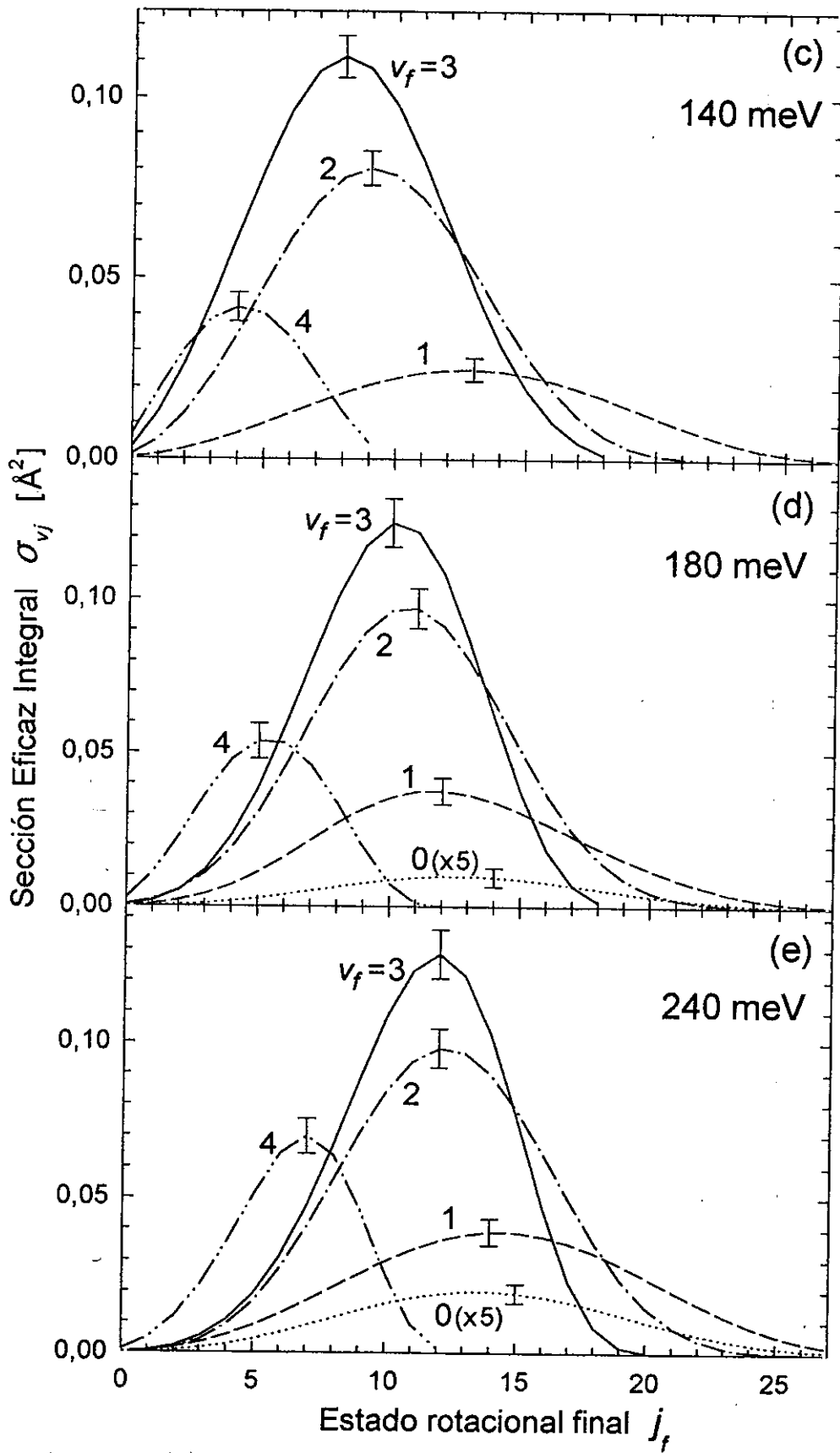


Figura 3.45 (continuación).

Tabla III.6: Valor medio experimental del número cuántico rotacional, j_f , de la energía rotacional, E_{rot} , de la razón E_{rot}/E_{rec} entre ésta y $E_{rec}=E_{tot} - E_{vib}$, la máxima energía disponible para excitación rotacional dentro de un estado vibracional final dado (diferencia entre la energía total del sistema, E_{tot} , y la energía vibracional del producto, E_{vib}), y de las fracciones de la energía total que en promedio se transfieren en la reacción hacia cada uno de los grados de libertad de los productos: translación, $\langle f_T \rangle$, vibración, $\langle f_v \rangle$, y rotación, $\langle f_R \rangle$ para los distintos productos vibracionales DF(v_f) de la reacción F+D₂ a las cinco energías de colisión de los presentes experimentos, $E_{cm}=90-240$ meV. Todos estos valores se representan gráficamente en la figura 3.46. Para $E_{cm}=90$ meV los valores tabulados corresponden a los valores medios en el intervalo $\theta_{cm}=90^\circ-180^\circ$. Junto a éstos se indican entre paréntesis los valores medios estimados en todo el intervalo angular (ver texto).

v_f	$E_{cm} =$	90 meV	110 meV	140 meV	180 meV	240 meV
0	$\langle j_f \rangle$	—	—	—	13.0	14.0
	$\langle E_{rot} \rangle$	—	—	—	268	307
	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	—	—	—	0.17	0.19
1	$\langle j_f \rangle$	10.8	11.8	13.2	12.6	14.5
	$\langle E_{rot} \rangle$	191	222	274	249	319
	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.17	0.19	0.24	0.21	0.25
2	$\langle j_f \rangle$	8.5	8.4	9.6	10.8	12.4
	$\langle E_{rot} \rangle$	120	116	146	176	225
	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.16	0.15	0.18	0.20	0.24
3	$\langle j_f \rangle$	6.7	7.3	8.3	9.9	11.3
	$\langle E_{rot} \rangle$	73	87	106	144	183
	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.17	0.19	0.22	0.27	0.31
4	$\langle j_f \rangle$	3.8	4.4	4.5	5.4	6.6
	$\langle E_{rot} \rangle$	25	31	35	47	65
	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.25	0.26	0.23	0.24	0.25

$E_{cm} =$	90 meV	110 meV	140 meV	180 meV	240 meV
$\langle f_T \rangle$	0.273 [0.255]	0.267	0.303	0.317	0.322
$\langle f_v \rangle$	0.672 [0.693]	0.675	0.618	0.591	0.564
$\langle f_R \rangle$	0.055 [0.052]	0.058	0.079	0.092	0.114

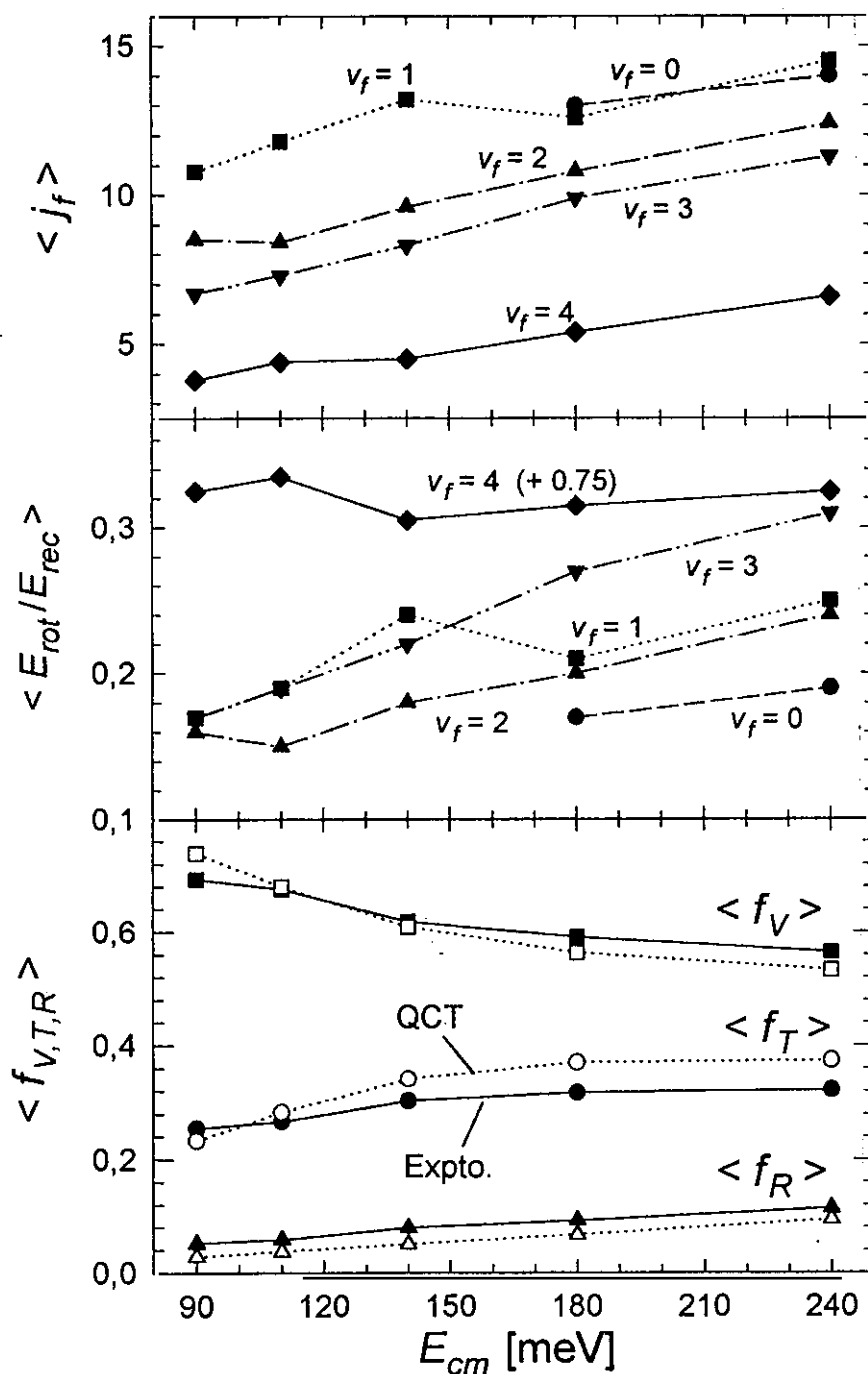


Figura 3.46: (a) Valor medio experimental del número cuántico rotacional, j_f , para los distintos productos vibracionales DF(v_f) de la reacción F+D₂ a las cinco energías de colisión de los presentes experimentos, $E_{cm}=90-240$ meV. (b) Valor medio de la razón E_{rot}/E_{rec} entre la energía rotacional final y $E_{rec}=E_{tot}-E_{vib}$, la máxima energía disponible para excitación rotacional dentro de un estado vibracional final dado. (c) Valor medio de las fracciones de la energía total que en promedio se transfieren en la reacción hacia cada uno de los grados de libertad de los productos: translación, $\langle f_T \rangle$, vibración, $\langle f_V \rangle$, y rotación, $\langle f_R \rangle$. En el panel (c) las líneas de trazo continuo (—) representan los valores experimentales y las de trazo punteado (···) la predicción del cálculo cuasiclásico en la superficie SW (ver texto).

et al. para $\theta_{cm}=0^\circ-90^\circ$ a $E_{cm}=79$ meV [27]. Como se comentó anteriormente, dicha corrección afecta principalmente al estado vibracional $v_f=4$.

Los valores medios relacionados en la tabla III.6 se han representado gráficamente en la figura 3.46, donde se puede apreciar que tanto $\langle j_f \rangle$ como $\langle E_{rot} \rangle$ incrementan su valor al crecer la energía de colisión de los reactivos y también al decrecer la energía vibracional de los productos. Como ejemplo, nótese que entre los experimentos a $E_{cm}=110$ y 240 meV el valor de $\langle j_f \rangle$ crece desde 7.3 hasta 11.3 para $v_f=3$ y desde 11.8 hasta 14.5 para $v_f=1$.

Por otra parte, $\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$ presenta en general una dependencia débil tanto en el estado vibracional final como en la energía de colisión. Su valor oscila en todos los casos entre 0.16 y 0.31 poniendo de manifiesto el bajo grado de excitación rotacional que en promedio induce la reacción $F+D_2$ en el producto DF , siempre por debajo del 31% de la energía disponible en todo el intervalo de energías de colisión investigado $E_{cm}=90-240$ meV.

La evolución más rápida en el valor de $\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$ al variar la energía de colisión se observa para el producto $v_f=3$, con un valor de 0.31 a $E_{cm}=240$ meV frente a 0.17 a 90 meV, lo cual contrasta con $v_f=4$ para el que se mantiene un valor aproximadamente constante 0.23–0.26 en todos los casos. Para las energías de colisión más bajas, $E_{cm}=90-110$ meV, $v_f=4$ es el estado final con el cociente E_{rot}/E_{rec} más alto en promedio, alrededor de un 50% superior que para el resto de los productos vibracionales $v_f=1-3$. Al crecer E_{cm} las diferencias se acortan y a 240 meV todos los productos vibracionales presentan valores similares $E_{rot}/E_{rec}=0.24-0.31$, con excepción de $v_f=0$ que tiende a presentar una menor excitación rotacional en relación a la energía disponible que el resto de los estados finales.

Resulta interesante observar que precisamente los productos vibracionales menos exotérmicos, $v_f=3$ y $v_f=4$, los que en general presentan el mayor valor de $\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$, es decir, aquéllos que presentan un mayor grado de excitación rotacional en relación a la energía disponible. Se debe tener en cuenta que $E_{vib}(v_f=4)=1.375$ eV y por tanto se tiene $E_{rec}(v_f=4)=E_{cm}+E_{rot}(D_2)+7$ meV, de manera que la práctica totalidad de la energía disponible para la excitación rotacional de $v_f=4$ proviene de la energía de colisión de los reactivos, lo cual le diferencia del resto de estados vibracionales. Para $v_f=3$, se tiene $E_{vib}=1.048$ eV y $E_{rec}(v_f=3)=E_{cm}+E_{rot}(D_2)+334$ meV.

A la vista de los valores medios de $\langle f_v \rangle$, $\langle f_T \rangle$, y $\langle f_R \rangle$ (tabla III.6 y figura 3.46), se concluye que la mayor parte de la energía total aparece sistemáticamente tras la reacción en forma de excitación vibracional de los productos. La fracción relativa $\langle f_v \rangle$ decrece, sin embargo, significativamente al crecer la energía de colisión: a 90 y 110 meV la energía vibracional constituye aproximadamente un 70% de E_{tot} en promedio, mientras que a 240 meV dicho porcentaje se reduce al 56%. La fracción correspondiente a

la energía translacional de los productos ($\langle f_T \rangle$) aumenta moderadamente con la energía de colisión, de un 27% relativo a 90 meV hasta un 32% a 240 meV.

Sólo una pequeña fracción de la energía total del sistema aparece en forma de excitación rotacional tras la reacción. Sin embargo, $\langle f_R \rangle$ es la fracción relativa que evoluciona más rápidamente al crecer la energía de colisión de los experimentos, de manera que a $E_{cm}=240$ meV se tiene $\langle f_R \rangle=0.114$, que es prácticamente el doble del valor a $E_{cm}=110$ meV, $\langle f_R \rangle=0.058$. Se observa, por tanto, un incremento significativo de la excitación rotacional del producto DF al crecer E_{cm} , lo cual puede atribuirse a la participación en la reacción de valores progresivamente mayores del momento angular orbital (esto es, de mayores parámetros de impacto), así como a la presencia de una creciente proporción de $D_2(j_i)$ rotacionalmente excitado en los experimentos a las energías de colisión más altas: a $E_{cm}=90$ meV, $T_{rot}(D_2)=45$ K, mientras que a 240 meV, $T_{rot}(D_2)=135$ K. Las poblaciones rotacionales iniciales del D_2 en cada uno de los experimentos se indican en la tabla II.8.

III.M Secciones eficaces integrales vibracionales

La sección eficaz integral reactiva para cada producto vibracional, $\sigma_v(v_f)$, se obtiene sumando a todos los estados rotacionales finales las secciones integrales vibrorrotacionales, $\sigma_{vj}(j_f;v_f)$, presentadas en el apartado III.L anterior. Finalmente, la suma a todos los estados vibracionales finales proporciona la sección eficaz integral total de reacción, σ_{tot} :

$$\sigma_v(v_f) = \sum_{j_f} \sigma_{vj}(j_f;v_f) = \frac{\pi^2}{30} \sum_k A_k(v_f) \text{sen}(\theta_{cm}^k) \quad (3.45)$$

$$\sigma_{tot} = \sum_{v_f} \sigma_v(v_f) \quad (3.46)$$

Los valores experimentales de $\sigma_v(v_f)$ para cada producto vibracional y de σ_{tot} se relacionan en la tabla III.7. Recuérdese que, como se discute en el apartado III.F el valor absoluto de las secciones eficaces incluye un factor multiplicativo $\rho_{ef}=0.77$ equivalente a la población relativa del cuádruplete electrónico fundamental ${}^2P_{3/2}$ del F, debido a que a lo largo de todo el tratamiento se ha asumido que los átomos $F({}^2P_{1/2})$ que pueblan el estado excitado de estructura fina no contribuyen a la dispersión reactiva.

Para el experimento a la energía de colisión más baja, $E_{cm}=90$ meV, se incluyen dos entradas en la tabla III.7. En primer lugar se listan los valores correspondientes a la integral de las secciones diferenciales en el intervalo angular $\theta_{cm}=90^\circ-180^\circ$ incluido en los presentes experimentos. La investigación de Neumark *et al.* a una energía

de colisión similar [27] indica que únicamente $v_f=3$ y $v_f=4$ presentan una sección eficaz apreciable para $\theta_{cm} < 90^\circ$, decreciendo hacia cero rápidamente la primera y más lentamente la segunda. Tomando como referencia los resultados de dicho experimento se estima que el valor real de la sección eficaz total para $v_f=3$ y 4 a 90 meV es un factor 1.1 y 1.4 veces mayor, respectivamente, que el valor tabulado para estos dos estados vibracionales, mientras que $v_f=1$ y $v_f=2$ no requieren corrección. Las secciones eficaces resultantes de la inclusión de estas correcciones se incluyen entre paréntesis en la tabla.

Los datos tabulados se representan gráficamente en la figura 3.47, donde se incluyen también las secciones eficaces integrales obtenidas en un experimento de dispersión realizado previamente en nuestro grupo a una energía de colisión de 82.5 meV [34, 35, 38]. En dicho experimento se utilizó D_2 natural (una mezcla de 66% *orto*- D_2 y 33% *para*- D_2 , $T_{rot}(D_2)=45$ K), en contraste con los presentes experimentos que se realizaron con una mezcla con 90% *orto*- D_2 y 10% *para*- D_2 .

Las barras de error de trazo más grueso que acompañan a las curvas en las figuras 3.47a y b corresponden al error experimental estimado para el valor relativo de la sección eficaz entre las distintas energías de colisión ($\sim 15\%$). El error en el valor relativo de σ_v para los distintos productos vibracionales a una *misma* energía de colisión es en general menor ($\sim 5\text{-}10\%$). El error estimado en el valor absoluto de la sección eficaz es considerablemente mayor ($\sim 50\%$) y se representa con barras de trazo más fino (véase el apartado III.F).

En la figura 3.47a se puede apreciar que la sección eficaz reactiva total, $\sigma_{tot}(E_{cm})$, crece monótonamente con la energía de colisión en todo el intervalo investigado $E_{cm}=82.5\text{--}240$ meV. Se observa un crecimiento especialmente rápido para las energías más bajas, donde se tiene $\sigma_{tot}(110\text{ meV})/\sigma_{tot}(90\text{ meV})=1.5$ y $\sigma_{tot}(110\text{ meV})/\sigma_{tot}(82.5\text{ meV})=2.5$. La extrapolación lineal de $\sigma_{tot}(E_{cm})$ hacia valores más bajos de E_{cm} proporciona una energía umbral $E_{cm} \approx 70$ meV. Dado que el umbral de la reacción $F+D_2$ se estima en $E_{cm} \approx 30$ meV [27] es de esperar una variación más lenta de σ_{tot} en el intervalo de energías de colisión 30–82.5 meV no incluido en los presentes experimentos.

Para las energías superiores, $E_{cm} \geq 110$ meV, se aprecia una tendencia hacia una estabilización de la sección eficaz observándose un crecimiento más moderado, de un factor 1.4 entre $E_{cm}=110$ y 240 meV. El valor relativo $\sigma_{tot}(140\text{ meV})/\sigma_{tot}(82.5\text{ meV})=2.8 \pm 0.3$ medido en la presente investigación es consistente con el valor de 2.2 ± 0.3 obtenido por Neumark y colaboradores [27], aunque está al límite del error experimental estimado. Se debe tener, sin embargo, precaución al comparar ambos experimentos debido a las diferentes distribuciones rotacionales iniciales del D_2 en cada caso (véase el apartado III.I).

Tabla III.7: Secciones eficaces integrales reactivas experimentales, $\sigma_v(v_f)$ y σ_{tot} (en \AA^2), a las cinco energías de colisión de los presentes experimentos, $E_{cm} = 90-240$ meV (véase la figura 3.47). El valor absoluto de las secciones eficaces incluye un factor de estructura fina $\rho_{ef} = 0.77$, debido a que se ha asumido que los átomos $F(^2P_{1/2})$ no contribuyen a la dispersión reactiva (apartado III.F). El error experimental *relativo* y *absoluto* estimado se indica en la parte inferior de la tabla. Para el experimento a $E_{cm} = 90$ meV se incluyen dos entradas: en primer lugar se listan los valores correspondientes a la integral de la secciones diferenciales en el intervalo angular $\theta_{cm} = 90^\circ - 180^\circ$ incluido en la presente investigación; en segundo lugar, entre paréntesis se indica la sección eficaz estimada considerando el espacio angular completo (ver texto).

E_{cm}	90 meV	110 meV	140 meV	180 meV	240 meV
$\sigma_v(v_f=0)$	–	–	–	0.02	0.05
$\sigma_v(v_f=1)$	0.11 [0.11]	0.20	0.35	0.47	0.54
$\sigma_v(v_f=2)$	0.43 [0.43]	0.63	0.80	0.94	0.98
$\sigma_v(v_f=3)$	0.61 [0.68]	0.98	1.01	1.04	1.02
$\sigma_v(v_f=4)$	0.20 [0.28]	0.38	0.26	0.34	0.41
σ_{tot}	1.35 [1.5]	2.2	2.4	2.8	3.0
error relativo: 15%					
error absoluto: 50%					

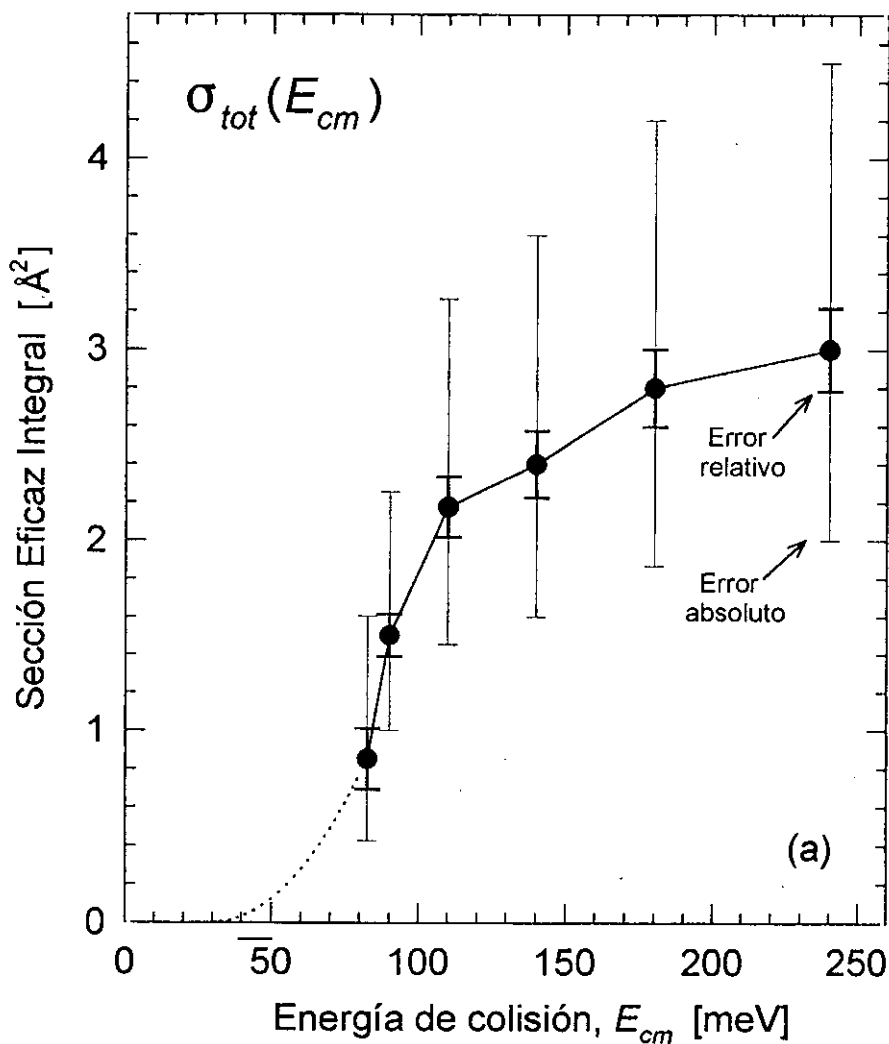


Figura 3.47: (a) Sección eficaz total experimental para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$ a las cinco energías de colisión de los presentes experimentos, $E_{cm} = 90-240$ meV. También se incluye el valor a $E_{cm} = 82.5$ meV de un experimento preliminar en nuestro grupo [38]. La línea de trazo punteado (\cdots) representa una posible extrapolación de los presentes valores experimentales hasta el umbral reactivo ~ 30 meV estimado por Neumark *et al.* [27]. Las barras de error de trazo más grueso corresponden al error estimado en la calibración *relativa* de los experimentos a energías de colisión distintas, mientras que las barras de trazo fino proporcionan el error experimental estimado en el valor *absoluto* de la sección eficaz (véase el apartado III.F). (b) Sección eficaz integral para los distintos productos vibracionales $DF(v_f=0-4)$ en los presentes experimentos con las correspondientes barras de error relativo.

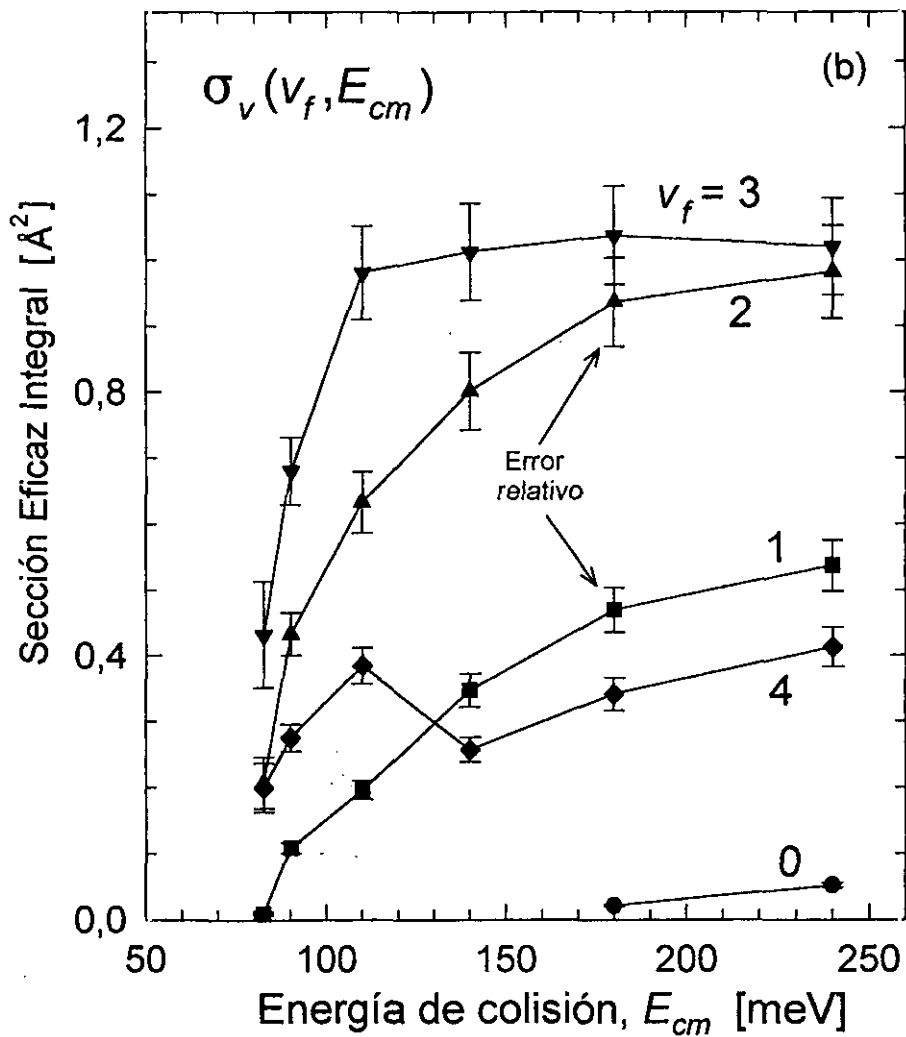


Figura 3.47

En la figura 3.47b se puede apreciar claramente la marcada preferencia de la de la reacción $F+D_2$ hacia la excitación vibracional del producto DF. La vibración final $v_f=3$ es sistemáticamente el estado con mayor sección eficaz, mientras que el resto de los productos vibracionales incrementan en general su peso relativo al crecer la energía de colisión. La evolución más rápida con E_{cm} se observa en los productos vibracionales más bajos $v_f=0, 1, 2$, cuya sección eficaz aumenta monótonamente en todo el intervalo. En particular, $\sigma_v(v_f=1)$ y $\sigma_v(v_f=2)$ presentan una similitud notable en lo que se refiere a su dependencia con la energía de colisión. En ambos casos se observa un crecimiento rápido hasta $E_{cm}=180$ meV que tiende a estabilizarse a energías mayores. Por el contrario, la vibración dominante, $v_f=3$, tras un crecimiento muy rápido en el intervalo 82.5–110 meV en el que más que dobla su valor, mantiene una sección eficaz prácticamente constante ($\approx 1 \text{ \AA}^2$) entre 110 y 240 meV. Finalmente, $v_f=4$ es el producto cuya sección eficaz muestra una mayor estructura al variar E_{cm} , con una pendiente que varía dos veces en signo: $\sigma_v(v_f=4)$ crece monótonamente hasta 110 meV, al igual que para el resto de productos vibracionales, donde presenta un valor máximo tras el cual se observa un decrecimiento de un 50% a 140 meV seguido de un nuevo crecimiento en el intervalo 140–180 meV a un ritmo muy similar al que presenta $\sigma_v(v_f=1)$ en el mismo intervalo.

La distinta evolución de $\sigma_v(v_f)$ con la energía de colisión para cada producto vibracional induce una variación substancial en la contribución relativa de cada uno de éstos a la sección eficaz total reactiva (figura 3.47a). Por ejemplo, la contribución relativa de $v_f=3$ a la sección eficaz total reactiva se reduce de $\sigma_v(v_f=3)/\sigma_{tot}=0.45$ para $E_{cm}=110$ meV hasta $\sigma_v(v_f=3)/\sigma_{tot}=0.35$ para 240 meV, donde adquiere un valor muy similar al 0.33 de $\sigma_v(v_f=2)$ (el estado $v_f=2$ es, por otra parte, el segundo más probable a todas las energías de colisión). Cabe asimismo resaltar el rápido crecimiento de $\sigma_v(v_f=1)$ cuya contribución relativa a σ_{tot} prácticamente se duplica entre 110 y 240 meV.

A partir de los valores experimentales de $\sigma_{tot}(E_{cm})$ es posible estimar el valor de una constante cinética efectiva, $k_{ef}(T)$ para la reacción $F+D_2$ mediante la expresión siguiente [92]–[94]:

$$k_{ef}(T) \approx \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{1}{(k_B T)^2} \int_0^\infty dE_{cm} E_{cm} \cdot e^{-E_{cm}/(k_B T)} \cdot \sigma_{tot}(E_{cm}) \quad (3.47)$$

Para realizar el cálculo de $k_{ef}(T)$ a partir de esta expresión se ha tomado $E_{cm}=30$ meV como umbral reactivo y se ha asumido una dependencia cuadrática $\sigma_{tot}=(310 \text{ \AA}^2/eV^2)(E_{cm}-0.03)^2$ (trazo de puntos en la figura 3.47a) para interpolar la sección eficaz entre los valores a 30 meV (0.0 \AA^2) y a 82.5 meV (0.85 \AA^2). Las energías de colisión $E_{cm} > 240$ meV se incluyeron en la integración extrapolando

la sección eficaz manteniendo la misma pendiente observada entre 180 y 240 meV, $\sigma_{tot}(E_{cm} > 240 \text{ meV}) = 3 \text{ \AA}^2 + (3.3 \text{ \AA}^2/\text{eV})(E_{cm} - 0.24)$.

Tomando una equivalencia $E_{cm} = 3/2 k_B T_{ef}$ se obtienen las temperaturas efectivas $T_{ef} = 695, 850, 1085, 1400$ y 1855 K , respectivamente, para las cinco energías de colisión de los presentes experimentos, $E_{cm} = 110, 140$ y 180 meV . Para estas temperaturas, la expresión 3.47 conduce, respectivamente a los valores $k_{ef}(695-1855 \text{ K}) = 3.4, 4.5, 6.0, 8.0$ y $10 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$. Dado que en todos los experimentos de la presente investigación $j_i = 0$ es el estado rotacional inicial del D_2 con mayor población relativa ($\rho(j_i = 0) = 0.60-0.90$, véase la tabla II.8), es de esperar que $k_{ef}(T)$ coincida aproximadamente con $k(^2\text{P}_{3/2}, j_i = 0; T)$, la constante cinética de la reacción $\text{F}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{D}_2(j_i = 0)$.

La constante cinética *térmica*, $k(T)$, viene dada por la expresión:

$$k(T) = \sum_l \rho_l(T) \sum_{j_i} \rho_{j_i}(T) k(l, j_i; T) \quad (3.48)$$

$$\rho_{j_i}(T) = \frac{(2j_i + 1) \cdot \exp\{-E(j_i)/k_B T\}}{\sum_{j_i} (2j_i + 1) \cdot \exp\{-E(j_i)/k_B T\}}$$

$$\rho_l(T) = \frac{\exp\{-E_l/k_B T\}}{2 + \exp\{-(50 \text{ meV})/k_B T\}}$$

donde las sumas en l y j_i se realizan, respectivamente sobre los distintos estados electrónicos del multiplete ^2P del F y los estados rotacionales del D_2 , cuyas poblaciones relativas vienen dadas por las distribuciones de Boltzmann $\rho_l(T)$ y $\rho_{j_i}(T)$.

La mayoría de los valores experimentales de $k(T)$ se han medido a temperaturas menores de 700 K , por debajo del intervalo efectivo $695-1855 \text{ K}$ correspondiente a las energías de colisión $90-240 \text{ meV}$. Heidner y colaboradores obtuvieron el valor $k(678 \text{ K}) = 4.36 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$, un 25% mayor que el valor de $k_{ef}(678 \text{ K})$ estimado a partir de los presentes experimentos a la misma temperatura. Los valores de $k(T)$ y de $k_{ef}(T)$ serían similares si la sección eficaz de reacción, $\sigma_{tot}(E_{cm})$, no variara significativamente ni con el estado electrónico del F ni con el estado rotacional del D_2 , al menos dentro de los estados iniciales significativamente poblados a la temperatura T de interés. La presente investigación ha puesto en evidencia que la presencia de rotación inicial en el D_2 favorece significativamente la reactividad del sistema $\text{F} + \text{D}_2$ (apartado III.I). En consecuencia, son de esperar valores de $k(T)$ en general mayores que los de k_{ef} , como de hecho es el caso.

El cálculo cuásiclásico en la superficie *ab initio* de K. Stark y H.-J. Werner [150] predice los valores $k(700 \text{ K}) = 4.0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ y $k(1085 \text{ K}) = 6.0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$, en buen acuerdo con los presentes resultados.

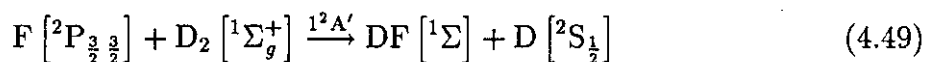
IV Resultados teóricos

IV.A La superficie de energía potencial FD_2

La construcción de una superficie de energía potencial (SEP) para el sistema triatómico FD_2 ha sido el objetivo de numerosos cálculos durante los últimos 20 años con un nivel de precisión sin precedente para ninguna otra reacción química. Con un total de 11 electrones, la interacción del sistema FD_2 mantiene un tamaño asequible a los tratamientos teóricos *ab initio* actuales, a la vez que introduce muchas características presentes en sistemas más complejos, por lo que se ha convertido en una referencia obligada para el desarrollo de métodos de cálculo y modelos dinámicos y de interacción químicos.

Debido al pequeño desdoblamiento energético de la estructura fina (~ 50 meV) y a la estructura hiperfina del estado fundamental 2P del átomo de flúor, tres superficies de energía potencial están en principio involucradas en la reacción $F + D_2 \rightarrow DF + D$ (o en cualquiera de sus variantes isotópicas, $F + H_2/HD$) [84, 85]. En la figura 4.1 se representa el diagrama de correlación adiabática para estas tres superficies que se denotan $1^2A'$, $2^2A''$ y $2^2A'$ de acuerdo a su simetría.

En el intervalo de energías de los presentes experimentos, el producto $DF(^3\Pi)$ electrónicamente excitado ($E_e \sim 11$ eV) es inaccesible. Si se asume adiabaticidad electrónica, esto es, ausencia de transiciones entre las distintas superficies, se concluye que únicamente participa en la dinámica reactiva la superficie $1^2A'$, la cual tiende asintóticamente a los estados electrónicos fundamentales del F y el DF:



La mayor parte de las investigaciones teóricas hasta la fecha se han concentrado en la superficie $1^2A'$.

En la figura 4.2 se muestran dos mapas de contorno típicos de esta superficie de energía potencial para las orientaciones colineal ($\gamma=180^\circ$) y perpendicular ($\gamma=90^\circ$) del enlace F-D-D. La localización de la barrera reactiva se indica con una cruz en

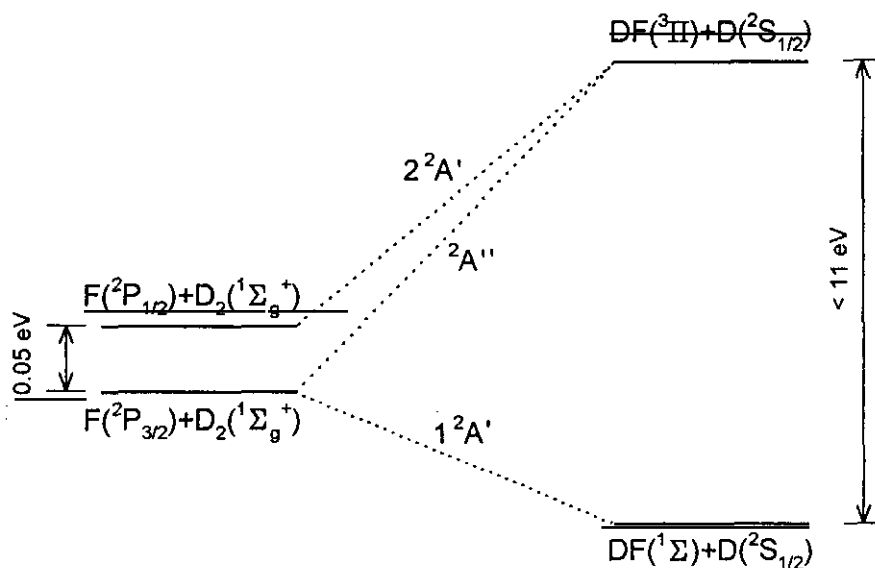


Figura 4.1: Diagrama de correlación electrónica adiabática para el sistema FD_2 . De las tres superficies, $1^2A'$, $2^2A''$ y $2^2A'$, sólo la primera de ellas tiende asintóticamente a los estados electrónicos fundamentales de los reactivos $F[{}^2P_{3/2,3/2}] + D_2[{}^1\Sigma_g^+]$ y de los productos $DF[{}^1\Sigma] + D[{}^2S_{1/2}]$. Los multipletes de la estructura fina, ${}^2P_{1/2}$ ($E_e \sim 50$ meV), e hiperfina, ${}^2P_{3/2,1/2}$, del F están correlacionados adiabáticamente en su reacción con el $D_2[{}^1\Sigma_g^+]$ con estados excitados de los productos $DF+D$ no accesibles en el intervalo de energías de colisión de los presentes experimentos.

la figura. Los cálculos más recientes coinciden en la presencia de una barrera temprana en la región de entrada ($R_{FD} = 1.5-1.6$ Å, $R_{DD} = 0.76$ Å.) con una energía superior en 40–80 meV ($\sim 1.0-2.0$ kcal/mol) a la del estado fundamental de los reactivos [95]–[101]. Los mismos cálculos predicen una débil dependencia de la altura de la barrera respecto a la orientación de los reactivos, con un valor mínimo para un ángulo $\gamma \approx 110^\circ$ de enlace F–D–D (véase la figura 4.3). La superficie es altamente repulsiva en el canal de salida decreciendo a partir de la barrera rápidamente hacia la energía final asintótica de los productos de reacción.

La historia más temprana de los cálculos mecánico cuánticos del sistema reactivo $F+D_2(H_2)(HD)$ ha sido discutida en diversos trabajos recopilatorios [102, 103]. La SEP más extensamente utilizada en cálculos dinámicos tanto cuánticos como clásicos durante la década de los setenta y principios de los ochenta fue la superficie LEPS

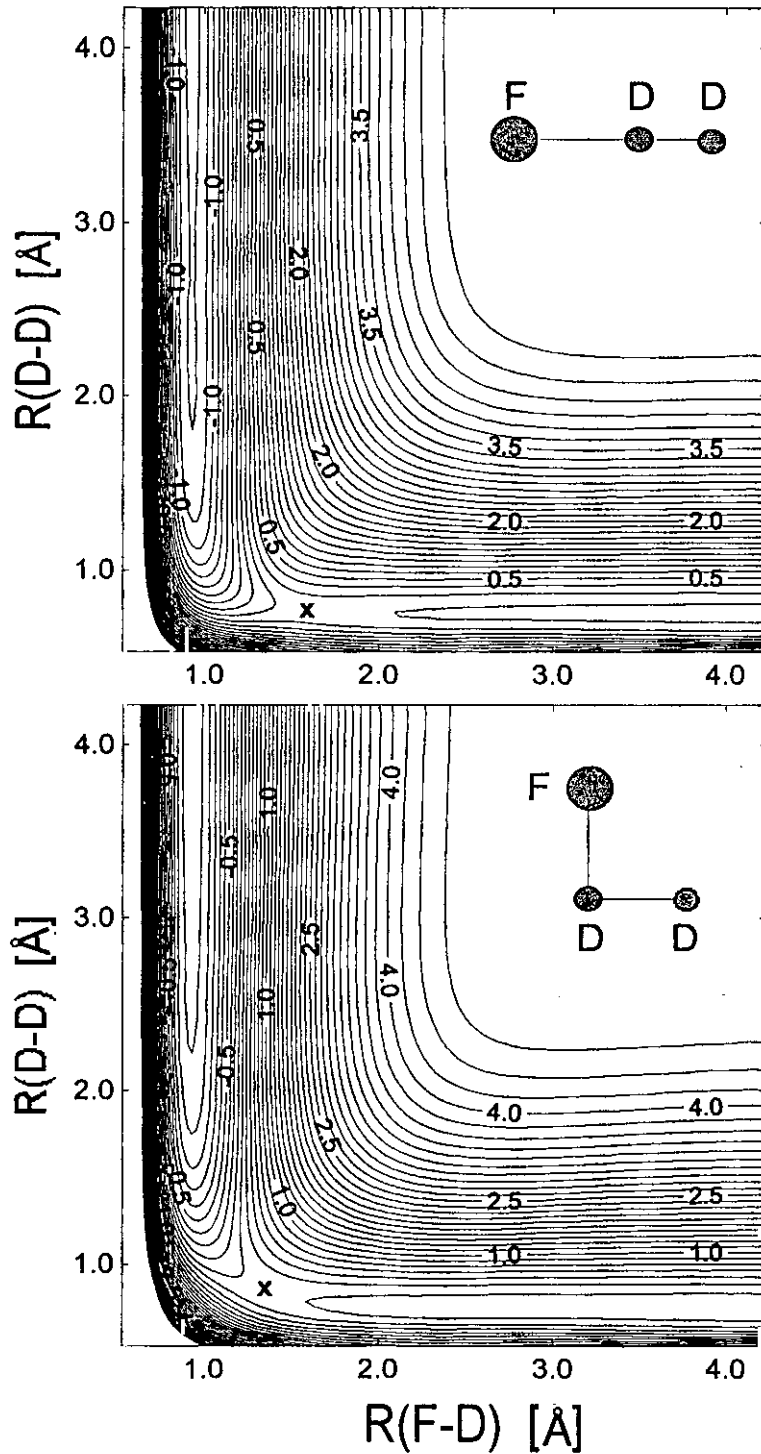


Figura 4.2: Curvas equipotenciales de la superficie de energía potencial del sistema FD_2 para dos orientaciones del triátomo: (a) $\gamma = 180$ grados (configuración colineal) y (b) $\gamma = 90$ grados (configuración perpendicular). Los diagramas corresponden en particular a la superficie SW. El símbolo (x) indica la localización del estado de transición en cada caso, que se encuentra siempre en la región de entrada y es más temprana para la configuración colineal.

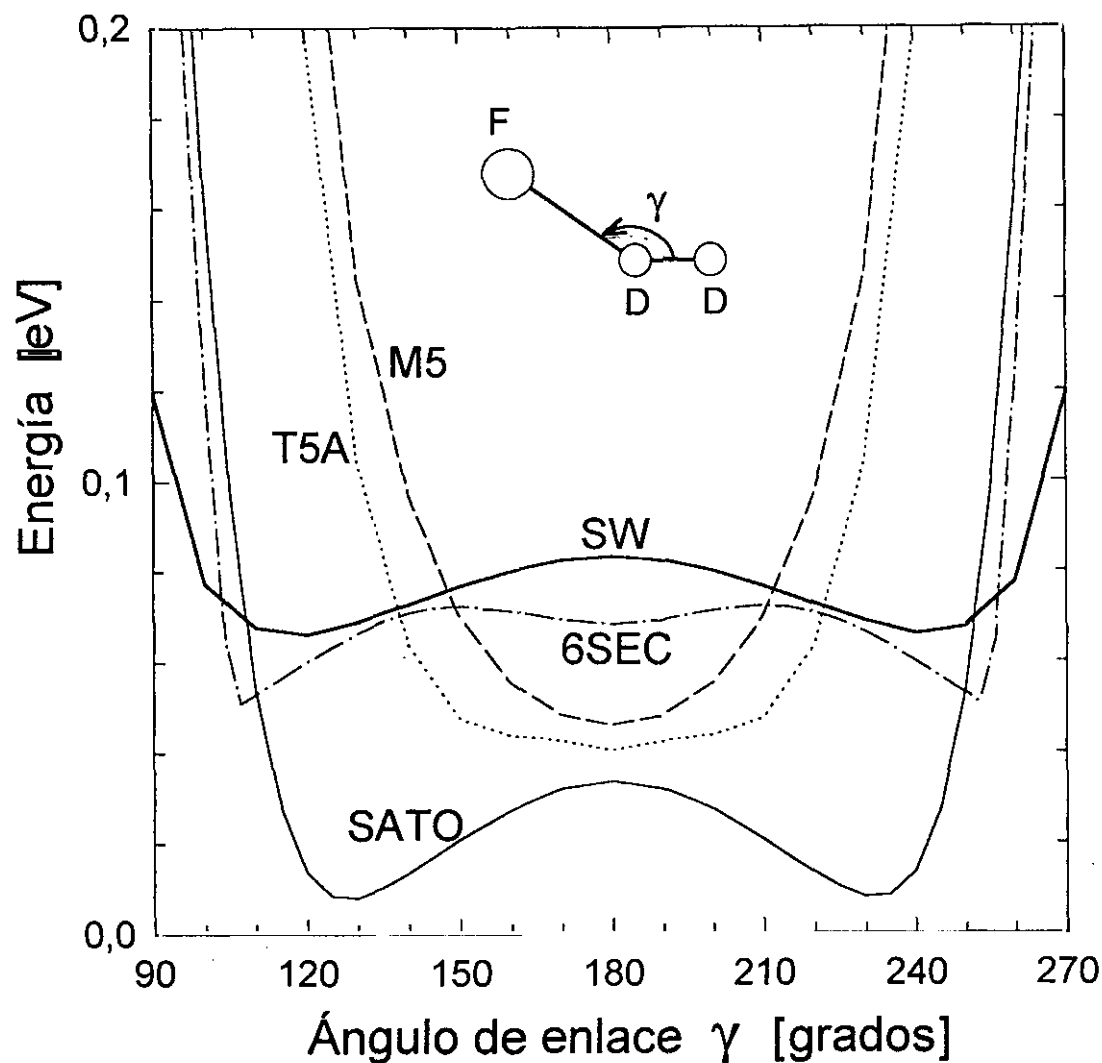


Figura 4.3: Barrera reactiva para distintas orientaciones F-D₂. Las superficies más tempranas (M5, T5A) presentan un estado de transición colineal ($\gamma = 180^\circ$). En contraste, las superficies más recientes (SATO, 6SEC y SW) presentan una barrera lentamente variable con el ángulo de enlace con un mínimo valor de la energía para una configuración no colineal ($\gamma \approx 115^\circ - 130^\circ$). Destaca la especialmente ancha estructura de la superficie SW y el bajo valor de la barrera reactiva en la superficie SATO.

semiempírica de P.A. Whitlock y J.T. Muckerman denominada M5 [104, 105], la cual fue construida tomando como referencia los primeros experimentos de quimiluminiscencia [106, 107] y el desarrollo de láseres químicos [108]–[110], los cuales proporcionaron las primeras secciones eficaces integrales reactivas experimentales resueltas en estados vibrorrotacionales para una reacción química.

Los calculos dinámicos pusieron eventualmente en evidencia varias deficiencias importantes en la topología de la superficie M5 [105, 112]: i) La barrera de entrada (figura 4.3), calibrada para reproducir la energía de activación por entonces aceptada (1.7 kcal/mol) es, sin embargo, demasiado alta y estrecha para reproducir los umbrales reactivos experimentales, que para los productos vibracionales finales de menor exotermicidad, ($HF(v_f=3)$ y $DF(v_f=4)$) aparece “retrasado”, es decir, a una energía total superior, respecto al del resto de los estados vibracionales, contrariamente a las observaciones experimentales de Neumark *et al.* [27]; ii) los cálculos dinámicos en esta superficie no reproducen satisfactoriamente las distribuciones angulares obtenidas en los experimentos de dispersión reactiva; iii) La barrera que la superficie M5 presenta para la reacción de intercambio atómico $HF+H \rightarrow H+FH$ es un orden de magnitud demasiado baja.

H.F. Schaefer III y colaboradores realizaron la primera investigación de la interacción electrónica del sistema FH_2 basada en cálculos *ab initio* [103] el más preciso de los cuales utilizó una base de orbitales atómicos $F[7s5p3d2f1g]$, $H[4s3p2d]$ y un conjunto de once configuraciones moleculares de referencia [113]. La inclusión de los orbitales atómicos de polarización *f* y *g* demostró ser de especial relevancia para la construcción de orbitales moleculares realistas. Los resultados del grupo de Schaefer III predijeron un estado de transición de geometría colineal con un rápido crecimiento de la barrera reactiva para las configuraciones no colineales, en coincidencia cualitativa con los resultados de Muckerman para la SEP M5 (véase la figura 4.3). Por otra parte, la barrera reactiva colineal (3.2 kcal/mol), unas 3 veces superior a la de la superficie M5 (1.07 kcal/mol), resultó ser demasiado elevada para ser compatible con los valores experimentales aceptados para la energía de activación y la constante de equilibrio. El trabajo de este grupo concluyó sin indicios de una convergencia de la energía de la barrera colineal hacia un valor más pequeño y realista al incrementar la precisión de los cálculos con consideraciones puramente *ab initio*.

D.G. Truhlar y colaboradores tomaron a partir de 1984 el relevo en la investigación de la SEP para el sistema FH_2 . Mediante consideraciones semiempíricas complementadas por un número limitado de puntos *ab initio* concentrados en el estado de transición y en las barreras adiabáticas vibracionales de salida, construyeron una SEP denominada en su forma final T5A [112]. Esta nueva superficie corrige algunas de las principales deficiencias de la M5 al incorporar una barrera adiabática más baja para $v_f=4$ y un estado de transición colineal más lentamente variable con el ángulo de enlace y, por tanto, un mayor cono de aceptación reactivo (véase la figura 4.3).

Cálculos en la superficie T5A reproducen los valores experimentales de los umbrales reactivos, las energías de activación y las exotermicidades de las tres variantes isotópicas, $F+H_2/D_2/HD$, con una precisión de 0.2 kcal/mol. El cálculo dinámico cuántico tridimensional de la reacción $F+H_2$ en esta superficie [114, 115] conduce a secciones eficaces diferenciales para el producto $HF(v_f=3)$ con un máximo muy pronunciado a ángulos de dispersión pequeños ($\theta_{cm} \approx 0^\circ$), en acuerdo cualitativo, aunque no cuantitativo, con los resultados experimentales de Neumark *et al.* [27]. La principal deficiencia de la superficie T5A es que predice incorrectamente la distribución de estados vibracionales de los productos, sobreestimando especialmente la sección eficaz relativa de los estados $v_f=3$ para el producto HF y $v_f=4$ para el DF.

En una nueva investigación del estado de transición basada en cálculos *ab initio* complementados por una corrección semiempírica, denominada SEC (correlación externa escalada), para dar cuenta de la incompletitud en el tratamiento de la correlación electrónica [116], Truhlar y colaboradores obtuvieron un valor para la barrera reactiva colineal (1.6 kcal/mol) significativamente inferior al calculado por Schaefer III (3.2 kcal/mol) y en mejor acuerdo con los resultados experimentales [117]. Por otra parte, al aumentar la precisión de los cálculos *ab initio* corroboraron la tendencia anunciada por Schaefer III [113] de una suavización de la dependencia angular de la barrera reactiva. La incorporación de la corrección SEC al más preciso de sus cálculos [118] resultó en una barrera muy lentamente variable con el ángulo γ de enlace F-D-D con un estado de transición de geometría no colineal ($\gamma = 105^\circ$) con una energía (1.1 kcal/mol) 0.5 kcal/mol inferior a la de la configuración colineal (véase la figura 4.3), en claro contraste con los resultados previos de Muckerman (M5), Schaefer III y los suyos propios para la SEP T5A.

Truhlar y colaboradores construyeron una serie de dos superficies de energía potencial en las que incorporaron la estructura no colineal obtenida para el estado de transición. Dichas superficies, denominadas 5SEC-DMBE [97] y 6SEC-DMBE [98] (5SEC y 6SEC en lo que sigue), son idénticas tanto en la región de transición como en el canal de entrada, donde se introdujo empíricamente un pozo de Van der Waals junto con fuerzas de dispersión para describir la interacción de medio y largo alcance. La SEP 5SEC mantiene sin cambios apreciables el canal de salida de la superficie T5A descrita anteriormente. Los cálculos dinámicos cuánticos [119] y clásicos [120, 121] en la superficie 5SEC discrepan con los resultados experimentales en los mismos aspectos, aunque en menor medida, que los cálculos análogos en la T5A: i) la distribución angular de los productos presenta un pico para $\theta_{cm} \approx 0^\circ$ mucho más pronunciado que el experimental y ii) la sección eficaz relativa de los productos $HF(v_f=3)$ y $DF(v_f=4)$ queda sobreestimada típicamente en un factor 2.

Con la segunda superficie 6SEC Truhlar y colaboradores intentaron corregir estas inconsistencias empíricamente incorporando un canal de salida ligeramente menos repulsivo y elevando las barreras adiabáticas vibracionales de salida, especialmente para

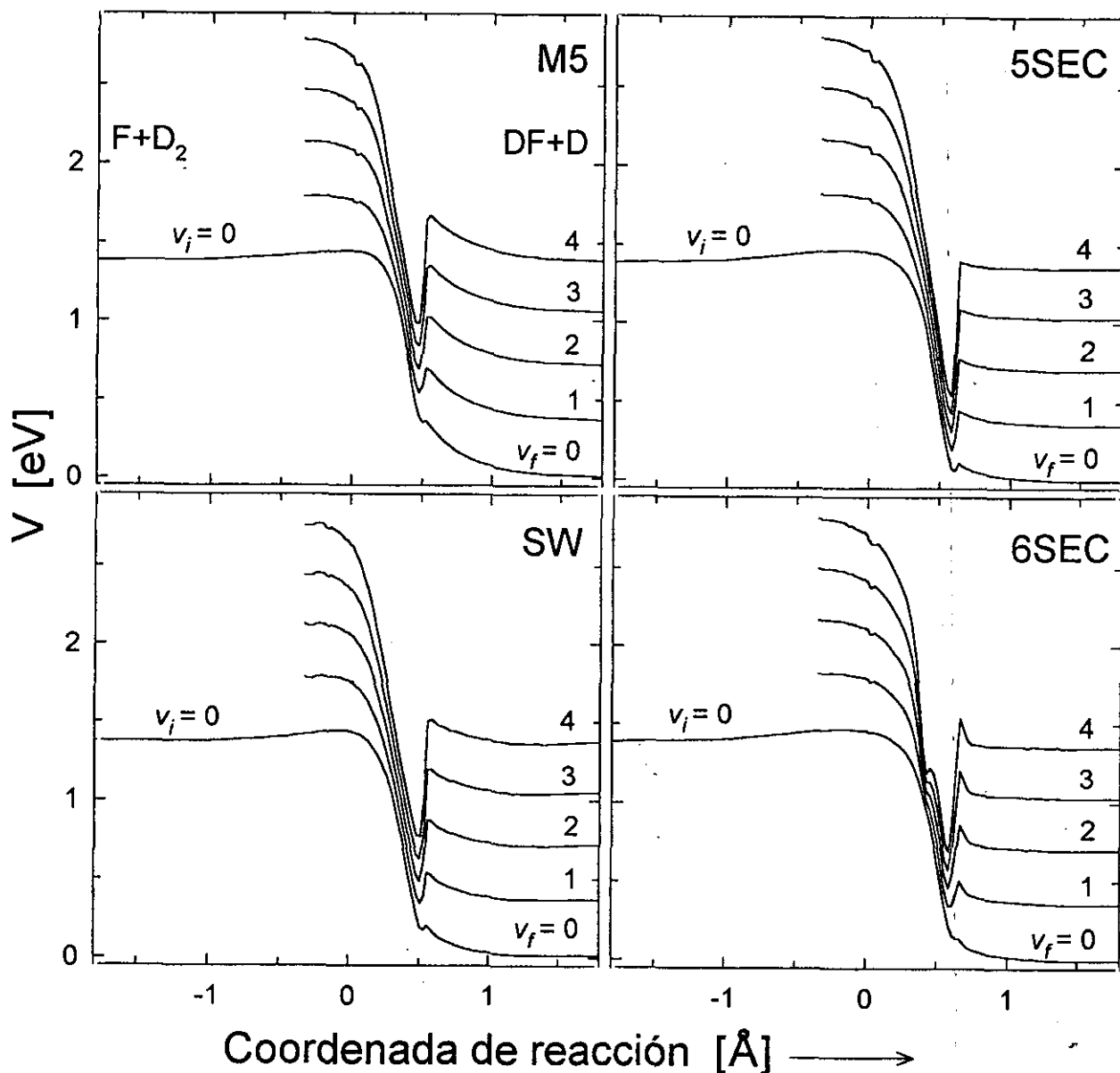


Figura 4.4: Superficies de energía potencial adiabáticas vibracionales para el sistema FD_2 en las superficies M5, 5SEC, 6SEC y SW. Todas las curvas corresponden a la configuración F-D-D colineal. La coordenada de reacción (colineal) adquiere un valor nulo en el estado de transición. Todas las superficies presentan un pozo seguido de una barrera en el canal de salida, ~ 0.5 Å después del estado de transición. La estructura de la barrera de salida tiene una importante influencia en la dinámica, condicionando el valor de los umbrales de reacción para los distintos productos vibracionales y la sección eficaz de dispersión a ángulos θ_{cm} pequeños (véase el apartado V).

las vibraciones más altas, como se puede apreciar claramente en las figuras 4.4 y 5.6. El resultado fue sólo parcialmente satisfactorio ya que los cálculos dinámicos muestran en la SEP 6SEC, en relación con la 5SEC, un mejor pero no completo acuerdo con los experimentos tanto en las secciones eficaces diferenciales vibracionales [98, 122, 123] como en las secciones eficaces totales y las constantes de equilibrio [124]–[126].

T. Takayanagi y S. Sato publicaron en 1988, previamente a la aparición de la SEP 5SEC, la primera superficie de energía potencial para el sistema FH_2 con un estado de transición no colineal [95]. Esta SEP, que denominaremos SATO, es de naturaleza empírica y presenta, como se observa en la figura 4.3, una barrera de entrada ancha, lentamente variable con el ángulo de enlace γ y con un mínimo de energía de ≈ 0.2 kcal/mol para $\gamma = 130^\circ$, en coincidencia cualitativa, pero en un claro desacuerdo cuantitativo, con los resultados del grupo de Truhlar a partir de la corrección SEC. Para la construcción de la SEP SATO se utilizó una funcionalidad LEPS modificada con parámetros ángulo dependientes para reproducir mediante cálculos dinámicos cuasiclásicos las secciones eficaces diferenciales vibracionales medidas por Neumark y colaboradores en los ya mencionados experimentos de dispersión con haces cruzados [27, 127].

Cálculos cuánticos exactos más recientes en esta superficie reproducen más satisfactoriamente que la T5A y la 5SEC los experimentos de fotodesprendimiento electrónico del ion FH_2^- de Neumark y colaboradores [128, 129] indicando que la estructura del estado de transición en la SEP SATO es realista. El principal defecto de esta superficie, a la vez que uno de sus aspectos más característicos, es la extremadamente baja barrera de entrada que presenta (0.2 kcal/mol, véase la figura 4.3), por debajo incluso de la energía rotacional de los estados excitados más bajos $j_i=1$ y $j_i=2$ del H_2 y el D_2 . Esto produce efectos muy marcados en la dinámica reactiva a baja energía como son la sobreestimación de la sección eficaz total, la ausencia de umbral para los estados iniciales $j_i=1$ y 2 y los consecuentes valores de la constante de equilibrio un orden de magnitud superiores a los experimentales [124].

Bauschlicher y colaboradores retomaron el planteamiento puramente *ab initio* iniciado por el grupo de Schaefer III y pusieron de manifiesto que un elaborado tratamiento de la correlación electrónica conjuntado por el uso de una base de orbitales atómicos extremadamente grande son necesarios para observar una convergencia en el cálculo de las barreras reactivas [130]. Concluyeron que las configuraciones moleculares que dominan la correlación electrónica cambian al variar la geometría molecular y resaltaron en particular la importancia de los orbitales que confieren un carácter iónico al F. Mediante el uso de la llamada corrección de Davidson para estimar la correlación electrónica asociada a las configuraciones no incluidas en el tratamiento por la limitación en la capacidad de cálculo, rebajaron la predicción teórica de la barrera colineal hasta 1.6 kcal/mol, alrededor de un factor de 2 menor al valor final de Schaefer III. Uno de los resultados más relevantes obtenidos por el grupo de Bauschlicher fue la eviden-

cia, ya anticipada por las consideraciones semiempíricas de Truhlar y colaboradores, de que la barrera reactiva más baja corresponde a una geometría F–D–D de transición no colineal (1.4 ± 0.4 kcal/mol para $\gamma \approx 120^\circ$), por primera vez en un cálculo *ab initio*.

La lenta variación de la barrera reactiva con el ángulo de enlace F–D–D y la localización de la verdadera barrera reactiva para una configuración no colineal fue corroborada por cálculos más precisos llevados a cabo por H.J. Werner y colaboradores [100]. K. Stark y H.J. Werner han construido recientemente la que es la primera superficie de energía potencial para el sistema FH_2 basada exclusivamente en cálculos *ab initio* [101], tras el trabajo pionero de 1972 en el grupo de Schaefer [131, 132]. Esta SEP, que denominaremos SW en lo que sigue, se construyó a partir del ajuste analítico de alrededor de 700 puntos *ab initio* calculados en un esquema de interacción de configuraciones multireferencial complementado por la corrección de Davidson con una base de orbitales atómicos de gran tamaño [101]. La SEP SW presenta una barrera reactiva mínima de 1.5 kcal/mol para $\gamma \approx 115^\circ$ mientras la barrera colineal ($\gamma = 180^\circ$) es de 1.9 kcal/mol (véase la figura 4.3).

Los cálculos dinámicos en la SEP SW proporcionan un grado de acuerdo con los distintos experimentos para el sistema FH_2 muy superior al obtenido con las superficies de energía potencial precedentes. La simulación cuántica de los espectros de fotodesprendimiento electrónico del ion FH_2^+ de Neumark y colaboradores es especialmente satisfactoria [129]. Por otra parte, las secciones eficaces diferenciales e integrales cuánticas y cuasiclásicas están en buen acuerdo cualitativo general con los experimentos de dispersión [79, 133, 135], [136]–[138]. Permanecen, sin embargo, diversas discrepancias importantes entre teoría y experimento a nivel cualitativo y cuantitativo. Un reciente cálculo cuántico de la reacción $F+H_2$ [133] en esta superficie sobreestima substancialmente la dispersión a ángulos pequeños, poniendo en evidencia deficiencias en las barreras de entrada de la SEP SW. Una investigación cuántica más reciente llevada a cabo por M. Baer y colaboradores [134] sugiere que la estructura del canal de entrada en la región de transición es demasiado ancha y/o la barrera reactiva es demasiado baja, lo cual se manifiesta en forma de una sección eficaz demasiado alta a baja energía de colisión, con ausencia incluso de umbral (esto es, con un valor finito no nulo para $E_{cm} \rightarrow 0$), recordando el comportamiento de los cálculos cuasiclásicos en la SEP SATO [124]. El cálculo dinámico cuasiclásico en la superficie SW también difiere en aspectos importantes de los experimentos de dispersión, especialmente para las reacciones $F+HD$ y $F+D_2$ [137]–[138], como se discutirá más adelante en el presente trabajo.

En definitiva, el sistema reactivo $F+H_2$ ha resistido hasta la fecha todo intento de descripción microscópica precisa debido a la complejidad de la correlación electrónica y sigue constituyendo uno de los mayores retos de la química cuántica actual hacia la comprensión de las reacciones bimoleculares.

En los siguientes apartados se comparan los presentes resultados experimentales

para la reacción $F+D_2(j_i=0,1,2)$ con las predicciones de cálculos dinámicos cuánticos y cuasi-clásicos en las dos superficies de energía potencial más recientes, 6SEC y SW. Las observaciones se interpretarán finalmente en términos de la topología de cada superficie.

IV.B Metodología de los cálculos dinámicos

IV.B.1 Cálculo cuántico (QM)

M. Baer ha llevado a cabo en colaboración con nuestro grupo [135] un cálculo dinámico mecánico cuántico tridimensional en la superficie SW de las secciones eficaces diferenciales e integrales de la reacción $F+D_2(v_i=0, j_i=0)$ a $E_{cm}=87$ meV, muy similar a la menor de las energías de colisión de los presentes experimentos de dispersión (90 ± 1.5 meV). Existen un número limitado de cálculos dinámicos QM para la reacción $F+D_2$ [139]. En particular, el cálculo cuántico presentado en este trabajo es el primero que se realiza en una superficie de energía potencial *ab initio* y también el único existente para el $F+D_2$ en la generación más reciente de SEP con un estado de transición no colineal.

Se ha escogido la superficie SW ya que, como se ha comentado anteriormente, constituye la primera SEP para el sistema FH_2 construida exclusivamente a partir del cálculo preciso de la correlación electrónica, sin información empírica. Esta superficie ha demostrado poseer una topología más adecuada que el resto de las existentes para la descripción de los experimentos de dispersión reactiva y fotodesprendimiento electrónico realizados a lo largo de los últimos años (citas en el apartado IV.A). Resulta por tanto oportuno realizar una investigación exhaustiva de la capacidad de la SEP SW para reproducir los presentes experimentos de dispersión $F+D_2$ de alta resolución.

El cálculo cuántico se basa en un tratamiento estacionario (independiente del tiempo) desarrollado por Baer y colaboradores para la resolución de la ecuación de Schroedinger para el movimiento de los núcleos [140]–[142]. El tratamiento completo se lleva a cabo en la configuración de los reactivos $F+D_2$ tras la introducción *ad hoc* de un potencial imaginario negativo (PIN) [140] que, básicamente, "absorbe" la función de onda en el canal de salida de los productos de la reacción sin reflexión apreciable. De esta manera, el problema dinámico se convierte formalmente en no reactivo y se pueden aplicar para su resolución los esquemas aproximados habituales en los cálculos cuánticos de dispersión elástica e inelástica. En el presente cálculo se utilizó la aproximación de Estados Acoplados (*Coupled-States*, CS en lo que sigue) [88]–[91] utilizada en numerosos estudios dinámicos y cuya precisión para la descripción de la dispersión no reactiva de los sistemas $F+H_2$ y $F+D_2$ ha sido puesta a prueba en recientes trabajos [37, 41].

La estructura del presente tratamiento cuántico se puede desglosar en las siguientes ideas principales que se describen y desarrollan en detalle en las referencias [135, 143]:

i) Descripción del proceso de dispersión en términos de la ecuación de Schroedinger (ES) de tipo perturbativo formulada para el tratamiento de colisiones no reactivas $F+D_2$ [141].

ii) Conversión de la ES no reactiva en una ecuación formalmente reactiva mediante la introducción *ad hoc* de un potencial imaginario negativo que desacopla la configuración $DF+D$ de los productos sin afectar a la forma de la función de onda del sistema en la región de interacción [140].

iii) Conversión del problema de dispersión en un problema ligado mediante la introducción de un PIN adicional en la región asintótica de entrada. De esta manera es posible expresar la función de onda del sistema en términos de la base formada por las autofunciones de L^2 [141, 142].

iv) Aplicación de la aproximación CS al cálculo de los elementos de la matriz de dispersión (no reactiva) y determinación a partir de éstos de las secciones eficaces reactivas [135].

M. Baer y colaboradores han aplicado el método descrito al cálculo de la sección eficaz reactiva total y su dependencia con la energía de colisión (función de excitación) para los sistemas $F+H_2$ y $F+D_2$ en dos de las más recientes superficies de energía potencial, T5A [143, 144] y 6SEC [126], obteniendo resultados idénticos a todos los efectos prácticos a los de los cálculos cuánticos exactos existentes. La presente investigación constituye, por otra parte, la primera vez que se aplica el formalismo de los PIN a la determinación de secciones eficaces diferenciales para la reacción $F+D_2$ o cualquiera de sus variantes isotópicas.

IV.B.2 Cálculo cuasiclásico (QCT)

El cálculo dinámico cuasiclásico para la reacción $F-D_2$ en las superficies SW y 6SEC fue realizado por Aoiz y colaboradores en estrecha colaboración con nuestro grupo experimental. Para la SEP SW el cálculo incluye las cinco energías de colisión $E_{cm}=90-240$ meV investigadas en los presentes experimentos de dispersión reactiva, y para la SEP 6SEC las energías $E_{cm}=83.5$ y 140 meV.

La superficie semiempírica 6SEC posee en principio una estructura similar a la SW en la región de transición (véanse las figuras 4.3 y 4.4). Sin embargo, los distintos cálculos dinámicos en esta SEP indican un comportamiento apreciablemente diferente para el sistema reactivo FH_2 respecto al resultado de los mismos cálculos en la SEP SW (citas en el apartado IV.A). Los presentes cálculos QCT en ambas superficies y la comparación con los resultados experimentales presentados en el apartado III anterior permiten estudiar la influencia de la topología de ambas superficies en la dinámica reactiva $F+D_2$.

La metodología del cálculo cuasiclásico se describe extensamente en las referencias [145, 146], de manera que aquí se discutirán los aspectos más relevantes en relación con el presente trabajo. El cálculo QCT se ha llevado a cabo en todos los casos para las reacciones $F(^2P_{3/2,1/2})+D_2(v_i=0, j_i=0, 1, 2)$ a partir de los tres estados rotacionales más bajos del D_2 , los únicos significativamente poblados en los presentes experimentos de dispersión (véase el apartado II.G). Para cada energía de colisión investigada se calcularon un total de 60,000 trayectorias por cada estado rotacional inicial j_i , con la única excepción del cálculo en la SEP 6SEC a la energía de colisión más baja ($E_{cm}=83.5$ meV) en el que se incluyeron 20,000 trayectorias por cada j_i .

La principal innovación del presente estudio respecto a investigaciones previas es la cuantización del momento angular rotacional inicial del D_2 . Habitualmente hasta ahora el cuadrado del momento angular rotacional se había igualado a $j_i(j_i+1)\hbar^2$, de manera que las moléculas en el estado fundamental $j_i=0$ carecían totalmente de rotación inicial. Sin embargo, Azriel *et al.* [123] indican en un reciente artículo que el uso de la cuantización semiclásica, resultante de sustituir $J_R^2=j_i(j_i+1)\hbar^2$ por $J_R^2=(j_i+1/2)^2\hbar^2$ (corrección de Langer [147]), conduce a un mejor acuerdo del cálculo clásico con el cálculo cuántico exacto realizado en la misma SEP. La utilización de una cuantización u otra es en la práctica sólo importante para el caso de $j_i=0$ y depende de la superficie de energía potencial en la que se realiza el cálculo. Así por ejemplo, la dinámica cuasiclásica en la superficie SW presenta una fuerte dependencia en el estado rotacional inicial (véase el apartado V.A) y el cálculo para la reacción $F+D_2(j_i=0)$ reproduce más satisfactoriamente los resultados experimentales al incluir inicialmente la rotación "residual" $J_R^2=\hbar^2/2$ asociada con la cuantización semiclásica [138, 148]. Por otro lado, el mismo cálculo en la SEP 6SEC no se ve afectado significativamente por la cuantización utilizada.

Los resultados del cálculo QCT con la cuantización semiclásica no varían de manera apreciable al tomar, bien un número cuántico rotacional inicial j_i fijo para todas las trayectorias, bien una distribución aleatoria uniformemente distribuida en el intervalo $[j_i-1/2, j_i+1/2]$. Asimismo, la utilización de dicha cuantización para la asignación de los números cuánticos rotacionales para los productos DF de la reacción no tiene una influencia significativa (dentro del margen de error estadístico) en la distribución de estados finales. La asignación se lleva a cabo igualando el momento angular final clásico de las moléculas DF a $(j_f+1/2)\hbar$. A partir del valor (real) de j_f así obtenido, el número cuántico vibracional v_f se calcula igualando la energía interna del producto al desarrollo de Dunham vibrorrotacional de cuarto orden en $(v_f+1/2)$ y tercer orden en $(j_f+1/2)^2$ (20 términos en total) resultante del ajuste de la energía interna asintótica correspondiente al límite diatómico de la superficie de energía potencial considerada. Los valores de v_f y j_f así obtenidos se sustituyen finalmente por el número entero más cercano.

Las secciones eficaces diferenciales reactivas, $d\sigma/d\omega$, se calcularon mediante el

método de desarrollo de momentos en polinomios de Legendre (véanse las refs. [146, 149]). El test de probabilidad acumulativa de Smirnov-Kolmogorov se utilizó para decidir donde trincar la serie, prestando especial atención a que el truncamiento no afectara a las estructuras relevantes de las secciones eficaces. La probabilidad de reacción en función del parámetro de impacto (función de opacidad) también fueron calculadas siguiendo éste método [146].

IV.B.3 Simulación de los observables experimentales

Los resultados de cada uno de los cálculos dinámicos descritos se presentan en los apartados subsiguientes donde se comparan con los datos experimentales en términos de i) las secciones eficaces diferenciales CM e integrales reactivas estado a estado; ii) las distribuciones angulares (flujo) de los productos en el sistema de referencia de laboratorio y iii) la simulación de los espectros de tiempo de vuelo experimentales a partir de las secciones eficaces teóricas. A lo largo de la discusión se incorporarán otras magnitudes relevantes extraídas del cálculo, como las funciones de opacidad, y se estudiará la topología de las distintas SEP a partir del comportamiento de trayectorias clásicas individuales.

Para la simulación de las distribuciones angulares y de los espectros de tiempo de vuelo experimentales a partir de las secciones eficaces diferenciales estado a estado teóricas se llevó a cabo la transformación CM-LAB siguiendo el mismo método descrito en el apartado III (expresiones 3.22, 3.36 y 3.38). Las SED resultantes de los distintos cálculos se complementaron con las anchuras en velocidad y angulares de los experimentos correspondientes para realizar las simulaciones sin la inclusión de parámetro ajustable alguno.

Los cálculos dinámicos cuasiclásicos se realizaron en todos los casos para los tres estados rotacionales significativamente poblados en los experimentos $j_i=0, 1, 2$. Al realizar la comparación con los resultados experimentales, las secciones eficaces diferenciales e integrales teóricas, así como las simulaciones de las distribuciones angulares LAB y de los espectros de tiempo de vuelo se promediaron apropiadamente utilizando las poblaciones rotacionales relativas estimadas para el D_2 en los presentes experimentos de dispersión (tabla II.8). En el caso del cálculo cuántico en la superficie SW a $E_{cm}=87$ meV se considera únicamente la reacción $F+D_2(j_i=0)$ a partir del estado rotacional fundamental. La comparación de los resultados de dicho cálculo con el presente experimento de dispersión a 90 meV es razonable si se tiene en cuenta que el 90% de los reactivos D_2 están inicialmente en $j_i=0$ en el experimento, mientras que el 10% restante puebla el estado $j_i=1$ ignorado en el cálculo.

Un aspecto importante lo constituye el hecho de que los cálculos dinámicos aquí presentados son electrónicamente adiabáticos (consideran una única superficie de energía

potencial, véase el apartado IV.A) y asumen, por tanto, implícitamente una sección eficaz de reacción nula para el estado ${}^2P_{3/2,3/2}$. Debido a que experimentalmente no es posible discernir entre los estados electrónicos ${}^2P_{3/2,3/2}$ y ${}^2P_{3/2,1/2}$ todo el análisis de datos se ha realizado teniendo en cuenta la población conjunta de ambos estados. Es decir, las secciones eficaces experimentales se deben interpretar como el promedio de las secciones eficaces para las reacciones a partir de ambos estados electrónicos. Por tanto, a la hora de comparar los cálculos dinámicos con los resultados experimentales, las secciones eficaces teóricas deben ser multiplicadas por un factor 0.5 igual a la población relativa del estado fundamental ${}^2P_{3/2,1/2}$ dentro del cuádruplete ${}^2P_{3/2}$ en los presentes experimentos [84, 85]. Todos los resultados teóricos presentados en los apartados siguientes han sido ya corregidos en este sentido.

IV.C Secciones eficaces diferenciales vibracionales

IV.C.1 Cálculo QM en la superficie SW

En las figuras 4.5*a, b* se comparan las SED vibracionales experimentales con las resultantes del cálculo mecánico cuántico (QM) a $E_{cm} = 87$ meV en la superficie de energía potencial SW [135]. Como se observa en la figura, en el intervalo angular incluido en los presentes experimentos de dispersión a esta energía de colisión ($\theta_{cm} > 90^\circ$), el cálculo QM reproduce satisfactoriamente las principales características de las SED medidas para los distintos estados vibracionales $v_f = 1-4$. Esto resulta especialmente sugerente si se tiene en cuenta que en dicho cálculo se aplica por primera vez la técnica de inclusión de potenciales imaginarios negativos al cálculo de secciones eficaces diferenciales para la reacción $F+D_2$ (o cualquiera de sus variantes isotópicas). En particular, el presente es el único cálculo cuántico tridimensional hasta la fecha en la nueva generación de superficies de energías de potencial.

Sin embargo, como se puede observar en la figura 4.5, a pesar del buen acuerdo general se observan también diferencias significativas entre la predicción QM y el experimento. La SED total cuántica es hasta un 35% mayor que la experimental a ángulos de dispersión grandes, $\theta_{cm} > 140^\circ$, lo cual es debido a la sobreestimación sistemática por parte del cálculo de la sección eficaz de los productos $v_f = 2$, $v_f = 3$ y $v_f = 4$ en dicho intervalo angular. A pesar de ello, el valor absoluto determinado experimentalmente para las secciones eficaces es enteramente consistente con la predicción cuántica. De hecho, para ángulos intermedios, $\theta_{cm} \equiv 90^\circ - 140^\circ$, el acuerdo entre la SED total teórica y la experimental es notable lo cual se refleja también en la SED para los distintos productos vibracionales en dicho intervalo angular, con excepción de $v_f = 1$ cuyo valor teórico sobreestima significativamente el experimental. Las curvas vibracionales teóricas presentan menos estructura que la observada en el experimento, especialmente

en los casos de $v_f=1$ y 3. La forma de la SED del estado vibracional $v_f=2$ es la mejor reproducida por el cálculo.

Cabe resaltar que el cálculo QM predice una SED apreciable a ángulos pequeños ($\theta_{cm} < 20^\circ$) dominada por $v_f=3$. Esta predicción discrepa cualitativamente de los resultados de experimentos de dispersión previos a una energía de colisión ligeramente inferior [27] y de los presentes experimentos a energías superiores (apartado III.H). Experimentalmente la única contribución apreciable a la sección eficaz en dicho intervalo angular proviene de $v_f=4$. Como se verá más adelante, el cálculo cuasiclásico a 90 meV en la misma superficie, en oposición al cálculo cuántico, predice una SED prácticamente nula a ángulos pequeños en consonancia con las observaciones experimentales [27].

Las discrepancias entre los resultados QM y los experimentales para las secciones eficaces diferenciales se manifiestan claramente en la simulación de las distribuciones angulares de los productos en el sistema LAB y de los espectros de tiempo de vuelo realizadas con las SED del cálculo QM (figuras 4.9a y 4.10), como se discutirá en detalle a lo largo de los siguientes apartados.

IV.C.2 Cálculo QCT en la superficie SW

$E_{cm} = 90$ meV: Las secciones eficaces diferenciales vibracionales obtenidas en el cálculo QCT en la superficie SW a $E_{cm} = 90$ meV (figura 4.5c) difieren en varios aspectos de las calculadas cuánticamente en la misma superficie cuyas características principales se han discutido en el apartado anterior. A ángulos de dispersión grandes ($\theta_{cm} > 90^\circ$) las SED cuasiclásicas son sistemáticamente más pequeñas para $v_f=1$ y 2 y más grandes para $v_f=3$ y 4 respecto a las cuánticas.

La predicción cuasiclásica para $v_f=2$ está en notable acuerdo con el experimento en todo el intervalo angular. Por otra parte, las SED de $v_f=3$ y $v_f=4$ resultan significativamente sobreestimadas (hasta en un 60% y un 100%, respectivamente). Como consecuencia de ello, la SED total es sistemáticamente mayor que la experimental, aunque su dependencia angular queda bien reproducida. En particular, en contraste con el resultado cuántico, el cálculo QCT predice una sección eficaz en el intervalo angular $\theta_{cm} < 60^\circ$ despreciable para todos los estados vibracionales en consonancia con los resultados experimentales de Neumark *et al.* [27, 137].

$E_{cm} = 110$ meV: La SED cuasiclásica presenta a esta energía de colisión un pronunciado desplazamiento hacia ángulos de dispersión pequeños respecto del mismo cálculo a 90 meV (figura 4.6). Como consecuencia de ello la sección eficaz total a ángulos de dispersión grandes, $\theta_{cm} \approx 180^\circ$, disminuye hasta en un 40%. Experimentalmente, sin embargo, aunque también se observa un desplazamiento general de las SED vibracionales en el mismo sentido, éste es mucho menos significativo e induce cambios menos

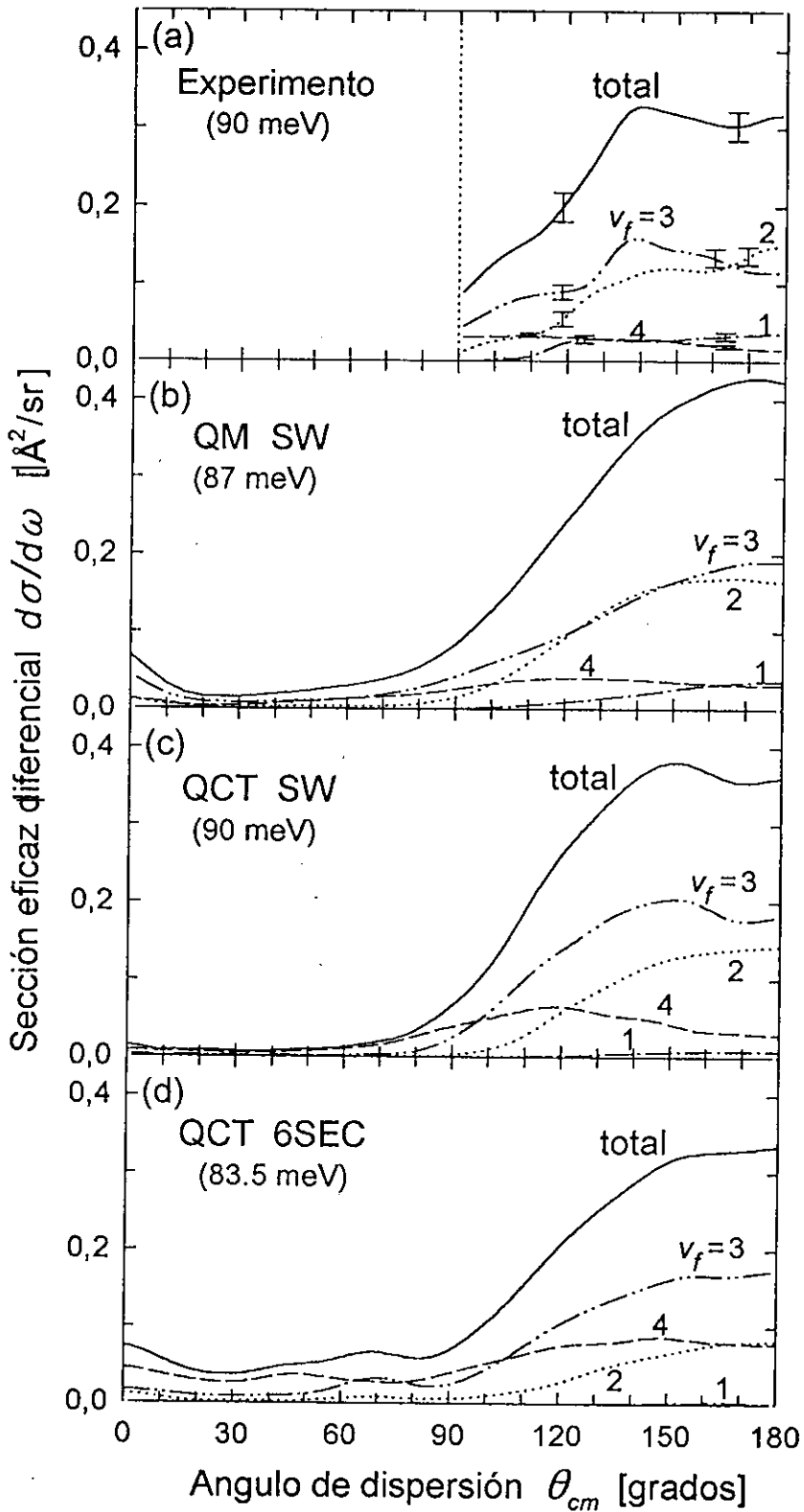


Figura 4.5: Secciones eficaces diferenciales para los productos vibracionales $DF(v_f)$ de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$ a $E_{cm} = 90$ meV. (a) Experimento; (b) cálculo cuántico (QM) en la superficie SW; (c) cálculo cuasiclásico (QCT) en la superficie SW; (d) cálculo cuasiclásico en la superficie 6SEC.

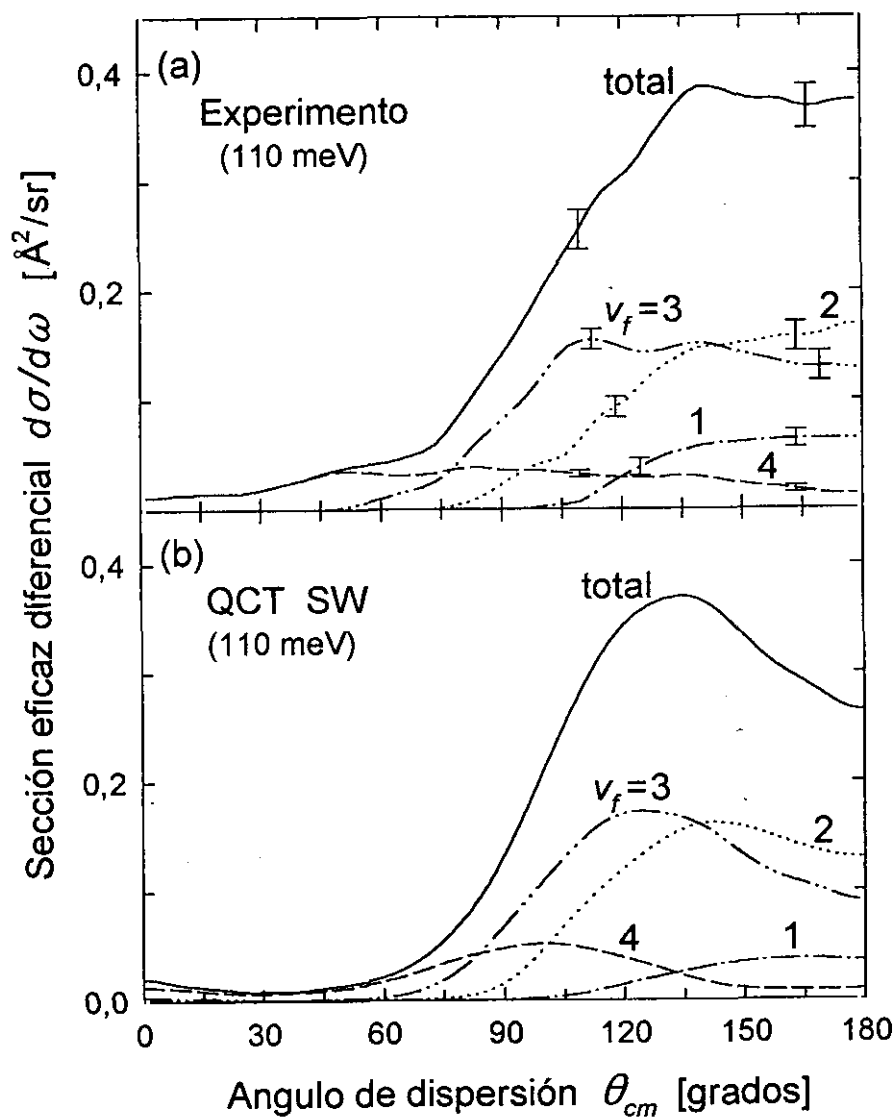


Figura 4.6: Secciones eficaces diferenciales para los productos vibracionales $DF(v_f)$ de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$ a $E_{cm} = 110$ meV. (a) Experimento; (b) cálculo cuasiclásico (QCT) en la superficie SW.

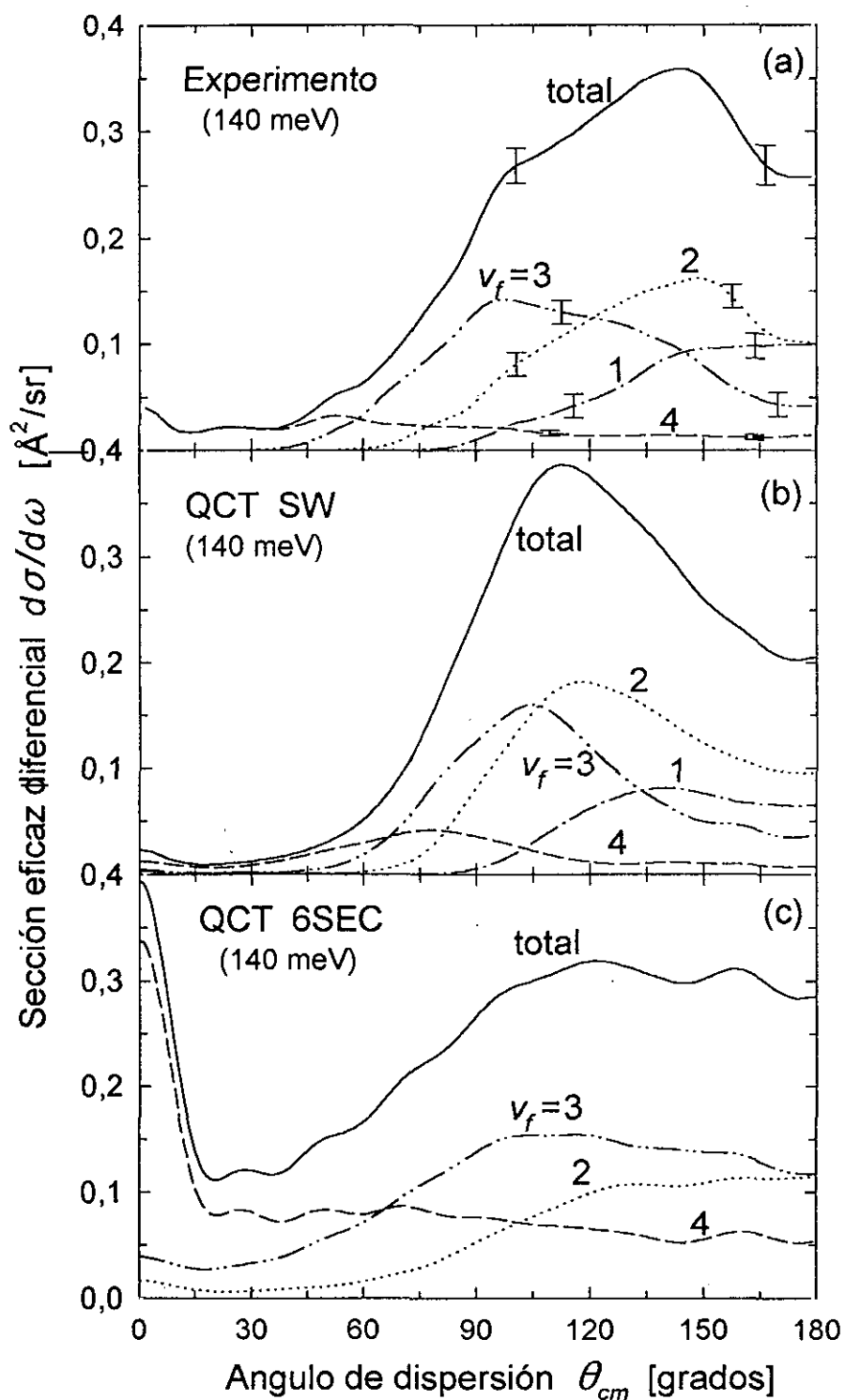


Figura 4.7: Secciones eficaces diferenciales para los productos vibracionales $DF(v_f)$ de la reacción $F + D_2 \rightarrow DF + D$ a $E_{cm} = 140$ meV. (a) Experimento; cálculos cuasi-clásicos (QCT) en las superficies (b) SW y (c) 6SEC.

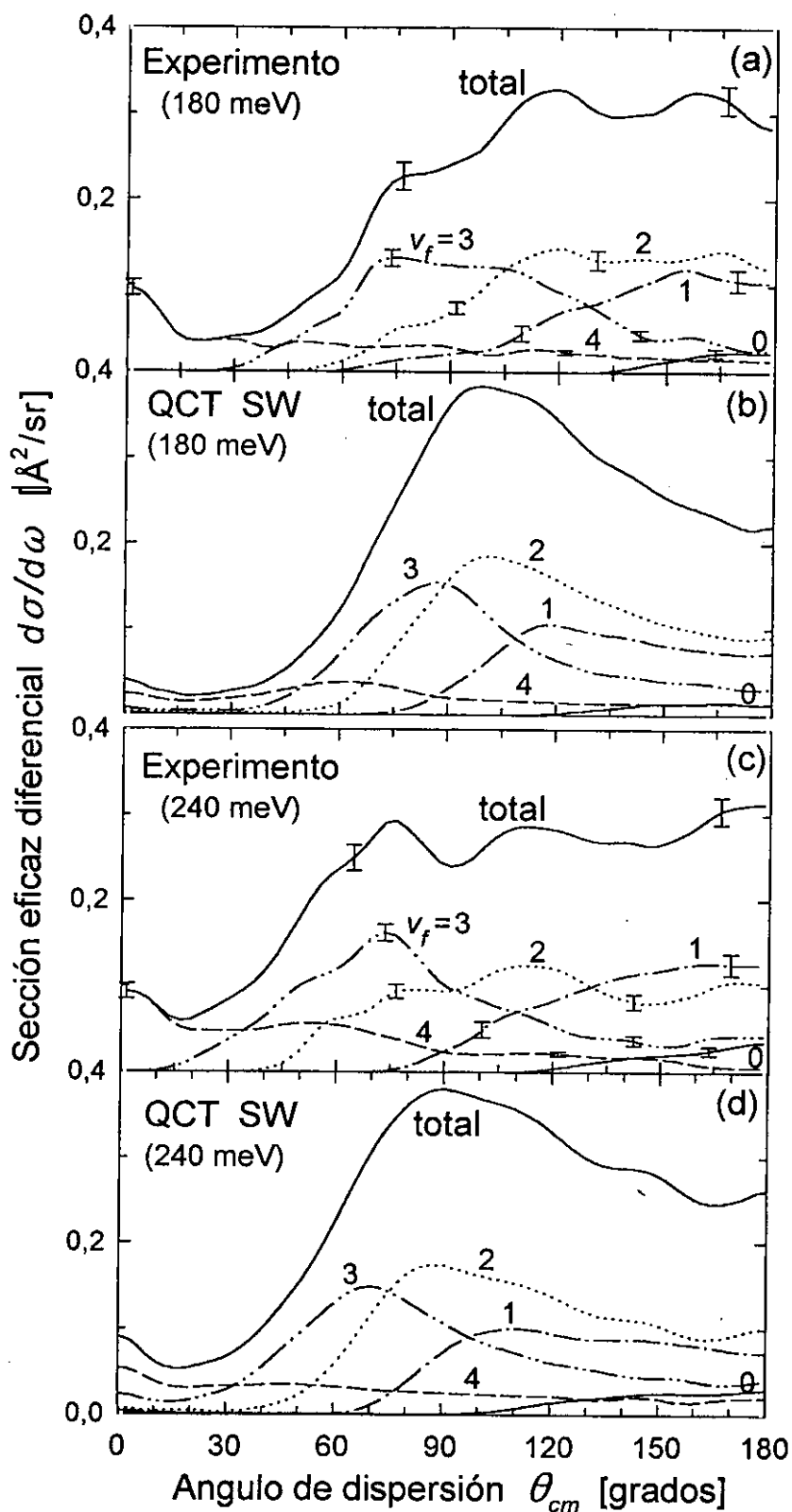


Figura 4.8: Secciones eficaces diferenciales para los productos vibracionales $DF(v_f)$ de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$ a $E_{cm} = 180$ y 240 meV. (a) y (b) Experimento; (c) y (d) cálculo cuasi-clásico (QCT) en la superficie SW.

apreciables en la sección eficaz total. De hecho, las diferencias más significativas entre el cálculo y el experimento se observan para todos los productos vibracionales a los ángulos de dispersión grandes ($\theta_{cm} > 140^\circ$), donde las SED cuasiclásicas subestiman sistemáticamente los valores experimentales.

En términos cualitativos, el cálculo QCT predice correctamente la evolución de las SED de los distintos productos vibracionales: $v_f=2$ es el estado vibracional con mayor sección eficaz a ángulos de dispersión grandes, mientras que $v_f=3$ domina a ángulos intermedios ($\theta_{cm}=75^\circ-140^\circ$) y $v_f=4$ lo hace en el intervalo de ángulos pequeños. En el caso de $v_f=1$, a pesar de que la sección eficaz QCT es unas 5 veces mayor que en el mismo cálculo a 90 meV, ésta es aún aproximadamente un factor 2 menor que la SED experimental en todo el intervalo angular.

La sección eficaz diferencial QCT de $v_f=4$ presenta una estructura con un máximo ancho centrado en $\theta_{cm} \approx 100^\circ$ y se extiende con un valor apreciable hasta ángulos pequeños, $\theta_{cm} \approx 0^\circ$, en buen acuerdo con el experimento. La SED cuasiclásica aparece, sin embargo, globalmente más confinada en los ángulos de dispersión intermedios y subestima la contribución reactiva en el intervalo $\theta_{cm}=30^\circ-75^\circ$ en el cual la SED experimental presenta un valor y una estructura muy significativos.

$E_{cm}=140$ meV: Como se puede observar en la figura 4.7b, el cálculo QCT en la SEP SW a 140 meV también reproduce las características más relevantes de las secciones eficaces experimentales a la misma energía de colisión. El acuerdo es especialmente bueno para el producto vibracional $v_f=3$ en todo el intervalo angular. Por el contrario, $v_f=1$ y $v_f=2$, bien reproducidos en el cálculo para ángulos intermedios, son subestimados a ángulos grandes hasta en un 30%. En particular, la SED QCT para $v_f=2$ resulta apreciablemente desplazada hacia ángulos de dispersión pequeños respecto al experimento, lo cual provoca un desplazamiento análogo de la SED total con una pronunciada caída de la sección eficaz, no observada experimentalmente, en el intervalo $\theta_{cm}=120^\circ-180^\circ$, similar pero más pronunciada que la obtenida en el mismo cálculo a 110 meV.

Por otra parte, a pesar del buen acuerdo general en la SED de $v_f=4$, el cálculo QCT para este producto discrepa significativamente de los resultados experimentales en el intervalo de ángulos de dispersión más pequeños ($\theta_{cm}=0^\circ-20^\circ$) donde el valor de la sección eficaz resulta subestimado en un factor 4. La SED cuasiclásica para $v_f=4$ presenta además una estructura ancha con un máximo en torno a 75° que parece estar presente en el experimento a ángulos de dispersión menores, alrededor de 50° .

Como se discutirá más adelante en el apartado V.A, las discrepancias observadas entre las SED vibracionales cuasiclásicas en la SEP SW y las experimentales son principalmente consecuencia del comportamiento específico que predice este cálculo para la reacción $F+D_2(j_i=0)$ a partir del estado rotacional fundamental del D_2 , el más poblado en los presentes experimentos. La sección eficaz diferencial cuasiclásica para este es-

tado rotacional inicial carece de una contribución reactiva apreciable para los productos $v_f = 1$ y $v_f = 2$ a ángulos de dispersión grandes y para $v_f = 4$ a ángulos pequeños, en contraste con los resultados del mismo cálculo para $j_i = 1, 2$ (véase la figura 5.1). Aunque este efecto coincide cualitativamente con la notable influencia de la rotación inicial sobre la reactividad del sistema $F + D_2$ observada en los experimentos de dispersión (apartado III.I), el acuerdo no es cuantitativo, como se verá en el apartado V.A.

$E_{cm} = 180$ y 240 meV: Estas dos energías de colisión, las más altas incluidas en los presentes experimentos, han sido investigadas teóricamente únicamente mediante cálculos dinámicos QCT en la superficie de potencial SW. Las SED vibracionales resultantes de dicho cálculo se representan en la figura 4.8 junto con las curvas experimentales. Como se ha venido haciendo para el resto de las energías de colisión, los resultados cuasiclásicos están promediados de acuerdo a las poblaciones rotacionales iniciales del D_2 estimadas para los experimentos correspondientes ($T_{rot} = 85$ K y 135 K para $E_{cm} = 180$ y 240 meV, respectivamente; véase la tabla II.8).

A pesar del acuerdo cualitativo general observado entre el cálculo y el experimento para las SED, en la línea de los resultados obtenidos para las energías de colisión más bajas ($90-140$ meV), también se observan discrepancias significativas. Tanto a 180 meV como a 240 meV el cálculo QCT subestima la sección eficaz de dispersión reactiva a ángulos grandes ($\theta_{cm} > 120^\circ$), así como la magnitud del pico en la SED experimental en el intervalo $\theta_{cm} < 20^\circ$, en coincidencia cualitativa con los resultados del mismo cálculo a 140 meV discutidos anteriormente. De nuevo, estas deficiencias reflejan el resultado del cálculo cuasiclásico para el estado rotacional inicial $j_i = 0$, significativamente distinto del resultado del mismo cálculo para $j_i = 1, 2$ (figura 5.1). De hecho, las discrepancias entre las secciones eficaces QCT y las experimentales son menos importantes que las observadas a 140 meV debido principalmente a la menor participación relativa de D_2 reactivos en $j_i = 0$.

La sección eficaz diferencial experimental del producto $v_f = 3$ es de nuevo la mejor descrita por el cálculo QCT, tanto en la localización angular del máximo en la SED como en la forma la distribución. Por el contrario, las SED cuasiclásicas para $v_f = 1$ y $v_f = 2$ se encuentran desplazadas hacia ángulos pequeños respecto a las curvas experimentales y subestiman notablemente el valor de la sección eficaz a ángulos grandes, lo cual se refleja claramente en la SED total (sumada a todos los estados vibracionales). Adicionalmente, mientras que la SED total experimental presenta una estructura ondulante que refleja la posición de los máximos en las distintas SED vibracionales, la curva teórica es más pobre en estructura. Esto es debido a la mucho menor separación entre dichos máximos como consecuencia del mayor confinamiento de las SED cuasiclásicas en los ángulos de dispersión intermedios.

Destaca el hecho de que el cálculo QCT a 180 meV subestime hasta en un factor 6 la sección eficaz del producto $v_f = 4$ en los ángulos de dispersión pequeños. A 240 meV

la subestimación es más moderada, de un factor 2. El efecto se aprecia claramente en la simulación de los espectros de tiempo de vuelo a $\Theta_{lab}=9.5^\circ$, $E_{cm}=180$ meV y a $\Theta_{lab}=10.5^\circ$, $E_{cm}=240$ meV (figuras 4.15 y 4.16) y en las distribuciones angulares LAB correspondientes (figura 4.9f y g). Este resultado es especialmente relevante y se discute en el apartado V.B en términos de la dinámica reactiva cuasiclásica y de la topología de la superficie SW.

Nótese, por último, la notable contribución al flujo reactivo a ángulos θ_{cm} pequeños de los productos vibracionales $v_f=2$ y $v_f=3$ en el cálculo, especialmente a $E_{cm}=240$ meV donde es comparable con la contribución de $v_f=4$. Una sección eficaz reactiva para $v_f=2$ y 3 a $\theta_{cm} \approx 0^\circ$ como la que predice el cálculo QCT es en principio compatible con los presentes resultados experimentales, que incluyen ángulos de dispersión para estos productos vibracionales hasta $\theta_{cm} \approx 40^\circ$ y 25° , respectivamente. De hecho la simulación de los espectros correspondientes a dicho intervalo angular con las SED cuasiclásicas (figuras 4.15f-h y 4.16f-h) conduce a picos de tiempo de vuelo para $v_f=2$ y $v_f=3$ con una intensidad similar a la detectada experimentalmente. Sin embargo, la sección eficaz conjunta de estos dos productos a $\theta_{cm}=0^\circ$ es similar a la de $v_f=4$ en el cálculo QCT, mientras que en el experimento sería al menos 6 veces inferior.

IV.C.3 Cálculo QCT en la superficie 6SEC

$E_{cm}=83.5$ meV: Las SED cuasiclásicas calculadas en la SEP 6SEC a esta energía están representadas en la figura 4.5d. La diferencia de 6.5 meV con la energía de colisión experimental (90 meV) se debe tener en cuenta al valorar la comparación de los resultados experimentales con los teóricos debido a la rápida evolución de la sección eficaz reactiva en este intervalo energía. De hecho, la sección eficaz total resultante de este cálculo a 83.5 meV tiene un valor absoluto sensiblemente inferior al de los cálculos QCT (90 meV) y QM (87 meV) en la SEP SW discutidos anteriormente. La forma de la sección eficaz diferencial, sin embargo, está en mejor acuerdo que dichos cálculos con el experimento en todo el intervalo $\theta_{cm} > 90^\circ$.

Es interesante observar que el cálculo QCT a baja energía de colisión en las dos SEP aquí investigadas (SW y 6SEC) coinciden en una sección eficaz para $v_f=1$ prácticamente despreciable, en oposición con el cálculo QM y con el experimento. La subestimación en la SEP 6SEC se extiende asimismo al estado $v_f=2$ cuya sección eficaz diferencial es en general unas 2 veces menor que la experimental. Esto contrasta con la elevada sección eficaz que el cálculo cuasiclásico en esta superficie predice para $v_f=4$, hasta 2 veces mayor que en los cálculos en la SW y que en el experimento. El cálculo también sobreestima la sección eficaz experimental de $v_f=3$ en todo el intervalo angular $\theta_{cm} > 150^\circ$ coincidiendo en este caso aproximadamente con la curva cuántica obtenida en la superficie SW.

Uno de los resultados más notables es que la sección eficaz reactiva para $v_f=2$, $v_f=3$ y $v_f=4$ calculada en la SEP 6SEC a 83.5 meV se extiende a todo el intervalo de ángulos de dispersión con un valor apreciable, siendo la contribución de $v_f=4$ muy superior a la del resto de productos para $\theta_{cm} < 60^\circ$ (en contraste, en este caso, con el cálculo QM en la SEP SW, para el cual $v_f=3$ es el estado dominante a ángulos pequeños). Este resultado está cualitativamente de acuerdo con los experimentos de dispersión a energías de colisión superiores ($E_{cm} \geq 110$ meV, figuras 3.30b-e), pero discrepa de las observaciones de Neumark *et al.* [27] a 79 meV.

$E_{cm} = 140$ meV: Como se puede apreciar en la figura 4.7, los resultados del cálculo cuasiclásico en la superficie 6SEC presentan a esta energía de colisión diferencias muy significativas tanto respecto al mismo cálculo en la superficie SW como respecto al experimento.

El producto $v_f=3$ es el que mejor reproduce el cálculo en esta superficie aunque la sección eficaz en el intervalo $\theta_{cm} > 120^\circ$ resulta claramente sobreestimada, con valores hasta unas 3 veces mayores que los experimentales. Al disminuir el ángulo de dispersión a partir del máximo de la SED de $v_f=3$ ($\theta_{cm} \approx 105^\circ$) la sección eficaz teórica decrece con relativa lentitud y mantiene un valor significativo hasta 0° , lo cual contrasta claramente con el rápido decrecimiento observado experimentalmente que conduce a una SED para este producto despreciable en todo el intervalo $\theta_{cm} < 45^\circ$.

La sección eficaz QCT en la SEP 6SEC para $v_f=2$ crece monótonamente al aumentar el ángulo de dispersión y se estabiliza a partir de 120° permaneciendo siempre por debajo de $v_f=3$. Esto contrasta con el comportamiento experimental, mejor reproducido cualitativamente por el cálculo en la SEP SW, con un máximo cercano a $\theta_{cm} = 150^\circ$, donde la SED de $v_f=2$ es más de dos veces mayor que la de $v_f=3$, y un rápido decrecimiento a ángulos mayores. En cuanto al estado $v_f=1$ el cálculo QCT en la SEP 6SEC no evoluciona con la energía de colisión, de manera que a 140 meV, como a 83.5 meV, la SED para dicho producto vibracional es sensiblemente más baja (unas 30 veces) que en el experimento.

Finalmente, la predicción QCT en la superficie 6SEC para la SED de $v_f=4$ es cualitativamente correcta en lo que se refiere a su dependencia angular. Sin embargo, sobreestima el valor relativo de la sección eficaz en un factor de 4-5 a ángulos de dispersión grandes y hasta en un factor de 8 a ángulos pequeños. De hecho, el pronunciado pico en la SED de $v_f=4$ en $\theta_{cm} = 0^\circ - 20^\circ$, de magnitud similar incluso al valor máximo de la sección eficaz total reactiva a ángulos grandes, es uno de los aspectos más característicos de los cálculos dinámicos en esta superficie para el sistema F+D₂. Es interesante observar que los estados $v_f=2$ y $v_f=3$ también contribuyen, aunque en mucha menor medida, a la dispersión en el intervalo de ángulos cercanos a 0° , un efecto que también se obtiene en los cálculos cuasiclásicos en la SEP SW (figuras 4.6-4.8).

IV.D Simulación de los experimentos

La predicción de los distintos cálculos dinámicos en las superficies SW y 6SEC para las distribuciones angulares del flujo de productos $DF(v_f)$ en el laboratorio (figuras 4.9a–g) y para los espectros de tiempo de vuelo a direcciones de dispersión representativas (figuras 4.10–4.16) se presentan a continuación a la vez que se discuten sus características más notables.

Como se describe en el apartado IV.B.3, tanto las distribuciones angulares como los espectros han sido simulados a partir de las secciones eficaces diferenciales estado a estado teóricas con las condiciones cinemáticas y la resolución de los correspondientes experimentos de dispersión utilizando las expresiones introducidas en el apartado III. Las distribuciones angulares se consideran en todos los casos en el plano de colisión de los reactivos $F+D_2$ ($\Phi_{lab}=0^\circ$).

IV.D.1 Cálculo QM en la superficie SW

La distribución angular LAB de productos simulada con los resultados del cálculo QM en la superficie SW a $E_{cm}=87$ meV se representa en la figura 4.9a, donde se pueden apreciar tres regiones angulares diferenciadas según el flujo de productos. En primer lugar, para los ángulos de dispersión más grandes, $\Theta_{lab} \geq 60^\circ$, accesibles cinemáticamente para los estados vibracionales $v_f=0, 1$ y 2 la distribución angular teórica está en buen acuerdo con la experimental.

En el intervalo entre $\Theta_{lab} \approx 23^\circ$ y 60° (23° coincide aproximadamente con Θ_{CM} , la dirección de la velocidad LAB del centro de masas del sistema, \mathbf{v}_{cm}) la DA cuántica presenta dos pronunciados máximos que experimentalmente aparecen mucho más suavizados. Como se puede observar en la figura 4.9a, dichas estructuras están asociadas con el flujo de productos en los estados $v_f=3$ y $v_f=4$ dispersados a ángulos θ_{cm} grandes (véase también el diagrama de Newton en la figura 3.1) el cual resulta significativamente sobreestimado por el cálculo. Este efecto se corresponde con el hecho de que la sección eficaz diferencial para estos productos es a $\theta_{cm} \approx 180^\circ$ hasta un 75% mayor en el cálculo QM que en el experimento, como se aprecia en la figura 4.5.

Finalmente, para $\Theta_{lab} < 23^\circ$ la DA cuántica decrece rápidamente y presenta un pequeño máximo en torno a 7° procedente de productos $DF(v_f=4)$ dispersados en $\theta_{cm} \approx 0^\circ$. Debido a que la sección eficaz QM de $v_f=3$ es apreciable en todo el intervalo angular CM, como se discutió en el apartado IV.C (figura 4.5), el flujo de productos en este estado vibracional es apreciable hasta $\Theta_{lab}=0^\circ$ (el flujo teórico incluso crece para ángulos negativos, no representados en la figura, hasta $\Theta_{lab} \approx -8^\circ$ que corresponde a $\theta_{cm}=0^\circ$ para $v_f=3$).

Como se puede apreciar en la figura 4.10, en los espectros de tiempo de vuelo simulados resultan especialmente bien reproducidos los picos asociados con productos vibracionales dispersados a ángulos grandes ($\theta_{cm} \approx 180^\circ$): espectro a $\Theta_{lab} = 60^\circ$ para $v_f = 1, 2$, a $\Theta_{lab} = 50^\circ$ para $v_f = 3$ y a $\Theta_{lab} = 35^\circ$ para $v_f = 4$. El acuerdo de la simulación teórica con los picos de tiempo de vuelo experimentales se degrada, en general, al decrecer Θ_{lab} (y con él θ_{cm}) como reflejo de las deficiencias observadas en las secciones eficaces diferenciales QM presentadas en el apartado IV.C anterior.

En la figura 4.10 se observa que los picos de tiempo de vuelo del producto $v_f = 1$ quedan sistemáticamente subestimados en los espectros a ángulos menores de $\Theta_{lab} = 50^\circ$. Para $v_f = 2$ el cálculo predice un pico en excelente acuerdo con el experimento a $\Theta_{lab} = 60^\circ$ que se vuelve demasiado alto y estrecho en los espectros por debajo de 54° . Llama también la atención la clara sobreestimación de la altura del pico de tiempo de vuelo de $v_f = 3$ en los espectros con $\Theta_{lab} = 60^\circ$ y 54° ($\theta_{cm} = 150^\circ - 180^\circ$), lo cual sin embargo se invierte, pasando la intensidad de dicho pico a ser subestimada a $\Theta_{lab} = 29^\circ$ y 24° ($\theta_{cm} = 90^\circ - 110^\circ$). Este efecto pone de manifiesto el comportamiento anteriormente descrito para la SED de $v_f = 3$ que tiene un valor mayor que el experimental a los ángulos de dispersión grandes pero que también decrece más rápido al disminuir θ_{cm} .

En cuanto al producto $v_f = 4$, también en consonancia con la forma de la SED predicha por el cálculo, el pico experimental resulta sobreestimado en el espectro con $\Theta_{lab} = 29^\circ$ ($\theta_{cm} = 125^\circ$) pero subestimado a 24° ($\theta_{cm} = 100^\circ$). La posición y forma de los picos de tiempo de vuelo en las simulaciones QM se discutirá en detalle en el apartado IV.E en relación con las SED para los distintos estados rotacionales finales dentro de cada producto vibracional.

IV.D.2 Cálculo QCT en la superficie SW

Como se puede observar en la figura 4.9b, la distribución angular de productos simulada a partir de las SED cuasiclásicas a 90 meV es cualitativamente similar a la resultante del cálculo cuántico. La discusión del apartado anterior en relación a la DA cuántica es, por tanto, también válida en este caso.

La única diferencia significativa entre ambos resultados teóricos afecta al flujo de productos en el estado vibracional $v_f = 4$ próximos a Θ_{CM} ($\Theta_{lab} = 23^\circ$). En esta región de dispersión, en la que se detectan ángulos CM intermedios, $\theta_{cm} \approx 80^\circ - 130^\circ$, el cálculo QCT predice para este estado vibracional una sección eficaz muy superior a la del cálculo QM. El experimento se aproxima en este caso mejor a los resultados cuánticos, como se aprecia además de en la distribución angular también en la simulación de los espectros. En este sentido, en la figura 4.11 se puede observar que los picos de tiempo

de vuelo para $v_f=4$ simulados con las SED cuasiclásicas sobreestiman hasta en un factor ~ 2 la altura de los picos experimentales en los espectros a $\Theta_{lab}=24^\circ$ y 29° .

Esta estructura en la DA de $v_f=4$ es una característica del cálculo cuasiclásico en la superficie SW que está presente para todas las energías de colisión investigadas y que contrasta con los resultados experimentales. De hecho, la distribución angular cuasiclásica a $E_{cm}=110$ meV (figura 4.9c) difiere cualitativamente de la experimental para $v_f=4$ debido al exagerado máximo en $\Theta_{lab} \approx 23^\circ$, aún más pronunciado que a 90 meV, a pesar de que presenta un acuerdo notablemente bueno con el experimento para los estados vibracionales $v_f=2$ y $v_f=3$.

De la distribución angular QCT a 110 meV cabe también resaltar el bajo flujo de productos en comparación con el experimento para el producto $v_f=1$ en todo el intervalo angular y para $v_f=4$ en $\Theta_{lab}=5^\circ-18^\circ$. Esto último está relacionado con la subestimación por parte del cálculo cuasiclásico de la sección eficaz de $v_f=4$ a ángulos de dispersión pequeños ($\theta_{cm}=0^\circ-60^\circ$). Como se discutió en el apartado IV.C, ésta es otra de las deficiencias del cálculo QCT en la superficie SW que persiste a todas las energías de colisión incluidas en la presente investigación.

En la figura 4.9d se representa la distribución angular LAB de los distintos productos vibracionales $DF(v_f)$ simulada con las SED del cálculo QCT en la superficie SW a $E_{cm}=140$ meV. De nuevo destaca especialmente un diferenciado máximo en la distribución teórica en $\Theta_{lab} \approx 25^\circ$, muy cercano a Θ_{CM} (la dirección de \mathbf{v}_{cm}). Dicha estructura proviene principalmente, como a las energías de colisión inferiores, de una contribución al flujo de productos "anómalamente" elevada y estrecha para $v_f=4$ en comparación con el experimento. Este efecto se manifiesta en la simulación de los espectros de tiempo de vuelo en esta región angular (espectros con $\Theta_{lab}=23^\circ$ y 27° en la figura 4.13) y parece hacerse más pronunciado a medida que crece la energía de colisión.

El cálculo QCT en la SEP SW predice también un flujo total de productos demasiado bajo en los ángulos $\Theta_{lab} > 40^\circ$, por un lado, y $\Theta_{lab} < 20^\circ$, por otro, como consecuencia de la correspondiente subestimación de la sección eficaz diferencial en el sistema CM en las regiones $\theta_{cm}=120^\circ-180^\circ$ para $v_f=1, 2, 3$ y $\theta_{cm}=0^\circ-20^\circ$ para $v_f=4$, respectivamente (véase la figura 4.7 y la discusión del apartado IV.C). A pesar de ello, en la figura 4.9d se puede apreciar que la distribución angular experimental de los estados finales $v_f=1, 2$, y 3 queda en general bien reproducida en el cálculo.

Las distribuciones angulares de productos resultantes del cálculo QCT a $E_{cm}=180$ y 240 meV son cualitativamente muy parecidas a las obtenidas a 140 meV. Como se puede apreciar en las figuras 4.9f, g, el cálculo reproduce a ambas energías correctamente en general la DA experimental a los ángulos de dispersión grandes, $\Theta_{lab} > 40^\circ$. El buen acuerdo con el experimento se extiende a todo el intervalo de ángulos de dispersión para los productos vibracionales $v_f=1$ y, especialmente, $v_f=3$.

Destaca una vez más el ancho máximo en la distribución teórica que abarca el intervalo $\Theta_{lab}=20^\circ-30^\circ$. En este caso, sin embargo, a diferencia de lo observado a las energías de colisión inferiores, la sobreestimación del flujo reactivo proviene de $v_f=4$ con una contribución muy apreciable de productos $v_f=2$. Las distribuciones angulares para estos dos estados vibracionales son precisamente las que presentan las mayores diferencias con las curvas experimentales. Un análisis detallado de esta estructura revela que la contribución de $v_f=4$ proviene a todas las energías de colisión investigadas del cálculo cuasiclásico para la reacción $F+D_2(j_i=0)$ a partir de deuterio en el estado rotacional fundamental, el cual sobreestima la sección eficaz de los estados rotacionales altos ($j_f \geq 6$) dentro de este producto vibracional. Este efecto se discute en detalle en el apartado IV.E (véanse las figuras 4.21–4.26) y queda corroborado por las simulaciones de los espectros de tiempo de vuelo correspondientes a este intervalo angular (figuras 4.11–4.16).

La distribución angular QCT para $v_f=4$ a $E_{cm}=180$ y 240 meV difiere de la experimental en mayor medida de lo que parecería esperar a partir de la mera inspección de las secciones eficaces diferenciales (figura 4.8). Éste es un ejemplo claro de cómo aspectos poco aparentes en las SED en el sistema de centro de masa pueden tener efectos muy significativos en el sistema de laboratorio. En este mismo sentido es interesante observar que, debido al favorable jacobiano de la transformación CM-LAB que le afecta, $v_f=4$, el estado vibracional de mayor energía interna, resulta el más sensiblemente afectado en el sistema de laboratorio por las características de la sección eficaz diferencial CM. De este modo, la subestimación de la sección eficaz de $v_f=4$ a ángulos de dispersión pequeños, $\theta_{cm} \approx 0^\circ-20^\circ$, por parte del cálculo QCT en la superficie SW en relación con el experimento, se manifiesta claramente en el flujo de productos en el intervalo angular LAB correspondiente, $\Theta_{lab} \approx 7^\circ-13^\circ$. Por otro lado, la también significativa sobreestimación teórica de la SED para $v_f=1, 2$ a ángulos grandes, $\theta_{cm} > 120^\circ$, induce sólo un ligero aumento de la distribución angular LAB de estos productos en el intervalo $\Theta_{lab} \approx 55^\circ-80^\circ$.

IV.D.3 Cálculo QCT en la superficie 6SEC

La distribución angular de productos DF a $E_{cm}=140$ meV predicha cuasiclásicamente en la superficie de potencial 6SEC se representa en la figura 4.9e. La sobreestimación por parte del cálculo QCT en esta superficie de la sección eficaz diferencial CM del estado final $v_f=4$ se manifiesta de forma dramática en el sistema de referencia de laboratorio. El flujo de productos DF($v_f=4$) domina la distribución angular reactiva teórica en todo el intervalo angular $\Theta_{lab}=5^\circ-50^\circ$ con un valor al menos 3 veces mayor que el experimental en todos los casos. El resultado de multiplicar la DA de $v_f=4$ por un factor 0.25 se incluye también en la figura y demuestra el hecho en principio sorprendente de que la forma de la distribución experimental queda

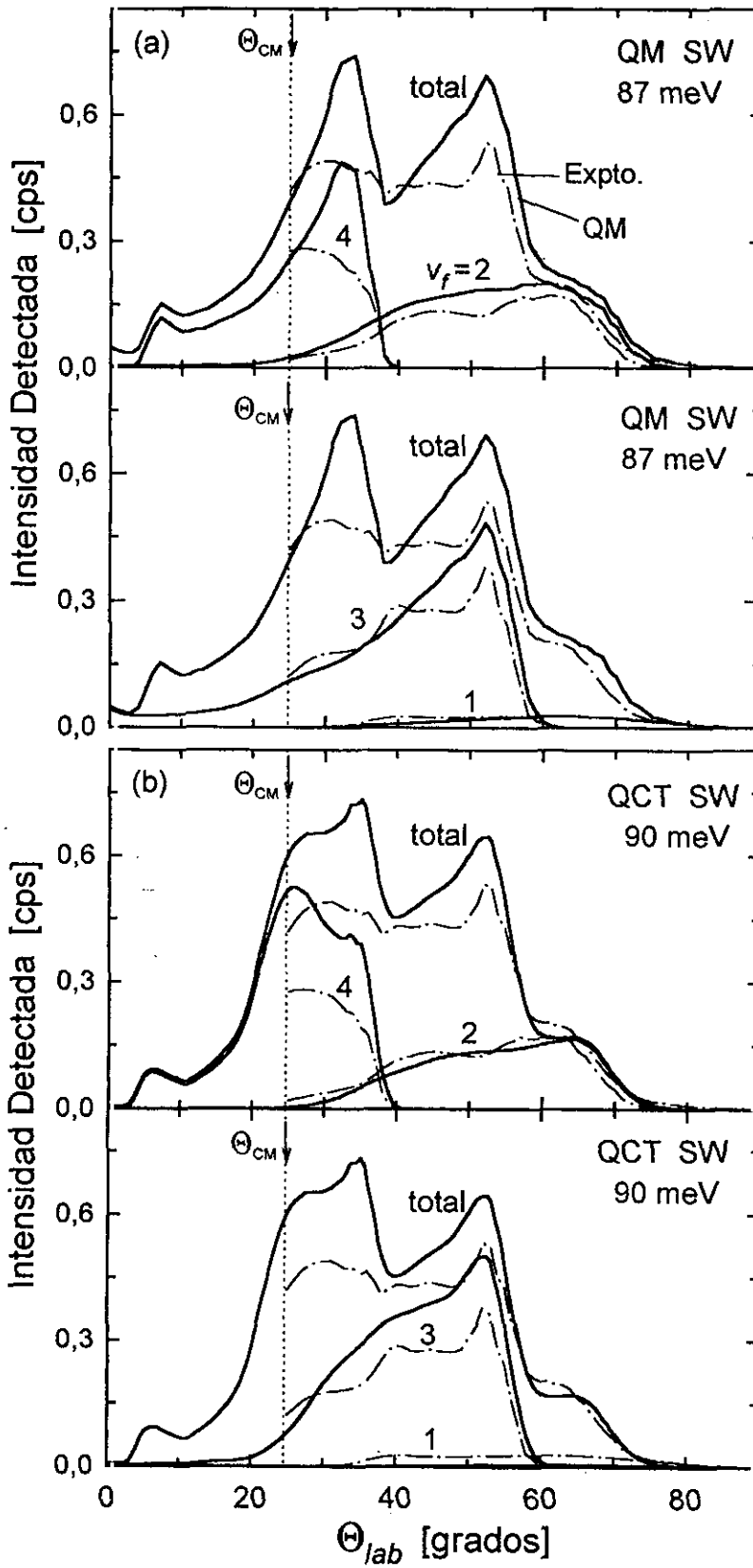


Figura 4.9.

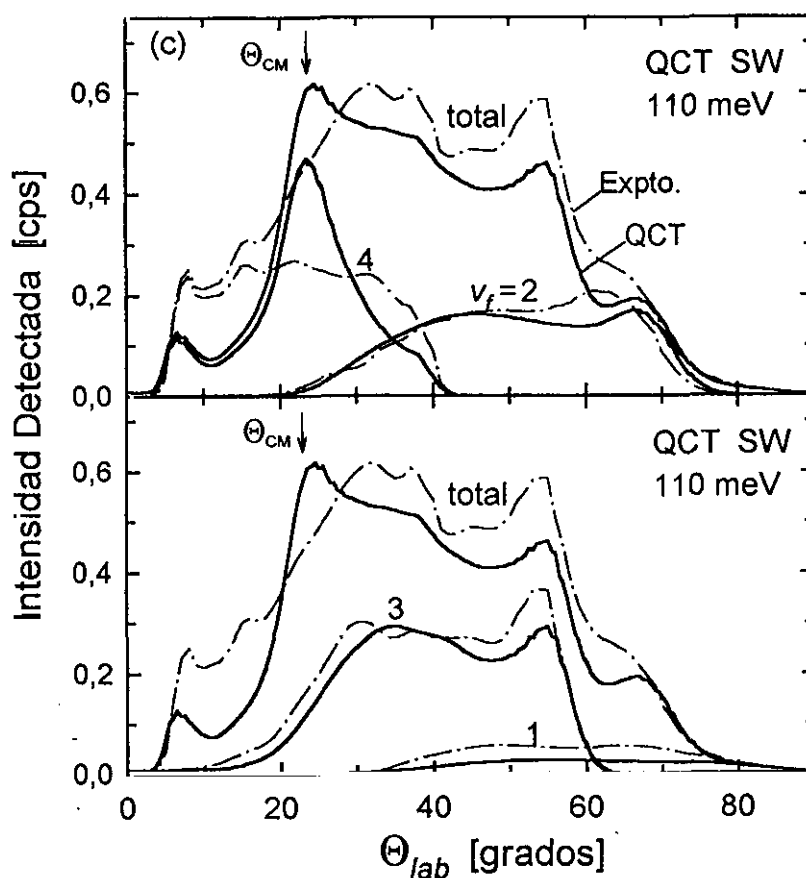


Figura 4.9: Distribuciones angulares en el laboratorio teóricas y experimentales del flujo de productos DF de la reacción $F+D_2$ (véase también la figura 3.29). Los resultados de cada uno de los cálculos dinámicos (—) se comparan con el experimento (— · —) en dos paneles para mostrar con claridad la distribución angular de cada uno de los productos vibracionales $v_f=0-4$. (a) Cálculo cuántico (QM) en la superficie SW a $E_{cm}=87$ meV; (b) Cálculo cuasiclásico (QCT) en la superficie SW a $E_{cm}=90$ meV; (c) y (d) Cálculos cuasiclásicos en la superficie SW a $E_{cm}=110$ y 140 meV; (e) Cálculo cuasiclásico en la superficie 6SEC a $E_{cm}=140$ meV; (f) y (g) Cálculos cuasiclásicos en la superficie SW a $E_{cm}=180$ y 240 meV. El ángulo Θ_{CM} denota la dirección de la velocidad LAB del centro de masas del sistema FD_2 en las condiciones cinemáticas de cada experimento (véanse los diagramas de Newton en las figuras 3.1, 3.3, 3.5, 3.7, 3.9).

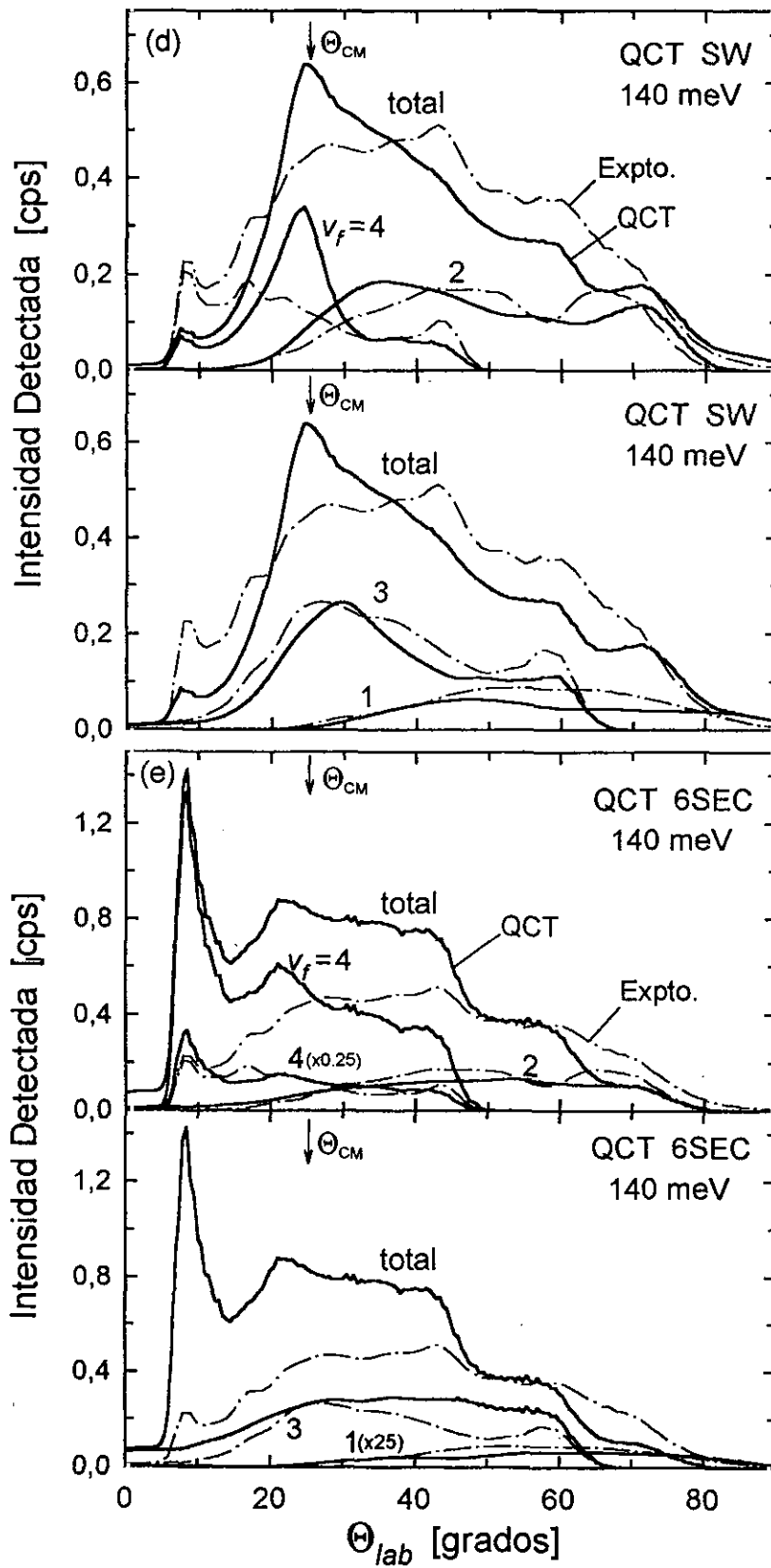


Figura 4.9 (continuación).

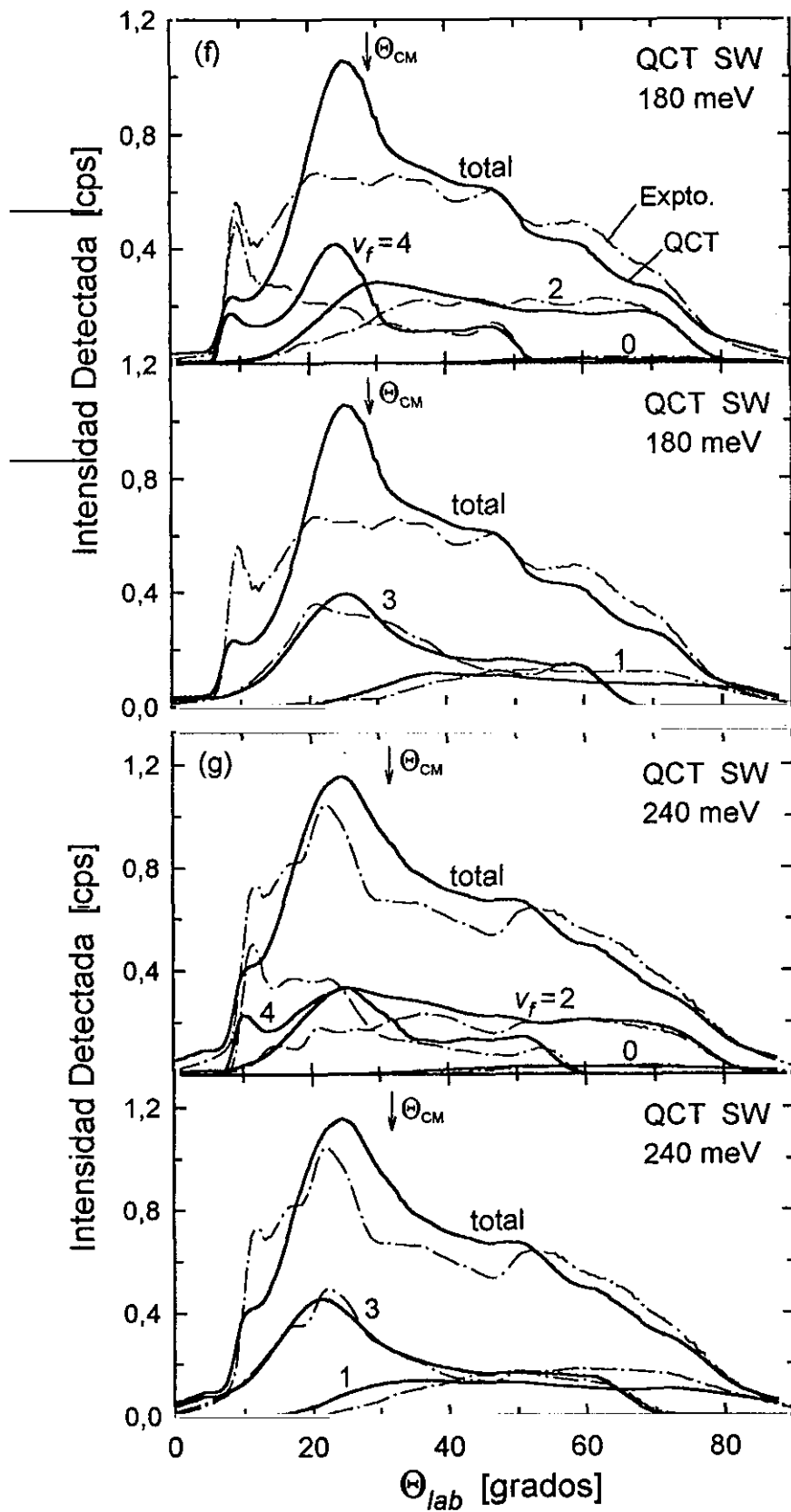


Figura 4.9 (continuación).

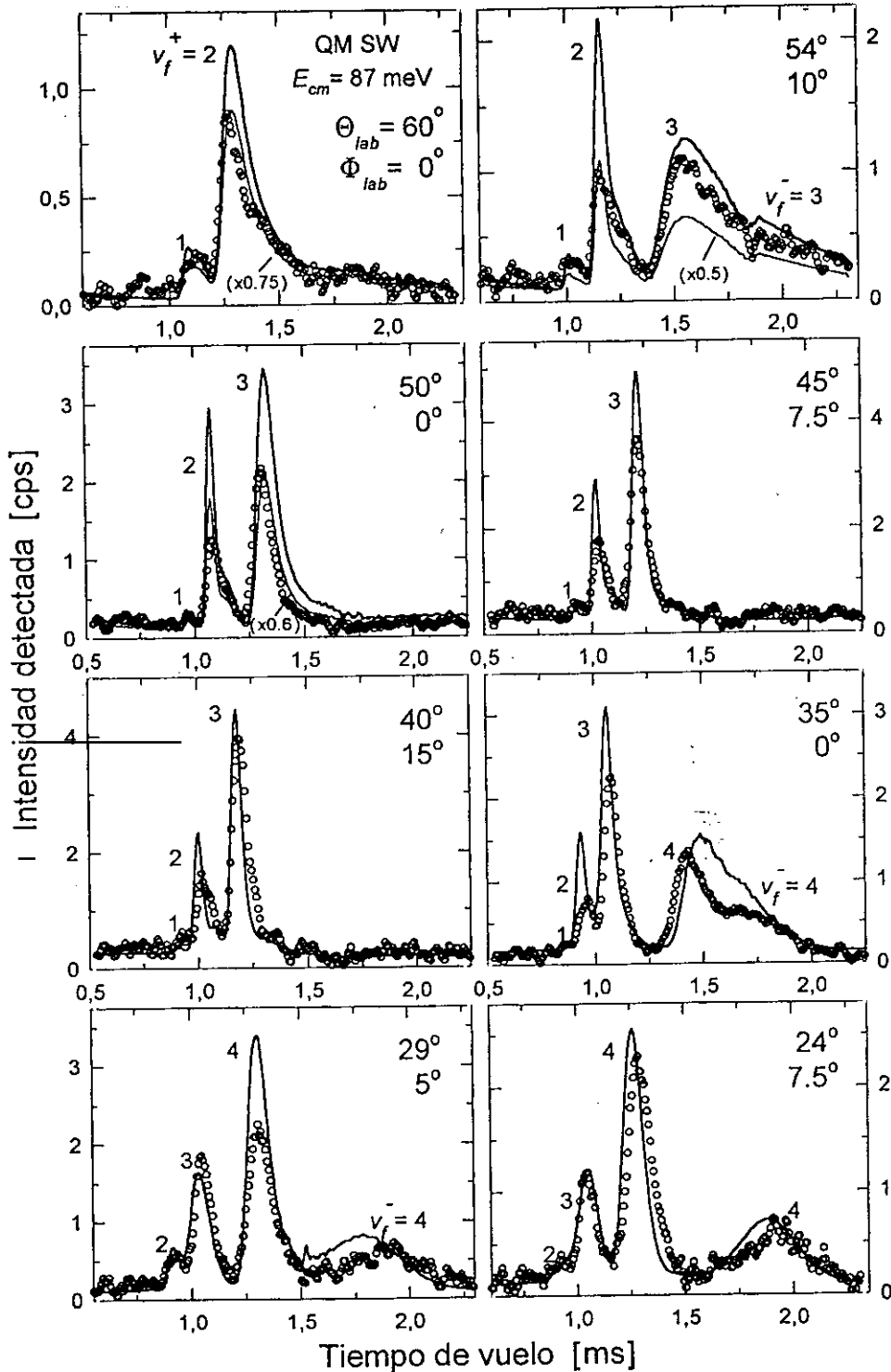


Figura 4.10: Espectros de tiempo de vuelo del producto DF de la reacción $F+D_2$ del experimento a $E_{cm}=90$ meV, simulados con las secciones eficaces diferencial estado a estado del cálculo dinámico cuántico (QM) en la superficie SW a $E_{cm}=87$ meV. Las simulaciones teóricas (—) se han realizado a partir de la expresión 3.22 con el factor global de escala derivado de la calibración absoluta de los experimentos (véase el apartado III.F) sin ningún parámetro ajustable. Con el fin de comparar más directamente la forma de los picos teóricos y experimentales, algunas simulaciones se han reescalado y se indican con un trazo más fino (—) junto con el factor de escala utilizado entre paréntesis.

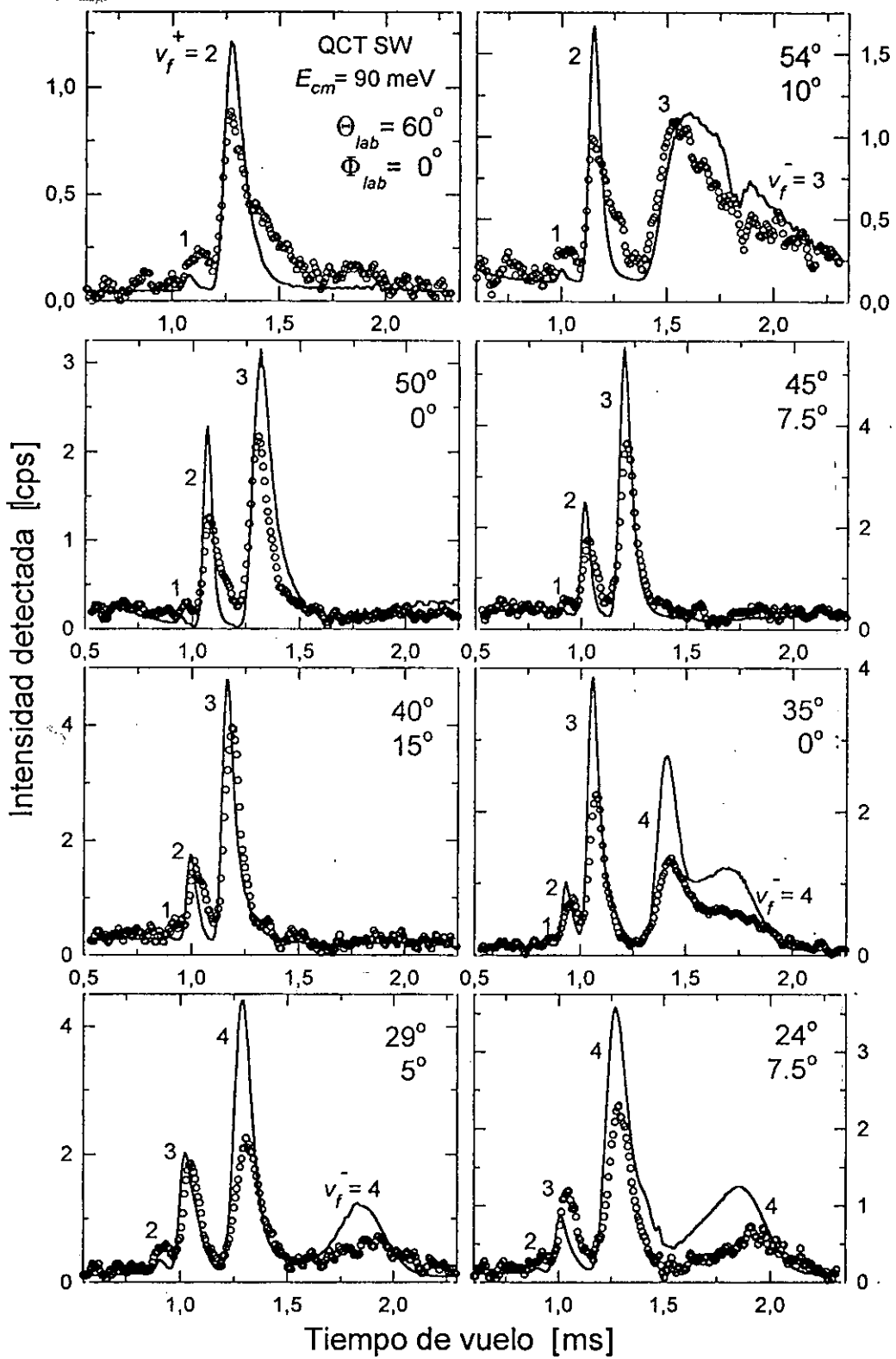


Figura 4.11: Como la figura 4.10 para el cálculo dinámico cuasiclásico (QCT) en la superficie SW a $E_{cm} = 90$ meV.

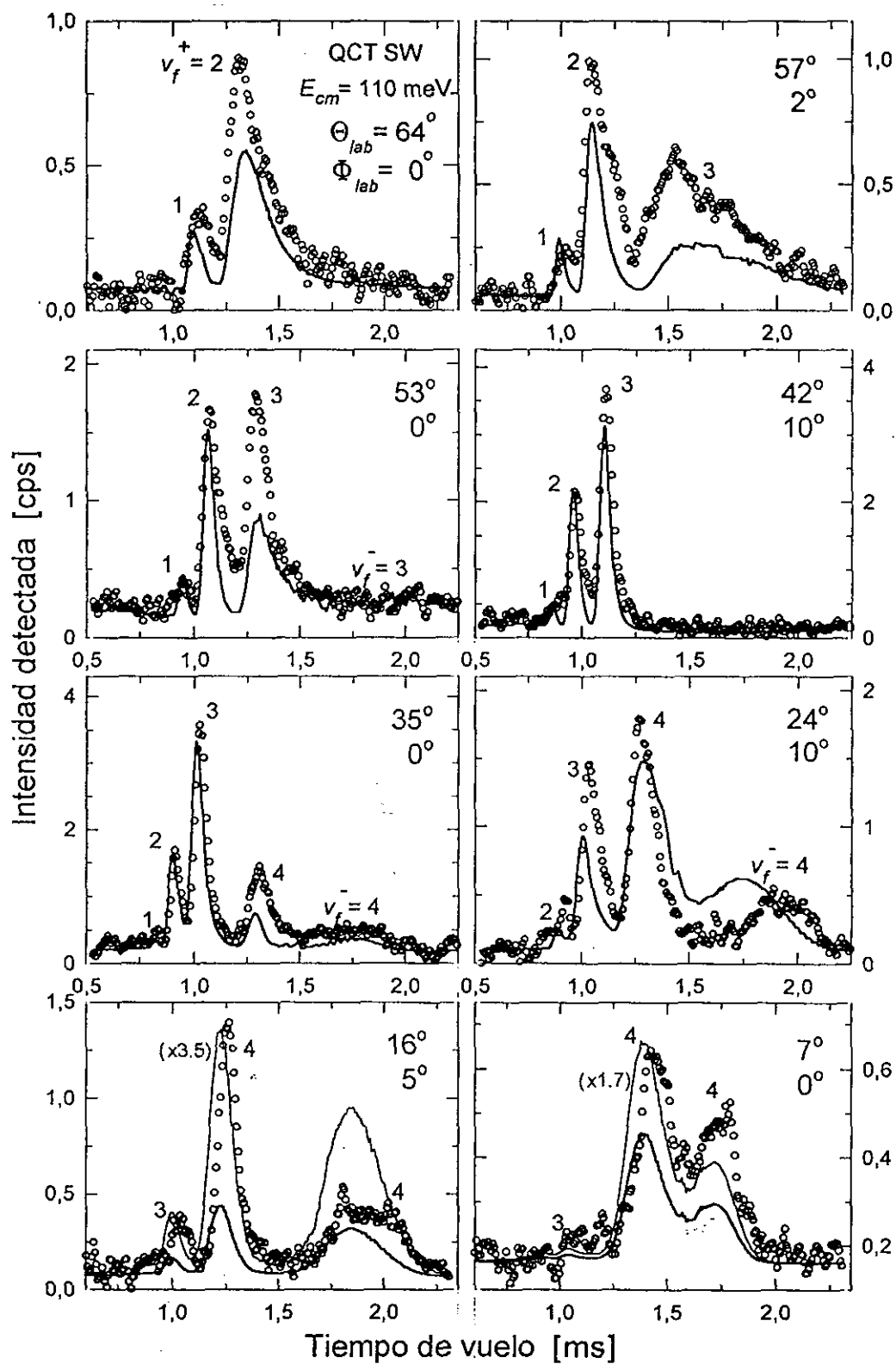


Figura 4.12: Como la figura 4.10 para el cálculo dinámico cuasiclásico (QCT) en la superficie SW a $E_{cm} = 110$ meV y espectros de tiempo de vuelo representativos del presente experimento a la misma energía de colisión.

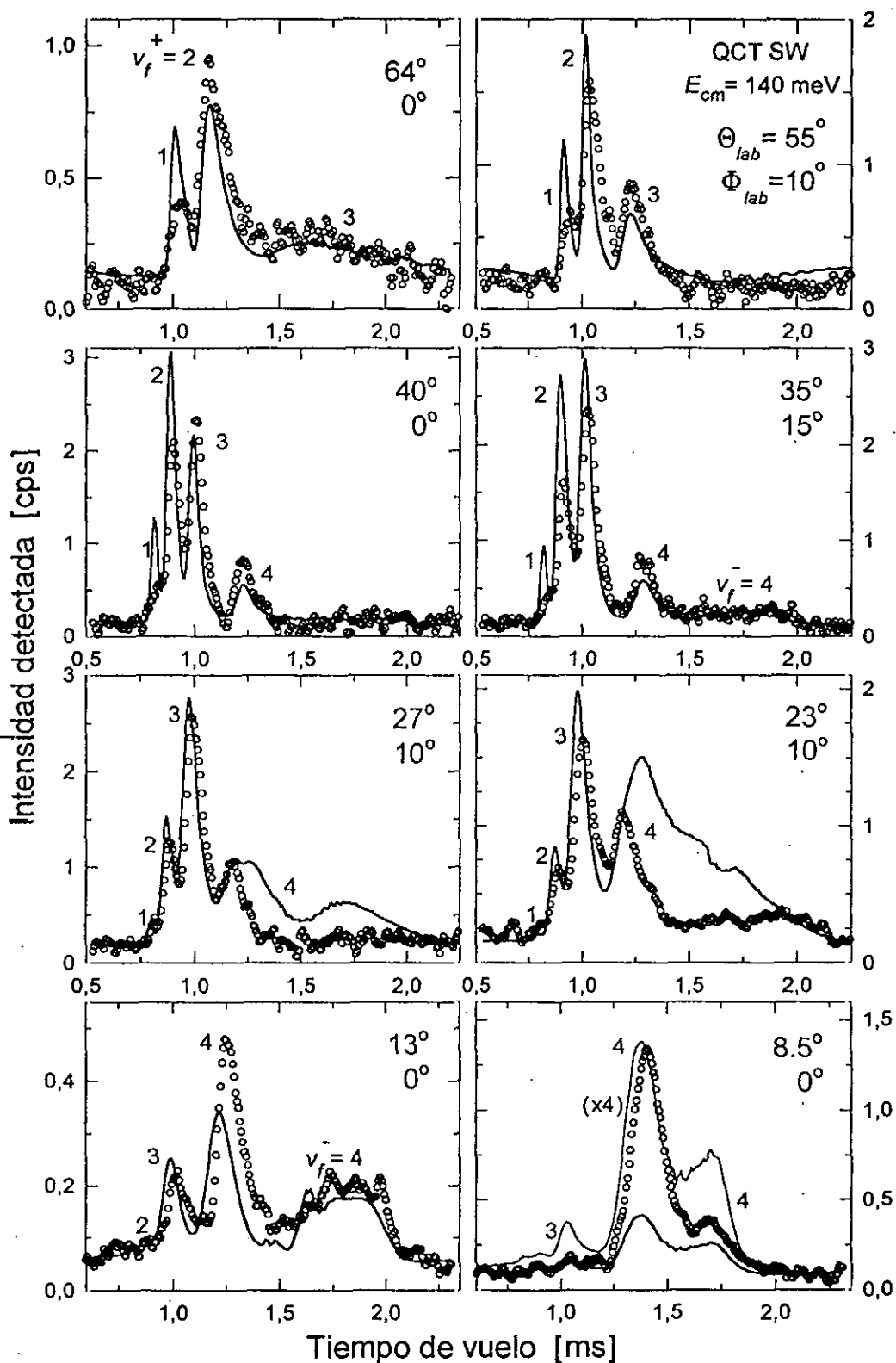


Figura 4.13: Como la figura 4.10 para el cálculo dinámico cuasiclásico (QCT) en la superficie SW a $E_{cm} = 140$ meV y espectros de tiempo de vuelo representativos del presente experimento a la misma energía de colisión.

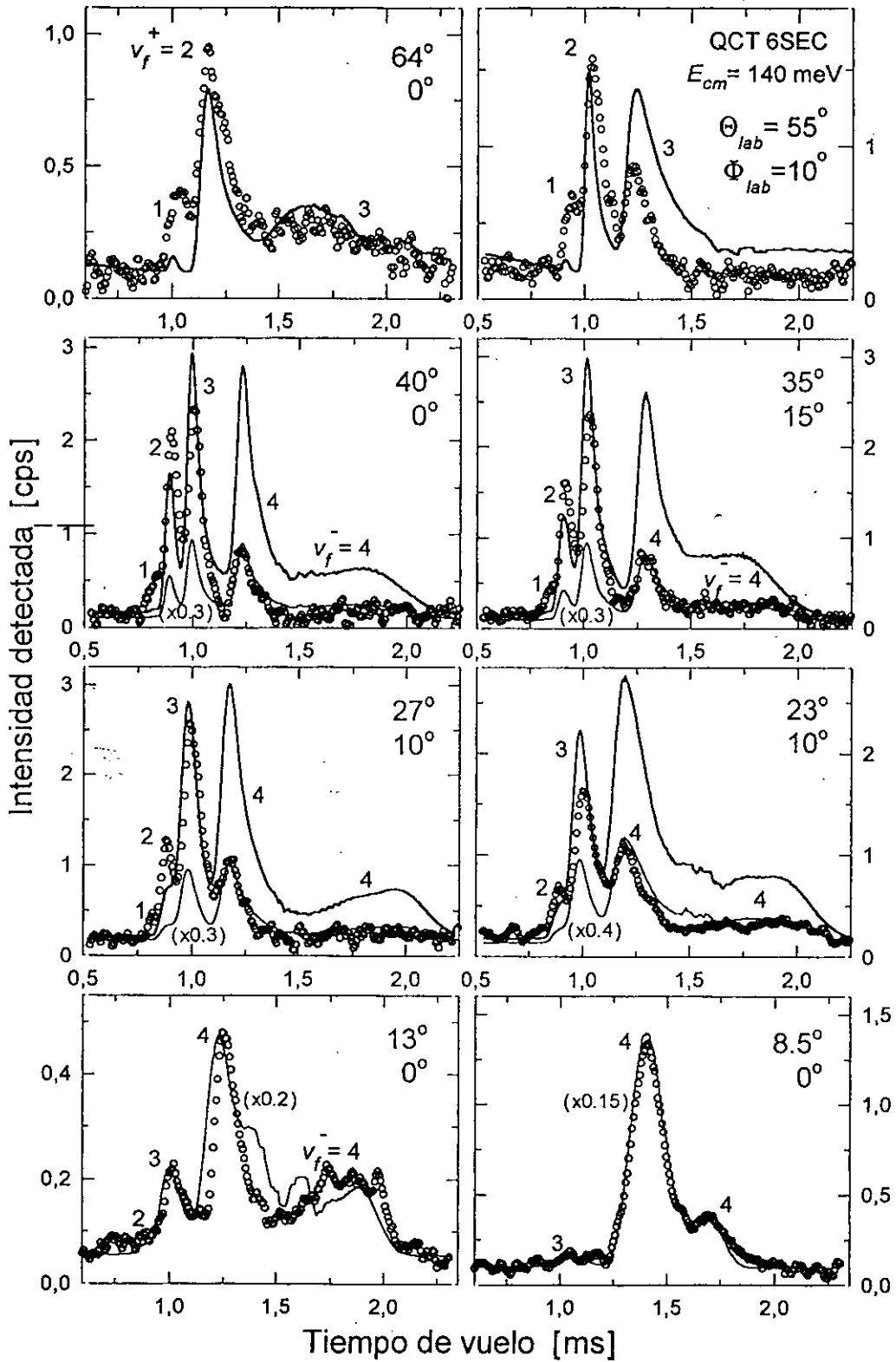


Figura 4.14: Como la figura 4.10 para el cálculo dinámico cuasiclásico (QCT) en la superficie 6SEC a $E_{cm} = 140$ meV y espectros de tiempo de vuelo representativos del presente experimento a la misma energía de colisión.

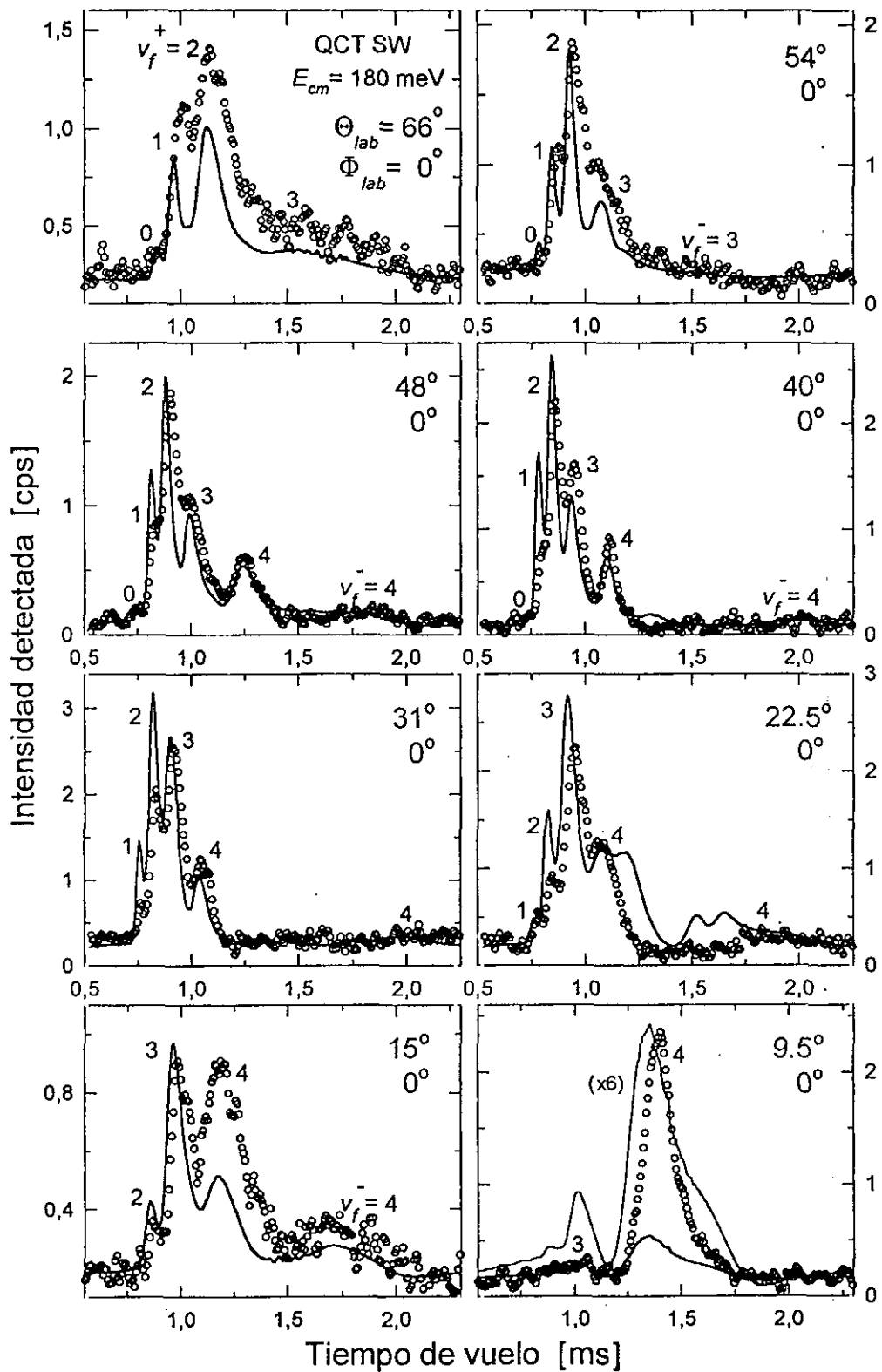


Figura 4.15: Como la figura 4.10 para el cálculo dinámico cuasiclásico (QCT) en la superficie SW a $E_{cm} = 180$ meV y espectros de tiempo de vuelo representativos del presente experimento a la misma energía de colisión.

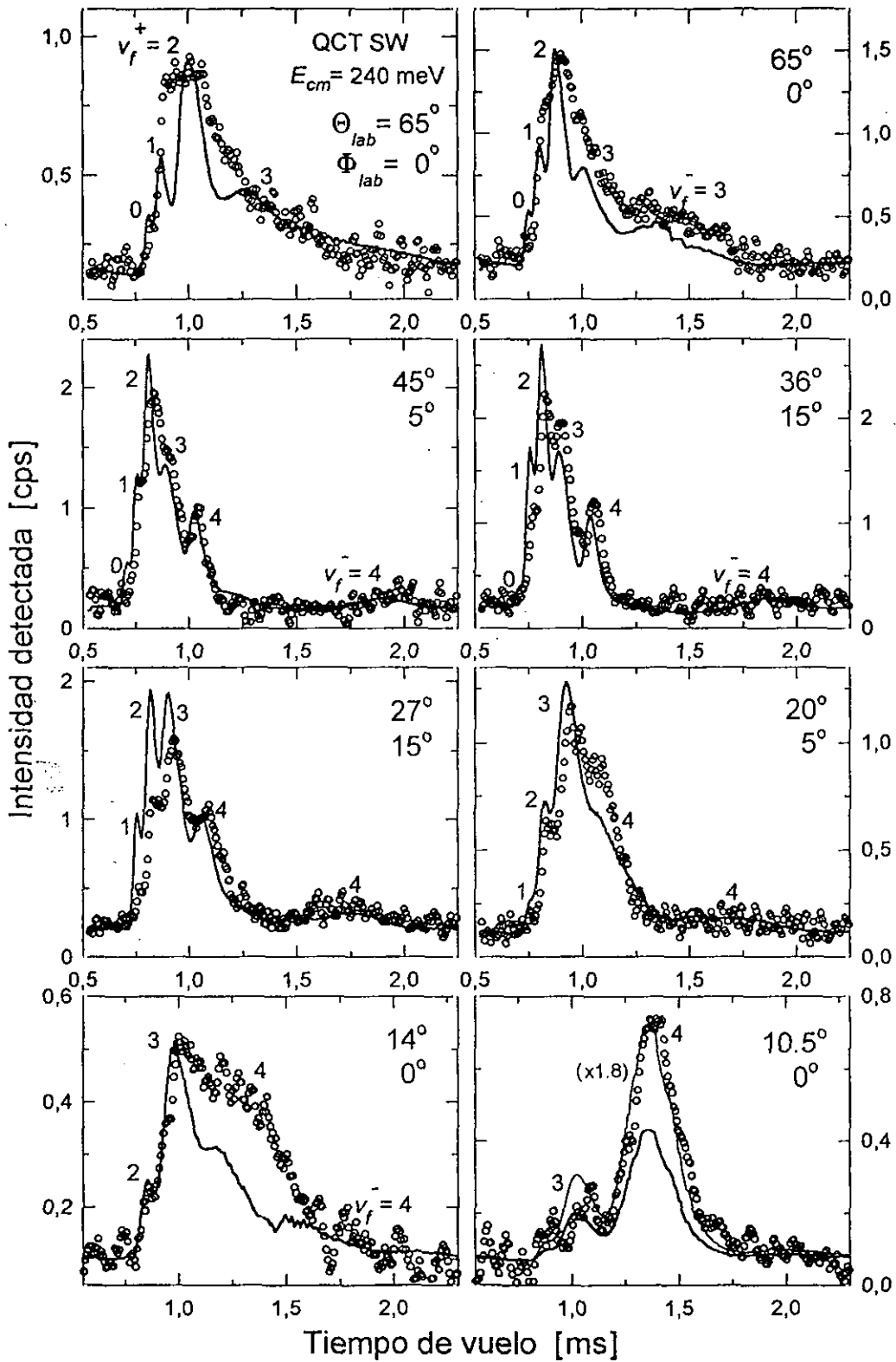


Figura 4.16: Como la figura 4.10 para el cálculo dinámico cuasiclásico (QCT) en la superficie SW a $E_{cm} = 240$ meV y espectros de tiempo de vuelo representativos del presente experimento a la misma energía de colisión.

cualitativamente reproducida en el cálculo QCT a pesar de la importante discrepancia cuantitativa existente.

El comportamiento de la distribución angular de $v_f=3$ predicho por el cálculo QCT en la SEP 6SEC respecto al experimento está en consonancia con las características de la sección eficaz diferencial CM (figura 4.7). La DA teórica de este producto coincide con la experimental en torno a $\Theta_{lab}=30^\circ$, ángulo que corresponde aproximadamente a $\theta_{cm}=100^\circ$ donde se localiza el máximo de la SED en ambos casos (véase la figura 4.7), mientras que es significativamente superior en el intervalo angular restante. Este mismo efecto se refleja en las simulaciones de los espectros representadas en la figura 4.14. Obsérvese, por ejemplo la clara sobreestimación teórica de la intensidad de los picos de tiempo de vuelo correspondientes a $v_f=3$ en los espectros con $\Theta_{lab}=55^\circ$, 13° y 8.5° ($\theta_{cm}=170^\circ$, 55° y 40° , respectivamente, para este estado vibracional). En particular, el resultado de las simulaciones para los ángulos de dispersión más pequeños ponen de manifiesto la incompatibilidad de los resultados experimentales con la elevada SED predicha por el cálculo QCT en la superficie 6SEC para $v_f=3$ en el intervalo $\theta_{cm} < 60^\circ$.

La distribución angular de $v_f=2$ es la que mejor reproduce el cálculo en esta superficie. Esto, sin embargo, no se refleja en las simulaciones de los picos de tiempo de vuelo debido a las discrepancias existentes con los resultados experimentales para las distribuciones rotacionales de este producto vibracional (véase el apartado IV.E).

El flujo de productos en el estado vibracional $v_f=1$ resulta subestimado en un factor ~ 25 , lo cual se refleja tanto en la DA como en la simulación de los espectros de tiempo de vuelo (figuras 4.9e y 4.14, respectivamente).

IV.E Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales

IV.E.1 Cálculo QM en la superficie SW

Las secciones eficaces vibrorrotacionales de los productos $DF(v_f, j_f)$ resultantes del cálculo dinámico cuántico en la superficie SW a la energía de colisión $E_{cm}=87$ meV se representan en la figura 4.17. Para cada uno de los estados vibracionales $v_f=1-4$ ($v_f=0$ no se incluye debido a su baja sección eficaz que le excluye de la detección en el experimento) se muestra la sección eficaz de los distintos estados rotacionales finales para ángulos de dispersión θ_{cm} representativos. Las curvas experimentales (apartado III.J) se incluyen asimismo en la figura para facilitar la comparación directa y hacer más clara la presente discusión.

Es muy interesante observar que el cálculo cuántico reproduce, al menos cualitativamente, la bimodalidad rotacional observada experimentalmente en las secciones eficaces

diferenciales. Como se discutió a lo largo del apartado III, los experimentos a $E_{cm}=90$ y 110 meV evidencian un comportamiento bimodal (distribuciones rotacionales con dos máximos) en las secciones eficaces diferenciales de los productos $v_f=2$ y $v_f=3$, especialmente para el primero de éstos, en la región de ángulos de dispersión grandes $\theta_{cm}=150^\circ-180^\circ$ (figuras 3.39 y 3.40). El cálculo QM a 87 meV muestra una estructura fuertemente bimodal en las SED de $v_f=1$ y $v_f=2$ (figuras 4.17a, b) que se suaviza para $v_f=3$ y no está presente para $v_f=4$.

En particular, como se puede apreciar en la figura 4.17, las SED vibrorrotacionales QM para $v_f=2$ y 3 están en notable buen acuerdo con el experimento en torno a $\theta_{cm} \approx 180^\circ$, donde la bimodalidad observada es especialmente marcada. Esto se manifiesta claramente en las simulaciones QM de los espectros de tiempo de vuelo correspondientes a esta región angular. En el espectro a $\Theta_{lab}=60^\circ$ (figura 4.10a) la simulación del pico $v_f=2$ reproduce fielmente el experimento al igual que lo hace para $v_f=3$ la simulación del espectro a $\Theta_{lab}=50^\circ$ (figura 4.10c). En ambos casos subsisten únicamente ligeras diferencias en la cola lenta (tiempos grandes) de los picos, interpretables en términos de pequeñas diferencias en la magnitud y localización del segundo máximo de las SED para los estados rotacionales más altos.

La estructura bimodal rotacional desaparece, tanto en el cálculo cuántico como experimentalmente, al decrecer el ángulo de dispersión θ_{cm} . Sin embargo, la transición hacia una distribución monomodal es en el experimento significativamente más rápida de lo que predice el cálculo. El resultado cuántico mantiene una distribución rotacional para $v_f=2$ sin cambios cualitativos entre $\theta_{cm} \approx 180^\circ$ y 90° . En todo este intervalo los estados rotacionales más probables son los $j_f < 5$ por una parte y los $j_f=9-13$ por otra, lo cual contrasta con las distribuciones experimentales que a partir de 150° presentan un sólo máximo en $j_f=7-10$ y una menor contribución para j_f pequeñas. Como se observa en las figuras 4.10b-e (espectros con $\Theta_{lab} \leq 40^\circ$), la simulación QM para el pico de $v_f=2$ es sistemáticamente más "fría" rotacionalmente que el experimento (sobrestima la intensidad asociada a j_f bajos) y exagera la estructura bimodal del pico poniendo de manifiesto las deficiencias de las SED cuánticas para este producto vibracional anteriormente mencionadas.

El comportamiento del cálculo QM para el estado vibracional final $v_f=3$ es cualitativamente similar al de $v_f=2$. El acuerdo con los resultados experimentales es excelente para $\theta_{cm} \approx 180^\circ$. Al decrecer el ángulo de dispersión las distribuciones teóricas evolucionan, al igual que el experimento, con un calentamiento progresivo, es decir, incrementando el peso relativo de los productos rotacionales más altos. Sin embargo, tal evolución es más lenta en el cálculo que en el experimento en todo el intervalo $\theta_{cm}=180^\circ-120^\circ$, de manera que las SED teóricas de $v_f=3$ tienden a permanecer rotacionalmente más frías que las experimentales. En consecuencia, la simulación de los picos de tiempo de vuelo para $v_f=3$ es demasiado rápida y estrecha en comparación con el experimento en el correspondiente intervalo de ángulos en el labora-

torio ($\Theta_{lab} \approx 47^\circ - 30^\circ$, figuras 4.10d, e). El acuerdo se recupera para ángulos menores, $\Theta_{lab} < 30^\circ$ ($\theta_{cm} < 110^\circ$) donde la simulación describe correctamente el pico experimental.

Resulta interesante observar, por otro lado, que el cálculo cuántico para $v_f = 4$ (figura 4.17d) predice una distribución rotacional tanto más "fría" cuanto menor es el ángulo de dispersión, lo cual contrasta con el resultado del mismo cálculo para $v_f = 2$ y 3. Este comportamiento es asimismo radicalmente opuesto al observado experimentalmente (figura 4.17g). El cálculo QM y el experimento coinciden en una distribución rotacional a $\theta_{cm} = 150^\circ$ ancha y monomodal, con un único máximo en $j_f = 3-4$; sin embargo, la evolución al variar θ_{cm} es opuesta en cada caso, de manera que la distribución teórica a $\theta_{cm} = 120^\circ$ (180°) es muy similar a la experimental a $\theta_{cm} = 180^\circ$ (120°), con un máximo en $j_f = 2$ (4), y viceversa (valores entre paréntesis). En consecuencia, la simulación QM de los espectros de tiempo de vuelo presenta para $v_f = 4$ a $\Theta_{lab} = 35^\circ$ ($\theta_{cm} \approx 180^\circ$) un pico más lento que el experimental, mientras que a $\Theta_{lab} = 24^\circ$ ($\Phi_{lab} = 7.5^\circ$) ($\theta_{cm} \approx 100^\circ$) el pico es más rápido, como corresponde a una distribución rotacional más fría que la experimental.

Finalmente, para $v_f = 1$, el estado vibracional más bajo observado en el experimento a $E_{cm} = 90$ meV, la predicción cuántica consiste en una SED rotacional bimodal en todo el intervalo angular, especialmente marcada para θ_{cm} grande (figura 4.17a). La principal discrepancia con el experimento es la sobreestimación en el cálculo de la sección eficaz de las rotaciones más bajas $j_f = 0-5$. Como se observa en la figura 4.10, las simulaciones QM de los espectros experimentales presentan sistemáticamente una intensidad demasiado baja en la región de tiempos grandes del pico de tiempo de vuelo de $v_f = 1$, es decir, requieren una mayor contribución relativa de los estados rotacionales más altos $j_f = 5-15$ de acuerdo con las distribuciones de la figura 4.17e.

IV.E.2 Cálculo QCT en las superficies SW y 6SEC

Las secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales resultantes del cálculo QCT en la superficie SW a $E_{cm} = 90$ meV contrastan cualitativamente con las cuánticas que se acaban de discutir. Como se puede observar en la figura 4.18, el cálculo cuasiclásico a esta energía de colisión no presenta tendencia alguna de bimodalidad en la dependencia rotacional de la SED de ninguno de los productos vibracionales (para un ángulo de dispersión θ_{cm} fijo). Este resultado discrepa, por tanto, también con el comportamiento experimentalmente observado para los productos $v_f = 2$ y 3.

La simulación de los espectros de tiempo de vuelo experimentales a partir de las secciones eficaces cuasiclásicas en la superficie SW muestran claramente estas deficiencias (figura 4.11). En particular, las simulaciones de los espectros a ángulos de dispersión grandes, $\Theta_{lab} = 60^\circ$, 54° y 50° , los cuales abarcan el intervalo $\theta_{cm} > 150^\circ$

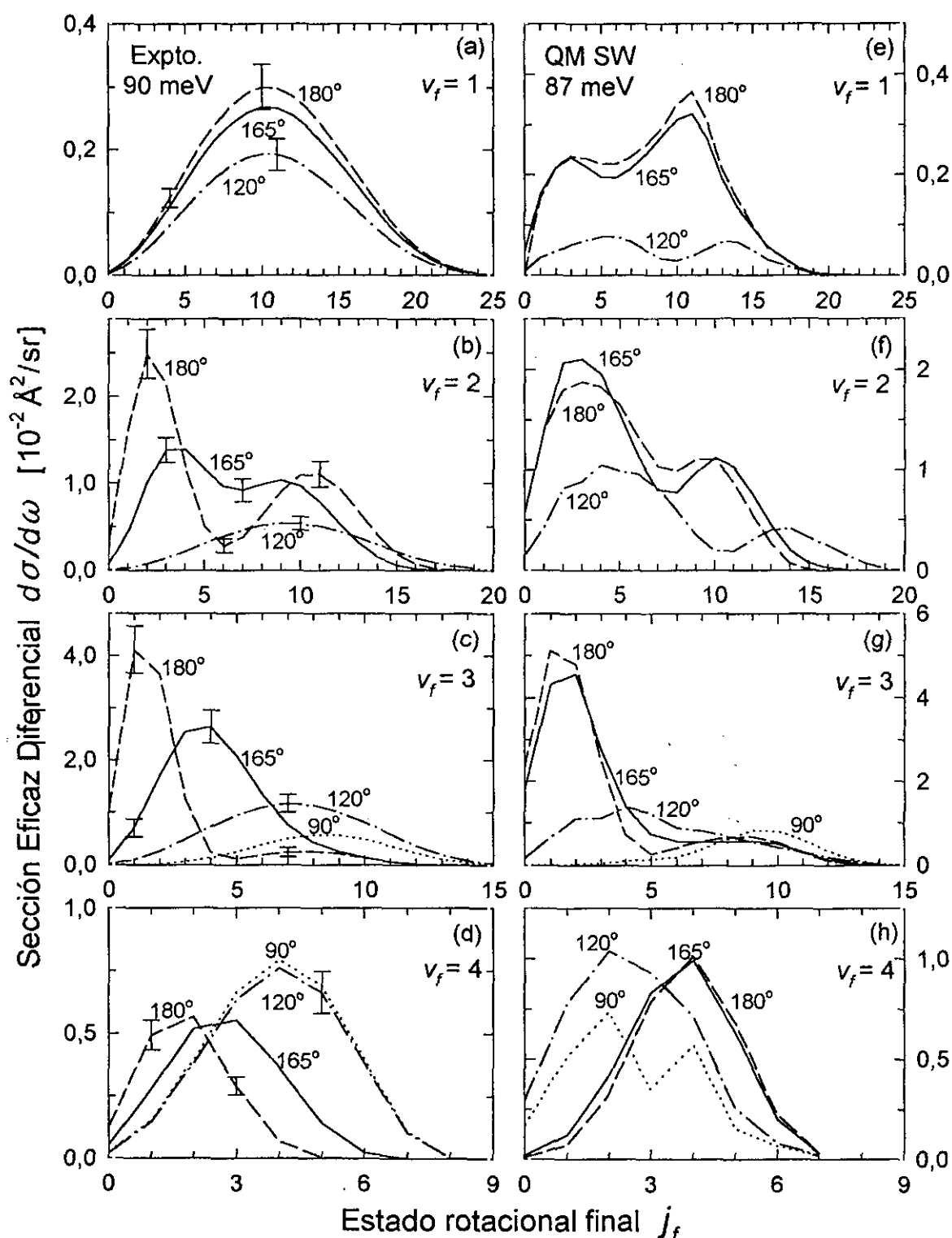


Figura 4.17: Secciones eficaces diferenciales experimentales y teóricas en ángulos de dispersión θ_{cm} fijos para los productos vibrorrotacionales $DF(v_f=1-4, j_f)$ de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$. (a)–(d) Experimento a $E_{cm}=90$ meV; (e)–(h) Cálculo dinámico cuántico (QM) en la superficie SW a 87 meV. El cálculo reproduce cualitativamente la bimodalidad rotacional observada experimentalmente para los productos vibracionales $v_f=2$ y $v_f=3$.

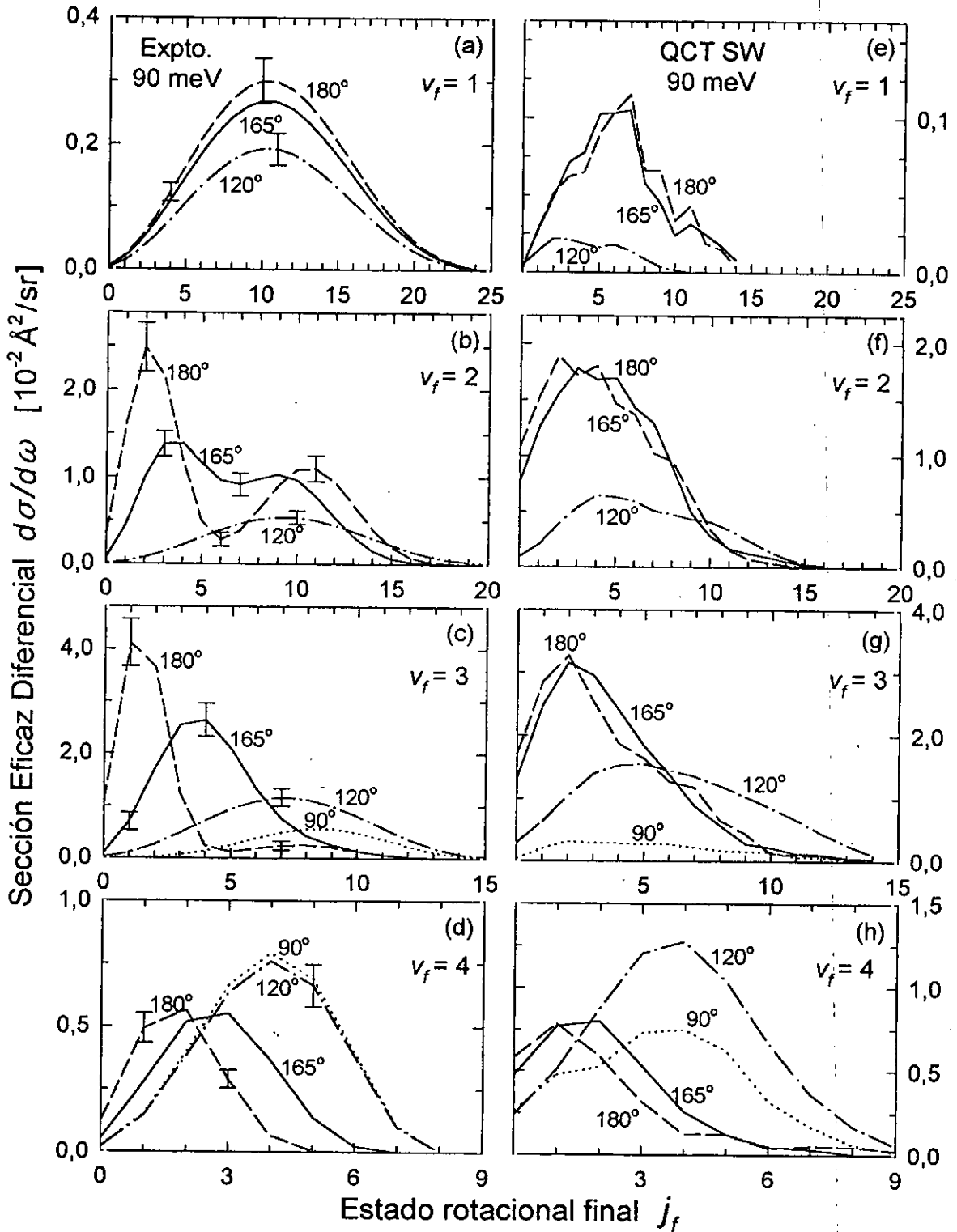


Figura 4.18: Como la figura 4.17. (a)-(d) Experimento a $E_{cm} = 90$ meV; (e)-(h) Cálculo dinámico cuasi-clásico (QCT) en la superficie SW a 90 meV. Las secciones eficaces teóricas se han obtenido tras promediar los resultados QCT para las tres reacciones $F + D_2(j_i = 0, 1, 2)$ con las poblaciones rotacionales experimentales iniciales del D_2 . El cálculo cuasi-clásico no muestra trazas de bimodalidad rotacional para ninguno de los productos vibracionales, en contraste con el experimento y con el cálculo cuántico en la misma superficie (figura 4.17).

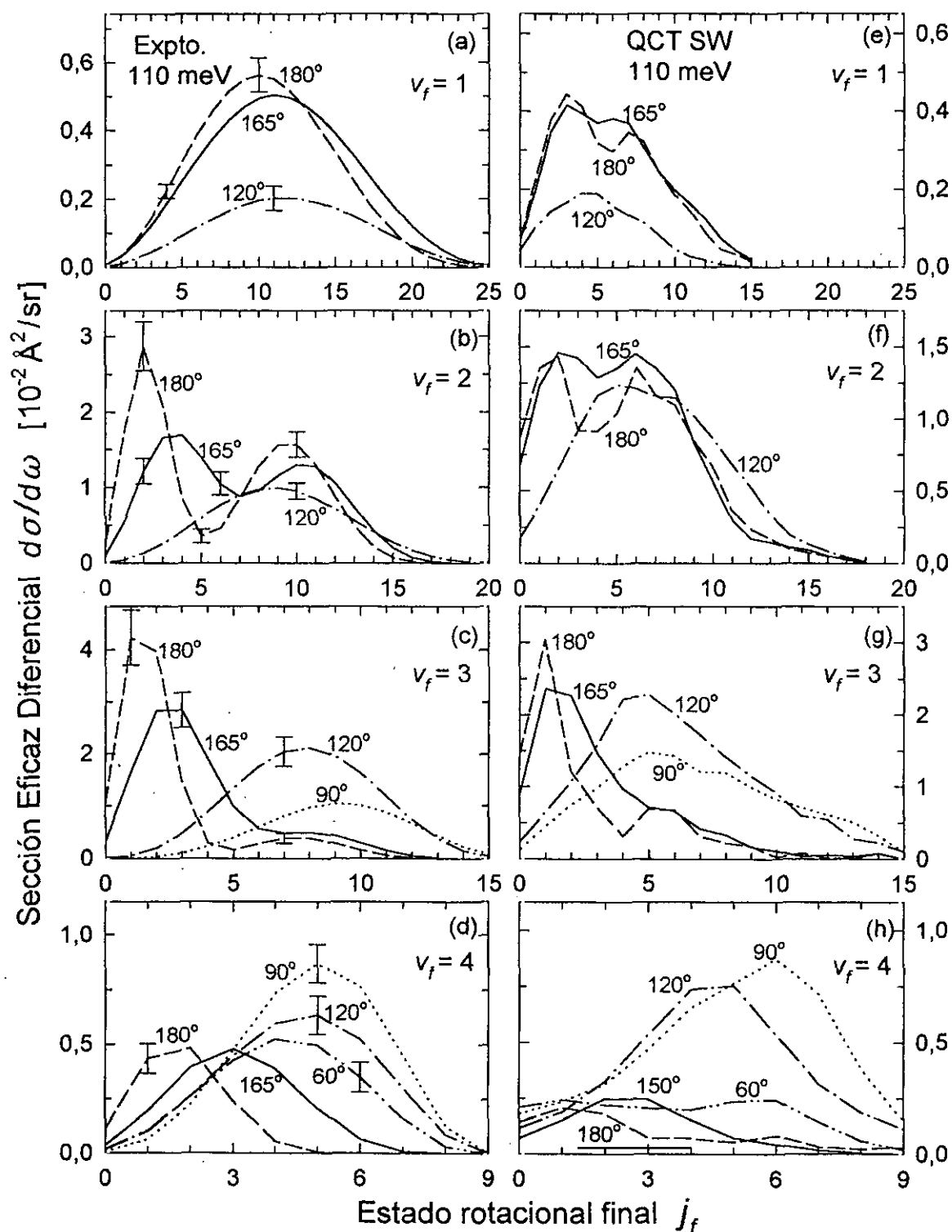


Figura 4.19: Como la figura 4.17. (a)–(d) Experimento a $E_{cm} = 110$ meV; (e)–(h) Cálculo dinámico cuasiclásico (QCT) en la superficie SW a 110 meV. A esta energía de colisión el cálculo QCT muestra una tendencia bimodal en las distribuciones rotacionales de los productos vibracionales $v_f = 2$ y $v_f = 3$ en $\theta_{cm} = 180^\circ$ en acuerdo cualitativo con el experimento.

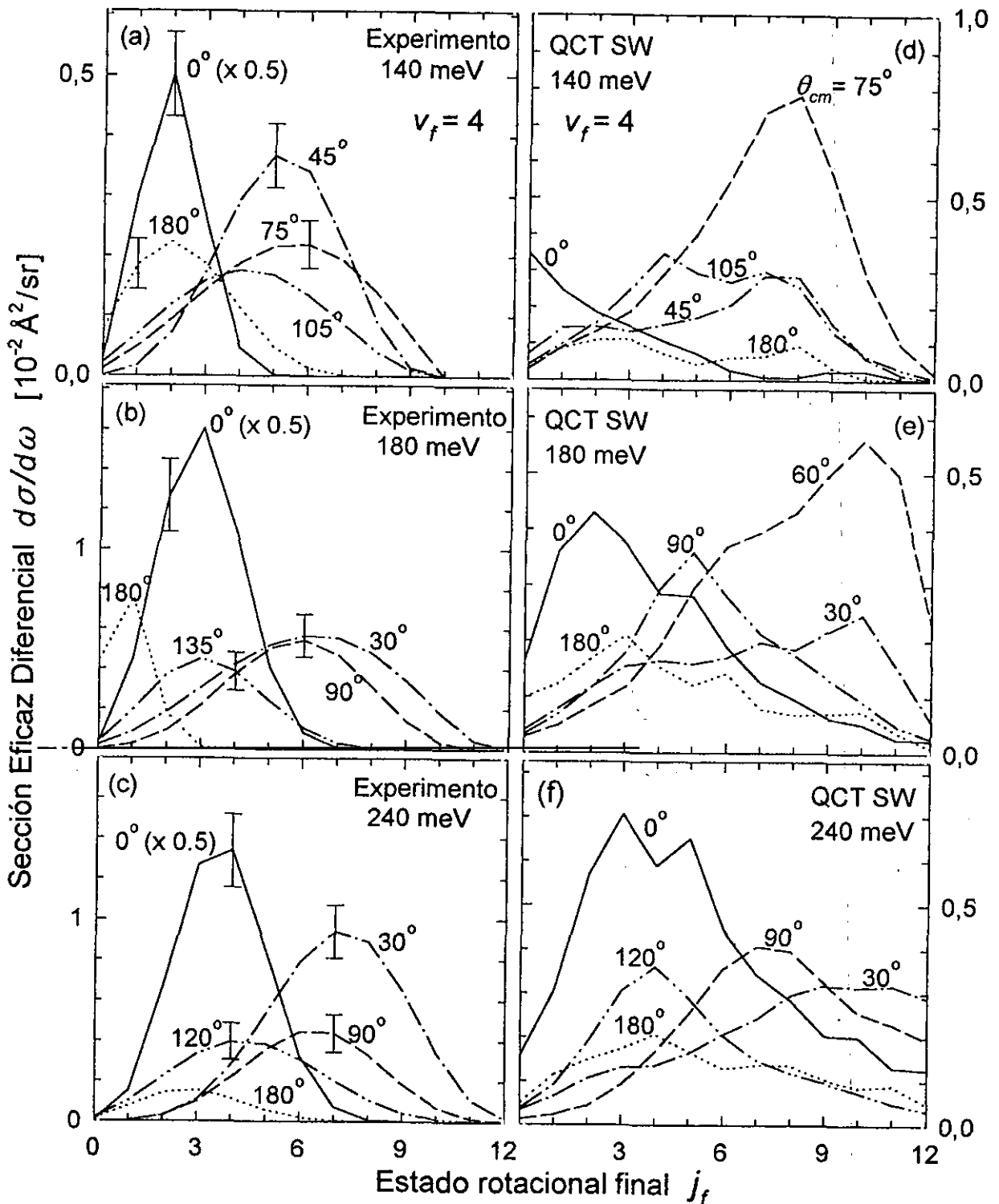


Figura 4.20: Secciones eficaces diferenciales experimentales y teóricas para los productos vibrorrotacionales $DF(v_f=4, j_f)$ de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$ a ángulos de dispersión θ_{cm} fijos. (a)–(c) Experimento a $E_{cm} = 140, 180$ y 240 meV. (d)–(f) Cálculo dinámico cuasiclásico (QCT) en la superficie SW a las mismas energías de colisión.

para $v_f=2$, no reproducen la estructura de los picos de tiempo de vuelo de éste producto vibracional. La bimodalidad rotacional de las SED experimentales se manifiesta en estos espectros en forma de una elevada intensidad en la parte lenta del pico de $v_f=2$ (véase el apartado III.B). Como se puede observar en las figuras 4.11a-c, el cálculo QCT no reproduce este efecto y subestima la sección eficaz de los estados rotacionales altos ($j_f=9-15$) de $v_f=2$ en todo el intervalo angular investigado. El espectro en $\Theta_{lab}=60^\circ$ $\Phi_{lab}=0^\circ$ a esta energía de colisión (90 meV) constituye un ejemplo muy ilustrativo de las diferencias entre las predicciones cuasiclásica (figura 4.11a) y cuántica (figura 4.10a) y entre ambas y el experimento. Mientras que el cálculo cuántico, marcadamente bimodal como se puede apreciar en la figura 4.17, reproduce aproximadamente el espectro experimental, el cálculo cuasiclásico, no bimodal, reproduce satisfactoriamente únicamente la región de tiempos de vuelo más pequeños del pico de $v_f=2$, asociada a los estados rotacionales más bajos, mientras que subestima la contribución de los productos DF($v_f=2$) más lentos, asociados a las rotaciones finales mayores.

Se plantea, por tanto, la cuestión de si el carácter bimodal de las SED vibrorrotacionales es la manifestación de un efecto dinámico cuántico, suavizado o ausente en el cálculo clásico. Es interesante, en este sentido, observar que las SED cuasiclásicas a la siguiente energía de colisión, $E_{cm}=110$ meV sí parecen mostrar trazas de bimodalidad rotacional, aunque poco acusadas, en las secciones eficaces diferenciales de $v_f=2$ y $v_f=3$ para los ángulos de dispersión grandes, $\theta_{cm}=165^\circ-180^\circ$ (figuras 4.19f y g). Sin embargo, un análisis más en detalle de los resultados cuasiclásicos a 110 meV revela que las SED difieren en aspectos cualitativos importantes de las experimentales en el dicho intervalo angular. Las distribuciones rotacionales cuasiclásicas a $\theta_{cm}=180^\circ$ para los dos productos vibracionales $v_f=2$ y $v_f=3$ presentan un primer máximo en $j_f=1-2$ y un segundo en torno a $j_f=6$. El valor relativo de la sección eficaz en el primero de estos máximos es substancialmente menor en el cálculo QCT que el observado experimentalmente, en casi un factor 2 para $v_f=2$ y un factor 1.3 para $v_f=3$. Por otra parte, el segundo máximo a las j_f más altas está centrado en las SED teóricas en $j_f=6$ para $v_f=2$ y $j_f=5-6$ para $v_f=3$, mientras que experimentalmente este segundo máximo está centrado en estados rotacionales más energéticos, $j_f=8-12$ para $v_f=2$ y $j_f=7-9$ para $v_f=3$.

Como consecuencia de todo ello, la simulación con las SED QCT de los espectros de tiempo de vuelo a $E_{cm}=110$ meV a los ángulos de dispersión grandes se caracteriza por una subestimación de la contribución de los estados rotacionales más energéticos a la señal de dispersión reactiva. Esto se puede observar con claridad en el pico de tiempo de vuelo del estado $v_f=2$ en los espectros en $\Theta_{lab}=57^\circ$ y en $\Theta_{lab}=53^\circ$ (figuras 4.12b y c, respectivamente), de manera similar a lo observado en este mismo cálculo a 90 meV. La menor magnitud de la sección eficaz de los estados rotacionales bajos ($j_f=1-3$) en el cálculo QCT a 110 meV se traduce asimismo en una considerable subestimación

de la altura de los picos de tiempo de vuelo en los espectros en $\Theta_{lab}=64^\circ$ para $v_f=2$ (figuras 4.12a) y en $\Theta_{lab}=53^\circ$ para $v_f=3$ (figura 4.12c).

En términos generales, en coincidencia con el cálculo QM, las SED vibrorrotacionales cuasiclásicas a $E_{cm}=90$ y 110 meV son rotacionalmente más frías que las experimentales para todos los productos vibracionales, muy especialmente para los de menor energía interna, $v_f=1,2$. Esta discrepancia tiende a corregirse al disminuir el ángulo de dispersión θ_{cm} dado que, salvo en el caso de $v_f=1$, la distribución rotacional se desplaza significativamente en sentido de j_f creciente, es decir, se calienta, a un ritmo ligeramente más rápido que el experimental. La predicción cuasiclásica para $v_f=4$ es en este sentido radicalmente contraria a la cuántica, como se puede apreciar en las figuras 4.17 y 4.19. Mientras que en el cálculo QM los productos DF($v_f=4$) dispersados a ángulos grandes son los que presentan mayor excitación rotacional, los resultados QCT apuntan hacia el efecto contrario: la excitación rotacional es mínima para $\theta_{cm} \approx 180^\circ$ y aumenta, como para el resto de los estados vibracionales, al decrecer el ángulo de dispersión. En este caso, el resultado QCT concuerda con el experimento en detrimento del cálculo QM.

La comparación entre los resultados experimentales y los cuasiclásicos para $v_f=4$ pone de manifiesto un aspecto importante. Como se aprecia en la figura 4.22, el cálculo QCT en la superficie SW reproduce cualitativamente la forma de las SED para los distintos estados rotacionales dentro de este estado vibracional. El producto $v_f=4$ se diferencia del resto por tener una sección eficaz apreciable en todo el intervalo de ángulos de dispersión en los experimentos con $E_{cm} \geq 110$ meV. Como se acaba de mencionar, tanto experimentalmente como en el cálculo de trayectorias cuasiclásicas (y en notable contraste con el cálculo cuántico a 87 meV), la excitación rotacional de los productos $v_f=4$, como la de $v_f=2$ y $v_f=3$, aumenta a medida que decrece θ_{cm} entre 180° y 90° . Este comportamiento se invierte en el intervalo $\theta_{cm}=90^\circ-0^\circ$ donde se observa progresiva disminución de la energía rotacional de los productos. El resultado, como se aprecia en la figura 4.22, es que la dispersión a ángulos intermedios está dominada por estados rotacionales altamente excitados ($j_f \approx 5$) mientras que a ángulos pequeños y grandes los productos rotacionales más bajos ($j_f=0-3$) son los que tienen mayor sección eficaz. El cálculo cuasiclásico reproduce este comportamiento satisfactoriamente en términos cualitativos pero lo exagera significativamente sobreestimando la sección eficaz de los estados rotacionales altos a ángulos de dispersión intermedios, $\theta_{cm}=60^\circ-120^\circ$ y también la de los estados rotacionales bajos a $\theta_{cm} \approx 0^\circ$ y $\theta_{cm} \approx 180^\circ$. Es decir, el cálculo QCT predice distribuciones rotacionales más calientes que las experimentales a ángulos intermedios y más frías a ángulos pequeños y grandes. Este efecto se observa claramente en las simulaciones de los espectros de tiempo de vuelo con las SED cuasiclásicas (figuras 4.12). En los espectros en $\Theta_{lab}=35^\circ$, 16° y 7° (que corresponden en el centro de masas a $\theta_{cm} \approx 170^\circ$, 50° y 5° para $v_f=4$, respectivamente) el pico del producto $v_f=4$ predicho por el cálculo es más rápido (y por tanto más frío) que

el experimental, mientras que, por otro lado, en el espectro en $\Theta_{lab}=24^\circ$ ($\theta_{cm} \approx 95^\circ$) el pico teórico es más ancho y caliente que en el experimento.

Las principales características anteriormente discutidas en relación con las SED vibrorrotacionales derivadas del cálculo de trayectorias en la superficie SW a 90 y 110 meV se aprecian también en los resultados de este mismo cálculo a la energía de colisión superior $E_{cm}=140$ meV que se representan en la figura 4.23. Experimento y teoría coinciden en un calentamiento rotacional global de los distintos productos vibracionales inducido por el incremento en la energía de colisión del sistema. Sin embargo, aunque la sección eficaz de los estados rotacionales altos aumenta significativamente al pasar E_{cm} de 110 a 140 meV, el cálculo QCT persiste en una subestimación de la excitación rotacional de los productos $v_f=1-3$ en todo el intervalo angular. Para $v_f=4$ la situación es de nuevo la contraria a ángulos intermedios para los que a 140 meV, como a 110 meV, el estado rotacional de mayor sección eficaz es en el cálculo $j_f=7$, mayor que el experimental, $j_f=4-5$.

Como se puede apreciar en la figura 4.13, en la simulación de los espectros a 140 meV los picos de tiempo de vuelo de $v_f=1, 2$ y 3 son en general (prescindiendo de la diferencia de altura) más rápidos y estrechos que los experimentales, como corresponde a las distribuciones rotacionales teóricas demasiado frías para estos productos vibracionales. Esta discrepancia, aunque se mantiene en todo el intervalo angular, es menor en el intervalo $\theta_{cm} \approx 90^\circ-120^\circ$, por lo que en los espectros a $\Theta_{lab}=35^\circ$ y 27° la simulación cuasiclásica reproduce aproximadamente la forma de los picos de tiempo de vuelo.

Los cinco últimos espectros de la figura 4.13, $\Theta_{lab}=35^\circ-8.5^\circ$, ilustran la evolución de las SED vibrorrotacionales cuasiclásicas para $v_f=4$ a 140 meV. El comportamiento es muy similar al obtenido a la energía de colisión inferior, 110 meV, discutido anteriormente. La simulación de los espectros en $\Theta_{lab}=27^\circ$ $\Phi_{lab}=10^\circ$ y en $\Theta_{lab}=23^\circ$ $\Phi_{lab}=10^\circ$ reflejan la sobreestimación del cálculo de la sección eficaz diferencial de los estados rotacionales altos ($j_f > 6$) en el intervalo angular $\theta_{cm} \approx 50^\circ-100^\circ$ (véanse las figuras 4.23 y 4.20). La situación cambia radicalmente a ángulos menores donde la SED teórica está dominada por el estado $j_f=0$, mientras que en el experimento los estados rotacionales con mayor sección eficaz en esta región angular son $j_f=1-3$. De hecho, la SED de $v_f=4$ a ángulos de dispersión pequeños constituye uno de los aspectos más importantes que diferencian al cálculo cuasiclásico en la superficie SW del experimento (figura 4.7). La sección eficaz experimental a 140 meV para este producto alcanza su valor máximo en $\theta_{cm}=0^\circ$, donde presenta un pico claramente diferenciado. La SED cuasiclásica a éste ángulo de dispersión, aunque apreciable es unas 3 veces menor que la experimental.

Es interesante en este punto analizar los resultados del cálculo de trayectorias en la superficie 6SEC a $E_{cm}=140$ meV. Como se discutió en el apartado IV.C, dicho cálculo sobreestima globalmente la sección eficaz del producto $v_f=4$ en un factor entre 3 y 8

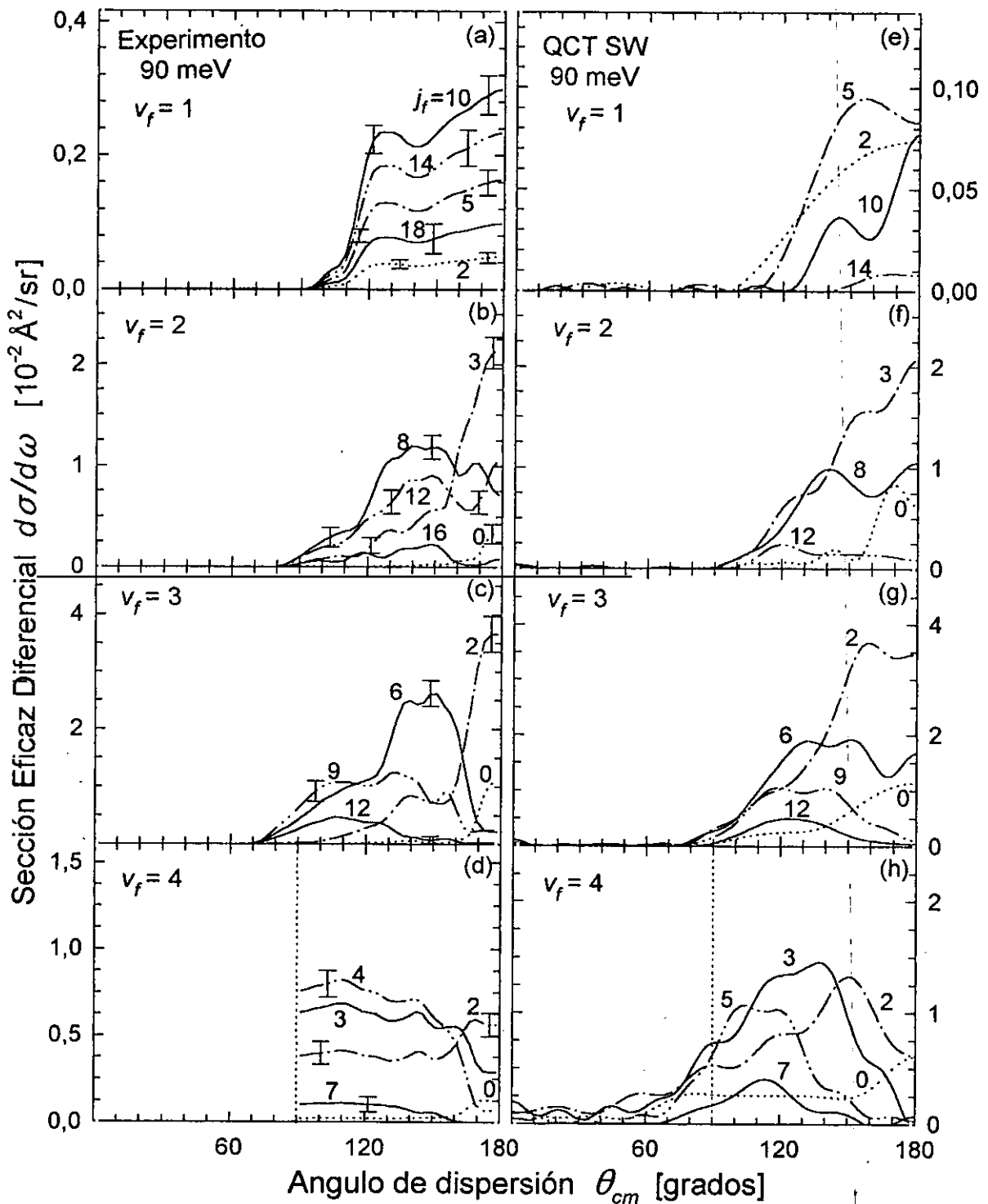


Figura 4.21: Secciones eficaces diferenciales experimentales y teóricas para los productos vibrorrotacionales $DF(v_f=1-4, j_f)$ de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$ a $E_{cm} = 90$ meV. (a)–(d) Experimento. (e)–(h) Cálculo dinámico cuasi-clásico (QCT) en la superficie SW. Las secciones eficaces teóricas se han obtenido tras promediar los resultados QCT para las tres reacciones $F+D_2(j_i=0,1,2)$ con las poblaciones rotacionales iniciales del D_2 en los experimentos. El experimento a 90 meV no incluye el intervalo de ángulos de dispersión $\theta_{cm} = 0^\circ - 90^\circ$ en el que el producto $v_f = 4$, y en menor medida $v_f = 3$, posee una sección eficaz significativa.

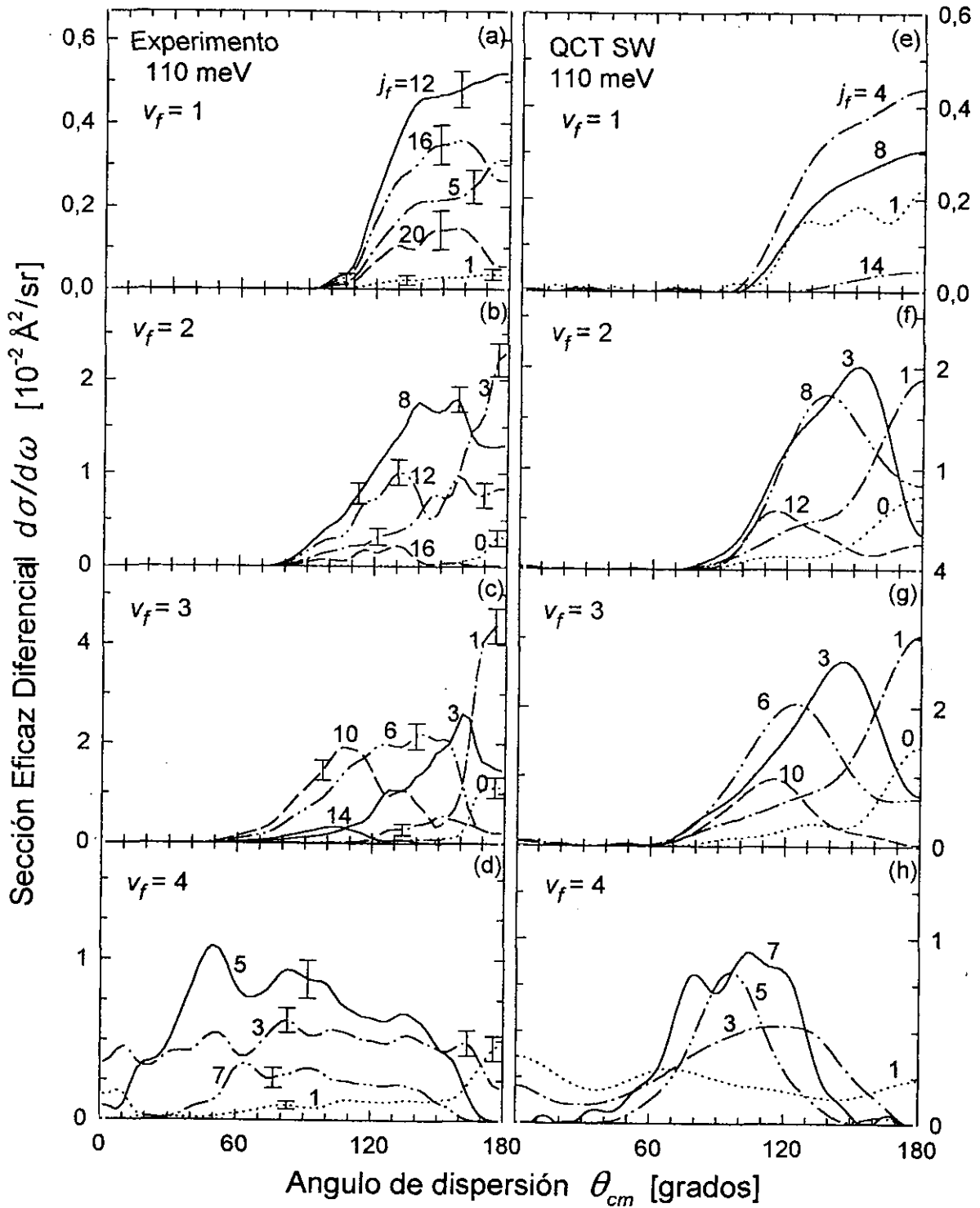


Figura 4.22: Secciones eficaces diferenciales experimentales y teóricas para los productos vibrorrotacionales $DF(v_f=1-4, j_f)$ de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$ a $E_{cm}=110$ meV. (a)-(d) Experimento. (e)-(h) Cálculo dinámico cuasi-clásico (QCT) en la superficie SW.

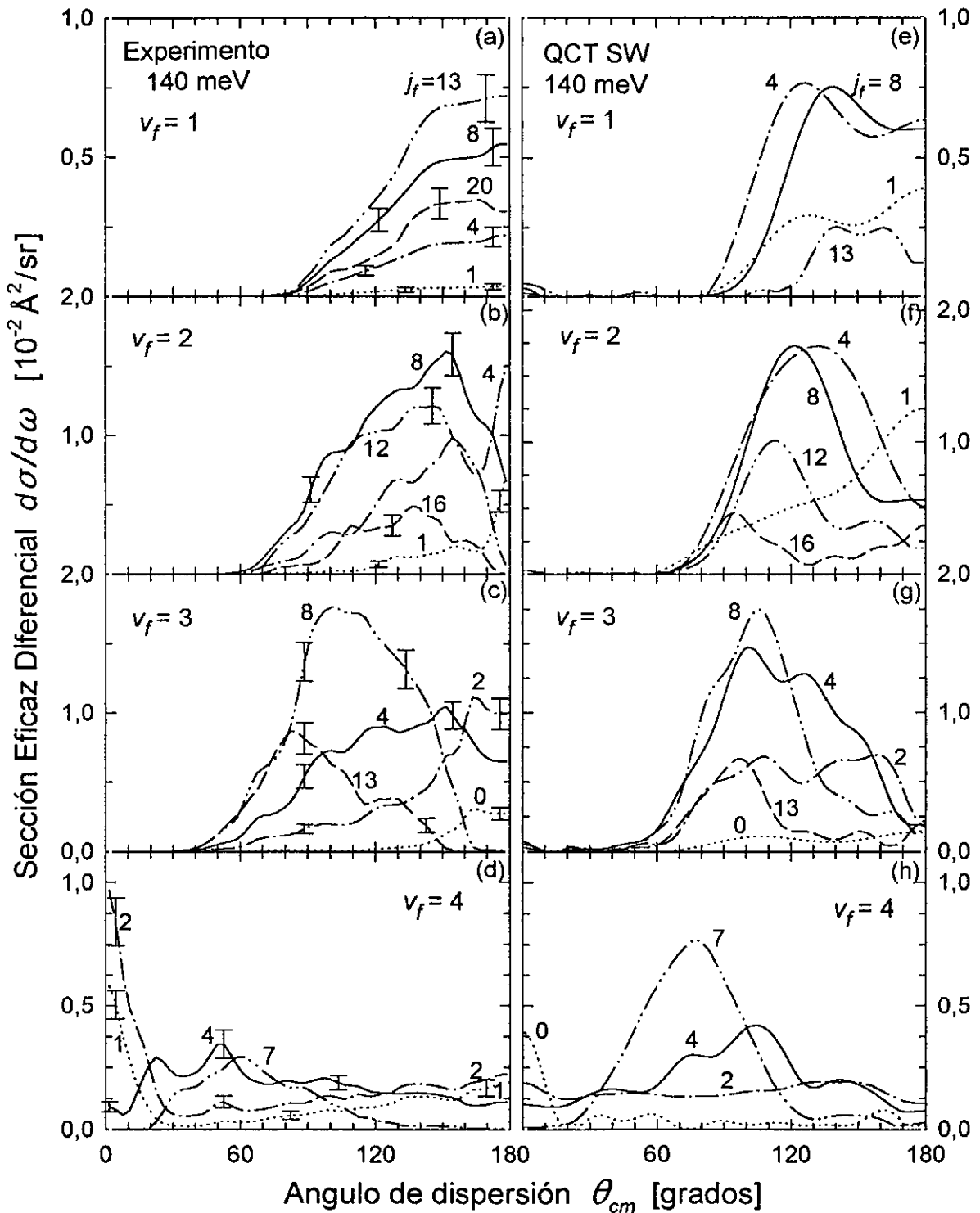


Figura 4.23: Como en la figura 4.22 a $E_{cm} = 140 \text{ meV}$. (a)-(d) Experimento. (e)-(h) Cálculo dinámico cuasi-clásico (QCT) en la superficie SW.

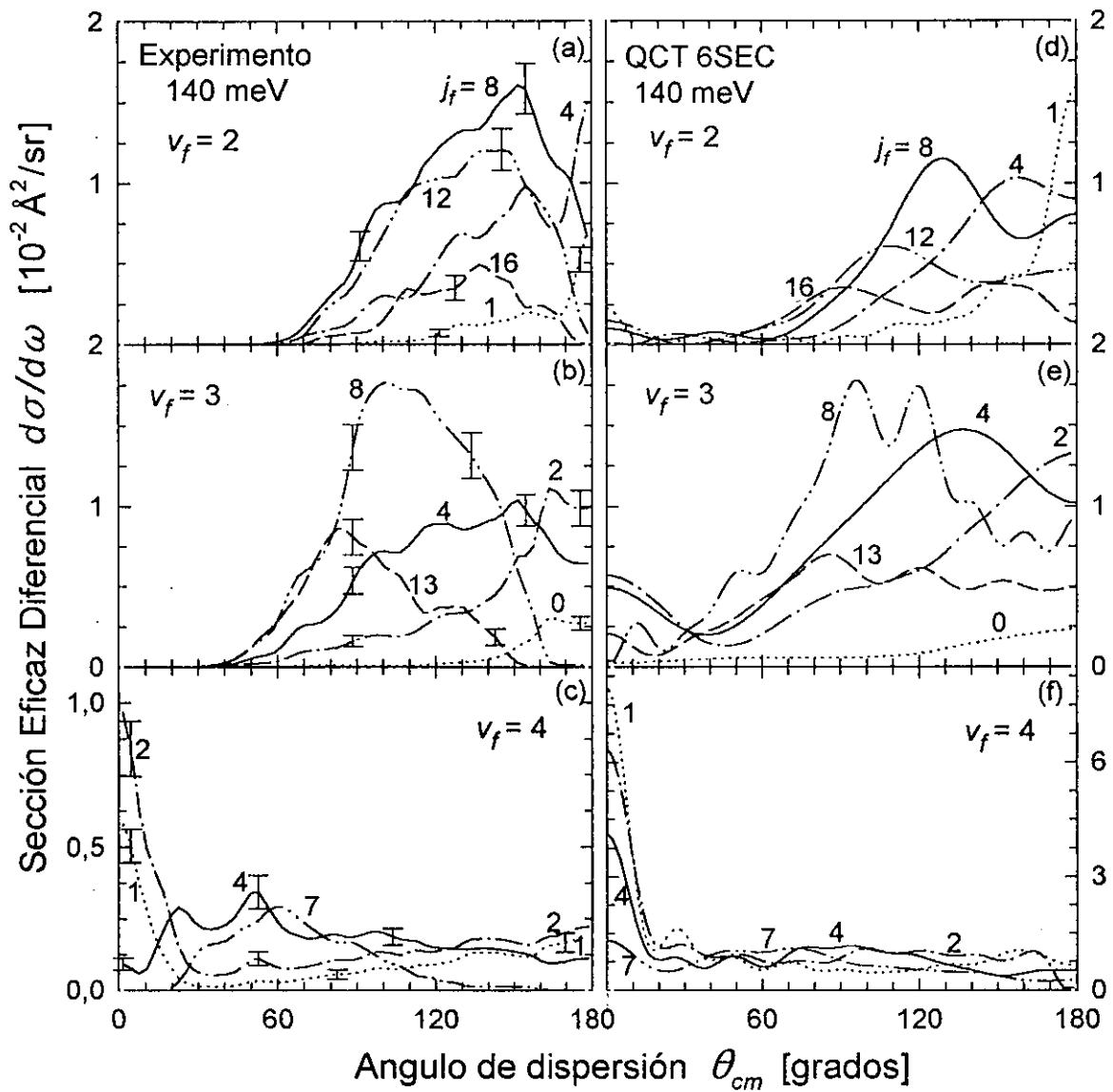


Figura 4.24: Como en la figura 4.22 a $E_{cm} = 140$ meV. (a)-(d) Experimento. (e)-(h) Cálculo dinámico cuasiclásico (QCT) en la superficie 6SEC.

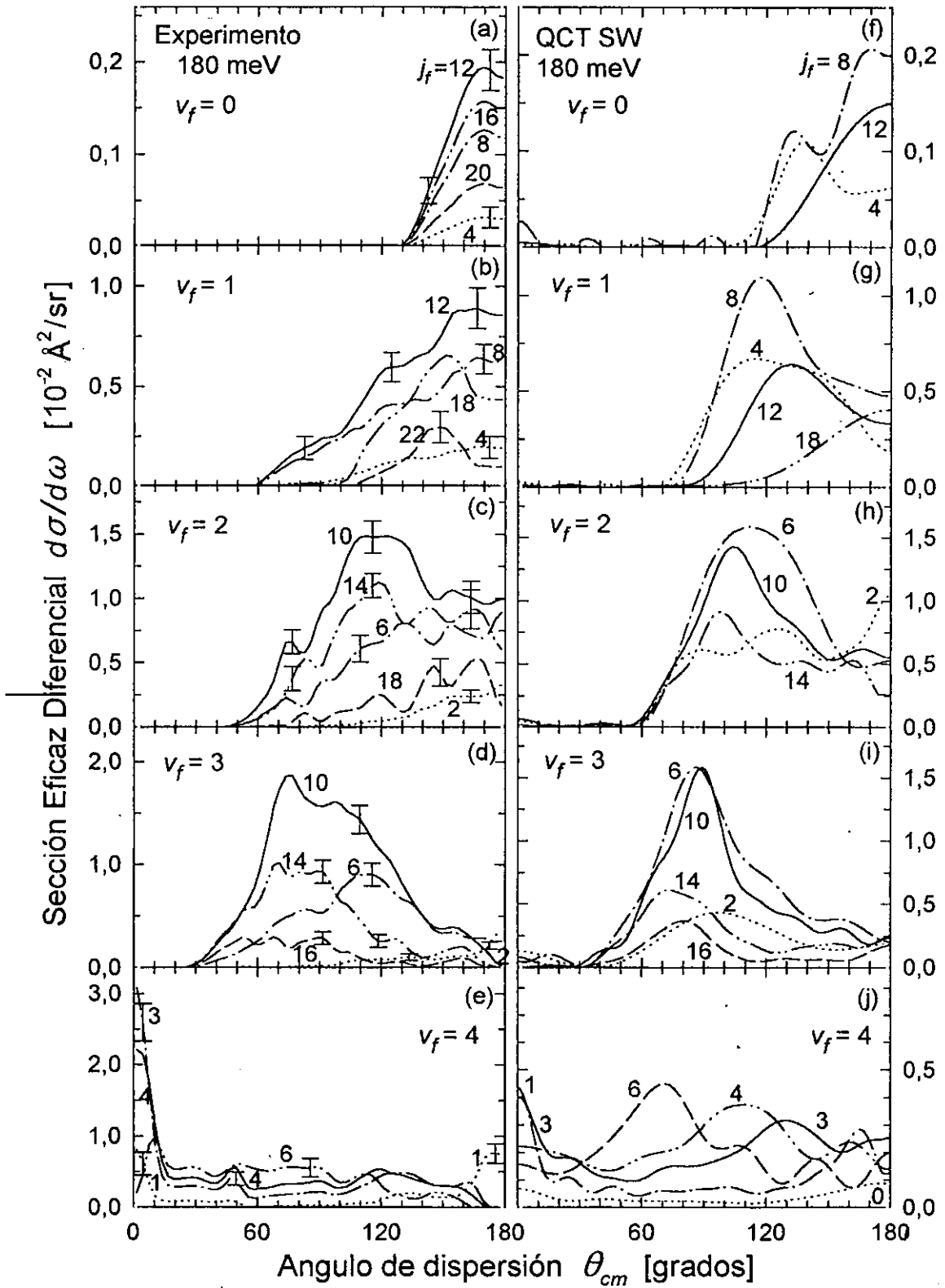


Figura 4.25: Como en la figura 4.22 a $E_{cm} = 180$ meV. (a)-(d) Experimento. (e)-(h) Cálculo dinámico cuasi-clásico (QCT) en la superficie SW.

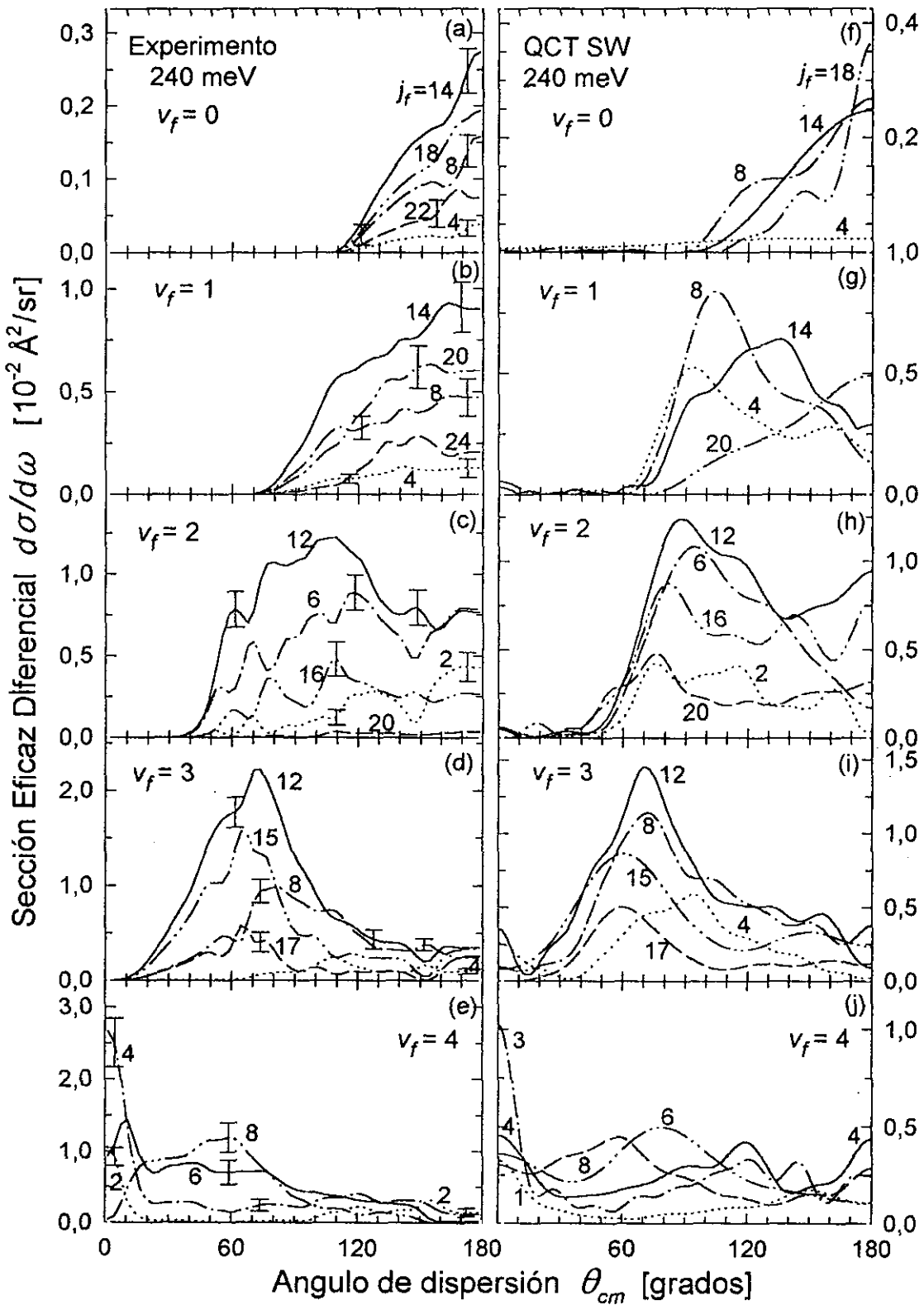


Figura 4.26: Como en la figura 4.22 a $E_{cm} = 240 \text{ meV}$. (a)–(d) Experimento. (e)–(h) Cálculo dinámico cuasi-clásico (QCT) en la superficie SW.

en todo el intervalo angular. Sin embargo, como se puede observar en la figura 4.24, la dependencia angular de las SED rotacionales para este estado vibracional resulta bien reproducida, lo cual conduce a un notable acuerdo con el experimento en la forma de los picos de tiempo de vuelo para $v_f=4$. Esto se puede apreciar en la figura 4.14, donde se representan las simulaciones de los espectros experimental con las SED cuasiclásicas calculadas en la SEP 6SEC. Aunque la intensidad detectada para $v_f=4$ en los espectros queda sistemáticamente sobreestimada, al reescalar las simulaciones a la altura del pico experimental (línea de puntos en las figuras) se observa una muy buena coincidencia entre teoría y experimento. Las únicas diferencias significativas se observan en el espectro en $\Theta_{lab}=13^\circ$, que corresponde a $\theta_{cm} \approx 35^\circ$ para $v_f=4$, donde el cálculo predice una contribución relativa demasiado elevada simultáneamente para los estados rotacionales bajos ($j_f=0-2$) y altos ($j_f > 5$).

Resulta, en principio, sorprendente que el cálculo de trayectorias en la superficie 6SEC describa las secciones eficaces diferenciales rotacionales de $v_f=4$ cualitativamente mejor que el mismo cálculo en la superficie SW, a pesar de la discrepancia cuantitativa tanto en el valor absoluto y como en el valor relativo (a la SED total) de la sección eficaz.

Las SED vibrorrotacionales para el resto de los productos $DF(v_f)$ calculadas en la superficie 6SEC presentan características similares a las obtenidas en la SW, como se puede apreciar en la figura 4.24 ($v_f=1$ no se incluye ya que, debido a su baja sección eficaz, la estadística en el cálculo QCT es insuficiente). El cálculo cuasiclásico en ambas superficies de energía potencial discrepa del experimento en el mismo sentido al subestimar en general la excitación rotacional de los productos. En el caso de $v_f=3$, sin embargo, el cálculo QCT en la SEP 6SEC predice una mayor contribución de los estados j_f más altos que la predicha en la SEP SW dando lugar a distribuciones rotacionales anchas, globalmente más frías que las experimentales, pero en mejor acuerdo con éstas. En las simulaciones de los espectros de tiempo de vuelo a esta energía de colisión (figura 4.14) se puede observar que el pico para $v_f=3$ predicho por el cálculo QCT en la superficie 6SEC, aunque tiende a ser más rápido que el experimental, presenta una forma y anchura correctas en todos los casos. Las mismas simulaciones muestran que el pico teórico para $v_f=2$ es claramente más frío (es decir, más rápido) y estrecho que el experimental a ángulos de dispersión grandes (espectros con $\Theta_{lab}=55^\circ$ y 40° en la figura 4.14) pero que evoluciona rápidamente al decrecer el ángulo, de manera que en los espectros con $\Theta_{lab}=27^\circ$ y 23° (que corresponden a $\theta_{cm} < 95^\circ$ para $v_f=2$) es ya más caliente. Esto se debe, como se puede observar en la figura 4.24, a la elevada sección eficaz que este cálculo asocia a los estados rotacionales $j_f=8-16$ en dicho intervalo angular en comparación con el experimento.

Las SED vibrorrotacionales experimentales a $E_{cm}=180$ y 240 meV (figuras 3.38–3.34) se caracterizan por un incremento significativo, respecto a los experimentos a las tres energías de colisión inferiores, en la sección eficaz de los estados

rotacionales más altos dentro de cada producto vibracional. Como se puede observar en las figuras 4.25 y 4.26, el cálculo de trayectorias en la superficie SW acompaña al experimento en esta evolución. El mejor nivel de acuerdo entre las secciones eficaces cuasiclásicas y las experimentales se observa a 240 meV debido a que el rápido incremento global de la excitación rotacional de todos los productos vibracionales en el cálculo corrige algunas de las discrepancias presentes a las energías de colisión inferiores.

La coincidencia entre teoría y experimento a 240 meV es notable para las vibraciones finales más altas, $v_f=2, 3, 4$. Los picos de tiempo de vuelo simulados para estos productos con las SED cuasiclásicas (figura 4.16) reproducen satisfactoriamente los obtenidos experimentalmente en todo el intervalo angular. Existen también diferencias apreciables, especialmente en los espectros a ángulos de dispersión grandes ($\Theta_{lab}=55^\circ, 65^\circ$), pero éstas son mucho menos relevantes que para $E_{cm} \leq 180$ meV. Los resultados cuasiclásicos a 180 meV aún presentan muchas de las deficiencias características del cálculo en la superficie SW a las energías de colisión más bajas, las cuales, sin embargo, desaparecen o se reducen significativamente a 240 meV: subestimación sistemática de la excitación rotacional de los productos vibracionales $v_f=1-3$ (y para $v_f=4$ a ángulos de dispersión pequeños) en comparación con el experimento dando lugar a picos de tiempo de vuelo en general demasiado rápidos y estrechos para estos productos en los espectros (figura 4.15), y, por el contrario, sobreestimación de la excitación de $v_f=4$ a ángulos de dispersión intermedios (véanse las SED en las figuras 4.25d y 4.20a y la simulación del espectro en $\Theta_{lab}=22.5^\circ$ en la figura 4.15).

La dispersión de los productos DF($v_f=4$) a ángulos pequeños, $\theta_{cm} \approx 0^\circ-20^\circ$, tiene una especial relevancia por su relación con la hipotética existencia de resonancias dinámicas en el estado de transición del sistema FD_2 [27]. Recopilando los resultados presentados en los apartados precedentes, la sección eficaz diferencial experimental de $v_f=4$ presenta un máximo en este intervalo angular tanto más pronunciado cuanto mayor es la energía de colisión de los reactivos (figuras 3.30b-e). La resolución rotacional de los resultados experimentales pone de manifiesto que son los estados rotacionales finales bajos de $v_f=4$, $j_f \leq 4$, los que poseen una mayor sección eficaz de dispersión para $\theta_{cm} \approx 0^\circ$ a todas las energías de colisión (figura 3.34).

Como se discutió en el apartado IV.C, el cálculo de trayectorias cuasiclásicas en la superficie SW subestima en todos los casos la magnitud global de la sección eficaz experimental en esta región angular. En la figura 4.20 se puede apreciar que este mismo cálculo predice distribuciones angulares para $v_f=4$ significativamente más frías que las experimentales. A $E_{cm}=140$ y 180 meV, por ejemplo, los estados rotacionales más probables en $\theta_{cm} \approx 0^\circ$ son, respectivamente, $j_f=0$ y 2, mientras que experimentalmente éstos son $j_f=2$ y 3. El acuerdo con el experimento mejora progresivamente con la energía de colisión. A $E_{cm}=240$ meV la SED cuasiclásica de los estados rotacionales $j_f \geq 3$ para este producto vibracional se ve incrementada respecto de las de energías de colisión

inferiores y coinciden mejor con las experimentales (figuras 4.20c y f). Esto se refleja en la correcta predicción por parte del cálculo QCT de la forma (aunque no la altura) del pico de tiempo de vuelo para este estado en el espectro a $\Theta_{lab}=10.5^\circ$ (figura 4.16), lo cual contrasta con la simulación de los espectros para el resto de energías de colisión correspondientes a la misma región angular en el sistema de centro de masas, que son en todos los casos más rápidos que los experimentales por ser rotacionalmente más fríos: véanse, por ejemplo, el espectro en $\Theta_{lab}=7^\circ$ a $E_{cm}=110$ meV (figura 4.12h), el espectro en $\Theta_{lab}=8.5^\circ$ a 140 meV (figura 4.13h) y en $\Theta_{lab}=7^\circ$ a 180 meV (figura 4.15h).

Por otra parte, a todas las energías de colisión investigadas los resultados cuasi-clásicos para $v_f=4$ coinciden cualitativamente con los experimentales en unas SED vibrorrotacionales dominadas por los estados rotacionales más altos ($j_f > 4$) en un amplio intervalo de ángulos de dispersión intermedios ($\theta_{cm} \approx 40^\circ - 120^\circ$). Sin embargo, como se ha discutido a lo largo de este apartado, el cálculo QCT sobreestima en general la excitación rotacional de $v_f=4$ en el mencionado intervalo angular. Esto se aprecia claramente en la figura 4.20 donde se representan las SED rotacionales de $v_f=4$ a varios ángulos de dispersión representativos. Las secciones eficaces teóricas a 140 meV correspondientes a $\theta_{cm}=45^\circ$ y 75° y a 180 meV en $\theta_{cm}=30^\circ$ y 60° (figuras 4.20a y b) muestran claramente como el cálculo cuasi-clásico predice una probabilidad demasiado alta para los estados finales $j_f=6-12$. Las distribuciones rotacionales QCT en este intervalo angular varían lentamente con j_f por lo que su anchura es considerable y muestran incluso un cierto carácter bimodal. El producto rotacional más probable es mayor que el experimental en al menos tres números cuánticos en todos los casos. Para ángulos de dispersión $\theta_{cm} > 120^\circ$ las distribuciones rotacionales se desplazan rápidamente hacia j_f más pequeñas y tiende a recuperarse el acuerdo con las SED experimentales. Las SED cuasi-clásicas de $v_f=4$ a $E_{cm}=240$ meV coinciden mejor con las experimentales para todos los ángulos de dispersión que las calculadas a las energías más bajas. Obsérvese en la figura 4.20c que la evolución de la distribución rotacional con el ángulo de dispersión queda mucho mejor reproducida, aunque persisten discrepancias importantes que afectan sobretudo a la anchura de las distribuciones.

La exagerada excitación rotacional de los productos DF($v_f=4$) predicha por el cálculo QCT en la superficie SW se manifiesta de manera dramática en el sistema de referencia de laboratorio. Los espectros simulados con las secciones eficaces diferenciales teóricas presentan picos de tiempo de vuelo para $v_f=4$ demasiado anchos y altos en las direcciones de dispersión asociadas con los ángulos CM intermedios, $\theta_{cm}=40^\circ - 120^\circ$ (véanse las figuras 4.12–4.16). Este efecto es asimismo responsable de la característica estructura que presenta la distribución angular de productos en el intervalo $\Theta_{lab}=20^\circ - 30^\circ$ en forma de un flujo reactivo anómalamente elevado en comparación con el experimento a todas las energías de colisión investigadas (figura 4.9).

IV.F Mapas polares de flujo ángulo-velocidad

En las figuras 4.27 y 4.28 se representan los mapas polares de flujo ángulo-velocidad, $P(u, \theta_{cm})$, y los correspondientes diagramas de contorno derivados de las secciones eficaces vibrorrotacionales del cálculo QCT en la superficie SW a las energías de colisión $E_{cm} = 140$ y 240 meV. Los mapas se calcularon a partir de la expresión 3.42 teniendo en cuenta las anchuras angular y en velocidades, Δu y $\Delta \theta_{cm}$, de los presentes experimentos (véase el apartado III.K). La comparación directa de ambos mapas polares con los construidos con las secciones eficaces experimentales a las mismas energías de colisión (figuras 3.42 y 3.44) ilustra las principales características del cálculo cuasiclásico que se han venido discutiendo en los apartados precedentes en relación con las secciones eficaces diferenciales.

El mapa polar cuasiclásico a 140 meV destaca por un confinamiento de los productos en los ángulos de dispersión intermedios con una carencia significativa de flujo reactivo respecto del experimento a ángulos de dispersión grandes ($\theta_{cm} \approx 180^\circ$) y pequeños ($\theta_{cm} \approx 0^\circ$). En particular, el reducido flujo de productos dispersados en 0° que predice el cálculo QCT contrasta con el alto y estrecho pico que presenta el mapa experimental. El mapa polar a 140 meV ilustra asimismo la menor excitación rotacional en el cálculo cuasiclásico. Los productos vibracionales $v_f = 1-3$ aparecen en un intervalo radial estrecho próximo al valor máximo accesible de u_p para cada v_f frente a la más ancha estructura del mapa experimental. Esta tendencia se rompe para $v_f = 4$ en los ángulos de dispersión intermedios donde, como se discute en el apartado IV.E, el cálculo sobreestima apreciablemente la sección eficaz de las rotaciones más altas ($j_f > 5$). Esto se aprecia claramente en el mapa polar cuasiclásico que presenta para $v_f = 4$ en $\theta_{cm} \approx 60^\circ$ una ancha estructura tanto angular como radialmente de carácter ondulante asociada con dichos estados rotacionales. Esta estructura no aparece en el mapa experimental (figura 3.42) debido a que la distribución rotacional medida para $v_f = 4$ es significativamente más fría que la cuasiclásica.

A la energía de colisión más alta, $E_{cm} = 240$ meV, el cálculo QCT en la superficie SW predice un desplazamiento hacia ángulos de dispersión menores y un calentamiento rotacional simultáneos de los productos, en buen acuerdo con los resultados experimentales. El mapa polar teórico a esta energía reproduce satisfactoriamente las principales características del mapa experimental (figura 3.44). Sin embargo, aún persisten las principales discrepancias observadas a 140 meV. La excitación rotacional de los productos resulta en general subestimada, especialmente para los productos vibracionales $v_f = 0-2$. Adicionalmente, el mapa polar a 240 meV pone de manifiesto con especial claridad el característico confinamiento de la dispersión reactiva de todos los productos vibracionales en los ángulos θ_{cm} intermedios en el cálculo cuasiclásico. El pronunciado pico para $v_f = 4$ en $\theta_{cm} \approx 0^\circ$ presente en el cálculo a 240 meV está en mejor acuerdo que a 140 meV con el pico experimental en su magnitud y temperatura rotacional.

IV.G Secciones eficaces integrales vibrorrotacionales

Las secciones eficaces integrales para cada producto vibrorrotacional $DF(v_f, j_f)$ predichas por los distintos cálculos dinámicos QM y QCT discutidos en el presente trabajo están representadas en la figura 4.29 donde también se incluyen los valores experimentales. Adicionalmente, en la tabla IV.1 se relacionan los valores medios teóricos del número cuántico rotacional, $\langle j_f \rangle$, de la energía rotacional, $\langle E_{rot} \rangle$, y del cociente de ésta con $E_{rec} = E_{tot} - E_{vib}$, la máxima energía disponible para excitación rotacional dentro de un estado vibracional final dado, $\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$. En la misma tabla se incluyen también las fracciones de la energía total que en promedio se transfiere en la reacción hacia cada uno de los grados de libertad de los productos: $\langle f_T \rangle$, $\langle f_v \rangle$, $\langle f_R \rangle$ (véase el apartado III.L).

Tanto las SEI vibrorrotacionales como los valores medios que componen la tabla IV.1 se han obtenido promediando con las poblaciones rotacionales relativas experimentales los resultados teóricos para las reacciones $F+D_2(j_i)$ a partir de las tres rotaciones iniciales $j_i=0, 1, 2$ y son directamente comparables con los resultados experimentales de la tabla III.6.

Debido a que el experimento a $E_{cm}=90$ meV excluye la región de dispersión con $\theta_{cm} < 90^\circ$, para los cálculos QM a 87 meV y QCT a 90 meV en la superficie SW y el cálculo QCT a 83.5 meV en la superficie 6SEC se incluyen en la tabla IV.1 entre paréntesis los distintos valores medios calculados considerando únicamente el intervalo $\theta_{cm}=90^\circ-180^\circ$ en todos aquellos casos en que dichos valores varían apreciablemente respecto a los obtenidos integrando en el espacio angular completo.

Cálculo QM en la Superficie SW

En la figura 4.29 se comparan los resultados del cálculo dinámico cuántico ($E_{cm}=87$ meV) en la superficie SW con los experimentales. La integral de las SED teóricas se llevó a cabo en el intervalo angular $\theta_{cm} > 90^\circ-180^\circ$ que incluye la presente investigación experimental a $E_{cm}=90$ meV.

Las distribuciones rotacionales del cálculo QM manifiestan la marcada estructura bimodal presente en las secciones eficaces diferenciales para los productos vibracionales $v_f=1, 2$ y 3 (figura 4.17). En contraste con las observaciones experimentales en las que también se encontró evidencia de un comportamiento bimodal similar localizado en la región de dispersión con $\theta_{cm} > 165^\circ$, el cálculo cuántico predice una extensión de este efecto hasta ángulos intermedios $\theta_{cm} \approx 90^\circ$, especialmente en el caso de $v_f=1$ y 2. De este modo, mientras que las SEI experimentales presentan una dependencia suave con el estado rotacional, sin trazas de bimodalidad, las curvas teóricas muestran claramente el carácter bimodal de las SED.



Figura 4.27.

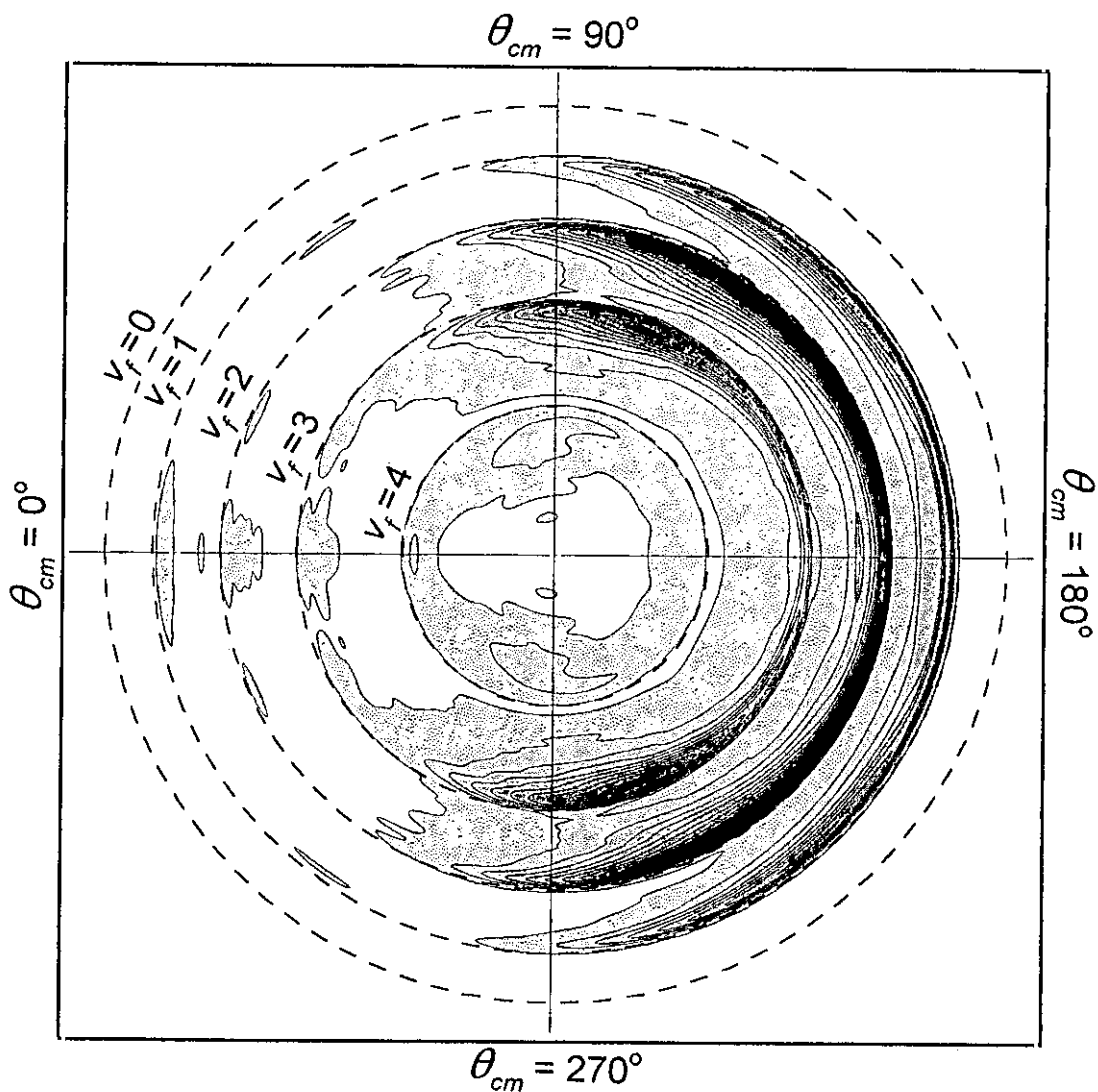


Figura 4.27: (a) Mapa polar de flujo ángulo-velocidad en el sistema de referencia de centro de masas para la reacción $F+D_2$ a la energía de colisión $E_{cm} = 140$ meV. El mapa se ha construido a partir de las secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales cuasielásticas calculadas en la superficie SW mediante la expresión 3.42. (b) Contornos de flujo constante correspondientes al mapa polar del panel (a). Los tonos más oscuros se corresponden con los valores más elevados del flujo. Las circunferencias de trazo discontinuo denotan el valor máximo de la velocidad CM (coordenada radial) para cada uno de los productos vibracionales DF($v_f=0-4$).

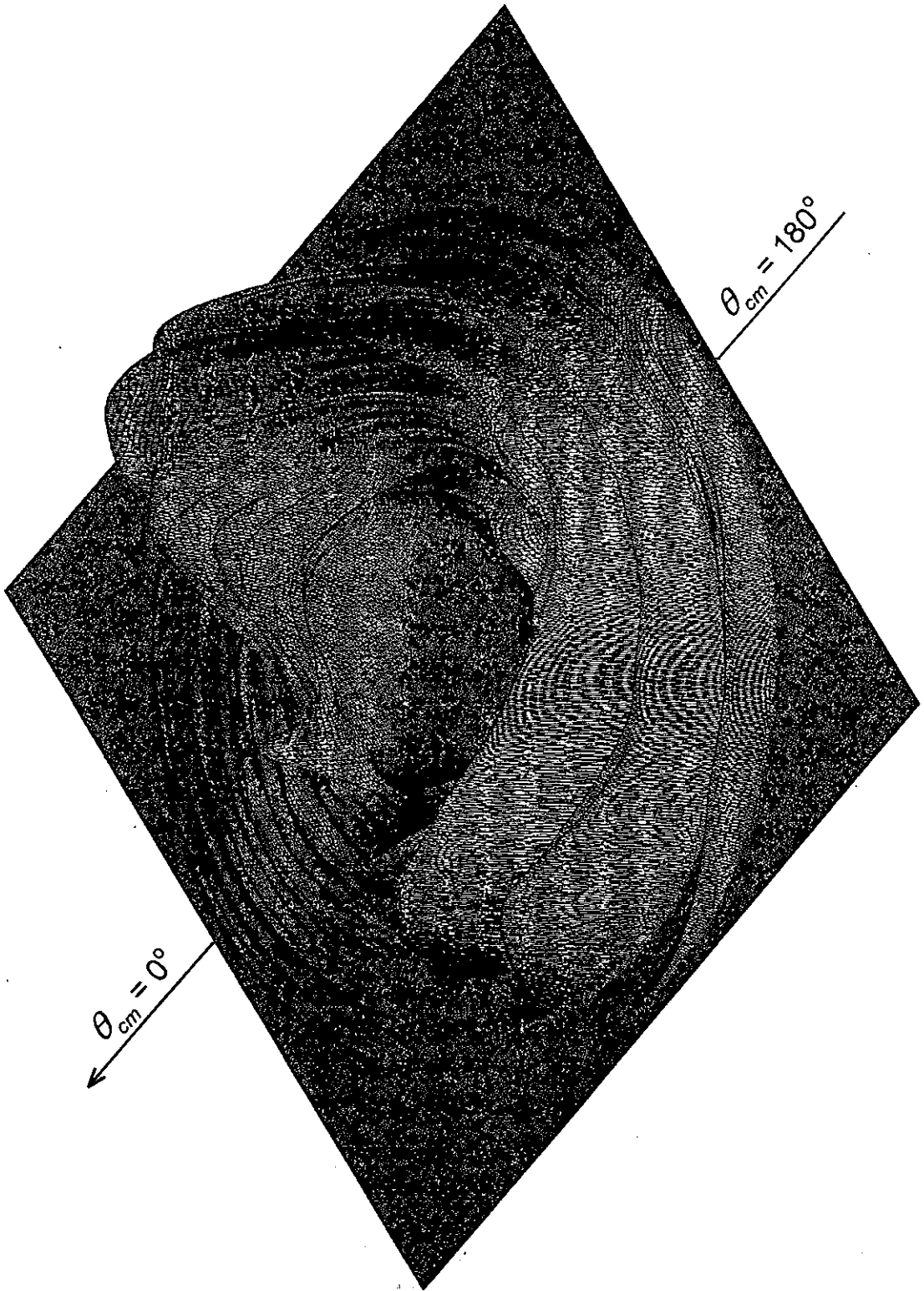


Figura 4.28.

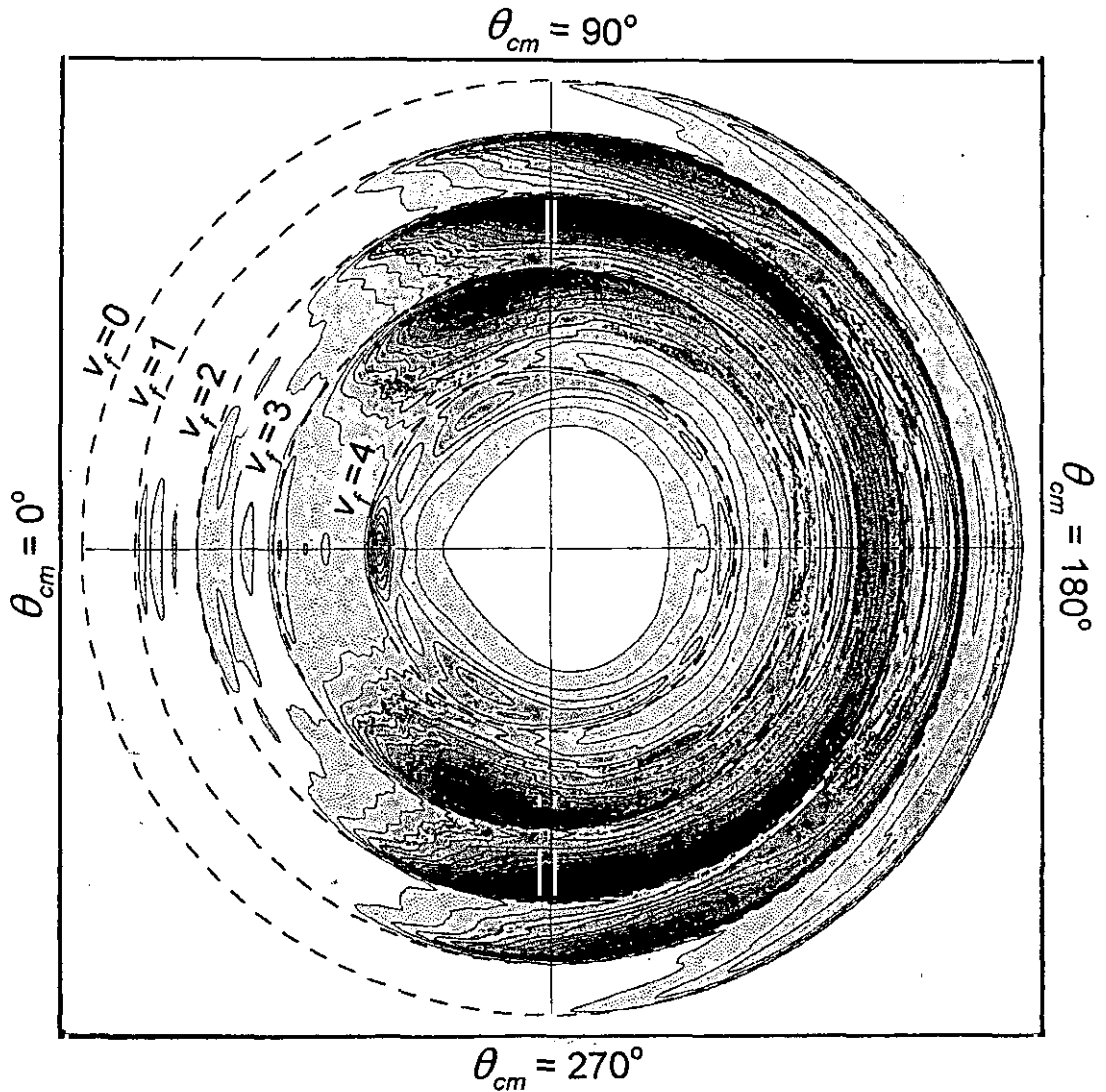


Figura 4.28: (a) Mapa polar de flujo ángulo-velocidad en el sistema de referencia de centro de masas para la reacción $F+D_2$ a la energía de colisión $E_{cm} = 240$ meV, construido a partir de las secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales cuasiclásicas calculadas en la superficie SW (b) Contornos de flujo constante. Para más detalles ver la figura 4.27.

El cálculo QM subestima globalmente la excitación rotacional de los productos vibracionales $v_f=1-3$, para los predice valores de $\langle j_f \rangle$ y $\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$ sistemáticamente más pequeños que los experimentales. Sin embargo, para estos tres estados la principal discrepancia con el experimento reside en la forma de las distribución rotacional, debido principalmente al ya comentado carácter bimodal del cálculo. Las SEI cuánticas para $v_f=1$, $v_f=2$ y $v_f=3$ presentan un *mínimo* local en $j_f=9$, $j_f=9$ y $j_f=6$, respectivamente, que coincide aproximadamente con el estado rotacional para el que la SEI experimental manifiesta su *máximo* global en cada caso.

La distribución rotacional del producto $v_f=4$, la mejor reproducida por el cálculo, es ligeramente más fría que la distribución experimental, como lo demuestran los valores medios en la tabla IV.1: $\langle j_f \rangle=2.8$ (3.8), $\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle=0.16$ (0.25) correspondientes a este estado vibracional (los valores entre paréntesis son los experimentales). El relativo buen acuerdo en las secciones eficaces integrales de $v_f=4$ contrasta con las notables discrepancias observadas entre el cálculo QM y el experimento en las secciones eficaces diferenciales rotacionales (véase la figura 4.17) que resultan suavizadas al realizar la integración angular.

Gran parte de las deficiencias del cálculo cuántico se cancelan y suavizan al promediar la fracción de la energía total que se transfiere a translación, vibración y rotación de los productos. Como se observa en la tabla IV.1, el cálculo predice para los promedios en el intervalo $\theta_{cm}=90^\circ-180^\circ$ los valores $\langle f_T \rangle=0.284$ (0.273), $\langle f_v \rangle=0.677$ (0.672) y $\langle f_R \rangle=0.039$ (0.055), donde entre paréntesis se indica el resultado experimental. Del aparente acuerdo $\langle f_v \rangle$ parece deducirse que la carencia de excitación rotacional en el cálculo respecto del experimento aparece en forma de excitación translacional de los productos.

Cálculo QCT en la Superficie SW

Tal y como se puso de manifiesto al analizar las secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales, el resultado del cálculo cuasiclásico para las SEI vibrorrotacionales a $E_{cm}=90$ meV en la superficie SW difiere significativamente del cálculo cuántico en la misma superficie. Como se discutió en el apartado IV.E, las secciones eficaces QCT no presentan la bimodalidad rotacional que caracteriza al cálculo QM y predicen para todos los productos v_f secciones eficaces integrales vibrorrotacionales con un solo máximo (figura 4.29), más similares a las experimentales, en principio, que las cuánticas.

La comparación de los resultados QCT a 90 meV con los experimentales (a esta energía se considera la integración de las SED en el intervalo $\theta_{cm}=90^\circ-180^\circ$ investigado experimentalmente) pone de manifiesto varias de las características generales más relevantes del cálculo cuasiclásico comunes también para el resto de las energías de colisión incluidas en el presente estudio. La distribución rotacional QCT para $v_f=4$ es similar, pero ligeramente más ancha que en el cálculo QM y se aproxima más a la curva experimental. De hecho, las predicciones QCT de $\langle j_f \rangle=3.5$ (3.8) y $\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle=0.23$ (0.25)

(valor experimental en paréntesis) para este estado vibracional están en buen acuerdo con las observaciones. Sin embargo, las SEI cuasiclásicas a 90 meV para el resto de los productos vibracionales, $v_f=1-3$, es significativamente más estrecha y, sobretodo, más fría que las experimentales.

Al aumentar la energía de colisión (y variar simultáneamente las poblaciones rotacionales iniciales del D_2 , especialmente a partir de $E_{cm}=180$ meV) la distribución rotacional cuasiclásica de todos los productos vibracionales se ensancha y se desplaza hacia valores mayores de j_f . La tendencia experimental es la de un desplazamiento de las distribuciones en acuerdo cualitativo con la predicción QCT, pero sin un ensanchamiento apreciable de éstas. En general, el acuerdo entre los resultados QCT y el experimento mejora con la energía de colisión para todos los productos vibracionales, de manera que a 240 meV la predicción cuasiclásica es relativamente satisfactoria, especialmente para $v_f=2-4$.

A pesar de todo, a todas las energías de colisión investigadas, 90–240 meV, el cálculo cuasiclásico en la superficie SW predice distribuciones rotacionales para los productos vibracionales $v_f=0-3$ en general más frías que las curvas experimentales, especialmente para las vibraciones más bajas, $v_f=0,1$. El rápido ensanchamiento y el más lento desplazamiento hacia j_f más altas que muestran las distribuciones cuasiclásicas al aumentar la energía de colisión corrigen sólo parcialmente estas discrepancias. Las SEI vibrorrotacionales teóricas llegan a superar en anchura a las experimentales a partir de los 140 meV para los productos $v_f=2,3$ y 4.

La evolución con la energía de colisión de las secciones eficaces calculadas es especialmente rápida para $v_f=4$. La SEI vibrorrotacional QCT de este producto cambia notablemente de forma, de manera que, mientras que a 90 meV se observa un buen acuerdo con el experimento, entre 110 y 240 meV la distribución rotacional presenta un incremento de anchura hasta valores más de 1.5 veces superiores al experimental en cada caso. En consecuencia, la sección eficaz de los estados rotacionales altos, $j_f > 5$, resulta sobreestimada llegándose a observar un segundo máximo en la distribución rotacional localizado en $j_f > 7-10$, especialmente pronunciado a 140 y 180 meV y ausente en los experimentos. El origen de esta estructura se encuentra en el alto grado de excitación rotacional del producto $v_f=4$ predicha por el cálculo QCT para ángulos de dispersión $\theta_{cm} \approx 60^\circ$, como se puede apreciar en las secciones eficaces diferenciales de la figura 4.20.

En consonancia con la discusión anterior, el cálculo QCT subestima tanto el número cuántico rotacional medio, $\langle j_f \rangle$, como la fracción de la energía total disponible que se transfiere a excitación rotacional $\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$, para los productos $v_f=0-3$ a las cinco energías de colisión investigadas, como se puede observar en la tabla IV.1. Por el contrario, el mismo cálculo sobreestima sistemáticamente estas cantidades en el caso de $v_f=4$, siempre en comparación con los valores experimentales. Como en el caso de

Tabla IV.1: Cálculos cuántico (QM) y cuasiclásicos (QCT) en las superficies SW y 6SEC. Valores medios del número cuántico rotacional, j_f , de la energía rotacional, E_{rot} , de la razón E_{rot}/E_{rec} entre ésta y $E_{rec} = E_{tot} - E_{vib}$, la máxima energía disponible para excitación rotacional dentro de un estado vibracional final dado, y de las fracciones de la energía total que en promedio se transfieren en la reacción hacia cada uno de los grados de libertad de los productos: translación, $\langle f_T \rangle$, vibración, $\langle f_v \rangle$, y rotación, $\langle f_R \rangle$ para los distintos productos vibracionales $DF(v_f)$ de la reacción $F+D_2$ a las cinco energías de colisión de los presentes experimentos, $E_{cm} = 90-240$ meV. Todos estos valores son directamente comparables con los experimentales de la tabla III.6. Los valores medios que se indican entre paréntesis se calcularon considerando únicamente el intervalo angular $\theta_{cm} = 90^\circ - 180^\circ$ investigado en el experimento a $E_{cm} = 90$ meV (ver texto).

Cálculo QCT en la superficie SW						
v_f	$E_{cm} =$	90 meV	110 meV	140 meV	180 meV	240 meV
0	$\langle j_f \rangle$	—	—	—	8.4	10.1
	$\langle E_{rot} \rangle$	—	—	—	119	172
	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	—	—	—	0.08	0.11
1	$\langle j_f \rangle$	4.7	5.4	6.6	8.3	10.9
	$\langle E_{rot} \rangle$	42	57	82	124	202
	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.04	0.05	0.07	0.10	0.16
2	$\langle j_f \rangle$	5.6	6.4	7.4	8.7	11.0
	$\langle E_{rot} \rangle$	59	76	101	134	197
	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.08	0.10	0.12	0.16	0.21
3	$\langle j_f \rangle$	5.3	5.8	6.9	8.3	10.0
	$\langle E_{rot} \rangle$	53	62	82	111	154
	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.12	0.14	0.17	0.21	0.26
4	$\langle j_f \rangle$	3.3 [3.5]	4.4	5.9	6.5	6.7
	$\langle E_{rot} \rangle$	22 [23]	35	57	70	74
	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.22 [0.23]	0.29	0.38	0.36	0.29

$\langle f_T \rangle$	0.233 [0.242]	0.283	0.341	0.370	0.373
$\langle f_v \rangle$	0.739 [0.729]	0.680	0.609	0.563	0.533
$\langle f_R \rangle$	0.028 [0.029]	0.037	0.050	0.067	0.094

Cálculo QM superficie SW			Cálculo QCT superficie 6SEC		
v_f	$E_{cm} =$	87 meV	$E_{cm} =$	83.5 meV	140 meV
1	$\langle j_f \rangle$	8.3	$\langle j_f \rangle$	—	—
	$\langle E_{rot} \rangle$	127	$\langle E_{rot} \rangle$	—	—
	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.11	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	—	—
2	$\langle j_f \rangle$	7.0 [6.7]	$\langle j_f \rangle$	7.0	10.0
	$\langle E_{rot} \rangle$	96 [91]	$\langle E_{rot} \rangle$	94	171
	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.13 [0.12]	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.12	0.21
3	$\langle j_f \rangle$	5.6 [5.1]	$\langle j_f \rangle$	5.6	7.9
	$\langle E_{rot} \rangle$	60 [51]	$\langle E_{rot} \rangle$	58	105
	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.14 [0.12]	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.14	0.22
4	$\langle j_f \rangle$	2.8 [2.7]	$\langle j_f \rangle$	2.8	4.7
	$\langle E_{rot} \rangle$	16 [15]	$\langle E_{rot} \rangle$	17	42
	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.16 [0.16]	$\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$	0.18	0.28

$\langle f_T \rangle$	0.269 [0.284]	$\langle f_T \rangle$	0.179 [0.192]	0.029
$\langle f_v \rangle$	0.690 [0.677]	$\langle f_v \rangle$	0.792 [0.779]	0.732
$\langle f_R \rangle$	0.041 [0.039]	$\langle f_R \rangle$	0.029 [0.029]	0.059

las distribuciones rotacionales, el mejor grado de acuerdo se observa en todos los casos a la mayor de las energías de colisión investigadas, 240 meV.

Las fracciones relativas de la energía total que se transfieren a translación, vibración y rotación de los productos en el cálculo se listan en la tabla IV.1 y se representan en la figura 3.46 junto con los valores experimentales. El cálculo cuasiclásico predice un rápido aumento de la excitación translacional que se manifiesta en un incremento de $\langle f_T \rangle$ en un 60% entre 90 y 240 meV (experimentalmente el incremento es más moderado, de un 25%), en detrimento de la fracción de energía vibracional, $\langle f_v \rangle$, que decrece en un 40% (un 25% en el experimento). Por otra parte, a pesar de que el cálculo subestima el valor de $\langle f_R \rangle$, entre un 100% a 90 meV y un 20% a 240 meV, la predicción teórica coincide con el experimento en un rápido aumento de la excitación rotacional de los productos con la energía de colisión de los reactivos. Como se puede apreciar en las funciones de opacidad clásicas que se representan en la figura 5.3, tal incremento tiene su origen en la progresiva participación en la reacción de mayores parámetros de impacto (mayor momento angular orbital) lo cual se ve reforzado por la mayor

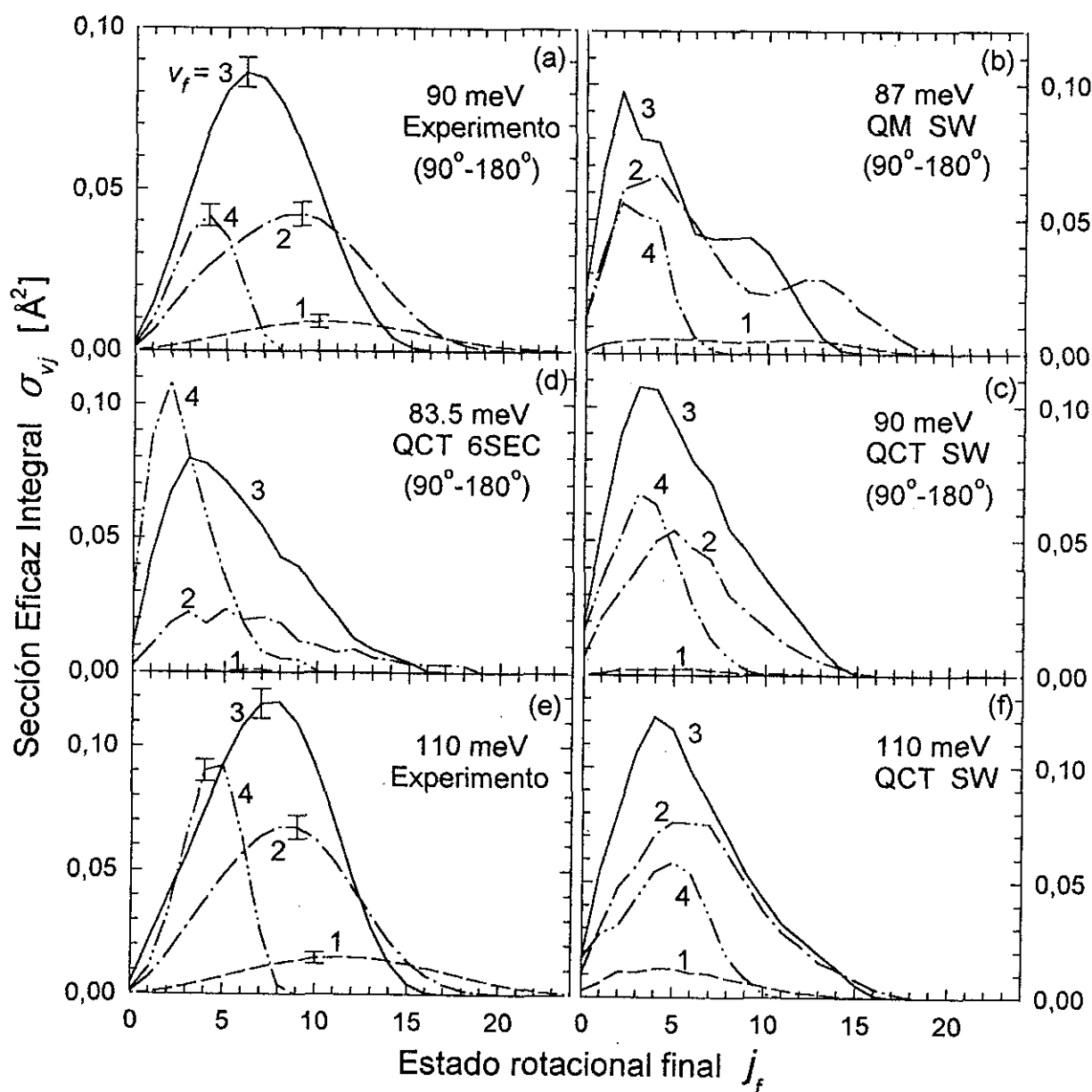


Figura 4.29: Secciones eficaces integrales experimentales y teóricas para los distintos productos vibrorrotacionales $DF(v_f=0-4, j_f)$ de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$ a las cinco energías de colisión de la presente investigación: (a), (e), (g), (j) y (l) Experimentos a $E_{cm}=90, 110, 140, 180$ y 240 meV. (b) Cálculo cuántico (QM) en la superficie SW a 87 meV. (c), (f), (h), (k) y (m) Cálculos cuasi-clásicos (QCT) en la superficie SW a $90, 110, 140, 180$ y 240 meV. (d) y (i) Cálculos QCT en la superficie 6SEC a 83.5 y 140 meV. Todas las curvas de los paneles (a)–(d), relacionadas con el experimento a 90 meV, corresponden a la integral de las secciones eficaces diferenciales correspondientes en el intervalo $\theta_{cm}=90^\circ-180^\circ$ (ver texto).

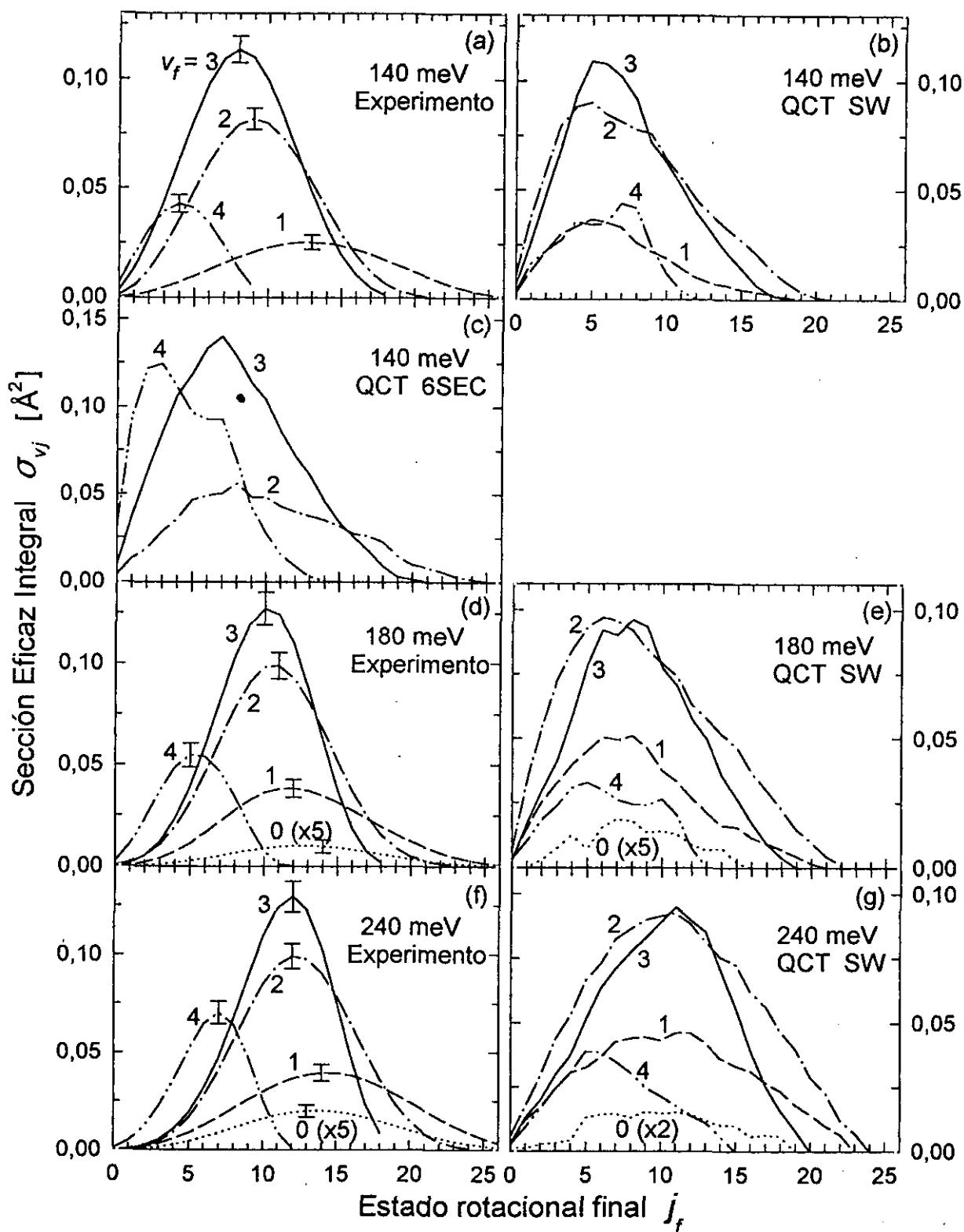


Figura 4.29 (continuación).

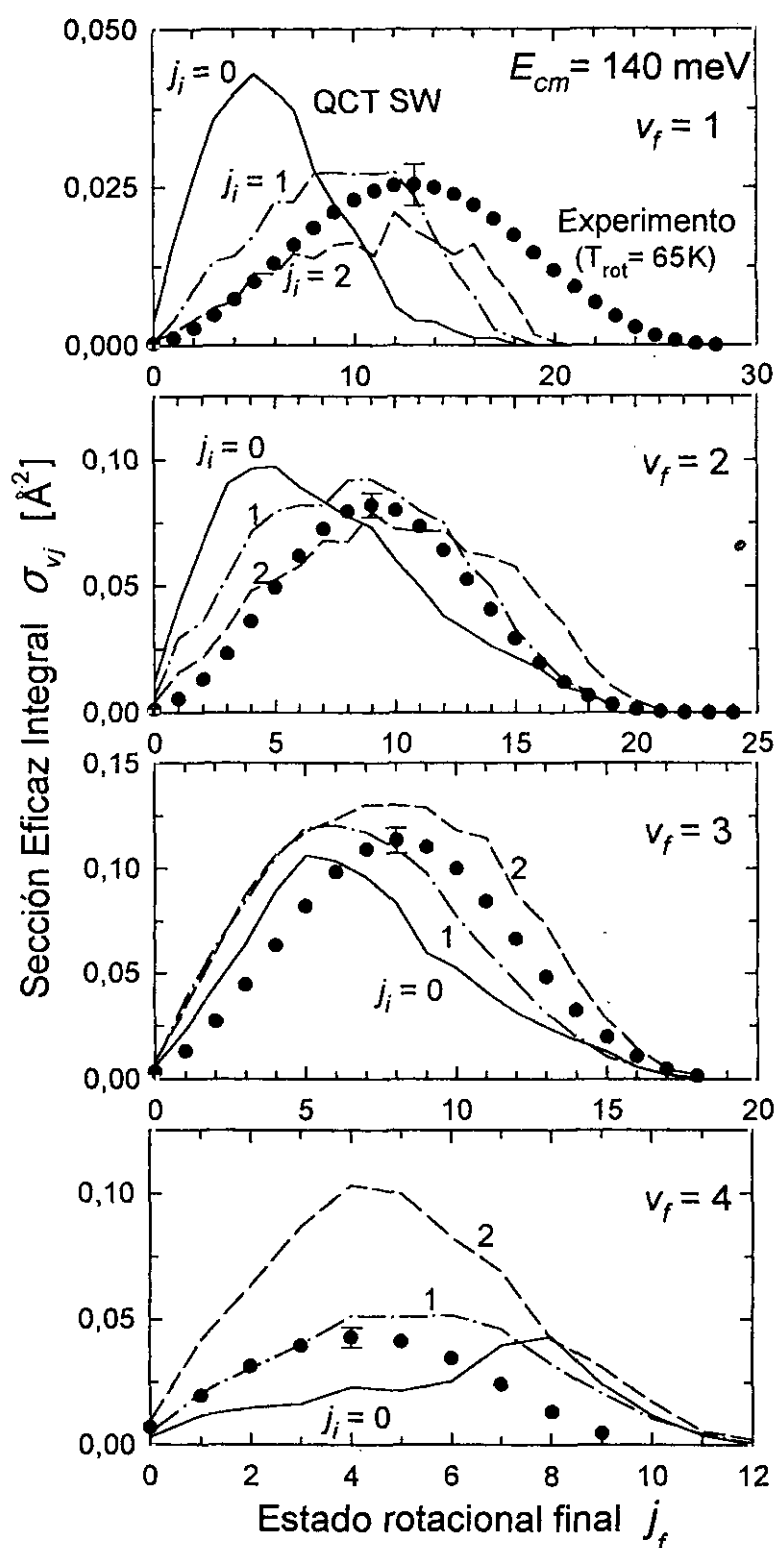


Figura 4.30: Secciones eficaces integrales cuasi-clásicas calculadas en la superficie SW a $E_{cm} = 140 \text{ meV}$ para los productos vibrorrotacionales $DF(v_f=0-4, j_f)$ de las reacciones $F + D_2(j_i=0,1,2) \rightarrow DF + D$: (---) $j_i=0$; (-·-·) $j_i=1$; (-·-·) $j_i=2$; (o) experimento ($T_{rot}=60 \text{ K}$). El cálculo presenta una fuerte dependencia en el estado rotacional inicial.

presencia de reactivos D_2 excitados rotacionalmente en los experimentos a las energías de colisión más altas.

Como se verá más adelante en el apartado V.A, el análisis detallado de los resultados del cálculo QCT en la superficie SW revela que las secciones eficaces integrales cuasiclásicas presentan una fuerte dependencia en el estado rotacional inicial del D_2 . En la figura 4.30 se representan para la energía de colisión $E_{cm}=140$ meV, a modo de ejemplo, las distribuciones rotacionales QCT de los distintos productos vibracionales de las reacciones $F+D_2(j_i=0,1,2)$ a partir de cada uno de los tres estados iniciales que participan en los presentes experimentos. Como se puede observar en la figura, a medida que se incrementa j_i las secciones eficaces integrales vibrorrotacionales teóricas tienden a parecerse más a las experimentales. De hecho, la forma de la distribución rotacional cuasiclásica para $j_i=2$ coincide en general con la experimental, en contraste con $j_i=0$ cuya distribución es más fría y estrecha para $v_f=1,2,3$ y más caliente y ancha en el caso de $v_f=4$ y refleja las discrepancias entre el cálculo y el experimento mencionadas anteriormente (a 140 meV un 85% de las moléculas de D_2 pueblan inicialmente $j_i=0$). En particular, la elevada sección eficaz relativa para los estados finales $j_f=7-9$ de $v_f=4$ es exclusiva de $j_i=0$.

Se puede concluir que las discrepancias observadas en las SEI son en general debidas a las deficiencias de los resultados cuasiclásicos para la reacción $F+D_2(j_i=0)$. En este sentido, el comportamiento del cálculo QCT en la superficie SW es muy parecido para el resto de las energías de colisión 90–240 meV. De este modo, el hecho de que el acuerdo entre cálculo experimento mejore con la energía de colisión se debe principalmente a la mayor contribución relativa de $j_i=2$.

Cálculo QCT en la Superficie 6SEC

La dinámica reactiva cuasiclásica en la SEP 6SEC se caracteriza principalmente por un dominio de la transferencia de energía hacia excitación vibracional de los productos. Los resultados para las SED discutidos en el apartado IV.C muestran que el cálculo QCT en esta superficie sobreestima sistemáticamente la sección eficaz de los productos vibracionales más altas, $v_f=3,4$, y subestima las de las vibraciones más bajas, $v_f=1,2$. Como se puede apreciar en la tabla IV.1, a 140 meV, $\langle f_v \rangle$ constituye prácticamente un 74% de la energía total (por un 60% experimental), mientras que $\langle f_T \rangle$ y $\langle f_R \rangle$ ven limitado su valor a un 20% y un 6% de la energía total, respectivamente (aproximadamente un 70% del valor experimental en cada caso). A diferencia del mismo cálculo en la superficie SW, el cálculo cuasiclásico de las SEI vibrorrotacionales en la SEP 6SEC no presenta una dependencia significativa en el estado rotacional inicial del D_2 ,

Las distribuciones rotacionales resultantes del cálculo en la superficie 6SEC a 83.5 meV de energía de colisión (figura 4.29) no difieren substancialmente de las obtenidas en la SW, salvo en lo que se refiere a la contribución relativa de cada producto vibracional. La evolución de las SEI con la energía de colisión es, sin embargo,

distinta en estas dos superficies de manera que a 140 meV se aprecian diferencias significativas entre ambos cálculos. A esta energía, los resultados en la superficie 6SEC están en mejor acuerdo general con el experimento ($v_f=0, 1$ no se incluyen en la figura debido a su baja sección eficaz en el cálculo). Las SEI rotacionales del producto $v_f=3$ resultan notablemente bien reproducidas, tanto en su forma como en la localización del máximo de la distribución. Para $v_f=4$, la distribución rotacional calculada es cualitativamente distinta a la predicha en la superficie SW. Curiosamente, el cálculo cuasiclásico en ambas superficies predice una sección eficaz especialmente elevada para los estados rotacionales de $v_f=4$ en torno a $j_f=7$. Sin embargo, la distribución rotacional para este producto vibracional está dominada en la 6SEC por los estados rotacionales bajos, $j_f=2-4$, en contraste con los resultados en la superficie SW, donde dominan $j_f=6-8$, y está en mejor acuerdo global con la curva experimental. Como se observa en tabla IV.1, el buen acuerdo entre las predicciones cuasiclásicas en la SEP 6SEC y el experimento para las SEI vibrorrotacionales a 140 meV se hace extensivo a los valores de $\langle j_f \rangle$ y $\langle E_{rot}/E_{rec} \rangle$.

IV.H Secciones eficaces integrales vibracionales

En la figura 4.33 se representan las secciones eficaces integrales, $\sigma_v(v_f, E_{cm})$, resultantes del cálculo QCT en la superficie SW para los distintos productos vibracionales v_f . Junto a éstas se presentan los valores experimentales con las correspondientes barras de error relativo (apartado III.M). Los valores teóricos se indican también en la tabla IV.2 y se han obtenido en todos los casos promediando las secciones eficaces individuales para cada uno de los estados rotacionales iniciales del D_2 , $j_i=0, 1, 2$, con las poblaciones relativas de los experimentos. Como se ha hecho a lo largo de los apartados precedentes, todas las secciones eficaces teóricas han sido multiplicadas por un factor 0.5 para realizar una comparación directa con los valores experimentales, teniendo en cuenta la población del doblete electrónico $^2P_{3/2,3/2}$ del flúor en los experimentos cuya reactividad no se considera en los cálculos (véase la discusión en el apartado III.F).

En la figura 4.33 se puede apreciar que la dependencia de σ_v con la energía de colisión obtenida en el cálculo QCT para los distintos productos vibracionales está en acuerdo cualitativo con los resultados experimentales. En consonancia con las observaciones, la predicción teórica es de un crecimiento monótono de la sección eficaz para $v_f=0, 1, 2$ en todo el intervalo de energías investigado. El ritmo de crecimiento es, sin embargo, sistemáticamente más rápido que el experimental. La coincidencia cualitativa entre cálculo y experimento es especialmente buena para $v_f=3$, cuya sección eficaz crece rápidamente a energías bajas y se estabiliza en un valor aproximadamente constante en el intervalo $E_{cm}=110-240$ meV. Para $v_f=4$, finalmente, el cálculo muestra un decrecimiento de σ_v hasta $E_{cm}=140$ meV y un crecimiento lento a energías superiores,

Tabla IV.2: Secciones eficaces integrales reactivas teóricas, $\sigma_v(v_f)$ y σ_{tot} (en \AA^2), a las cinco energías de colisión de los presentes experimentos, $E_{cm}=90-240$ meV. Se incluyen los resultados de los cálculos cuánticos (QM) y cuasiclásicos (QCT) en las superficies SW y 6SEC. Las secciones eficaces teóricas se han obtenido tras promediar los resultados QCT para las tres reacciones $F+D_2(j_i=0,1,2)$ con las poblaciones rotacionales experimentales iniciales del D_2 . El valor de las secciones eficaces incluye además un factor de estructura fina $\rho_{ef}=0.5$ igual a la población relativa experimental del estado fundamental $^2P_{3/2,1/2}$ del F (ver texto).

Cálculo QCT en la Superficie SW					
E_{cm}	90 meV	110 meV	140 meV	180 meV	240 meV
$\sigma_v(v_f=0)$	–	–	–	0.035	0.10
$\sigma_v(v_f=1)$	0.02	0.11	0.34	0.54	0.66
$\sigma_v(v_f=2)$	0.40	0.69	1.00	1.20	1.33
$\sigma_v(v_f=3)$	0.85	0.95	0.92	0.94	1.03
$\sigma_v(v_f=4)$	0.42	0.35	0.28	0.27	0.32
σ_{tot}	1.69	2.10	2.54	2.99	3.44

QM SW	
E_{cm}	90 meV
$\sigma_v(v_f=1)$	0.08
$\sigma_v(v_f=2)$	0.63
$\sigma_v(v_f=3)$	0.77
$\sigma_v(v_f=4)$	0.31
σ_{tot}	1.79

QCT 6SEC		
E_{cm}	83.5 meV	140 meV
$\sigma_v(v_f=1)$	0.003	0.014
$\sigma_v(v_f=2)$	0.24	0.71
$\sigma_v(v_f=3)$	0.75	1.39
$\sigma_v(v_f=4)$	0.63	0.93
σ_{tot}	1.63	3.05

mientras que experimentalmente, aunque también se observa un cambio en el signo de la pendiente a 140 meV, el crecimiento es más rápido hasta 240 meV. La discrepancia cualitativa más notable para $v_f=4$ se observa a baja energía, $E_{cm}=82.5-110$ meV, intervalo en el cual la sección eficaz experimental crece apreciablemente hasta aproximadamente doblar su valor, en contraste con la tendencia decreciente del cálculo QCT.

Como se puede apreciar en la figura 4.33, la comparación en términos cuantitativos de las $\sigma_v(v_f, E_{cm})$ cuasiclásicas y experimentales varía radicalmente con la energía de colisión: mientras que a baja E_{cm} el cálculo sobreestima la sección eficaz de las vibraciones finales más altas $v_f=3, 4$, en general éstas resultan subestimadas a alta E_{cm} , siendo en este caso los productos vibracionales más bajos $v_f=0, 1, 2$ los que resultan significativamente sobrestimados.

Los cálculos cuántico y cuasiclásico en la superficie SW para la sección eficaz total

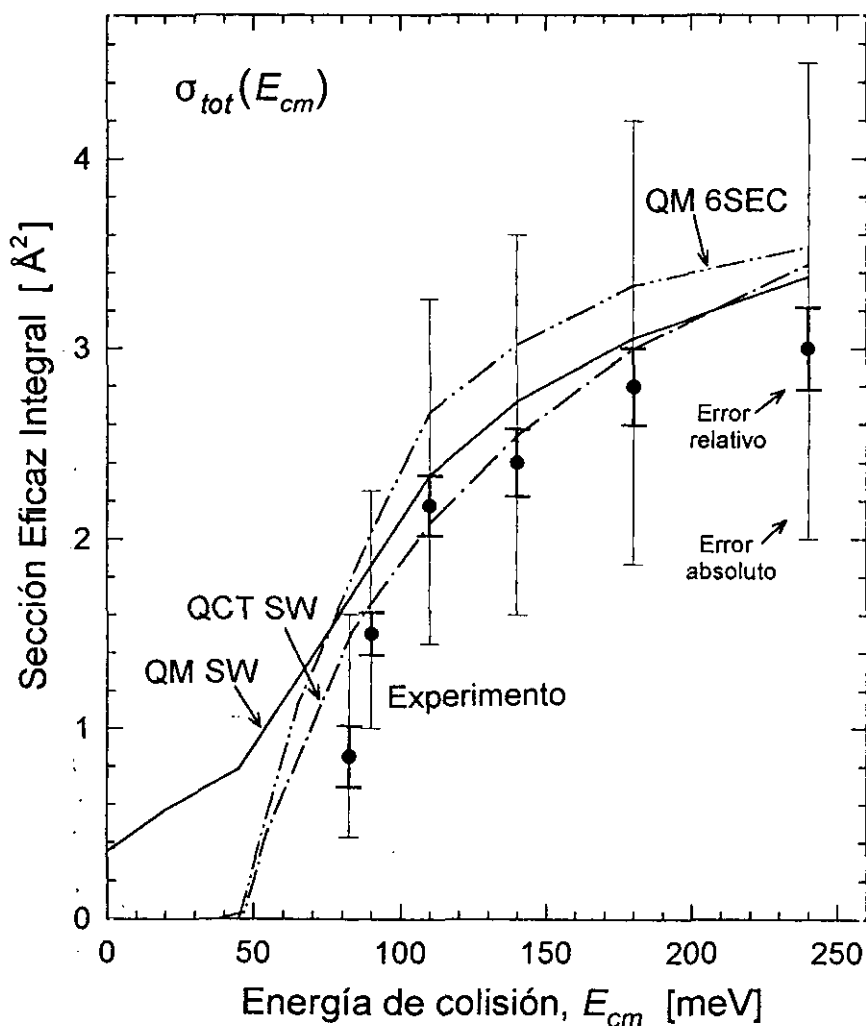


Figura 4.31: Sección eficaz total para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$. (---) Cálculo cuántico (QM) en la superficie 6SEC; (—) cálculo cuántico en la superficie SW; (- · -) cálculo cuasi-clásico (QCT) en la superficie SW; (•) experimento. Todos los valores teóricos se han obtenido promediando los valores para las reacciones $F+D_2(j_i=0,1,2)$ con las poblaciones rotacionales relativas iniciales de los experimentos. Adicionalmente, las secciones eficaces teóricas han sido multiplicadas por un factor 0.5 para tener en cuenta la población experimental relativa del estado electrónico $^2P_{3/2,3/2}$ de la estructura hiperfina del F (ver texto). Las barras de error experimentales de trazo más grueso corresponden al error estimado en la calibración *relativa* de los experimentos a energías de colisión distintas, mientras que las barras de trazo fino proporcionan el error experimental estimado en el valor *absoluto* de la sección eficaz (véase el apartado III.F). Las tres predicciones teóricas son, en principio, compatibles con el experimento.

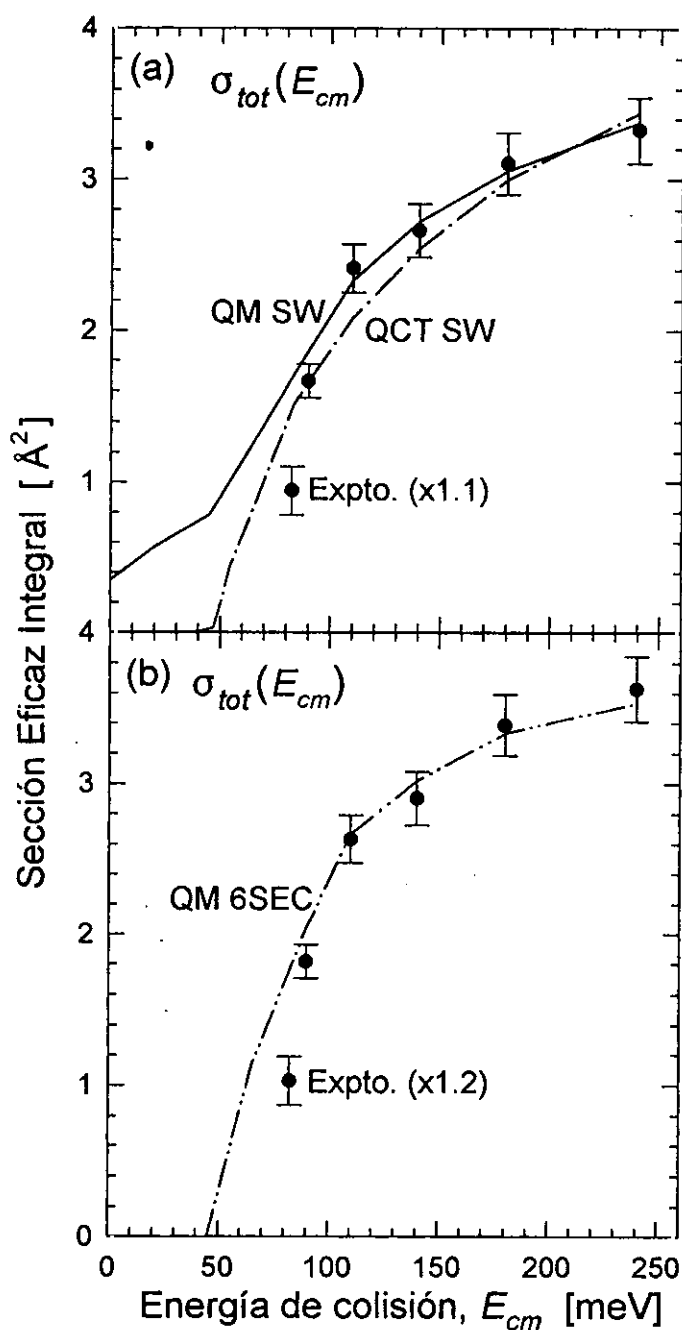


Figura 4.32: Sección eficaz total para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF+D$. (a) Cálculos cuántico (QM) (—) y cuasiclásico (QCT) (- · -) en la superficie SW. (b) (- · -) Cálculo cuántico en la superficie 6SEC. El experimento (•) se ha reescalado globalmente con un factor 1.1 (panel (a)) y un factor 1.2 (panel (b)), compatible con el posible error *absoluto* de la sección, para ajustarlos a la curvas cuánticas en cada caso. Las barras de error corresponden al error estimado en la calibración *relativa* de los experimentos a energías de colisión distintas. En el intervalo de energías de colisión $E_{cm}=90-240$ meV de la presente investigación, los cálculos QM y QCT en las dos superficies reproducen satisfactoriamente los valores relativos experimentales. El cálculo QCT predice una pendiente ligeramente más elevada que la experimental. El acuerdo entre teoría y experimento se deteriora a las energías $E_{cm} < 90$ meV.

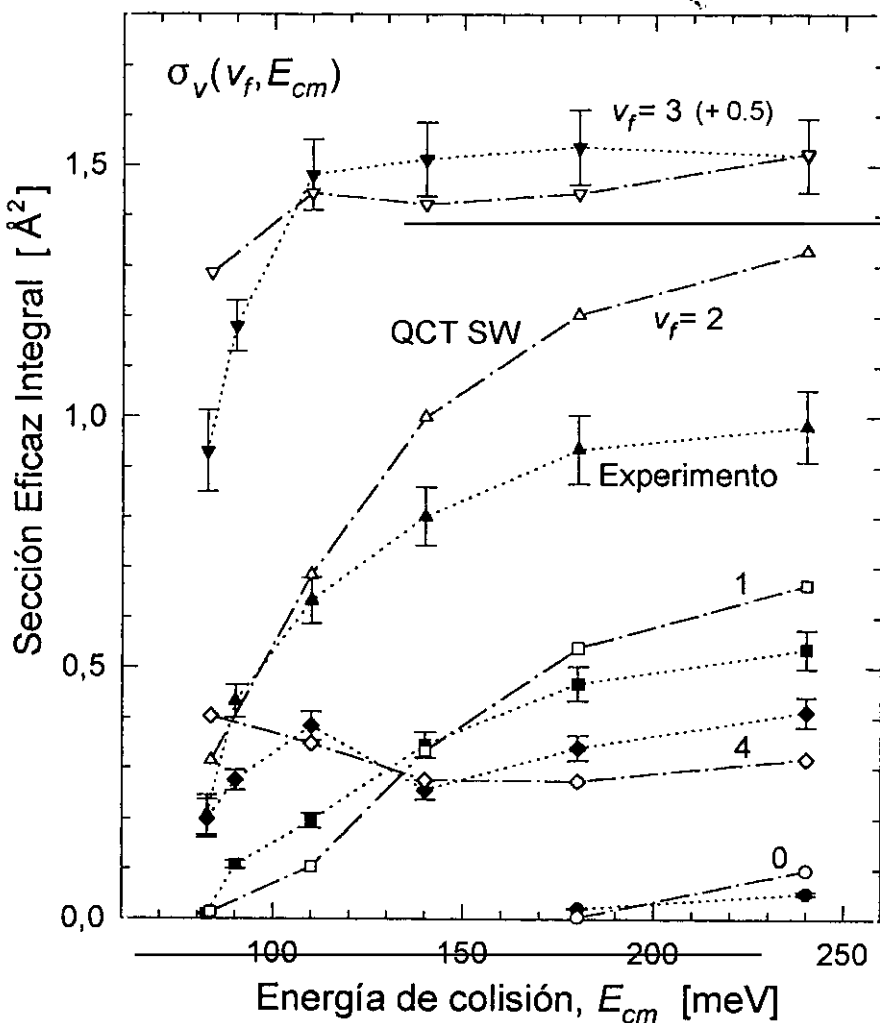


Figura 4.33: Sección eficaz integral para los distintos productos vibracionales DF($v_f=0-4$) de la reacción $F+D_2$ para las cinco energías de colisión $E_{cm}=90-240$ meV de la presente investigación. (—) Cálculo cuasi-clásico (QCT) en la superficie SW; (· · ·) experimento.

reactiva $\sigma_{tot}(E_{cm})$ [134, 150] junto con un cálculo cuántico llevado a cabo en la superficie 6SEC por M. Baer y colaboradores [126] se representan en la figura 4.31 (véase también la tabla IV.2). Los valores teóricos se han obtenido de nuevo promediando las secciones eficaces para cada uno de los estados rotacionales iniciales $j_i=0, 1, 2$, con las poblaciones relativas experimentales y se han dividido por un factor 2 para tener en cuenta la contribución experimental del estado electrónico $^2P_{3/2,3/2}$ del flúor. Para las energías $E_{cm} < 90$ meV, por debajo de la menor incluida en la presente investigación, se han utilizado las poblaciones del experimento a 90 meV (90% $j_f=0$, 10% $j_f=1$). Las secciones eficaces experimentales se representan en la misma figura con las correspondientes barras de error relativo (15%) y absoluto (50%). Como se puede apreciar, aunque los valores experimentales absolutos de σ_{tot} tienden a estar por debajo de los teóricos para las energías investigadas, todos ellos son compatibles teniendo en cuenta el posible error experimental.

En la figura 4.32a se representan las secciones eficaces calculadas en la superficie SW junto con los valores experimentales incrementados en un 10% y en la figura 4.32b se hace lo propio para el cálculo cuántico en la superficie 6SEC con las secciones eficaces experimentales incrementadas en un 20%. En los tres cálculos dinámicos se obtiene un comportamiento cualitativo similar para σ_{tot} en el intervalo de energías $E_{cm}=82.5-240$ meV que abarcan los datos experimentales. Las secciones eficaces obtenidas en la superficie 6SEC son en este intervalo típicamente un 10% mayores que las obtenidas en la SW. Salvo esta diferencia cuantitativa, los cálculos cuánticos en las dos superficies coinciden en la forma y pendiente de $\sigma_{tot}(E_{cm})$ y están en excelente acuerdo con los resultados obtenidos en los presentes experimentos a $E_{cm}=90-240$ meV, como se puede apreciar en las figuras 4.32a y b. Los valores de la sección eficaz total calculados cuasiclásicamente en la SEP SW crecen con E_{cm} a un ritmo más rápido que los cuánticos y están en peor acuerdo que éstos con los experimentales.

Las mayores diferencias entre los distintos cálculos y el experimento aparecen a las energías de colisión más bajas, $E_{cm} < 110$ meV. En el experimento $\sigma_{tot}(E_{cm})$ presenta un rápido decrecimiento al disminuir E_{cm} que se prolonga al menos hasta los 82.5 meV del experimento previo realizado en nuestro grupo [38], teniéndose los valores relativos experimentales $\sigma_{tot}(110 \text{ meV})/\sigma_{tot}(90 \text{ meV})=1.5$ y $\sigma_{tot}(90 \text{ meV})/\sigma_{tot}(82.5 \text{ meV})=1.7$.

Los cálculos QM y QCT en la superficie SW y el QM en la 6SEC coinciden en un decrecimiento de la sección eficaz más lento que el experimental al disminuir E_{cm} por debajo de 110 meV. El buen acuerdo existente entre los valores experimentales y teóricos de σ_{tot} se mantiene a 90 y 110 meV pero se pierde al incluir la sección eficaz a $E_{cm}=82.5$ meV obtenida previamente en nuestro grupo [38], cuyo valor es al menos un factor 1.5 más pequeño (al límite del error experimental estimado) que cualquiera de las predicciones teóricas. Tomando ~ 30 meV como umbral reactivo [27], este resultado parece apuntar hacia una curvatura cóncava para la σ_{tot} experimental en el intervalo

30–82.5 meV (véase la figura 3.47) de signo opuesto al de las curvas teóricas.

Sorprende, por otra parte, el comportamiento de σ_{tot} a energías bajas ($E_{cm} < 90$ meV) que manifiesta el cálculo QM en la superficie SW, el cual predice la ausencia de umbral reactivo con una sección eficaz total de reacción $\sigma_{tot}(0 \text{ meV}) \approx 0.4 \text{ \AA}^2$. Este resultado contrasta con el resto de los resultados teóricos aquí discutidos y, en particular, con el cálculo QCT en la misma superficie, que coinciden en un umbral reactivo a $E_{cm} \approx 40$ meV. La no existencia de umbral es aparentemente debida a deficiencias en el estado transición F–D–D de la SEP SW cuya energía vibracional de punto cero es menor que la del sistema asintótico F+D₂ dando lugar a la ausencia de barrera cuántica reactiva [134].

V Discusión

V.A Dependencia en el estado rotacional inicial

En el apartado III.I se presentó evidencia experimental de una fuerte dependencia en el estado rotacional inicial de la dinámica de la reacción $F+D_2$. La presente investigación se llevó a cabo a través de la variación de intensidad detectada en los picos de tiempo de vuelo de los distintos productos $DF(v_f)$ (figuras 3.32 y 3.33), lo cual proporciona información directa de la dependencia en j_i de la sección eficaz diferencial CM para los distintos estados vibracionales finales por primera vez en una reacción química [40, 42].

La influencia de la rotación inicial en la dinámica de la reacción $F+H_2$ y sus variantes isotópicas ha sido objeto de numerosas investigaciones. Entre los estudios experimentales previos a los presentes cabe destacar el de Neumark y colaboradores quienes variaron las poblaciones iniciales de los estados rotacionales $j_i=0$ y $j_i=1$ en un experimento de dispersión de haces cruzados $F+H_2$ [27] y detectaron cambios en el flujo total reactivo sin resolución en estados finales de los productos HF. La mayoría de los cálculos y modelos teóricos desarrollados para el estudio de este efecto en el sistema $F+H_2$ se han llevado a cabo asumiendo una superficie de energía potencial con un estado de transición colineal, similar al de las superficies M5 y T5A representados en la figura 4.3 (véase la ref. [151] y los trabajos allí citados). Se debe tener especial precaución a la hora de interpretar los resultados obtenidos a partir de modelos colineales ya que éstos no son realistas. Los cálculos *ab initio* y semiempíricos más recientes para el estado de transición coinciden en una barrera reactiva de mínima energía para una geometría $F-H-H$ alejada unos 75° grados de la configuración colineal (apartado IV.A). Cálculos dinámicos cuánticos y cuasiclásicos han investigado este efecto en los nuevos modelos de superficie de energía potencial [79, 123, 124, 133, 137, 138].

En la presente discusión se consideran las superficies de energía potencial (no colineales) más recientes: 6SEC y SW, poniendo especial énfasis en el comportamiento dinámico de trayectorias clásicas sobre ellas [79, 137, 138]. En la figura 5.1 se representan las secciones eficaces diferenciales vibracionales resultantes del cálculo cuasiclásico (QCT) en estas superficies para las reacciones $F+D_2(j_i=0,1,2)$ a partir de cada uno de

los tres estados rotacionales iniciales involucrados en los presentes experimentos a las energías de colisión $E_{cm} = 140, 180$ y 240 meV.

El cálculo QCT a $E_{cm} = 140$ meV en la superficie SW predice una rápida evolución de la dinámica de dispersión con el estado rotacional inicial a ángulos grandes ($\theta_{cm} > 120^\circ$) y pequeños ($\theta_{cm} < 30^\circ$). Para $j_i = 0$ dominan los productos dispersados a ángulos intermedios ($\theta_{cm} = 90^\circ - 140^\circ$) con una contribución apreciable pero sensiblemente menor para ángulos mayores hasta 180° . Con la presencia de rotación inicial ($j_i = 1, 2$) se recupera la dispersión a ángulos grandes para los cuatro estados vibracionales finales relevantes $v_f = 1 - 4$. Para la dispersión a ángulos pequeños, cuya contribución principal es $v_f = 4$, se observa en el cálculo una evolución similar. La sección eficaz a ángulos menores de 30° es prácticamente despreciable para $j_i = 0$ pero crece rápidamente con la rotación inicial. En general, los efectos más marcados se obtienen en todos los casos al pasar de $j_i = 0$ a $j_i = 1$, mientras que entre $j_i = 1$ a $j_i = 2$ la evolución es menor y afecta principalmente a los estados $v_f = 3$ y 4 . El comportamiento cuasiclásico coincide, por tanto, cualitativamente con las observaciones experimentales (apartado III.I).

Los resultados QCT para esta misma superficie SW a las dos energías de colisión superiores $E_{cm} = 180$ y 240 meV (figura 5.1) presentan características muy parecidas a las observadas a 140 meV. Las secciones eficaces diferenciales muestran un desplazamiento global hacia ángulos de dispersión más pequeños para los tres estados rotacionales $j_i = 0, 1, 2$, en consonancia con el experimento. En el cálculo QCT en la SEP SW, en general, la energía de colisión tiene un efecto similar que la rotación inicial sobre las SED en la región de ángulos de dispersión pequeños (ambas incrementan la sección eficaz) y un efecto opuesto a ángulos grandes (la energía de colisión reduce la dispersión en esta región mientras que la rotación inicial la favorece), siendo en todos los casos más importante la influencia de la rotación.

El cálculo QCT en la superficie 6SEC a $E_{cm} = 140$ meV (figura 5.1) predice una evolución diferente de las secciones eficaces diferenciales con el estado rotacional inicial. La dispersión a ángulos grandes no cambia apreciablemente para $v_f = 4$ y crece sólo ligeramente con j_i para $v_f = 2$ y 3 . La sección eficaz de $v_f = 1$ es en todos los casos muy baja. Por otra parte, la SED presenta un pronunciado pico a ángulos pequeños asociado principalmente al estado vibracional $v_f = 4$ que recede al crecer j_i a la vez que se ensancha, de manera que la sección eficaz total en $\theta_{cm} = 0^\circ$ decrece en un factor ~ 1.6 al pasar del estado inicial $j_i = 0$ a $j_i = 2$.

Por tanto, la predicción cuasiclásica para los experimentos de dispersión con distinta temperatura rotacional inicial (apartado III.I) es diferente en cada una de las dos superficies de energía potencial investigadas: La SEP SW predice un incremento significativo en el flujo de productos en los experimentos con una mayor T_{rot} (mayor contribución de $j_i = 1, 2$) tanto para ángulos θ_{cm} grandes como pequeños, mientras que en las mismas condiciones la SEP 6SEC predice una variación poco apreciable en los

productos detectados a ángulos de dispersión grandes y un decrecimiento significativo de intensidad a ángulos pequeños. Los resultados experimentales presentados en el apartado III.I coinciden cualitativamente con la predicción cuasiclásica en la superficie SW y contrastan, por lo tanto, con la predicción obtenida en la superficie 6SEC.

En la figura 5.2 se representa la simulación con las secciones eficaces diferenciales del cálculo QCT en la superficie SW de varios espectros de tiempo de vuelo medidos con distintas temperaturas rotacionales en los experimentos a las energías de colisión 140, 180 y 240 meV y los ángulos (Θ_{lab}, Φ_{lab}) indicados en cada caso. A $E_{cm}=140$ meV se comparan las simulaciones con $T_{rot}=60$ K y 95 K correspondientes a los espectros de tiempo de vuelo experimentales de la figura 3.32. A pesar de las claras diferencias en las anchuras y las alturas relativas de los picos vibracionales, como se observa en las figuras 5.2a y b, el cálculo QCT en la SEP SW reproduce muy satisfactoriamente las variaciones de intensidad en los picos de tiempo de vuelo observadas experimentalmente en los espectros a ángulos de dispersión grandes.

En particular, a $\Theta_{lab}=55^\circ, \Phi_{lab}=10^\circ$ (figura 5.2a) las simulaciones para D_2 convertido y D_2 normal con $T_{rot}=95$ K (poblaciones rotacionales en la tabla II.8) son prácticamente indistinguibles como consecuencia de la similitud entre las secciones eficaces diferenciales para $j_i=1$ y $j_i=2$, como también se observó experimentalmente (figura 3.32a). Ambos cálculos presentan respecto a la simulación con $T_{rot}=60$ K (D_2 convertido) un marcado crecimiento de intensidad para $v_f=3$ y un ensanchamiento sin variación significativa en la altura para el pico correspondiente a $v_f=2$, en excelente acuerdo con el efecto experimental observado. Por otra parte, el cálculo indica un decrecimiento en la señal para $v_f=1$ que no se encuentra en el experimento.

La influencia de la rotación inicial en el espectro a $\Theta_{lab}=42^\circ$ (figura 5.2b) queda de nuevo bien reproducida en la simulación QCT. En este caso, el incremento de intensidad para $v_f=3$ y $v_f=4$ queda ligeramente sobreestimado respecto al experimento. Un aspecto interesante es que el pico de $v_f=4$ en la simulación a $T_{rot}=95$ K es más rápido que el mismo pico a $T_{rot}=60$ K, contrariamente a la observación experimental (figura 3.32b). El experimento evidencia un calentamiento rotacional de este producto vibracional (desplazamiento del pico hacia tiempos de vuelo mayores) al aumentar la excitación rotacional inicial, en oposición a la predicción del cálculo cuasiclásico. El cálculo en la superficie SW muestra además un decrecimiento de intensidad para $v_f=1$ y 2 presente en el experimento para el primero pero no para el segundo de estos estados vibracionales.

Por el contrario, la simulación de estos dos espectros a partir del cálculo cuasiclásico en la SEP 6SEC (figura 5.2e) presenta alteraciones poco significativas en los picos vibracionales al variar T_{rot} , como era de esperar a la vista de las secciones eficaces diferenciales de la figura 5.1.

Los espectros a $\Theta_{lab}=8^\circ$ y a $\Theta_{lab}=9^\circ$ a $E_{cm}=140$ meV (figuras 5.2c, d, f) tienen

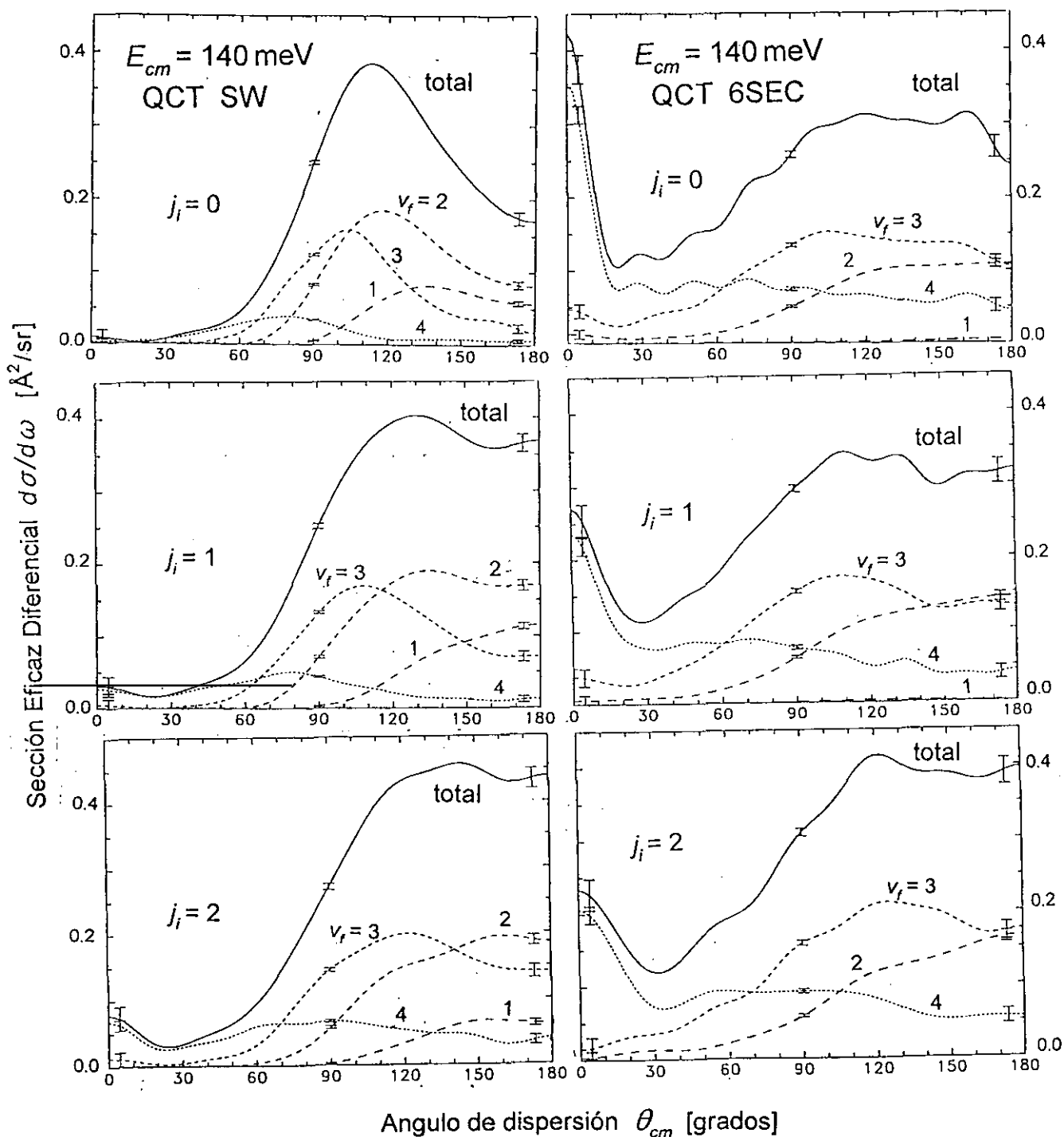
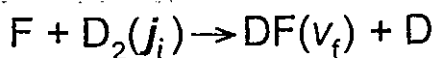


Figura 5.1: Secciones eficaces diferenciales para los productos vibracionales $DF(v_f)$ de la reacción $F+D_2(j_i)$ para los tres estados rotacionales iniciales $j_i=0$, $j_i=1$ y $j_i=2$. Cálculos cuasi-clásicos (QCT) (a)–(c) en la superficie SW a $E_{cm}=140$; (d)–(f) superficie 6SEC a $E_{cm}=140$; (g)–(i) superficie SW a $E_{cm}=180$; (j)–(l) superficie SW a $E_{cm}=240$. El cálculo QCT en la superficie SW predice una fuerte dependencia de las secciones eficaces en j_i en acuerdo cualitativo con el experimento (ver texto), especialmente a ángulos de dispersión grandes, $\theta_{cm}=120^\circ-180^\circ$, y pequeños, $\theta_{cm}=0^\circ-30^\circ$. El mismo cálculo en la superficie 6SEC predice una dependencia mucho más débil.

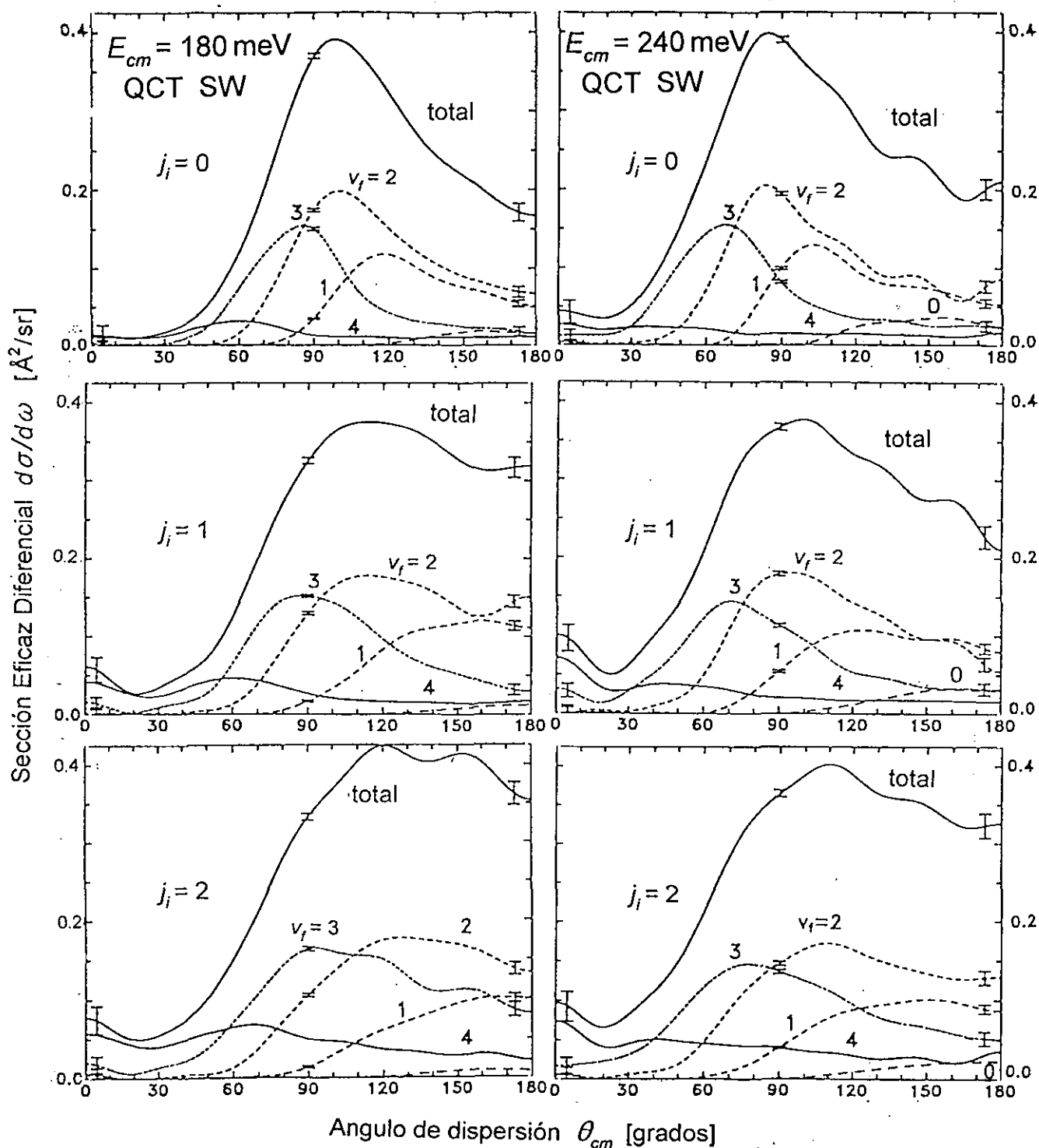
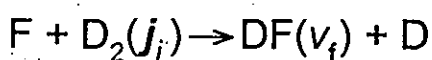


Figura 5.1 (continuación).

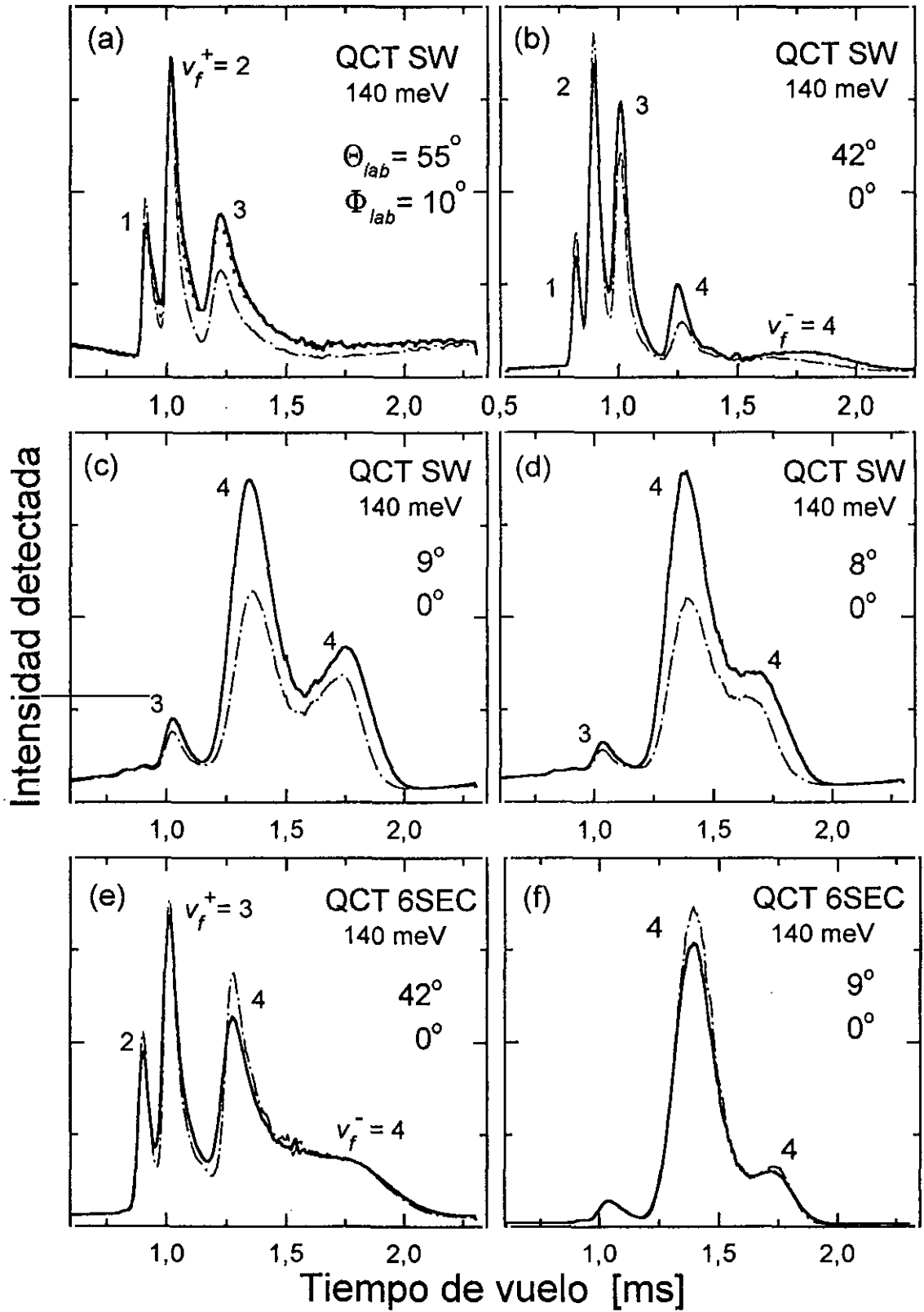


Figura 5.2.

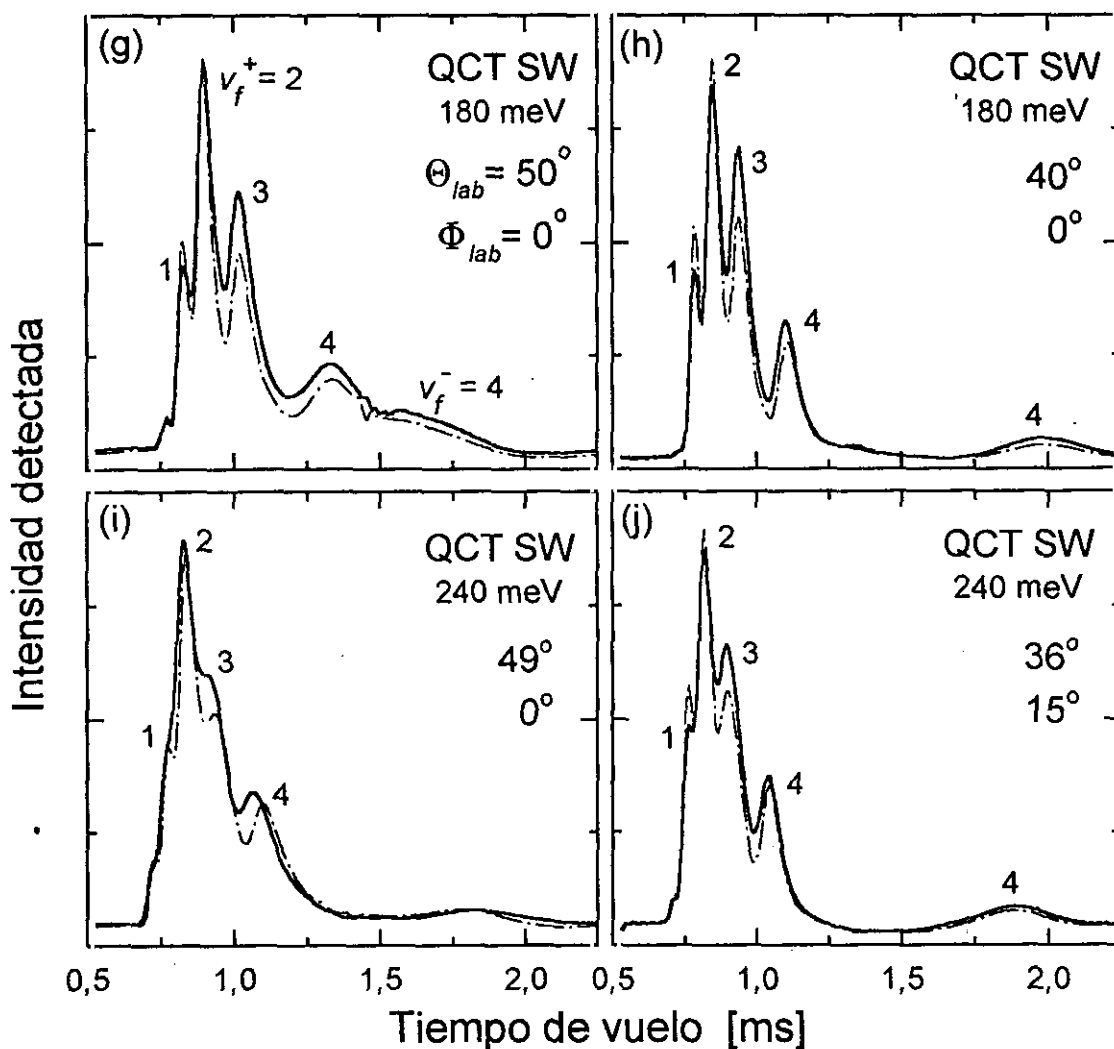


Figura 5.2: Espectros de tiempo de vuelo del producto DF de la reacción $F+D_2(j_i)$ a $E_{cm}=140-240$ meV, simulados con las secciones eficaces diferenciales estado a estado de los cálculos cuasiclásicos (QCT) en las superficies SW y 6SEC a las distintas temperaturas rotacionales iniciales de los experimentos (véase el apartado III.I). Las distintas simulaciones son directamente comparables con los espectros experimentales de las figuras 3.32 y 3.33. Como en los experimentos, se consideró una mezcla de gas de deuterio con 90% *orto*- D_2 y 10% *para*- D_2 , salvo en un espectro del panel (a) que se calculó con deuterio normal (67% *orto*- D_2 , 33% *para*- D_2) a $T_{rot}=95$ K (\cdots). Cálculo cuasiclásico en la superficie SW a (a)–(d) $E_{cm}=140$ meV: (\cdots) $T_{rot}=60$ K, (—) $T_{rot}=95$ K; (g), (h) $E_{cm}=180$ meV: (\cdots) $T_{rot}=85$ K, (—) $T_{rot}=145$ K; (i), (j) $E_{cm}=240$ meV: (\cdots) $T_{rot}=115$ K, (—) $T_{rot}=175$ K. (e), (f) Cálculo QCT en la superficie 6SEC a 140 meV: (\cdots) $T_{rot}=60$ K, (—) $T_{rot}=95$ K.

como contribución principal productos $DF(v_f=4)$ dispersados a ángulos pequeños, $\theta_{cm} \approx 0^\circ - 15^\circ$. Para estos espectros se encuentran discrepancias cualitativas entre las predicciones cuasiclásicas en las superficies SW y 6SEC cuya interpretación es inmediata a partir de la evolución con j_i de la sección eficaz diferencial cuasiclásica de $v_f=4$ obtenida en cada una de estas superficies (figura 5.1). Mientras que al variar T_{rot} de 60 K a 95 K la simulación cuasiclásica en la SEP SW apunta hacia un incremento cercano a un factor 2 para el pico $v_f=4$, la misma simulación en la 6SEC muestra un moderado descenso de intensidad en torno al 13%. Ambas predicciones están en desacuerdo con el ligero incremento de intensidad ($\approx 15\%$) observado experimentalmente, el cual coincide sólo cualitativamente con el cálculo en la superficie SW.

En los experimentos a $E_{cm}=180$ y 240 meV se ha investigado la influencia de la rotación inicial en la dispersión a ángulos grandes ($\theta_{cm} > 150^\circ$). Las figuras 5.2g-j presentan la simulación de los espectros experimentales con las secciones eficaces diferenciales cuasiclásicas calculadas en la superficie SW (figura 5.1). Se comparan simulaciones cuasiclásicas a 180 meV con $T_{rot}=85$ K y 145 K y a 240 meV con $T_{rot}=115$ K y 175 K (véase la tabla II.8). Los resultados son similares a los obtenidos en las simulaciones a 140 meV en la misma región angular. Los estados finales $v_f=3$ y $v_f=4$ son los que presentan los mayores cambios tanto en el cálculo como en el experimento. El resultado QCT tiende, sin embargo, a sobreestimar el incremento de intensidad inducido por la elevación experimental de la temperatura rotacional del D_2 , especialmente para $v_f=3$. La predicción cuasiclásica indica de nuevo a estas energías un ligero desplazamiento del pico $v_f=4$ hacia tiempos menores que esta vez sí se observa en los espectros experimentales, al contrario a $E_{cm}=140$ meV.

En general, por tanto, a las tres energías de colisión 140–240 meV y en todo el intervalo angular investigado la dependencia de las secciones eficaces diferenciales reactivas, $(d\sigma/d\omega)(v_f)$, en el estado rotacional inicial observada experimentalmente es, en términos cuantitativos, más moderada que la que predice el cálculo QCT en la superficie SW.

Resulta especialmente ilustrativo discutir la influencia de la rotación inicial en términos dinámicos a partir de las funciones de opacidad $P(b)$ (probabilidad de reacción en función del parámetro de impacto) cuasiclásicas para las reacciones $F+D_2(j_i=0,1,2)$ que se representan en la figura 5.3 para las tres energías de colisión $E_{cm}=140, 180$ y 240 meV. La forma de las funciones de opacidad se asemeja en todos los casos a las del modelo reactivo de esferas duras, esto es, probabilidad de reacción igual a la unidad hasta un valor máximo del parámetro de impacto, b_{max} , e igual a cero para valores mayores a éste. Este comportamiento se corresponde con la ancha estructura que presentan los estados de transición de las superficies de energía potencial SW y 6SEC, con una lenta variación de la barrera reactiva con el ángulo de enlace F–D–D (véase la figura 4.3). A una energía de colisión lo suficientemente alta como para superar la barrera reactiva, el cono de aceptación reactivo abarca casi todo el espacio.

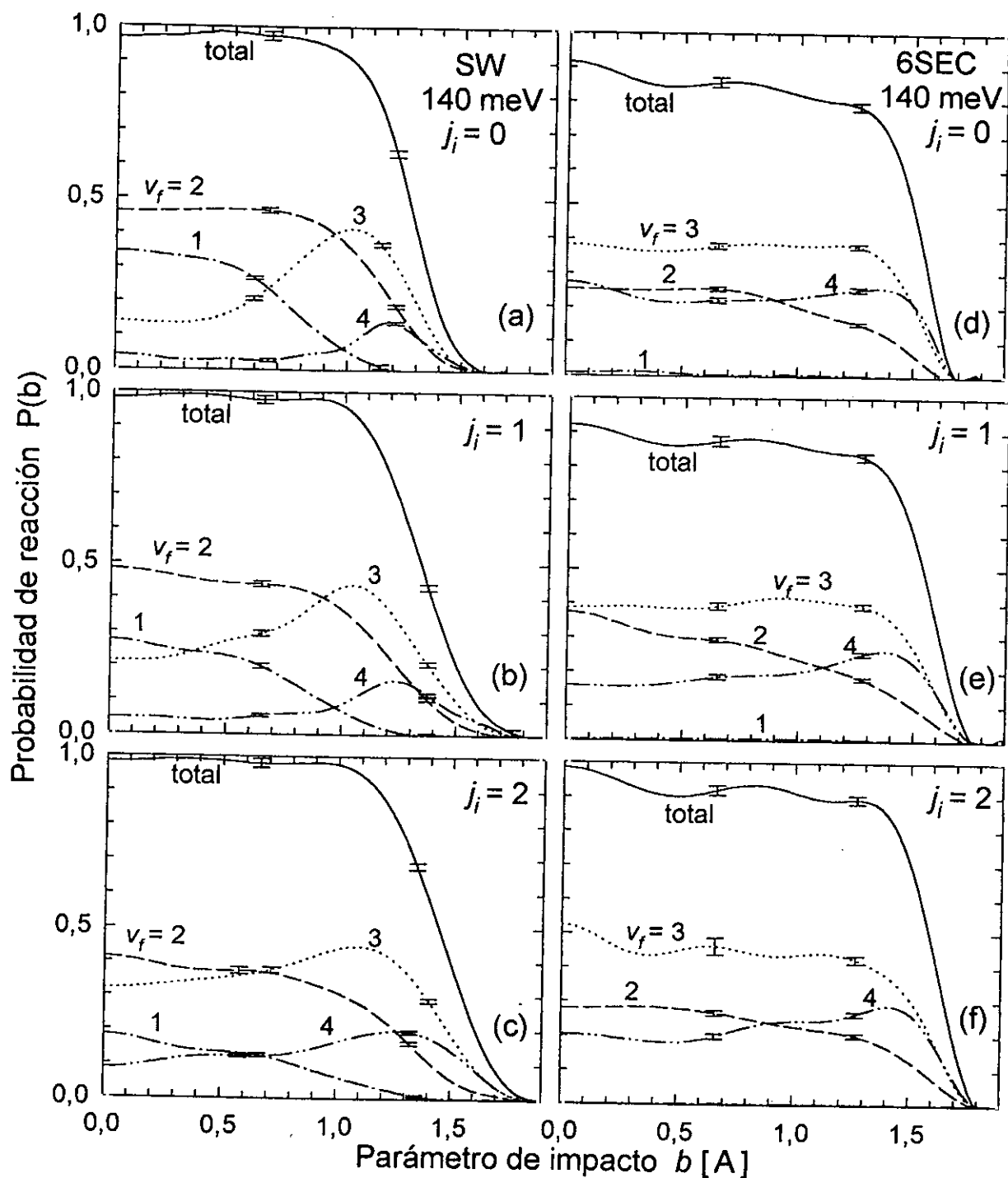


Figura 5.3: Funciones de opacidad $P(b)$ cuasiclásicas (probabilidad de reacción en función del parámetro de impacto) para los productos vibracionales $DF(v_f=0-4)$ de las reacciones $F+D_2(j_i=0,1,2)$. Cálculo cuasiclásico (QCT) (a)–(c) en la superficie SW a $E_{cm}=140$ meV; (d)–(f) superficie 6SEC a 140 meV; (g)–(i) superficie SW a 180 meV; (j)–(l) superficie SW a 240 meV. El parámetro de impacto máximo que contribuye a la reacción aumenta con j_i y con E_{cm} y es en general mayor para los productos vibracionales más altos, $v_f=3$ y $v_f=4$.

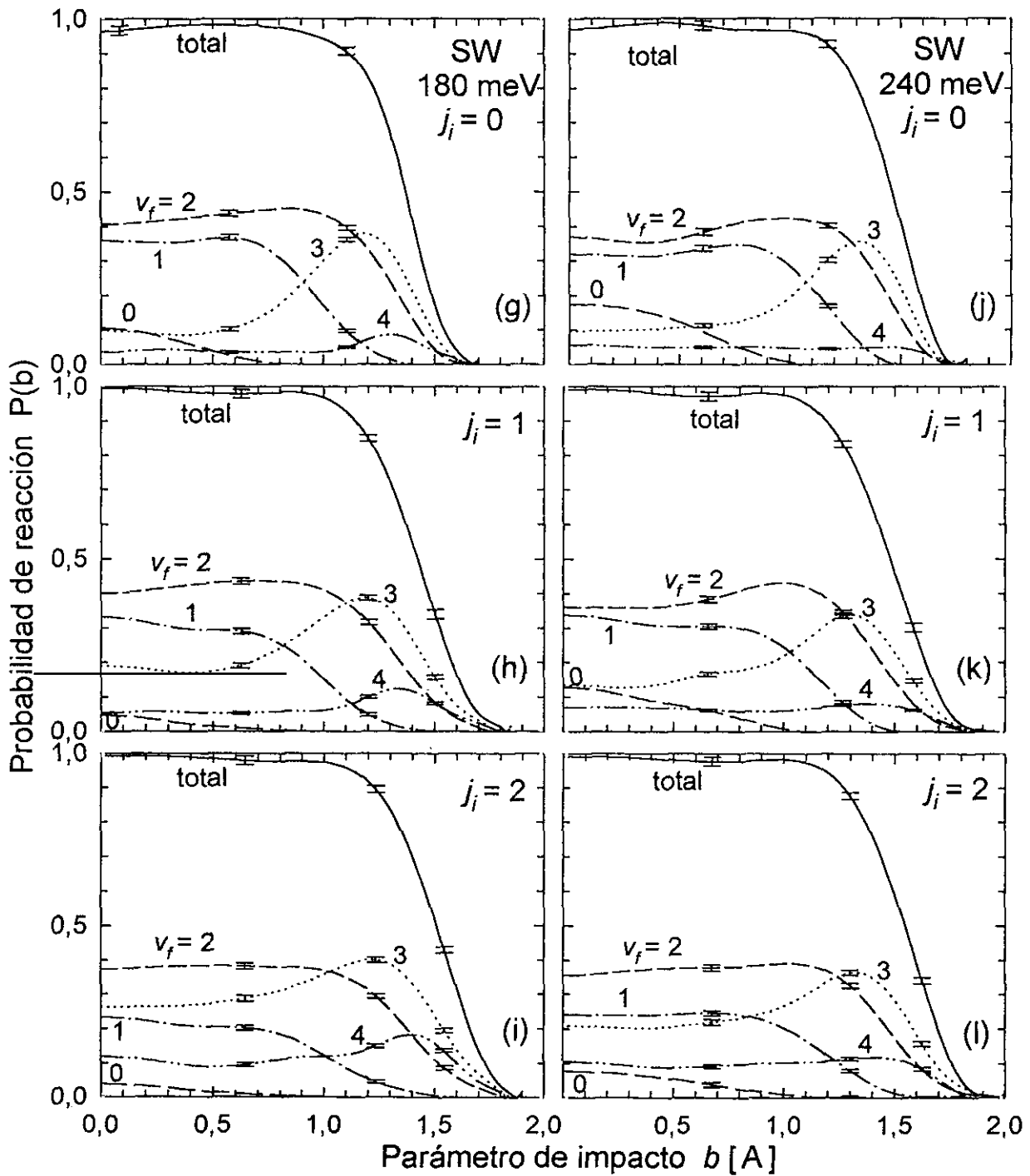


Figura 5.3 (continuación).

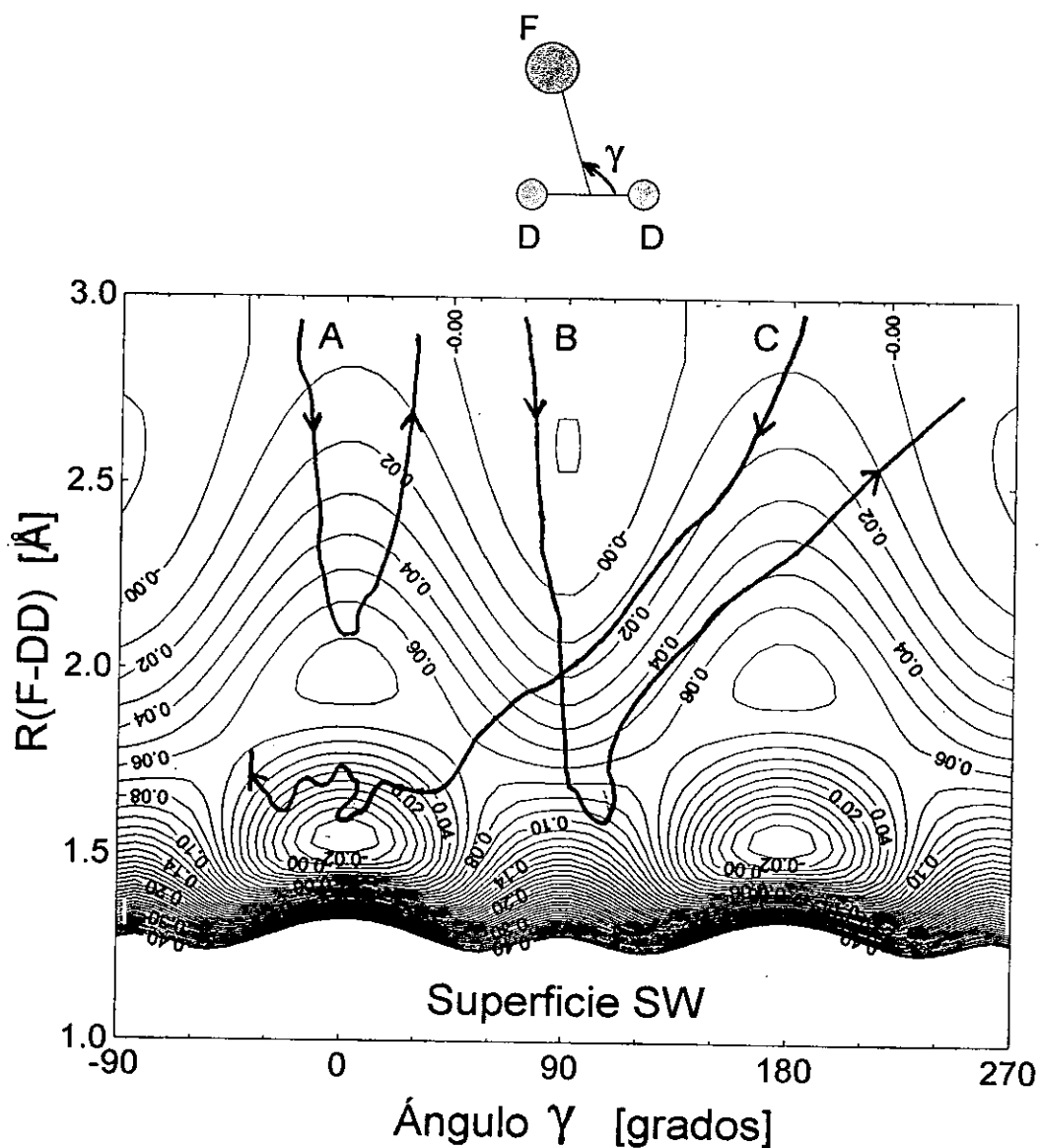


Figura 5.4: Evolución de trayectorias clásicas sobre la superficie SW. Los contornos corresponden a las curvas equipotenciales del canal de entrada de esta superficie representada en función de la distancia intermolecular $R(F-D_2)$ y el ángulo de enlace γ entre el F y el D₂. Para la distancia entre los átomos D se toma el valor constante $r(DD)=0.76$ Å correspondiente al estado de transición. Si la rotación del enlace F-D₂ durante la colisión es lenta en comparación con la velocidad radial relativa, el sistema sigue una trayectoria con γ aproximadamente constante (trayectorias A y B, no reactivas). La presencia de momento angular orbital o rotacional induce una variación de γ durante la colisión que favorece la orientación del sistema más favorable para la reacción (trayectoria C, reactiva).

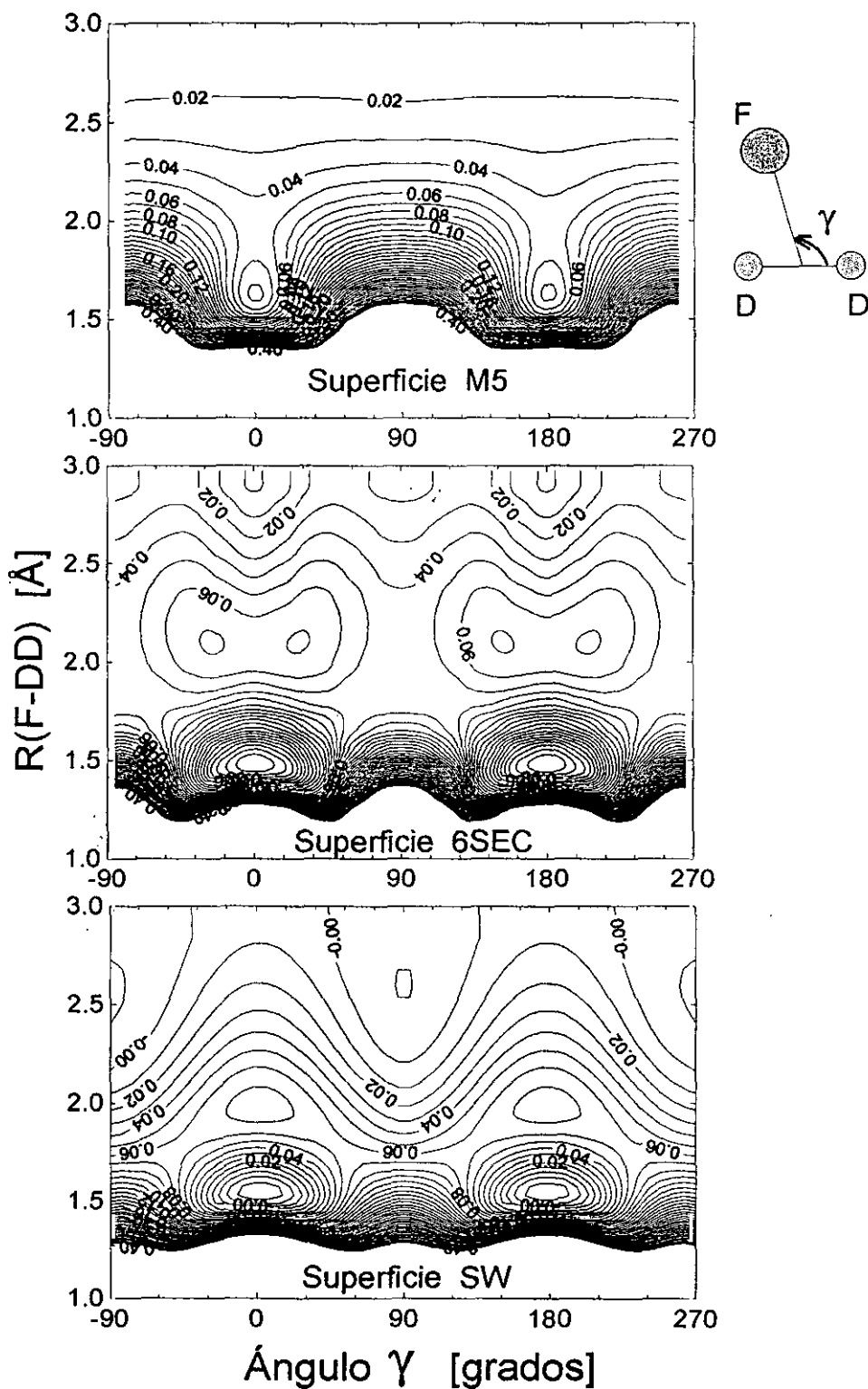


Figura 5.5: Curvas equipotenciales del canal de entrada de las superficies de energía potencial M5, 6SEC y SW (Energía en eV) representadas en función de la distancia intermolecular $R(F-D_2)$ y el ángulo de enlace γ entre el F y el D_2 . Para la distancia entre los átomos D se toma el valor constante $r(DD) = 0.76 \text{ \AA}$ correspondiente al estado de transición.

A primera vista en todos los casos, la función de opacidad se encuentra saturada a parámetros de impacto pequeños ($P(b \sim 0) \approx 1$) independientemente del estado rotacional inicial. Una inspección más detallada, sin embargo, pone de manifiesto que a los parámetros de impacto más bajos, $b \sim 0-0.4 \text{ \AA}$, la probabilidad de reacción para $j_i=0$ es ligera pero apreciablemente menor que la unidad, en contraste con $j_i=1$ y $j_i=2$. El análisis de las trayectorias reactivas y no reactivas para $F+D_2(j_i=0)$ en este intervalo de parámetros de impacto muestra que las orientaciones de los reactivos con ángulos de enlace $\gamma \approx 90^\circ$ son especialmente desfavorables en producir reacción [124]. Estas trayectorias inciden en la región repulsiva de la SEP situada entre los dos pozos atractivos, correspondientes a los extremos reactivos de la molécula D_2 , y rebotan sin reaccionar induciendo excitación rotacional del deuterio.

Este efecto se ilustra gráficamente en la figura 5.4 en la que se muestra la evolución de trayectorias típicas sobre la superficie SW. En dicha figura se representan las curvas equipotenciales del canal de entrada de esta superficie en función de la distancia intermolecular $R(F-D_2)$ y el ángulo de enlace γ entre el F y el D_2 . Para la distancia entre los átomos D se toma el valor constante $r(DD)=0.76 \text{ \AA}$ correspondiente al estado de transición. Básicamente, si la rotación del enlace $F-D_2$ durante la colisión es lenta en comparación con la velocidad radial de aproximación del F, el sistema sigue una trayectoria con γ aproximadamente constante cuya evolución queda determinada por la topología del potencial para la orientación definida por γ . Este es el caso de las trayectorias A y B no reactivas representadas en la figura 5.4. En la trayectoria A el sistema colisiona colinealmente ($\gamma \approx 0^\circ$) y se encuentra con una barrera mayor que la mínima barrera reactiva del sistema localizada en $\gamma \approx 70^\circ$. Si la energía radial no es lo suficientemente alta el sistema no supera la barrera y la colisión da lugar a dispersión no reactiva. La trayectoria B transcurre con $\gamma \approx 90^\circ$ e incide en la pared repulsiva a la que se hacía mención en el párrafo anterior llegándose a una situación en principio más desfavorable para la reacción que la de la trayectoria A. Finalmente, el caso C constituye un ejemplo típico de trayectoria reactiva en la que γ varía durante la colisión encontrando la orientación del sistema más favorable para la reacción, es decir, el camino de mínima energía posible. El proceso concluye con la reacción del F con el átomo D opuesto al que ataca en un principio.

Estos tres ejemplos A, B y C son casos extremos que ilustran el efecto beneficioso que globalmente tiene para la reactividad la presencia de momento angular (variación del ángulo de enlace $F-D_2$) al permitir el acceso del sistema durante la colisión a la orientación más favorable. El momento angular puede provenir bien del momento angular orbital ($b > 0$), bien de la rotación del D_2 ($j_i > 0$), bien de ambos simultáneamente. En ausencia de momento angular ($j_i=0$, $b \sim 0$) cabe esperar una probabilidad de reacción especialmente baja, como en efecto se aprecia en las funciones de opacidad. En estas condiciones de colisión (b pequeño) los productos de la reacción tienden a aparecer dispersados a ángulos θ_{cm} grandes, lo cual explica, al menos parcialmente, la menor

sección eficaz de reacción en estos ángulos para $j_i=0$ en comparación con $j_i=1$ y $j_i=2$. El incremento de la sección eficaz con $T_{rot}(D_2)$ se ve adicionalmente beneficiada en el cálculo cuasiclásico por la participación en la dispersión reactiva a ángulos grandes de un intervalo de parámetros de impacto cada vez más amplio en torno a $b \sim 0$ a medida que crece j_i .

Con estos argumentos es posible racionalizar las observaciones experimentales (véase el apartado III.I):

i) Aumento de la sección eficaz reactiva para los ángulos de dispersión grandes al crecer la temperatura rotacional de los reactivos $D_2(j_i)$. Teniendo en cuenta que θ_{cm} grande está en general asociado con $b \sim 0$, el momento angular del sistema tiene un valor apreciable sólo si $j_i > 0$. Por tanto, cuanto mayor sea la población relativa de los reactivos D_2 rotacionalmente excitados, mayor será la probabilidad global de reacción.

ii) Sección eficaz similar para $j_i=1$ y $j_i=2$ (ambas mayores que para $j_i=0$). La rotación del D_2 es muy rápida debido al pequeño momento de inercia de esta molécula. El periodo de rotación clásico, $\tau_R = 2I/(\hbar j_i)$, es de 0.16 ps y 0.08 ps para $j_i=1$ y $j_i=2$, respectivamente, en comparación con el tiempo de colisión del sistema F- D_2 que es típicamente de 0.04 ps (tiempo que tarda el F en aproximarse 1 Å al D_2 con una velocidad relativa de ~ 2500 m/s). De esta manera, para $j_i=1$ y $j_i=2$ se produce aproximadamente entre un cuarto y medio periodo de rotación durante la colisión favoreciéndose en ambos casos de forma similar la orientación del sistema, en contraste con las colisiones con $j_i=0$.

iii) La débil dependencia en j_i de la sección eficaz reactiva observada a ángulos θ_{cm} pequeños se interpreta en términos de la participación mayoritaria de parámetros de impacto altos en la formación de productos en dicha región de dispersión. En una colisión con $b > 0$ (momento angular orbital $L > 0$) el ángulo de ataque γ cambia implícitamente durante la aproximación del F al D_2 , por lo que el efecto orientador de la superficie de potencial se manifiesta independientemente de la presencia de rotación inicial del D_2 .

Las discrepancias cuantitativas más notables entre el cálculo QCT en la superficie SW y los resultados experimentales se encuentran precisamente en la dispersión a ángulos pequeños, $\theta_{cm} = 0^\circ - 20^\circ$, la cual está dominada por productos en el estado vibracional $v_f=4$. En contraste con las observaciones, el cálculo predice un fuerte incremento de la sección eficaz reactiva entre $j_i=0$ y $j_i=2$ en dicho intervalo angular, como se puede observar en las figuras 5.1 y 5.2. Este efecto está directamente relacionado con el brusco aumento de la participación en la reacción por parte de parámetros de impacto especialmente elevados, $b \geq 1.5$ Å, los cuales tienden a producir productos excitados vibracionalmente ($v_f=3$ y $v_f=4$) dispersados a ángulos pequeños. Como se puede apreciar en la figura 5.3, para $j_i=0$ se tiene típicamente $b_{max}=1.6$ Å, mientras que para $j_i=2$ se tiene $b_{max}=1.9$ Å.

El hecho de que el cálculo QCT en la superficie SW subestime el valor de la sección eficaz a ángulos pequeños (véase el apartado IV.C) sugiere que el valor cuasiclásico de $P(b)$ es en general demasiado bajo para $b > 1.5 \text{ \AA}$, especialmente en el caso de $j_i=0$. Como se discute en el siguiente apartado V.B los cálculos dinámicos cuánticos tienden en general a corregir los resultados QCT en este sentido y predicen una sección eficaz reactiva significativamente mayor a $\theta_{cm} \approx 0^\circ$ [133].

La capacidad orientadora de la superficie de energía potencial del sistema FD_2 es decisiva para que la reactividad se vea o no favorecida por la rotación inicial del D_2 . Esto queda demostrado por el hecho de que los cálculos QCT en las superficies 6SEC y SW predigan comportamientos opuestos en este sentido. En la figura 5.5 se compara la topología del canal de entrada de las superficies de energía potencial M5, 6SEC y SW. Se representan, de igual manera que en la figura 5.4, las curvas equipotenciales en función de la distancia intermolecular y el ángulo de enlace entre el F y el D_2 , mientras que la distancia interatómica D-D se mantiene constante con el valor del estado de transición (0.76 \AA). En la figura se puede apreciar cómo los gradientes de energía de la superficie SW dirigen al sistema de manera natural hacia la reacción en trayectorias transversales (γ variable) a lo largo del camino de mínima energía posible. El canal de entrada de la superficie 6SEC presenta una estructura menos abierta que el de la SW, lo cual estrecha el acceso del sistema a la reacción a partir de variaciones del ángulo de enlace. Esto confiere un carácter menos orientador a la SEP 6SEC que hace que trayectorias como la C de la figura 5.4 no sean especialmente probables y que la rotación inicial no juegue un papel tan decisivo en la reactividad.

Llama la atención en la figura 5.5 las enormes diferencias cualitativas existentes entre la estructura de la región de entrada de las superficies 6SEC y SW más recientes y la de la más antigua M5. Ésta última no permite el acceso al canal reactivo a través de configuraciones no colineales, favoreciendo en general que el átomo de F reaccione con el extremo de la molécula de D_2 que inicialmente ataca. Diversos cálculos en la SEP M5 y modelos dinámicos basados en la estructura colineal de esta superficie predicen una lenta variación de la sección eficaz reactiva del $\text{F}+\text{D}_2$ dentro de los estados rotacionales iniciales más bajos $j_i=0-4$ [151, 152]. La rotación del D_2 no empieza a ser beneficiosa para la reacción (pudiendo incluso dificultarla [151]) si el estado de transición es fuertemente colineal hasta que ésta se hace lo suficientemente rápida como para que la orientación del sistema varíe al menos 180° durante la colisión.

Por otra parte, algunas investigaciones teóricas [151] sugieren que la presencia de un pozo anisótropo (dependiente de la orientación del sistema) en la región de Van der Waals del canal de entrada de la SEP previa a la barrera reactiva puede tener una influencia determinante en la reactividad de los estados rotacionales iniciales. La presencia de dicho pozo tiende a favorecer la reacción de $j_i=0$ en relación con los estados excitados $j_i=1$ y $j_i=2$. Este es el caso de la superficie 6SEC, cuyo pozo de Van der Waals presenta una fuerte anisotropía angular [37, 98] que podría llegar a compensar la

carencia de momento angular rotacional para $j_i=0$ explicando parcialmente la similitud entre las secciones eficaces diferenciales de las reacciones $F+D_2(j_i=0,1,2)$ que predice el cálculo cuásiclásico en esta SEP.

Estas últimas consideraciones sugieren que la influencia que la rotación inicial tiene en la dinámica reactiva es muy sensible a los detalles de la interacción del sistema FD_2 y proporciona información determinante acerca de la topología del canal de entrada de la superficie de energía potencial.

V.B ¿Resonancias dinámicas?

Uno de los aspectos más significativos que presentan las secciones eficaces diferenciales experimentales de la reacción $F+D_2$ lo constituye el pronunciado máximo que aparece a ángulos de dispersión pequeños, $\theta_{cm} \approx 0^\circ-20^\circ$ (véanse los apartados III.H y III.J. Esta estructura está asociada exclusivamente a productos DF en $v_f=4$, el mayor de los estados vibracionales accesibles energéticamente, que parecen seguir un comportamiento dinámico diferenciado del resto de productos vibracionales, $v_f=0-3$, cuya sección eficaz aparece confinada en los ángulos intermedios y grandes, $\theta_{cm}=40^\circ-180^\circ$. La tendencia observada experimentalmente es de un aumento gradual de la sección eficaz relativa de $v_f=4$ a $\theta_{cm}=0^\circ$ a medida que aumenta la energía de colisión. La sección eficaz experimental de $v_f=4$ a este ángulo es, en relación con el valor a 90° en cada experimento, 1.8 veces mayor a $E_{cm}=140$ meV, 3.5 veces mayor a 180 meV y 4.2 veces mayor a 240 meV. Sin embargo, el valor absoluto experimental de la sección eficaz diferencial en esta región es similar en los experimentos a 180 y 240 meV ($\approx 0.1 \text{ \AA}^2/\text{sr}$), en ambos casos considerablemente superior a los valores a 140 meV ($\approx 0.04 \text{ \AA}^2/\text{sr}$) y a 110 meV ($\approx 0.01 \text{ \AA}^2/\text{sr}$), lo cual sugiere un crecimiento rápido hasta 180 meV seguido de una estabilización a energías superiores.

D. Neumark y colaboradores investigaron la variante isotópica $F+H_2$ en un experimento de dispersión reactiva con haces cruzados determinando secciones eficaces diferenciales a tres energías de colisión en el intervalo 79–148 meV [27]. En dicha investigación también se encontraron sistemáticamente máximos pronunciados en la sección eficaz del mayor producto vibracional accesible, HF($v_f=3$), a los ángulos de dispersión más pequeños $\theta_{cm} < 20^\circ$. Analizando los resultados de Neumark *et al.* se observa que los valores relativos de la sección eficaz de $v_f=3$ a $\theta_{cm} < 0^\circ$ en los experimentos a $E_{cm}=79$ y 148 meV son muy similares a los obtenidos para el producto DF($v_f=4$) en la presente investigación a $E_{cm}=140$ y 240 meV, respectivamente. Por tanto, en lo que se refiere a la dispersión a ángulos pequeños, los productos vibracionales DF($v_f=4$) y HF($v_f=3$) de las reacciones $F+D_2$ y $F+H_2$, respectivamente, presentan el mismo comportamiento en un intervalo de energías de colisión que está desplazado entre 60 y 90 meV en sentido creciente para el DF. Tal desplazamiento se corresponde aproximadamente con la

diferencia en el valor de la energía vibracional de punto cero de las moléculas reactivas H_2 y D_2 (~ 78 meV) de manera que ambos sistemas isotópicos presentan básicamente el mismo comportamiento para valores similares de la energía total ($E_{tot} = E_{cm} + E_{vib}$).

El origen dinámico de la presencia del máximo a $\theta_{cm} = 0^\circ$ en la sección eficaz diferencial reactiva de los sistemas $F+D_2$, $F+H_2$ y $F+HD$ se ha convertido en objeto de controversia tras las numerosas investigaciones de los últimos años. Neumark *et al.* [27], tomando como referencia los modelos de superficie de energía potencial existentes a mediados de los ochenta, atribuyeron las observaciones a una resonancia dinámica cuántica en el estado de transición, difícilmente reproducible en términos de dinámica clásica. De hecho, el efecto observado posee muchas de las características de un mecanismo reactivo cuántico, como son la presencia de un pronunciado máximo en la SED en una región estrecha de ángulos de dispersión, la selectividad en los estados finales vibracionales e incluso rotacionales (véase la figura 3.34) o el hecho anteriormente comentado de que dicho efecto se manifieste en las reacciones isotópicas $F+H_2$ y $F+D_2$ de forma similar para el mismo valor de la energía total.

De entre las superficies de energía de potencial más tempranas (M5, T5A, véase el apartado IV.A), únicamente en la más reciente y refinada de ellas (T5A [112]) el cálculo cuántico exacto de la dinámica da lugar a máximos a $\theta_{cm} = 0^\circ$ en la sección eficaz reactiva vibracionalmente selectivos en acuerdo cualitativo (aunque no cuantitativo) con las observaciones experimentales [114, 115]. Los cálculos dinámicos cuánticos y cuasiclásicos en las superficies más recientes, con un estado de transición no colineal a diferencia de las anteriores, reproducen en general también correctamente de manera cualitativa la forma de las SED experimentales [79, 95, 121, 122, 133, 136, 137].

Sin embargo, a pesar del buen acuerdo global, las distintas predicciones teóricas también difieren del experimento en aspectos importantes. La comparación de los resultados experimentales y teóricos en los sistemas de referencia CM y LAB llevada a cabo en el apartado IV del presente trabajo pone en evidencia claramente estas discrepancias. El cálculo QCT en la superficie SW, la más realista de las SEP existentes, subestima sistemáticamente la magnitud de la sección eficaz de los productos $DF(v_f=4)$ en los ángulos de dispersión pequeños (figuras 4.7 y 4.8). El efecto es el contrario para el cálculo QCT en la superficie 6SEC en el cual la magnitud del pico en la SED a $\theta_{cm} = 0^\circ$ resulta claramente exagerado (figuras 4.7).

Desde el punto de vista clásico, la dispersión reactiva a ángulos pequeños proviene en general de los mayores parámetros de impacto que tienen acceso al canal reactivo. La moderada velocidad radial con el F se aproxima al D_2 permite a la trayectoria explorar la región atractiva de la SEP dando lugar a un mecanismo reactivo con una gran distancia de enlace inicial en el producto DF (mecanismo de *stripping*), lo cual resulta en una transferencia de energía muy eficiente hacia la excitación vibracional de los productos. De hecho, la probabilidad de reacción cuasiclásica a parámetros de

impacto grandes es sólo apreciable para los productos vibracionales $v_f=3$ y $v_f=4$, como se aprecia en la figura 5.3.

Por otra parte, el reciente cálculo cuántico en la superficie SW [133] para la reacción $F+H_2$ predice un valor de la sección eficaz del producto $HF(v_f=3)$ varias veces mayor que la cuasiclásica y mayor incluso que la experimental. Se observa un comportamiento similar en la comparación de resultados QCT y QM en la superficie 6SEC [98, 122]. Esto sugiere que, aunque el efecto observado no es de una naturaleza puramente cuántica ya que el cálculo cuasiclásico también lo reproduce, la dinámica cuántica acrecenta su magnitud. El cálculo QM en la superficie SW apunta a que la elevada sección eficaz en $\theta_{cm}=0^\circ$ proviene de las ondas parciales asociadas a los valores más elevados accesibles del momento angular total, en consonancia con el resultado cuasiclásico que predice una contribución predominante procedentes de colisiones con los mayores parámetros de impacto posibles. El estudio cuántico revela que el acceso al canal reactivo por efecto túnel para valores altos del momento angular orbital tiene una influencia decisiva en la dispersión reactiva a ángulos pequeños, especialmente para $j_i=0$. De esta manera, la mucha mayor sección eficaz que el cálculo QM predice en esta región angular respecto del cálculo QCT en una misma SEP está causado por la participación en la reacción de momentos angulares mayores que los accesibles clásicamente posibilitado mediante la superación por efecto túnel de la barrera centrífuga.

Las funciones de opacidad cuasiclásicas para la reacción $F+D_2$ (figura 5.3) ilustran como la subestimación por parte del cálculo QCT en la superficie SW de la SED a los ángulos de dispersión pequeños está directamente con la práctica ausencia de reacción para $j_i=0$ a partir de parámetros de impacto grandes, $b > 1.5\text{Å}$. Nótese que el máximo parámetro de impacto que clásicamente produce reacción, b_{max} , es anómalamente bajo para $j_i=0$ en relación con el valor para los estados excitados del D_2 $j_i=1$ y $j_i=2$ a la misma energía de colisión, especialmente a $E_{cm}=140$ y 180 meV.

El rápido aumento de b_{max} con la presencia de rotación inicial induce un correspondiente aumento en la dispersión reactiva en torno a $\theta_{cm}=0^\circ$ (figura 5.1) haciendo que el grado de acuerdo del cálculo cuasiclásico tanto con el cálculo cuántico como con el experimento mejore al incrementarse j_i . Como se discute en el apartado V.A, el movimiento rotacional del D_2 se acopla muy eficientemente con la translación del F, especialmente si la velocidad radial es pequeña (b grande), y ayuda al sistema a encontrar la barrera de mínima energía, permitiendo así la reacción de mayores parámetros de impacto (véase la figura 5.4). En el cálculo cuántico en la superficie SW, sin embargo, no parece claro que un mayor j_i facilite la reacción de valores mayores del producto angular e induzca un aumento en el flujo de productos dispersados a θ_{cm} pequeños [133].

Si el acceso al canal reactivo por efecto túnel juega un papel importante en la dispersión reactiva a ángulos pequeños, es de esperar un flujo reactivo substancialmente menor para el sistema $F+D_2$ en comparación con el $F+H_2$. De hecho, el cálculo cuántico

de la reacción $F+D_2$ en la superficie SW a $E_{cm}=87$ meV presentado en el apartado IV predice una sección eficaz en $\theta_{cm}=0^\circ$ (figura 4.5) mucho más pequeña que la predicha por un cálculo similar en la misma SEP para la reacción $F+H_2$ a 80.5 meV [133]. Experimentalmente este efecto se observa claramente sin más que comparar los resultados de la presente investigación para la reacción $F+D_2$ con los de Neumark y colaboradores para el $F+H_2$. Las observaciones sugieren la existencia de una energía de colisión umbral para la aparición del máximo en la SED en $\theta_{cm}=0^\circ$ que para el $F+D_2$ aparece retrasado unos 60–90 meV respecto del $F+H_2$, lo cual aproximadamente coincide con la diferencia entre las energías vibracionales de punto cero de ambas reacciones.

El valor clásico de b_{max} se incrementa al crecer la energía de colisión y con él la magnitud de la sección eficaz a $\theta_{cm}=0^\circ$ (véanse las figuras 5.1 y 5.3), en buen acuerdo cualitativo con el experimento. Es interesante observar que a energías lo suficientemente altas la probabilidad de reacción en las colisiones con parámetro de impacto grande hacia el producto $DF(v_f=3)$ se hace significativa, por lo que la contribución de este producto a la dispersión a ángulos pequeños empieza a ser apreciable. El cálculo QM para la reacción $F+H_2$ manifiesta un comportamiento análogo, con una SED a θ_{cm} pequeños que se incrementa con E_{cm} y en la que participan productos $HF(v_f=3)$ y $HF(v_f=2)$ [133]. Las observaciones experimentales de Neumark y colaboradores descartan un flujo de productos $HF(v_f=2)$ apreciable a ángulos de dispersión pequeños en la reacción $F+H_2$ [27]. Los presentes experimentos, aunque no son concluyentes en este sentido, sugieren una sección eficaz muy baja o despreciable para la formación de $DF(v_f=3)$ a $\theta_{cm} \approx 0^\circ$ en la reacción $F+D_2$.

La interpretación del elevado valor de la sección eficaz en $\theta_{cm}=0^\circ$ para el mayor producto vibracional accesible en términos de las colisiones reactivas con un alto momento angular orbital inicial parece, por tanto, enteramente consistente. De esta manera, el valor experimental de la sección eficaz proporciona información indirecta acerca de la estructura del estado de transición. La altura y anchura de la barrera reactiva, así como su dependencia en la orientación del triátomo $F-D-D$ es determinante a la hora de posibilitar la reacción por efecto túnel.

En la figura 5.6 se compara la superficie adiabática vibracional para $v=4$ que presentan las superficies de energía potencial M5, 5SEC, 6SEC y SW. Se toma en todos los casos la configuración colineal ($\gamma=180^\circ$) para el triátomo $F-D-D$. La barrera adiabática de salida hacia el producto $v_f=4$ ha sido uno de los aspectos topológicos que más atención ha centrado en las numerosas investigaciones de la interacción del sistema FD_2 (véase el apartado IV.A). Como se observa en la figura, dicha barrera está localizada en todos los casos a una distancia de 0.5–0.7 Å del estado de transición en el canal de salida. Su altura es comparable con la energía total típica de los presentes experimentos de dispersión, lo cual provoca que el acceso de los reactivos $F+D_2(v_i=0)$ a productos $DF(v_f=4)+D$ sea muy sensible al tamaño y anchura de la barrera adiabática.

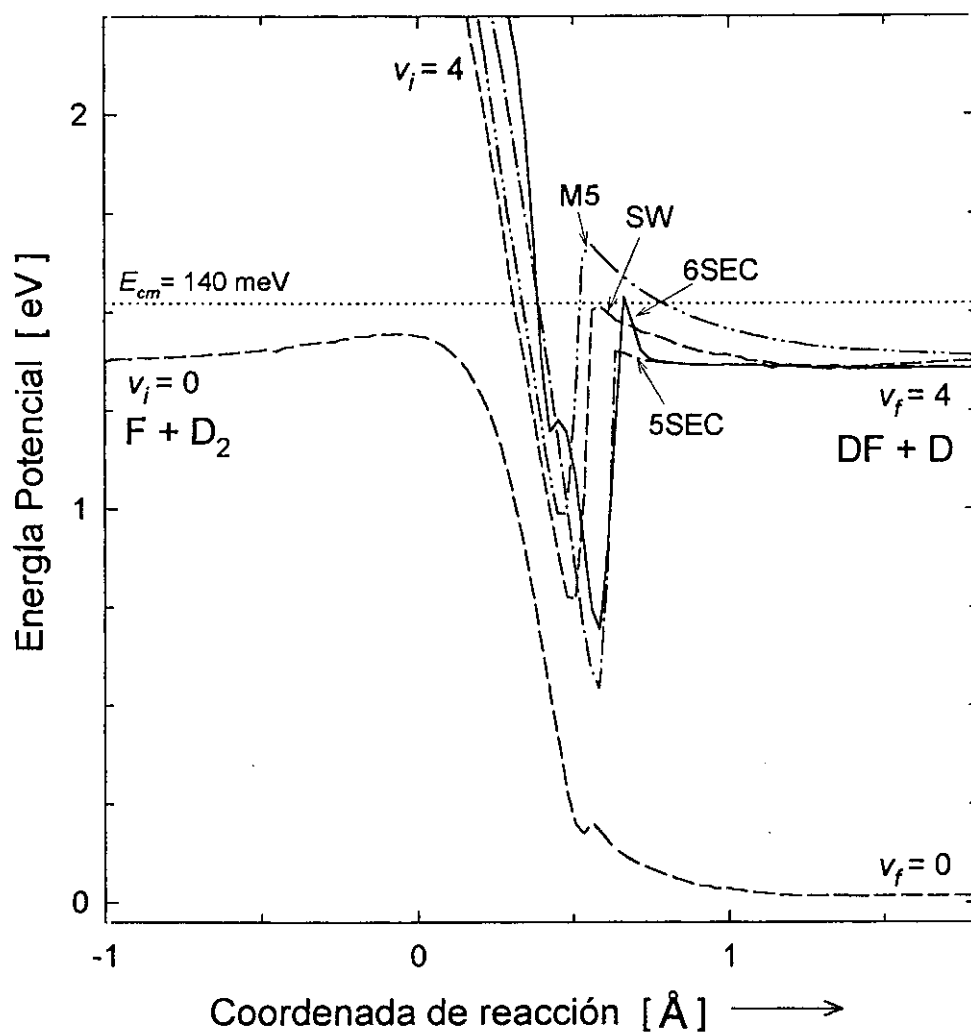


Figura 5.6: Barrera adiabática vibracional colineal para el producto vibracional $v_f=4$ en las superficies de energía potencial M5, 5SEC, 6SEC y SW. La barrera está localizada en todos los casos a una distancia de $0.5-0.7 \text{ \AA}$ del estado de transición en el canal de salida y tiene una altura comparable con la energía total típica de los presentes experimentos de dispersión. La barrera más alta y ancha se aprecia en la superficie M5 y la más baja en la 5SEC. Respecto a ésta última la superficie 6SEC incorpora una barrera más alta y estrecha. La superficie SW recupera la ancha estructura y la más temprana localización de la barrera de la superficie M5, aunque con una altura considerablemente menor.

Los cálculos dinámicos en la superficie M5 [105], que presenta la barrera más alta y ancha de las consideradas, predicen umbrales de energía más altos que los experimentales para la formación de productos DF($v_f=4$). Los mismos cálculos conducen a una sección eficaz de dispersión nula para dichos productos en $\theta_{cm}=0$, en claro contraste con los presentes experimentos.

La situación es radicalmente opuesta en la superficie 5SEC, que se caracteriza por una barrera adiabática para $v=4$ particularmente baja. Como consecuencia de ello, la sección eficaz reactiva hacia $v_f=4$ resulta considerablemente sobreestimada, especialmente en los ángulos de dispersión más pequeños [120]. La superficie 6SEC pretende corregir estas inconsistencias con la incorporación de una barrera más alta. El resultado, sin embargo, es sólo parcialmente satisfactorio ya que, como se ha visto a lo largo del apartado IV, los cálculos dinámicos F+D₂ en la 6SEC persisten en una sección eficaz demasiado grande para $v_f=4$ en todos los ángulos de dispersión [98, 122, 123]. Esto puede ser debido a la reducida anchura de la barrera adiabática en la 6SEC, que contrasta con las superficies M5 y SW.

Es interesante observar que la más reciente y precisa superficie SW recupera la ancha estructura y la más temprana localización de la barrera adiabática de $v=4$ en la superficie M5, aunque con una altura considerablemente menor. El resultado de los cálculos cuasiclásicos en la SEP SW varía radicalmente respecto de la 6SEC (véase el apartado IV.C). La sección eficaz de $v_f=4$ es cualitativamente correcta en todo el intervalo angular salvo en $\theta_{cm} \approx 0^\circ$ donde es sistemáticamente menor que la experimental, especialmente para el estado rotacional inicial $j_i=0$ (figuras 4.5–4.8 y 5.1). El cálculo cuántico en la superficie SW, sin embargo, se opone al cuasiclásico y sobreestima la sección eficaz reactiva para $v_f=4$ en los ángulos de dispersión pequeños, mostrando una tendencia en principio similar a la obtenida con la superficie 6SEC. Este efecto se observa tanto para el F+D₂ (figura 4.5) como para el F+H₂ [133].

VI Resumen y conclusiones

En el presente trabajo se han presentado los resultados de una investigación de la dinámica de la reacción $F+D_2(j_i) \rightarrow DF(v_f, j_f)+D$ en un experimento de dispersión de haces cruzados de alta resolución.

Se llevó a cabo una cuidadosa optimización del dispositivo experimental que se centró principalmente en la puesta a punto de una nueva fuente térmica de F construida con un horno de fluoruro de magnesio monocristalino. El resultado fue un incremento global de dos órdenes de magnitud en la intensidad de dispersión reactiva detectada respecto de experimentos previos (véase el apartado II).

Con el dispositivo optimizado se midieron espectros de tiempo de vuelo de los productos $DF(v_f, j_f)$ dispersados en una amplia región angular a cinco energías de colisión en el intervalo $E_{cm} = 90-240$ meV, a partir de los cuales se han extraído secciones eficaces diferenciales e integrales para los distintos estados vibrorrotacionales finales.

Las secciones eficaces reactivas $F+D_2$ se han calibrado absolutamente a partir de un experimento de dispersión no reactiva $Ar-D_2$ cuyas secciones eficaces de dispersión elásticas e inelásticas rotacionales son conocidas en valor absoluto (apartado III.F).

Se investigó la influencia de la rotación de los reactivos en la dinámica de la reacción $F+D_2(j_i)$ en experimentos de dispersión adicionales a $E_{cm} = 140, 180$ y 240 meV en los que se variaron las poblaciones rotacionales iniciales del D_2 (apartado III.I).

Los resultados experimentales se complementaron con cálculos dinámicos en las superficies de energía potencial más recientes para el sistema FD_2 (apartado IV). En colaboración con el Prof. M. Baer (Yavne, Israel) se ha llevado a cabo el primer cálculo cuántico tridimensional para el sistema $F+D_2$ o sus variantes isotópicas en la superficie de energía potencial *ab initio* de K. Stark y H.-J. Werner (SW) [101]. En colaboración con el Dr. F. J. Aoiz y colaboradores (Madrid) se ha realizado una exhaustiva investigación cuasiclásica de la dinámica de la reacción $F+D_2$ en la superficie SW y en la 6SEC de D.G. Truhlar y colaboradores [98] a las cinco energías de colisión de los presentes experimentos.

Cada uno de los cálculos dinámicos se ha comparado con los datos experimentales en términos de las secciones eficaces diferenciales e integrales reactivas estado a estado

y de la simulación a partir de éstas de las distribuciones angulares de los productos en el laboratorio y de los espectros de tiempo de vuelo.

VI.A Resultados experimentales

Secciones eficaces diferenciales vibracionales experimentales

La tendencia general en las secciones eficaces diferenciales experimentales de los productos vibracionales $DF(v_f=0-4)$ de la es la siguiente (véase el apartado III.H):

(i) La sección eficaz reactiva total (sumada en v_f) toma su máximo valor a ángulos de dispersión grandes e intermedios, $\theta_{cm} > 90^\circ$, siendo inferior, pero también significativa, para ángulos pequeños.

(ii) El producto vibracional $v_f=3$ es el que en general posee la sección eficaz más alta. Al crecer la energía de colisión los estados vibracionales más bajos, $v_f=0-2$, ganan relevancia. En particular, el producto $v_f=0$, debido a su baja sección eficaz, es detectable en los presentes experimentos sólo a partir de 180 meV.

(ii) Las secciones eficaces diferenciales tienden a desplazarse hacia ángulos de dispersión θ_{cm} menores a medida que crece la energía vibracional de los productos. A todas las energías de colisión la dispersión de los productos vibracionales más bajos $v_f=0$ y $v_f=1$ aparece confinada en el hemisferio $\theta_{cm} > 90^\circ$, mientras que los productos $v_f=2, 3$ y 4 abarcan un intervalo angular progresivamente más amplio. La SED para $v_f=4$ se extiende en todo el intervalo de ángulos de dispersión con un valor apreciable y presenta un máximo a $\theta_{cm}=0^\circ$ cuya magnitud aumenta con la energía de colisión llegando a constituir el máximo absoluto de la SED de este estado vibracional en los experimentos a $E_{cm}=140-240$ meV.

(iii) A medida que crece la energía de colisión, las secciones eficaces diferenciales para todos los estados vibracionales también se desplazan hacia ángulos de dispersión más pequeños.

Dependencia en el estado rotacional inicial del D_2

Las principales conclusiones que se derivan de los experimentos adicionales a $E_{cm}=140, 180$ y 240 meV con la T_{rot} más alta se resumen a continuación. Las observaciones sugieren que la dinámica reactiva del sistema $F+D_2$ es muy sensible al estado rotacional inicial. La influencia de la rotación del D_2 varía con el ángulo de dispersión y afecta de diferente manera a los distintos productos vibracionales $DF(v_f)$:

i) Las reacciones $F+D_2(j_i=1, 2)$ favorecen, respecto a la reacción del estado rotacional fundamental, $F+D_2(j_i=0)$, la producción de DF dispersado a ángulos grandes, $\theta_{cm} > 90^\circ$.

ii) Los productos vibracionales $v_f=3$ y $v_f=4$ son los que presentan en los espectros el mayor incremento en la intensidad detectada. Acompañando a esta variación de intensidad, se observa también un ligero desplazamiento de los picos de tiempo de vuelo asociado a una mayor excitación rotacional de estos dos productos vibracionales.

iii) La dispersión reactiva a θ_{cm} pequeño presenta sólo una débil dependencia en el estado rotacional inicial del D_2 .

iv) Los estados iniciales rotacionalmente excitados $j_i=1$ y $j_i=2$ presentan un comportamiento dinámico similar entre sí, en ambos casos muy distinto al del estado fundamental $j_i=0$. En primera aproximación, por tanto, la dinámica reactiva es sensible a la presencia de rotación inicial independientemente del estado $j_i \neq 0$ particular.

Secciones eficaces diferenciales vibrorrotacionales

La excitación rotacional de los distintos productos vibracionales $v_f=0-4$ es, en general, mínima en los ángulos de dispersión más grandes ($\theta_{cm}=150^\circ-180^\circ$) y máxima en los ángulos de dispersión intermedios ($\theta_{cm}=40^\circ-140^\circ$). El comportamiento vuelve a invertirse a ángulos pequeños $\theta_{cm} \approx 0^\circ-20^\circ$ para $v_f=4$, el único estado con una sección eficaz apreciable en todo el intervalo angular, donde los estados rotacionales bajos $j_f=1-4$ vuelven a dominar la sección eficaz. Dicho de otra forma, la sección eficaz diferencial de los productos se desplaza hacia ángulos de dispersión más pequeños a medida que aumenta su energía interna. Esta tendencia se rompe únicamente para $v_f=4$ en los ángulos de dispersión pequeños.

La energía de colisión, favorece, en general, la excitación rotacional de los productos en todo el intervalo angular.

Las sección eficaz diferencial de $v_f=2$ y $v_f=3$ a las energías de colisión más bajas, $E_{cm}=90$ y 110 meV, presentan un comportamiento diferenciado del resto de los estados vibracionales: las distribuciones rotacionales de estos productos en el intervalo angular $\theta_{cm}=150^\circ-180^\circ$ presentan una pronunciada estructura bimodal, con un máximo para los estados más bajos, $j_f=0-3$, un mínimo intermedio y un segundo máximo en los estados rotacionales más altos en torno a $j_f \approx 10$.

Secciones eficaces integrales

La sección eficaz integral total reactiva crece monótonamente con la energía de colisión en todo el intervalo investigado $E_{cm}=90-240$ meV. La evolución es especialmente rápida para las energías más bajas, tendiendo hacia una estabilización con un crecimiento cada vez más moderado a medida que crece E_{cm} . La sección eficaz oscila entre 1.5 \AA^2 a 90 meV y 3.0 \AA^2 a 240 meV, con un posible error estimado del 15% en el valor relativo entre las distintas energías de colisión y del 50% en el valor absoluto.

La reacción $F+D_2$ presenta una transferencia de energía muy efectiva hacia los grados de libertad vibracionales de los productos. La vibración final $v_f=3$ es sistemáticamente

la de mayor sección eficaz, mientras que el resto de los productos vibracionales incrementan, en general, su peso relativo al crecer la energía de colisión. La evolución más rápida se observa en los productos vibracionales más bajos $v_f=0, 1, 2$.

La distribución rotacional de los productos $DF(v_f, j_f)$ para una energía de colisión dada es tanto más fría y estrecha cuanto mayor es el estado vibracional final y, por tanto, menor la energía disponible para la excitación rotacional. La tendencia general dentro de cada estado vibracional al crecer la energía de colisión es de un desplazamiento global de la distribución rotacional hacia estados j_f más altos sin que se produzca una variación significativa de la anchura de ésta.

VI.B Cálculos dinámicos

Cálculo cuántico en la superficie SW

El cálculo cuántico en la superficie SW (87 meV) reproduce satisfactoriamente las principales características de las secciones eficaces vibracionales experimentales medidas a $E_{cm}=90$ meV para los distintos estados vibracionales $v_f=1-4$. Esto resulta especialmente sugerente si se tiene en cuenta que en dicho cálculo se aplica por primera vez la técnica de PINs (potenciales imaginarios negativos) al cálculo de secciones eficaces diferenciales para la reacción $F+D_2$ (o cualquiera de sus variantes isotópicas).

Las principales discrepancias con el experimento en la forma de las secciones eficaces diferenciales se observan para los productos $v_f=1$ y $v_f=3$. El cálculo predice, asimismo un valor significativo de la sección eficaz reactiva en los ángulos de dispersión pequeños, especialmente para $v_f=3$, en desacuerdo con la tendencia observada en los presentes experimentos y en los de Neumark y colaboradores [27].

El cálculo cuántico reproduce cualitativamente la bimodalidad rotacional observada experimentalmente en las secciones eficaces diferenciales de los productos vibracionales $v_f=2$ y $v_f=3$. El acuerdo es especialmente satisfactorio en torno a $\theta_{cm}\approx 180^\circ$, donde el experimento presenta la bimodalidad más marcada. La estructura bimodal desaparece, tanto en el cálculo cuántico como experimentalmente, al decrecer el ángulo de dispersión θ_{cm} . Sin embargo, la transición hacia una distribución monomodal es en el experimento significativamente más rápida de lo que predice el cálculo. El resultado cuántico mantiene una distribución rotacional para $v_f=2$ sin cambios cualitativos entre $\theta_{cm}\approx 180^\circ$ y 90° , en contraste con las distribuciones experimentales que a partir de 150° presentan una forma suave con un sólo máximo. Como consecuencia de ello, las secciones eficaces integrales teóricas de los productos $v_f=1-3$ manifiestan la bimodalidad rotacional de las secciones eficaces diferenciales, lo cual no ocurre en el experimento.

El cálculo discrepa de los resultados experimentales para $v_f=4$, para el que predice

una distribución rotacional tanto más "fría" cuanto menor es el ángulo de dispersión, mientras que el comportamiento experimental es justamente el opuesto.

Finalmente, tanto el valor absoluto de la sección eficaz total reactiva resultante del cálculo como su variación relativa con la energía de colisión están en muy buen acuerdo con los valores experimentales obtenidos en el intervalo de energías de colisión $E_{cm}=90-240$ meV de la presente investigación.

Cálculo cuasiclásico en la superficie SW

El cálculo cuasiclásico en la superficie SW a las energías de colisión $E_{cm}=90-240$ meV reproduce, en general, satisfactoriamente las principales características de las secciones eficaces diferenciales experimentales para los estados vibracionales accesibles, $v_f=0-4$. El grado de acuerdo con el experimento es muy superior al obtenido en cálculos precedentes para la reacción $F+D_2$. Sin embargo, persisten discrepancias con los resultados experimentales, tanto a nivel cuantitativo como cualitativo.

En particular, las secciones eficaces diferenciales obtenidas en el cálculo a $E_{cm}=90$ meV difieren en varios aspectos de las calculadas cuánticamente en la misma superficie. Las secciones eficaces cuasiclásicas son sistemáticamente más pequeñas para $v_f=1$ y 2 y más grandes para $v_f=3$ y 4 que las cuánticas.

La sección eficaz diferencial reactiva cuasiclásica presenta un desplazamiento más rápido que el experimental hacia ángulos de dispersión pequeños al crecer la energía de colisión. Como consecuencia de ello, el flujo reactivo tiende a aparecer globalmente confinado en los ángulos de dispersión intermedios y resulta sistemáticamente subestimados en los ángulos grandes ($\theta_{cm} > 140^\circ$) y pequeños ($\theta_{cm} < 30^\circ$).

El cálculo cuasiclásico en la superficie SW predice una rápida evolución de la dinámica con el estado rotacional inicial. Las discrepancias observadas con los resultados experimentales son principalmente consecuencia del comportamiento específico que el cálculo predice para la reacción a partir del estado rotacional fundamental, $j_i=0$, del D_2 , el más poblado en los presentes experimentos. En el cálculo con $j_i=0$ dominan los productos dispersados a ángulos intermedios ($\theta_{cm}=60^\circ-140^\circ$) con una contribución apreciable pero menos significativa fuera de este intervalo, especialmente para los ángulos de dispersión más pequeños. Con la presencia de rotación inicial ($j_i=1, 2$) se recupera la dispersión a ángulos grandes para los cuatro estados vibracionales finales relevantes $v_f=1-4$. Se observa una evolución similar para la dispersión a ángulos menores de 30° , cuya contribución principal es $v_f=4$. En general, los efectos más marcados se obtienen en todos los casos al pasar de $j_i=0$ a $j_i=1$, mientras que entre $j_i=1$ a $j_i=2$ la evolución es menor y afecta principalmente a los estados $v_f=3$ y 4. El comportamiento cuasiclásico coincide, por tanto, cualitativamente con las observaciones experimentales.

El cálculo cuasiclásico coincide con el experimento en un calentamiento rotacional global de todos los productos vibracionales al decrecer el ángulo de dispersión o al crecer la energía de colisión. Sin embargo, dicho calentamiento resulta subestimado en el cálculo, por lo que éste predice, en general, una menor excitación rotacional que la observada experimentalmente para todos los productos vibracionales. El producto $v_f=4$ constituye la única excepción notable a este comportamiento. Para este estado vibracional la dispersión a ángulos intermedios está dominada en el cálculo por estados rotacionales significativamente más altos que en el experimento. Por contra, para todas las energías de colisión investigadas el cálculo cuasiclásico predice una distribución rotacional demasiado fría para los productos en $v_f=4$ dispersados a ángulos pequeños.

En contraste con el cálculo cuántico y con el experimento, el cálculo cuasiclásico en la superficie SW a $E_{cm}=90$ y 110 meV no presenta una tendencia definitiva de bimodalidad en la dependencia rotacional de la sección eficaz diferencial de ninguno de los estados vibracionales finales.

Los valores cuasiclásicos de la sección eficaz total calculados en la superficie SW están en buen acuerdo con los experimentales, aunque presentan un crecimiento con la energía de colisión ligeramente más rápido que los valores cuánticos.

Cálculo cuasiclásico en la superficie 6SEC

El principal defecto de la superficie 6SEC es su baja barrera efectiva para formación de productos DF($v_f=4$) en el intervalo de energías considerado ($E_{cm}=83.5-140$ meV). La sección eficaz cuasiclásica para este producto vibracional sobreestima el valor experimental en un factor entre 4 y 8 en todo el intervalo de ángulos de dispersión. Adicionalmente, la superficie 6SEC favorece la dispersión de productos a ángulos θ_{cm} pequeños más allá del valor experimental, especialmente en el caso de $v_f=4$.

Las secciones eficaces diferenciales dentro de cada producto vibracional calculadas en esta superficie están en mejor acuerdo con el experimento, en general, que las obtenidas en la superficie SW. Para $v_f=4$, en particular, la predicción cuasiclásica en la 6SEC es notablemente satisfactoria, lo cual puede resultar sorprendente teniendo en cuenta la discrepancia cuantitativa en la magnitud de la sección eficaz diferencial para este estado en todo el espacio angular.

La sección eficaz total reactiva calculada cuánticamente en la superficie 6SEC es compatible con los valores experimentales en todo el intervalo de energías de colisión investigado en el presente trabajo.

La superficie 6SEC predice una dependencia poco considerable de la dinámica reactiva F+D₂ en el estado rotacional inicial del D₂. El efecto más notable es el decrecimiento de la sección eficaz de dispersión en los ángulos θ_{cm} pequeños, lo cual discrepa con el comportamiento observado experimentalmente.

En conclusión, el cálculo de trayectorias cuasiclásicas es un método simple y poco costoso para llevar a cabo cálculos dinámicos a un nivel altamente fiable. Permite una conexión directa entre los observables dinámicos y las características topológicas de la superficie de energía potencial del sistema. Este trabajo demuestra que el cálculo clásico constituye además una óptima aproximación al cálculo dinámico cuántico y una referencia muy conveniente para la correcta interpretación de éstos. La detección de efectos cuánticos sólo es posible mediante la comparación de las predicciones cuántica y cuasiclásica para el comportamiento dinámico del sistema.

Apéndices

A Corrección de intensidad en los espectros de tiempo de vuelo

Tabla A.1: Factores de corrección de los espectros de tiempo de vuelo. La investigación de cada energía de colisión $E_{cm} = 90\text{--}240$ meV se completó en dos o tres series de experimentos, denotados por A1, A2, B1, B2, ..., E3 en las condiciones descritas en las tablas III.1 y III.2. Con el fin de controlar el posible deterioro de las condiciones de dispersión en el transcurso del periodo de medida y de corregir variaciones en la intensidad absoluta detectada en los distintos experimentos se realizó regularmente un conjunto de mediciones de control (véase el apartado III.A), obteniéndose los factores *multiplicativos* relacionados en las tablas junto con los ángulos de dispersión Θ_{lab} , Φ_{lab} correspondientes.

$E_{cm} = 90$ meV							
Θ_{lab}	Φ_{lab}	Expto.	Corrección	Θ_{lab}	Φ_{lab}	Expto.	Corrección
60°	0°	A1	1.00	40°	15°	A2	1.00
56°	5°	A2	1.00	35°	0°	A1	1.00
54°	10°	A1	1.00	33°	0°	A2	1.00
52°	0°	A2	1.00	29°	5°	A2	1.00
50°	0°	A1	1.00	24°	7.5°	A2	1.00
45°	7.5°	A2	1.00				

Tabla A.1 (continuación).

$E_{cm} = 110 \text{ meV}$							
Θ_{lab}	Φ_{lab}	Expto.	Corrección	Θ_{lab}	Φ_{lab}	Expto.	Corrección
64°	0°	B2	1.15	33°	0°	B2	1.17
60°	5°	B2	1.25	30°	5°	B2	1.17
58°	15°	B3	1.15	27°	10°	B2	1.23
57°	2°	B1	1.65	24°	10°	B2	1.23
55°	9°	B2	1.35	21°	10°	B2	1.80
53°	0°	B3	1.25	18°	10°	B2	1.57
51°	0°	B1	1.30	16°	5°	B2	1.40
48°	0°	B1	1.15	13°	0°	B2	1.80
45°	10°	B1	1.08	10°	0°	B2	1.70
42°	10°	B1	1.05	8°	0°	B2	1.60
37°	0°	B1	1.06	7°	0°	B2	1.60
35°	0°	B1	1.00	6°	0°	B2	1.70

$E_{cm} = 140 \text{ meV}$							
Θ_{lab}	Φ_{lab}	Expto.	Corrección	Θ_{lab}	Φ_{lab}	Expto.	Corrección
64°	0°	C2	1.05	20°	10°	C1	1.35
63°	10°	C2	0.95	18°	10°	C2	1.05
55°	10°	C1	1.00	15°	5°	C1	1.35
50°	15°	C1	1.00	13°	0°	C1	1.35
42°	0°	C1	1.00	11°	0°	C2	1.10
40°	0°	C1	1.00	10°	0°	C1	1.35
35°	15°	C1	1.00	9.5°	0°	C2	1.15
30°	15°	C1	1.00	9°	0°	C1	1.4
27°	10°	C2	0.95	8.5°	0°	C2	1.15
25°	10°	C1	1.07	8°	0°	C1	1.4
23°	10°	C2	1.00				

Tabla A.1 (continuación).

$E_{cm} = 180 \text{ meV}$							
Θ_{lab}	Φ_{lab}	Expto.	Corrección	Θ_{lab}	Φ_{lab}	Expto.	Corrección
66°	0°	D2	0.77	28°	0°	D2	1.10
63°	0°	D2	0.77	25°	0°	D2	1.10
60°	0°	D2	0.77	22.5°	0°	D2	1.10
57°	0°	D2	0.93	20°	0°	D2	1.20
54°	0°	D2	0.93	18°	0°	D2	1.15
52°	26°	D2	0.72	16°	0°	D2	1.10
50°	0°	D1	1.00	15°	0°	D2	1.10
48°	0°	D1	1.00	14°	0°	D2	1.10
46°	0°	D1	1.00	13°	0°	D2	1.10
43°	0°	D1	1.00	12°	0°	D2	1.15
40°	0°	D1	1.00	11.5°	0°	D2	1.20
37°	0°	D2	0.93	11°	0°	D2	1.20
34°	0°	D2	0.93	10.5°	0°	D2	1.15
31°	0°	D2	1.00	10°	0°	D2	1.20
30°	15°	D2	0.72	9.5°	0°	D2	1.20

$E_{cm} = 240 \text{ meV}$							
Θ_{lab}	Φ_{lab}	Expto.	Corrección	Θ_{lab}	Φ_{lab}	Expto.	Corrección
65°	0°	E2	1.10	27°	15°	E2	1.40
57°	0°	E2	1.05	23°	7.5°	E3	2.10
55°	10°	E2	1.00	20°	5°	E3	2.10
49°	0°	E1	0.95	17°	5°	E3	2.10
45°	5°	E1	0.95	14°	0°	E3	2.30
40°	10°	E1	1.00	12°	0°	E3	2.30
36°	15°	E1	1.00	11°	0°	E3	2.50
32°	15°	E1	1.00	10.5°	0°	E3	2.70

B Parámetros de Ajuste de los Espectros

Tabla B.1: Parámetros que mediante la expresión 3.25 definen las secciones eficaces diferenciales experimentales de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=1)+D$ a $E_{cm}=90$ meV que proporcionan el mejor ajuste a los espectros de tiempo de vuelo.

$E_{cm}=90$ meV					$v_f=1$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	–	–	–	31	91.5	0.00	–	–
2	4.5	–	–	–	32	94.5	0.00	–	–
3	7.5	–	–	–	33	97.5	0.10	0.92	0.50
4	10.5	–	–	–	34	100.5	0.19	0.92	0.50
5	13.5	–	–	–	35	103.5	0.29	0.92	0.50
6	16.5	–	–	–	36	106.5	0.29	0.92	0.50
7	19.5	–	–	–	37	109.5	0.39	0.92	0.50
8	22.5	–	–	–	38	112.5	0.77	0.92	0.50
9	25.5	–	–	–	39	115.5	1.35	0.92	0.50
10	28.5	–	–	–	40	118.5	1.73	0.92	0.50
11	31.5	–	–	–	41	121.5	2.12	0.92	0.50
12	34.5	–	–	–	42	124.5	2.12	0.92	0.50
13	37.5	–	–	–	43	127.5	2.12	0.92	0.50
14	40.5	–	–	–	44	130.5	2.12	0.92	0.50
15	43.5	–	–	–	45	133.5	2.12	0.92	0.50
16	46.5	–	–	–	46	136.5	1.92	0.92	0.50
17	49.5	–	–	–	47	139.5	1.92	0.92	0.50
18	52.5	–	–	–	48	142.5	1.92	0.92	0.50
19	55.5	–	–	–	49	145.5	1.92	0.92	0.50
20	58.5	–	–	–	50	148.5	2.12	0.92	0.50
21	61.5	–	–	–	51	151.5	2.12	0.92	0.50
22	64.5	–	–	–	52	154.5	2.31	0.92	0.50
23	67.5	–	–	–	53	157.5	2.31	0.92	0.50
24	70.5	–	–	–	54	160.5	2.40	0.92	0.50
25	73.5	–	–	–	55	163.5	2.40	0.92	0.50
26	76.5	–	–	–	56	166.5	2.50	0.92	0.50
27	79.5	–	–	–	57	169.5	2.60	0.92	0.50
28	82.5	–	–	–	58	172.5	2.60	0.92	0.50
29	85.5	–	–	–	59	175.5	2.69	0.92	0.50
30	88.5	0.00	–	–	60	178.5	2.69	0.92	0.50

Tabla B.2: Como la tabla B.1 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=2)+D$ a $E_{cm}=90$ meV. Véanse las expresiones 3.25 y 3.27.

$E_{cm}=90$ meV		$v_f=2$					
k	θ_{cm}^k	$A_k^{(1)}(v_f)$	$E_k^{(1)}(v_f)$	$\alpha_k^{(1)}(v_f)$	$A_k^{(2)}(v_f)$	$E_k^{(2)}(v_f)$	$\alpha_k^{(2)}(v_f)$
1	1.5	-	-	-	-	-	-
2	4.5	-	-	-	-	-	-
3	7.5	-	-	-	-	-	-
4	10.5	-	-	-	-	-	-
5	13.5	-	-	-	-	-	-
6	16.5	-	-	-	-	-	-
7	19.5	-	-	-	-	-	-
8	22.5	-	-	-	-	-	-
9	25.5	-	-	-	-	-	-
10	28.5	-	-	-	-	-	-
11	31.5	-	-	-	-	-	-
12	34.5	-	-	-	-	-	-
13	37.5	-	-	-	-	-	-
14	40.5	-	-	-	-	-	-
15	43.5	-	-	-	-	-	-
16	46.5	-	-	-	-	-	-
17	49.5	-	-	-	-	-	-
18	52.5	-	-	-	-	-	-
19	55.5	-	-	-	-	-	-
20	58.5	-	-	-	-	-	-
21	61.5	-	-	-	-	-	-
22	64.5	-	-	-	-	-	-
23	67.5	-	-	-	-	-	-
24	70.5	-	-	-	-	-	-
25	73.5	-	-	-	-	-	-
26	76.5	-	-	-	-	-	-
27	79.5	-	-	-	-	-	-
28	82.5	-	-	-	-	-	-
29	85.5	-	-	-	-	-	-
30	88.5	0.67	0.91	0.50	0.00	-	-
31	91.5	0.96	0.91	0.50	0.00	-	-
32	94.5	1.44	0.91	0.50	0.00	-	-
33	97.5	1.73	0.91	0.50	0.00	-	-
34	100.5	2.02	0.91	0.60	0.00	-	-
35	103.5	2.12	0.91	0.60	0.00	-	-

Tabla B.2: (continuación.)

$E_{cm}=90 \text{ meV}$		$v_f=2$					
k	θ_{cm}	$A_k^{(1)}(v_f)$	$E_k^{(1)}(v_f)$	$\alpha_k^{(1)}(v_f)$	$A_k^{(2)}(v_f)$	$E_k^{(2)}(v_f)$	$\alpha_k^{(2)}(v_f)$
36	106.5	2.31	0.91	0.70	0.00	-	-
37	109.5	2.50	0.91	0.70	0.00	-	-
38	112.5	2.69	0.89	0.70	0.00	-	-
39	115.5	3.27	0.88	0.70	0.00	-	-
40	118.5	4.04	0.89	0.70	0.00	-	-
41	121.5	5.00	0.90	0.70	0.00	-	-
42	124.5	5.77	0.91	0.70	0.39	.91	.70
43	127.5	5.77	0.91	0.70	1.15	0.91	0.70
44	130.5	5.77	0.91	0.70	1.44	0.91	0.70
45	133.5	5.77	0.92	0.70	1.92	0.85	0.70
46	136.5	5.39	0.93	0.70	2.69	0.81	2.00
47	139.5	4.81	0.94	0.70	3.85	0.81	2.00
48	142.5	4.42	0.95	0.70	4.42	0.81	2.00
49	145.5	4.23	0.96	0.70	4.81	0.81	2.00
50	148.5	4.23	0.96	0.70	4.81	0.81	2.00
51	151.5	4.04	0.96	0.70	5.00	0.81	2.00
52	154.5	3.94	0.96	0.70	4.81	0.82	2.00
53	157.5	4.04	0.97	0.70	4.71	0.83	3.00
54	160.5	4.23	0.98	0.90	4.62	0.83	3.00
55	163.5	4.52	0.98	0.90	4.62	0.85	3.00
56	166.5	4.81	0.98	0.90	4.81	0.85	3.00
57	169.5	5.19	0.98	1.20	5.00	0.85	3.00
58	172.5	5.96	0.99	1.20	5.00	0.83	4.00
59	175.5	6.15	0.99	0.80	5.00	0.80	4.00
60	178.5	6.25	0.99	0.80	5.00	0.80	4.00

Tabla B.3: Como la tabla B.1 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=3)+D$ a $E_{cm}=90$ meV. Véanse las expresiones 3.25 y 3.27.

$E_{cm}=90$ meV		$v_f=3$					
k	θ_{cm}	$A_k^{(1)}(v_f)$	$E_k^{(1)}(v_f)$	$\alpha_k^{(1)}(v_f)$	$A_k^{(2)}(v_f)$	$E_k^{(2)}(v_f)$	$\alpha_k^{(2)}(v_f)$
1	1.5	-	-	-	-	-	-
2	4.5	-	-	-	-	-	-
3	7.5	-	-	-	-	-	-
4	10.5	-	-	-	-	-	-
5	13.5	-	-	-	-	-	-
6	16.5	-	-	-	-	-	-
7	19.5	-	-	-	-	-	-
8	22.5	-	-	-	-	-	-
9	25.5	-	-	-	-	-	-
10	28.5	-	-	-	-	-	-
11	31.5	-	-	-	-	-	-
12	34.5	-	-	-	-	-	-
13	37.5	-	-	-	-	-	-
14	40.5	-	-	-	-	-	-
15	43.5	-	-	-	-	-	-
16	46.5	-	-	-	-	-	-
17	49.5	-	-	-	-	-	-
18	52.5	-	-	-	-	-	-
19	55.5	-	-	-	-	-	-
20	58.5	-	-	-	-	-	-
21	61.5	-	-	-	-	-	-
22	64.5	-	-	-	-	-	-
23	67.5	-	-	-	-	-	-
24	70.5	-	-	-	-	-	-
25	73.5	-	-	-	-	-	-
26	76.5	-	-	-	-	-	-
27	79.5	-	-	-	-	-	-
28	82.5	-	-	-	-	-	-
29	85.5	-	-	-	-	-	-
30	88.5	2.79	0.79	1.70	0.00	-	-
31	91.5	3.46	0.79	1.70	0.00	-	-
32	94.5	4.04	0.79	1.70	0.00	-	-
33	97.5	4.61	0.79	1.70	0.00	-	-
34	100.5	5.29	0.81	1.50	0.00	-	-
35	103.5	5.67	0.81	1.30	0.00	-	-

Tabla B.3: (continuación.)

$E_{cm}=90 \text{ meV}$		$v_f=3$					
k	θ_{cm}	$A_k^{(1)}(v_f)$	$E_k^{(1)}(v_f)$	$\alpha_k^{(1)}(v_f)$	$A_k^{(2)}(v_f)$	$E_k^{(2)}(v_f)$	$\alpha_k^{(2)}(v_f)$
36	106.5	6.15	0.82	1.10	0.00	-	-
37	109.5	6.35	0.84	1.00	0.00	-	-
38	112.5	6.54	0.85	0.90	0.00	-	-
39	115.5	6.64	0.86	0.80	0.00	-	-
40	118.5	6.73	0.88	0.70	0.00	-	-
41	121.5	6.92	0.89	0.60	0.00	-	-
42	124.5	7.21	0.89	0.60	0.00	-	-
43	127.5	7.89	0.90	0.60	0.000	-	-
44	130.5	9.62	0.90	0.70	0.000	-	-
45	133.5	10.96	0.91	0.80	0.000	-	-
46	136.5	12.12	0.92	0.80	0.000	-	-
47	139.5	12.12	0.92	0.80	0.000	-	-
48	142.5	11.54	0.92	0.80	0.000	-	-
49	145.5	10.96	0.92	0.90	0.192	0.80	2.00
50	148.5	10.39	0.93	1.00	0.385	0.80	2.00
51	151.5	10.19	0.94	1.00	0.577	0.80	2.00
52	154.5	9.81	0.94	1.00	0.769	0.80	2.00
53	157.5	9.62	0.94	1.00	0.769	0.80	2.00
54	160.5	9.23	0.95	1.00	0.865	0.80	3.00
55	163.5	8.65	0.96	1.00	0.962	0.81	3.00
56	166.5	8.27	0.97	1.00	0.962	0.81	3.00
57	169.5	7.69	0.98	1.00	0.962	0.81	3.00
58	172.5	7.69	0.99	1.00	0.962	0.81	3.00
59	175.5	7.69	0.99	1.00	0.962	0.81	3.00
60	178.5	7.69	0.99	1.00	0.962	0.81	3.00

Tabla B.4: Como la tabla B.1 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=4)+D$ a $E_{cm} = 90$ meV.

$E_{cm}=90$ meV					$v_f=4$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	-	-	-	31	91.5	-	-	-
2	4.5	-	-	-	32	94.5	2.31	0.78	0.90
3	7.5	-	-	-	33	97.5	2.40	0.78	0.90
4	10.5	-	-	-	34	100.5	2.40	0.78	0.90
5	13.5	-	-	-	35	103.5	2.40	0.78	0.90
6	16.5	-	-	-	36	106.5	2.50	0.78	0.90
7	19.5	-	-	-	37	109.5	2.50	0.78	0.90
8	22.5	-	-	-	38	112.5	2.50	0.78	0.90
9	25.5	-	-	-	39	115.5	2.40	0.78	0.90
10	28.5	-	-	-	40	118.5	2.31	0.78	0.90
11	31.5	-	-	-	41	121.5	2.31	0.78	0.90
12	34.5	-	-	-	42	124.5	2.31	0.78	0.90
13	37.5	-	-	-	43	127.5	2.21	0.78	0.90
14	40.5	-	-	-	44	130.5	2.12	0.78	0.90
15	43.5	-	-	-	45	133.5	2.12	0.78	0.90
16	46.5	-	-	-	46	136.5	2.12	0.79	0.90
17	49.5	-	-	-	47	139.5	2.12	0.79	0.90
18	52.5	-	-	-	48	142.5	2.12	0.81	0.90
19	55.5	-	-	-	49	145.5	2.12	0.81	0.90
20	58.5	-	-	-	50	148.5	1.92	0.81	0.80
21	61.5	-	-	-	51	151.5	1.83	0.81	0.80
22	64.5	-	-	-	52	154.5	1.73	0.83	0.80
23	67.5	-	-	-	53	157.5	1.64	0.85	0.80
24	70.5	-	-	-	54	160.5	1.54	0.87	0.80
25	73.5	-	-	-	55	163.5	1.44	0.90	0.80
26	76.5	-	-	-	56	166.5	1.35	0.93	0.80
27	79.5	-	-	-	57	169.5	1.25	0.95	0.80
28	82.5	-	-	-	58	172.5	1.15	0.95	0.80
29	85.5	-	-	-	59	175.5	1.15	0.95	0.80
30	88.5	-	-	-	60	178.5	1.15	0.95	0.80

Tabla B.5: Parámetros que mediante la expresión 3.25 definen las secciones eficaces diferenciales experimentales de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=1)+D$ a $E_{cm}=110$ meV que proporcionan el mejor ajuste a los espectros de tiempo de vuelo.

$E_{cm}=110$ meV					$v_f=1$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	0.00	0.93	0.50	31	91.5	0.00	0.90	0.50
2	4.5	0.00	0.93	0.50	32	94.5	0.00	0.90	0.50
3	7.5	0.00	0.93	0.50	33	97.5	0.08	0.90	0.50
4	10.5	0.00	0.93	0.50	34	100.5	0.15	0.90	0.50
5	13.5	0.00	0.93	0.50	35	103.5	0.23	0.90	0.50
6	16.5	0.00	0.93	0.50	36	106.5	0.23	0.90	0.50
7	19.5	0.00	0.93	0.50	37	109.5	0.31	0.90	0.50
8	22.5	0.00	0.93	0.50	38	112.5	0.62	0.90	0.50
9	25.5	0.00	0.93	0.50	39	115.5	1.08	0.90	0.50
10	28.5	0.00	0.93	0.50	40	118.5	1.39	0.90	0.50
11	31.5	0.00	0.93	0.50	41	121.5	1.69	0.90	0.50
12	34.5	0.00	0.93	0.50	42	124.5	2.00	0.90	0.50
13	37.5	0.00	0.93	0.50	43	127.5	2.31	0.90	0.50
14	40.5	0.00	0.93	0.50	44	130.5	2.54	0.90	0.50
15	43.5	0.00	0.93	0.50	45	133.5	2.69	0.90	0.60
16	46.5	0.00	0.93	0.50	46	136.5	2.85	0.90	0.60
17	49.5	0.00	0.93	0.50	47	139.5	3.00	0.90	0.60
18	52.5	0.00	0.93	0.50	48	142.5	3.08	0.90	0.50
19	55.5	0.00	0.93	0.50	49	145.5	3.15	0.90	0.50
20	58.5	0.00	0.93	0.50	50	148.5	3.15	0.90	0.50
21	61.5	0.00	0.93	0.50	51	151.5	3.15	0.90	0.50
22	64.5	0.00	0.93	0.50	52	154.5	3.23	0.90	0.50
23	67.5	0.00	0.93	0.50	53	157.5	3.23	0.90	0.50
24	70.5	0.00	0.93	0.50	54	160.5	3.31	0.90	0.50
25	73.5	0.00	0.93	0.50	55	163.5	3.31	0.91	0.50
26	76.5	0.00	0.93	0.50	56	166.5	3.31	0.91	0.50
27	79.5	0.00	0.93	0.50	57	169.5	3.31	0.92	0.50
28	82.5	0.00	0.90	0.50	58	172.5	3.31	0.92	0.60
29	85.5	0.00	0.90	0.50	59	175.5	3.31	0.92	0.60
30	88.5	0.00	0.90	0.50	60	178.5	3.31	0.92	0.60

Tabla B.6: Como la tabla B.5 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=2)+D$ a $E_{cm}=110$ meV. Véanse las expresiones 3.25 y 3.27.

$E_{cm}=110$ meV		$v_f=2$					
k	θ_{cm}^k	$A_k^{(1)}(v_f)$	$E_k^{(1)}(v_f)$	$\alpha_k^{(1)}(v_f)$	$A_k^{(2)}(v_f)$	$E_k^{(2)}(v_f)$	$\alpha_k^{(2)}(v_f)$
1	1.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
2	4.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
3	7.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
4	10.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
5	13.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
6	16.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
7	19.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
8	22.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
9	25.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
10	28.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
11	31.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
12	34.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
13	37.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
14	40.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
15	43.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
16	46.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
17	49.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
18	52.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
19	55.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
20	58.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
21	61.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
22	64.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
23	67.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
24	70.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
25	73.5	0.00	0.92	0.50	0.00	-	-
26	76.5	0.11	0.92	0.50	0.00	-	-
27	79.5	0.23	0.92	0.50	0.00	-	-
28	82.5	0.39	0.92	0.50	0.00	-	-
29	85.5	0.62	0.92	0.50	0.00	-	-
30	88.5	1.00	0.92	0.50	0.00	-	-
31	91.5	1.39	0.92	0.50	0.00	-	-
32	94.5	1.69	0.92	0.50	0.00	-	-
33	97.5	2.08	0.92	0.50	0.00	-	-
34	100.5	2.23	0.92	0.60	0.00	-	-
35	103.5	2.31	0.92	0.60	0.00	-	-

Tabla B.6: (continuación.)

$E_{cm}=110 \text{ meV}$		$\nu_f=2$					
k	θ_{cm}	$A_k^{(1)}(\nu_f)$	$E_k^{(1)}(\nu_f)$	$\alpha_k^{(1)}(\nu_f)$	$A_k^{(2)}(\nu_f)$	$E_k^{(2)}(\nu_f)$	$\alpha_k^{(2)}(\nu_f)$
36	106.5	2.54	0.92	0.70	0.00	-	-
37	109.5	3.23	0.92	0.70	0.00	-	-
38	112.5	4.00	0.90	0.70	0.00	-	-
39	115.5	4.62	0.89	0.80	0.00	-	-
40	118.5	4.77	0.90	0.80	0.00	-	-
41	121.5	5.15	0.91	0.80	0.00	-	-
42	124.5	5.77	0.90	0.80	0.00	-	-
43	127.5	6.46	0.90	0.80	0.00	-	-
44	130.5	6.85	0.90	0.80	0.00	-	-
45	133.5	7.08	0.90	0.80	0.00	-	-
46	136.5	7.39	0.91	1.00	0.15	0.80	3.00
47	139.5	7.39	0.91	1.00	0.31	0.80	3.00
48	142.5	6.92	0.92	1.00	0.77	0.80	3.00
49	145.5	6.77	0.93	0.80	0.92	0.80	3.00
50	148.5	6.62	0.93	0.80	1.23	0.80	3.00
51	151.5	6.31	0.94	0.70	1.54	0.80	3.00
52	154.5	5.85	0.94	0.70	2.00	0.81	3.00
53	157.5	4.92	0.96	0.70	3.23	0.81	3.50
54	160.5	4.46	0.97	0.80	3.69	0.81	4.00
55	163.5	4.15	0.98	0.80	4.00	0.81	4.00
56	166.5	3.69	0.98	0.80	4.46	0.82	4.00
57	169.5	3.77	0.98	0.80	4.46	0.83	4.00
58	172.5	3.92	0.99	1.00	4.62	0.84	4.00
59	175.5	4.08	0.99	1.20	4.62	0.84	4.00
60	178.5	4.15	0.99	1.20	4.62	0.84	4.00

Tabla B.7: Como la tabla B.5 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=3)+D$ a $E_{cm}=110$ meV. Véanse las expresiones 3.25 y 3.27.

$E_{cm}=110$ meV		$v_f=3$					
k	θ_{cm}^k	$A_k^{(1)}(v_f)$	$E_k^{(1)}(v_f)$	$\alpha_k^{(1)}(v_f)$	$A_k^{(2)}(v_f)$	$E_k^{(2)}(v_f)$	$\alpha_k^{(2)}(v_f)$
1	1.5	0.00	-	-	0.00	-	-
2	4.5	0.00	-	-	0.00	-	-
3	7.5	0.00	-	-	0.00	-	-
4	10.5	0.00	-	-	0.00	-	-
5	13.5	0.00	-	-	0.00	-	-
6	16.5	0.00	-	-	0.00	-	-
7	19.5	0.00	-	-	0.00	-	-
8	22.5	0.00	-	-	0.00	-	-
9	25.5	0.00	-	-	0.00	-	-
10	28.5	0.00	-	-	0.00	-	-
11	31.5	0.00	-	-	0.00	-	-
12	34.5	0.00	-	-	0.00	-	-
13	37.5	0.00	-	-	0.00	-	-
14	40.5	0.00	-	-	0.00	-	-
15	43.5	0.00	-	-	0.00	-	-
16	46.5	0.03	0.77	1.20	0.00	-	-
17	49.5	0.11	0.77	1.20	0.00	-	-
18	52.5	0.19	0.77	1.20	0.00	-	-
19	55.5	0.31	0.77	1.20	0.00	-	-
20	58.5	0.46	0.77	1.50	0.00	-	-
21	61.5	0.62	0.77	1.50	0.00	-	-
22	64.5	0.77	0.77	1.50	0.00	-	-
23	67.5	0.92	0.77	1.50	0.00	-	-
24	70.5	1.00	0.77	1.50	0.00	-	-
25	73.5	1.31	0.77	1.50	0.00	-	-
26	76.5	1.62	0.77	1.50	0.00	-	-
27	79.5	2.23	0.77	1.50	0.00	-	-
28	82.5	2.85	0.77	1.50	0.00	-	-
29	85.5	3.46	0.77	1.50	0.00	-	-
30	88.5	3.92	0.77	1.50	0.00	-	-
31	91.5	4.46	0.77	1.50	0.00	-	-
32	94.5	5.00	0.77	1.50	0.00	-	-
33	97.5	5.54	0.77	1.50	0.00	-	-
34	100.5	6.31	0.77	1.50	0.00	-	-
35	103.5	7.23	0.78	1.50	0.00	-	-

Tabla B.7: (continuación.)

$E_{cm}=110 \text{ meV}$		$\nu_f=3$					
k	θ_{cm}	$A_k^{(1)}(\nu_f)$	$E_k^{(1)}(\nu_f)$	$\alpha_k^{(1)}(\nu_f)$	$A_k^{(2)}(\nu_f)$	$E_k^{(2)}(\nu_f)$	$\alpha_k^{(2)}(\nu_f)$
36	106.5	7.77	0.78	1.50	0.00	-	-
37	109.5	8.00	0.81	1.30	0.00	-	-
38	112.5	8.08	0.81	1.30	0.00	-	-
39	115.5	8.00	0.82	1.30	0.00	-	-
40	118.5	7.77	0.84	1.20	0.00	-	-
41	121.5	7.54	0.87	1.00	0.00	-	-
42	124.5	7.39	0.90	0.80	0.00	-	-
43	127.5	7.39	0.92	0.60	0.00	-	-
44	130.5	7.54	0.91	0.60	0.00	-	-
45	133.5	7.69	0.91	0.60	0.00	-	-
46	136.5	7.85	0.91	0.60	0.00	-	-
47	139.5	7.92	0.93	0.60	0.00	-	-
48	142.5	7.77	0.93	0.60	0.00	-	-
49	145.5	7.54	0.93	0.70	0.15	0.80	3.00
50	148.5	7.08	0.95	0.70	0.31	0.80	3.00
51	151.5	6.62	0.95	0.70	0.69	0.80	3.00
52	154.5	6.23	0.95	0.80	0.92	0.80	3.00
53	157.5	6.00	0.96	0.90	1.08	0.80	3.00
54	160.5	5.69	0.97	0.80	1.23	0.80	3.50
55	163.5	5.54	0.98	0.80	1.23	0.80	3.50
56	166.5	5.62	0.99	0.80	1.08	0.80	3.50
57	169.5	5.69	0.99	0.90	1.08	0.80	4.00
58	172.5	5.85	0.99	0.90	0.92	0.81	4.00
59	175.5	5.77	0.99	1.00	0.92	0.82	4.00
60	178.5	5.69	0.99	1.00	0.92	0.82	4.00

Tabla B.8: Como la tabla B.5 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=4)+D$ a $E_{cm}=110$ meV.

$E_{cm}=110$ meV					$v_f=4$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	0.62	0.90	1.00	31	91.5	1.85	0.71	1.20
2	4.5	0.65	0.90	1.00	32	94.5	1.85	0.71	1.20
3	7.5	0.69	0.90	1.50	33	97.5	1.85	0.71	1.20
4	10.5	0.77	0.90	1.50	34	100.5	1.85	0.73	1.20
5	13.5	0.77	0.83	1.50	35	103.5	1.77	0.75	1.00
6	16.5	0.77	0.78	2.00	36	106.5	1.69	0.77	0.80
7	19.5	0.77	0.76	2.00	37	109.5	1.69	0.77	0.80
8	22.5	0.77	0.76	2.50	38	112.5	1.62	0.77	0.80
9	25.5	0.77	0.76	2.50	39	115.5	1.54	0.77	0.80
10	28.5	0.92	0.76	2.80	40	118.5	1.54	0.77	0.80
11	31.5	1.00	0.75	2.80	41	121.5	1.54	0.77	0.80
12	34.5	1.15	0.73	2.80	42	124.5	1.46	0.77	0.80
13	37.5	1.31	0.72	2.80	43	127.5	1.46	0.77	0.80
14	40.5	1.39	0.70	2.80	44	130.5	1.54	0.77	0.80
15	43.5	1.62	0.70	2.80	45	133.5	1.62	0.77	0.80
16	46.5	1.77	0.70	2.80	46	136.5	1.62	0.78	0.80
17	49.5	1.85	0.70	2.80	47	139.5	1.54	0.78	0.80
18	52.5	1.85	0.70	2.50	48	142.5	1.46	0.78	0.80
19	55.5	1.85	0.70	2.00	49	145.5	1.39	0.78	0.80
20	58.5	1.69	0.67	1.50	50	148.5	1.23	0.81	0.80
21	61.5	1.62	0.67	1.50	51	151.5	1.15	0.83	0.60
22	64.5	1.62	0.67	1.20	52	154.5	1.08	0.83	0.70
23	67.5	1.62	0.69	1.20	53	157.5	1.08	0.83	0.80
24	70.5	1.69	0.71	1.20	54	160.5	1.00	0.87	0.80
25	73.5	1.69	0.73	1.20	55	163.5	0.92	0.90	0.80
26	76.5	1.85	0.73	1.20	56	166.5	0.85	0.92	0.80
27	79.5	2.00	0.73	1.20	57	169.5	0.77	0.94	0.80
28	82.5	2.00	0.73	1.20	58	172.5	0.69	0.95	0.80
29	85.5	2.00	0.73	1.20	59	175.5	0.69	0.96	0.80
30	88.5	1.92	0.71	1.20	60	178.5	0.69	0.96	0.80

Tabla B.9: Parámetros que mediante la expresión 3.25 definen las secciones eficaces diferenciales experimentales de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=1)+D$ a $E_{cm}=140$ meV que proporcionan el mejor ajuste a los espectros de tiempo de vuelo.

$E_{cm}=140$ meV					$v_f=1$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	0.00	-	-	31	91.5	0.54	0.86	0.50
2	4.5	0.00	-	-	32	94.5	0.71	0.86	0.50
3	7.5	0.00	-	-	33	97.5	1.01	0.86	0.50
4	10.5	0.00	-	-	34	100.5	1.19	0.86	0.50
5	13.5	0.00	-	-	35	103.5	1.25	0.86	0.50
6	16.5	0.00	-	-	36	106.5	1.37	0.87	0.50
7	19.5	0.00	-	-	37	109.5	1.49	0.87	0.50
8	22.5	0.00	-	-	38	112.5	1.73	0.87	0.50
9	25.5	0.00	-	-	39	115.5	1.85	0.88	0.50
10	28.5	0.00	-	-	40	118.5	2.02	0.89	0.50
11	31.5	0.00	-	-	41	121.5	2.20	0.89	0.50
12	34.5	0.00	-	-	42	124.5	2.38	0.89	0.50
13	37.5	0.00	-	-	43	127.5	2.62	0.89	0.50
14	40.5	0.00	-	-	44	130.5	2.86	0.89	0.50
15	43.5	0.00	-	-	45	133.5	3.21	0.88	0.50
16	46.5	0.00	-	-	46	136.5	3.57	0.88	0.50
17	49.5	0.00	-	-	47	139.5	3.81	0.88	0.50
18	52.5	0.00	-	-	48	142.5	3.99	0.88	0.50
19	55.5	0.00	-	-	49	145.5	4.17	0.88	0.50
20	58.5	0.00	-	-	50	148.5	4.23	0.88	0.50
21	61.5	0.01	0.86	0.50	51	151.5	4.26	0.88	0.50
22	64.5	0.01	0.86	0.50	52	154.5	4.29	0.88	0.50
23	67.5	0.02	0.86	0.50	53	157.5	4.31	0.88	0.50
24	70.5	0.04	0.86	0.50	54	160.5	4.35	0.88	0.50
25	73.5	0.06	0.86	0.50	55	163.5	4.38	0.88	0.50
26	76.5	0.11	0.86	0.50	56	166.5	4.38	0.88	0.40
27	79.5	0.14	0.86	0.50	57	169.5	4.38	0.88	0.40
28	82.5	0.19	0.86	0.50	58	172.5	4.32	0.88	0.30
29	85.5	0.26	0.86	0.50	59	175.5	4.32	0.88	0.30
30	88.5	0.42	0.86	0.50	60	178.5	4.32	0.88	0.30

Tabla B.10: Como la tabla B.9 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=2)+D$ a $E_{cm}=140$ meV.

$E_{cm}=140$ meV					$v_f=2$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	0.00	—	—	31	91.5	2.62	0.87	1.40
2	4.5	0.00	—	—	32	94.5	3.10	0.87	1.40
3	7.5	0.00	—	—	33	97.5	3.27	0.87	1.40
4	10.5	0.00	—	—	34	100.5	3.69	0.87	1.20
5	13.5	0.00	—	—	35	103.5	3.93	0.86	1.00
6	16.5	0.00	—	—	36	106.5	4.35	0.86	1.00
7	19.5	0.00	—	—	37	109.5	4.64	0.85	1.00
8	22.5	0.00	—	—	38	112.5	5.06	0.86	1.00
9	25.5	0.00	—	—	39	115.5	5.30	0.87	1.00
10	28.5	0.00	—	—	40	118.5	5.54	0.88	1.00
11	31.5	0.00	—	—	41	121.5	5.71	0.89	1.00
12	34.5	0.00	—	—	42	124.5	5.89	0.90	0.80
13	37.5	0.00	—	—	43	127.5	6.07	0.90	0.70
14	40.5	0.00	—	—	44	130.5	6.37	0.90	0.70
15	43.5	0.00	—	—	45	133.5	6.61	0.90	0.60
16	46.5	0.00	—	—	46	136.5	6.73	0.91	0.50
17	49.5	0.01	0.90	1.00	47	139.5	6.90	0.91	0.50
18	52.5	0.01	0.90	1.00	48	142.5	7.08	0.92	0.50
19	55.5	0.02	0.90	1.00	49	145.5	7.32	0.92	0.50
20	58.5	0.05	0.90	1.00	50	148.5	7.38	0.92	0.50
21	61.5	0.09	0.90	1.00	51	151.5	7.26	0.92	0.50
22	64.5	0.12	0.90	1.00	52	154.5	6.96	0.92	0.50
23	67.5	0.26	0.90	1.00	53	157.5	6.67	0.92	0.50
24	70.5	0.48	0.90	1.00	54	160.5	6.25	0.92	0.50
25	73.5	0.89	0.90	1.00	55	163.5	5.60	0.92	0.50
26	76.5	1.13	0.88	1.00	56	166.5	5.18	0.93	0.60
27	79.5	1.31	0.88	1.20	57	169.5	4.82	0.94	0.50
28	82.5	1.43	0.88	1.20	58	172.5	4.58	0.95	0.50
29	85.5	1.61	0.87	1.00	59	175.5	4.52	0.96	0.50
30	88.5	1.79	0.87	1.10	60	178.5	4.52	0.96	0.50

Tabla B.11: Como la tabla B.9 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=3)+D$ a $E_{cm}=140$ meV.

$E_{cm}=140$ meV					$v_f=3$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	0.00	-	-	31	91.5	6.07	0.81	1.10
2	4.5	0.00	-	-	32	94.5	6.31	0.82	1.10
3	7.5	0.00	-	-	33	97.5	6.37	0.82	1.10
4	10.5	0.00	-	-	34	100.5	6.25	0.82	1.10
5	13.5	0.00	-	-	35	103.5	6.13	0.82	1.10
6	16.5	0.00	-	-	36	106.5	6.01	0.82	1.10
7	19.5	0.00	-	-	37	109.5	5.89	0.83	1.10
8	22.5	0.01	0.80	0.70	38	112.5	5.77	0.84	1.10
9	25.5	0.02	0.80	0.70	39	115.5	5.66	0.85	1.10
10	28.5	0.06	0.80	0.70	40	118.5	5.60	0.86	1.10
11	31.5	0.10	0.80	0.70	41	121.5	5.54	0.87	1.00
12	34.5	0.14	0.80	0.70	42	124.5	5.42	0.88	0.90
13	37.5	0.19	0.80	0.70	43	127.5	5.30	0.89	0.70
14	40.5	0.23	0.80	0.70	44	130.5	5.18	0.89	0.60
15	43.5	0.33	0.80	0.70	45	133.5	4.94	0.90	0.60
16	46.5	0.48	0.80	0.70	46	136.5	4.70	0.91	0.50
17	49.5	0.60	0.80	0.70	47	139.5	4.52	0.92	0.50
18	52.5	0.71	0.80	0.70	48	142.5	4.35	0.93	0.40
19	55.5	0.89	0.80	0.70	49	145.5	4.05	0.94	0.40
20	58.5	1.07	0.80	0.70	50	148.5	3.69	0.95	0.30
21	61.5	1.79	0.80	0.70	51	151.5	3.33	0.95	0.30
22	64.5	2.26	0.80	0.90	52	154.5	2.98	0.95	0.40
23	67.5	2.68	0.80	0.90	53	157.5	2.74	0.96	0.40
24	70.5	2.86	0.80	0.90	54	160.5	2.44	0.96	0.40
25	73.5	3.33	0.80	0.70	55	163.5	2.26	0.96	0.40
26	76.5	3.81	0.80	0.70	56	166.5	2.14	0.97	0.40
27	79.5	4.29	0.80	0.90	57	169.5	2.08	0.97	0.40
28	82.5	4.64	0.80	0.90	58	172.5	1.96	0.97	0.40
29	85.5	4.88	0.80	0.90	59	175.5	1.91	0.97	0.40
30	88.5	5.60	0.81	1.00	60	178.5	1.91	0.97	0.40

Tabla B.12: Como la tabla B.9 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=4)+D$ a $E_{cm}=140$ meV.

$E_{cm}=140$ meV					$v_f=4$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	1.79	0.95	1.80	31	91.5	0.98	0.87	0.30
2	4.5	1.61	0.95	1.80	32	94.5	0.96	0.89	0.30
3	7.5	1.01	0.95	1.80	33	97.5	0.95	0.90	0.30
4	10.5	0.89	0.95	1.80	34	100.5	0.89	0.91	0.30
5	13.5	0.89	0.93	1.80	35	103.5	0.81	0.91	0.30
6	16.5	0.89	0.92	1.80	36	106.5	0.77	0.91	0.30
7	19.5	0.86	0.90	1.80	37	109.5	0.75	0.92	0.30
8	22.5	0.86	0.85	1.80	38	112.5	0.71	0.94	0.30
9	25.5	0.86	0.82	1.50	39	115.5	0.68	0.95	0.20
10	28.5	0.89	0.78	1.50	40	118.5	0.64	0.95	0.20
11	31.5	0.89	0.75	1.50	41	121.5	0.63	0.96	0.20
12	34.5	0.89	0.75	1.50	42	124.5	0.63	0.96	0.20
13	37.5	0.93	0.75	1.50	43	127.5	0.63	0.96	0.20
14	40.5	0.95	0.75	1.50	44	130.5	0.63	0.97	0.20
15	43.5	1.07	0.75	1.50	45	133.5	0.67	0.97	0.20
16	46.5	1.25	0.75	1.50	46	136.5	0.67	0.97	0.20
17	49.5	1.43	0.78	1.20	47	139.5	0.67	0.97	0.20
18	52.5	1.49	0.78	1.20	48	142.5	0.67	0.97	0.20
19	55.5	1.43	0.75	1.00	49	145.5	0.64	0.97	0.20
20	58.5	1.37	0.73	1.00	50	148.5	0.63	0.97	0.20
21	61.5	1.31	0.70	0.80	51	151.5	0.60	0.97	0.20
22	64.5	1.25	0.70	0.70	52	154.5	0.58	0.97	0.20
23	67.5	1.19	0.73	0.60	53	157.5	0.56	0.97	0.20
24	70.5	1.13	0.75	0.40	54	160.5	0.56	0.98	0.20
25	73.5	1.07	0.78	0.40	55	163.5	0.57	0.98	0.20
26	76.5	1.04	0.81	0.40	56	166.5	0.57	0.98	0.20
27	79.5	1.01	0.83	0.40	57	169.5	0.60	0.98	0.20
28	82.5	0.99	0.85	0.40	58	172.5	0.63	0.98	0.20
29	85.5	0.99	0.85	0.30	59	175.5	0.67	0.98	0.20
30	88.5	0.99	0.85	0.30	60	178.5	0.67	0.98	0.20

Tabla B.13: Parámetros que mediante la expresión 3.25 definen las secciones eficaces diferenciales experimentales de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=0)+D$ a $E_{cm}=180$ meV que proporcionan el mejor ajuste a los espectros de tiempo de vuelo.

$E_{cm}=180$ meV					$v_f=0$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	0.00	-	-	31	91.5	0.00	-	0.85
2	4.5	0.00	-	-	32	94.5	0.00	-	0.85
3	7.5	0.00	-	-	33	97.5	0.00	-	0.85
4	10.5	0.00	-	-	34	100.5	0.00	-	0.85
5	13.5	0.00	-	-	35	103.5	0.00	-	0.85
6	16.5	0.00	-	-	36	106.5	0.00	-	0.85
7	19.5	0.00	-	-	37	109.5	0.00	-	0.85
8	22.5	0.00	-	-	38	112.5	0.00	-	0.85
9	25.5	0.00	-	-	39	115.5	0.00	-	0.85
10	28.5	0.00	-	-	40	118.5	0.00	-	0.85
11	31.5	0.00	-	-	41	121.5	0.00	-	0.85
12	34.5	0.00	-	-	42	124.5	0.00	-	0.85
13	37.5	0.00	-	-	43	127.5	0.00	-	0.85
14	40.5	0.00	-	-	44	130.5	0.00	-	0.85
15	43.5	0.00	-	-	45	133.5	0.08	0.89	0.85
16	46.5	0.00	-	-	46	136.5	0.15	0.89	1.00
17	49.5	0.00	-	-	47	139.5	0.25	0.89	1.00
18	52.5	0.00	-	-	48	142.5	0.38	0.89	1.00
19	55.5	0.00	-	-	49	145.5	0.50	0.89	1.00
20	58.5	0.00	-	-	50	148.5	0.63	0.89	1.00
21	61.5	0.00	-	-	51	151.5	0.70	0.89	1.00
22	64.5	0.00	-	-	52	154.5	0.83	0.89	1.00
23	67.5	0.00	-	-	53	157.5	0.95	0.89	1.00
24	70.5	0.00	-	-	54	160.5	1.08	0.89	1.00
25	73.5	0.00	-	-	55	163.5	1.13	0.89	1.00
26	76.5	0.00	-	-	56	166.5	1.20	0.89	1.00
27	79.5	0.00	-	-	57	169.5	1.20	0.89	1.00
28	82.5	0.00	-	-	58	172.5	1.20	0.89	1.00
29	85.5	0.00	-	-	59	175.5	1.13	0.89	1.00
30	88.5	0.00	-	-	60	178.5	1.13	0.89	1.00

Tabla B.14: Como la tabla B.13 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=1)+D$ a $E_{cm}=180$ meV.

$E_{cm}=180$ meV					$v_f=1$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	0.00	-	-	31	91.5	1.08	0.88	2.80
2	4.5	0.00	-	-	32	94.5	1.13	0.89	2.00
3	7.5	0.00	-	-	33	97.5	1.20	0.89	2.00
4	10.5	0.00	-	-	34	100.5	1.25	0.89	1.80
5	13.5	0.00	-	-	35	103.5	1.50	0.89	1.70
6	16.5	0.00	-	-	36	106.5	1.88	0.89	1.30
7	19.5	0.00	-	-	37	109.5	2.25	0.87	1.10
8	22.5	0.00	-	-	38	112.5	2.63	0.87	1.00
9	25.5	0.00	-	-	39	115.5	3.00	0.87	0.95
10	28.5	0.00	-	-	40	118.5	3.38	0.87	0.90
11	31.5	0.00	-	-	41	121.5	3.68	0.87	0.85
12	34.5	0.00	-	-	42	124.5	3.75	0.87	0.80
13	37.5	0.00	-	-	43	127.5	3.88	0.87	0.75
14	40.5	0.00	-	-	44	130.5	4.00	0.87	0.70
15	43.5	0.00	-	-	45	133.5	4.25	0.87	0.65
16	46.5	0.00	-	-	46	136.5	4.50	0.87	0.65
17	49.5	0.00	-	-	47	139.5	4.88	0.85	0.65
18	52.5	0.00	-	-	48	142.5	5.13	0.85	0.60
19	55.5	0.00	-	-	49	145.5	5.25	0.85	0.60
20	58.5	0.00	-	-	50	148.5	5.63	0.85	0.65
21	61.5	0.13	0.88	2.00	51	151.5	5.93	0.85	0.65
22	64.5	0.25	0.88	2.00	52	154.5	6.13	0.86	0.70
23	67.5	0.38	0.88	2.00	53	157.5	6.00	0.86	0.75
24	70.5	0.50	0.88	2.00	54	160.5	5.75	0.86	0.75
25	73.5	0.63	0.88	2.00	55	163.5	5.50	0.88	0.80
26	76.5	0.75	0.88	2.00	56	166.5	5.45	0.88	0.80
27	79.5	0.80	0.88	2.00	57	169.5	5.38	0.88	0.80
28	82.5	0.88	0.88	2.00	58	172.5	5.25	0.88	0.80
29	85.5	0.95	0.88	2.00	59	175.5	5.25	0.88	0.80
30	88.5	1.00	0.88	2.00	60	178.5	5.25	0.88	0.80

Tabla B.15: Como la tabla B.13 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=2)+D$ a $E_{cm}=180$ meV.

$E_{cm}=180$ meV					$v_f=2$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	0.00	-	-	31	91.5	3.75	0.85	2.00
2	4.5	0.00	-	-	32	94.5	4.13	0.83	1.80
3	7.5	0.00	-	-	33	97.5	4.50	0.83	1.80
4	10.5	0.00	-	-	34	100.5	5.25	0.83	1.80
5	13.5	0.00	-	-	35	103.5	5.88	0.83	1.80
6	16.5	0.00	-	-	36	106.5	6.25	0.84	1.70
7	19.5	0.00	-	-	37	109.5	6.63	0.84	1.60
8	22.5	0.00	-	-	38	112.5	6.83	0.84	1.50
9	25.5	0.00	-	-	39	115.5	7.13	0.84	1.30
10	28.5	0.00	-	-	40	118.5	7.25	0.84	1.30
11	31.5	0.00	-	-	41	121.5	7.25	0.84	1.30
12	34.5	0.00	-	-	42	124.5	7.00	0.85	1.30
13	37.5	0.00	-	-	43	127.5	6.70	0.87	1.20
14	40.5	0.00	-	-	44	130.5	6.50	0.87	1.20
15	43.5	0.00	-	-	45	133.5	6.50	0.87	1.20
16	46.5	0.00	-	-	46	136.5	6.50	0.88	0.80
17	49.5	0.10	0.85	2.00	47	139.5	6.63	0.88	0.60
18	52.5	0.20	0.85	2.00	48	142.5	6.63	0.88	0.50
19	55.5	0.30	0.85	2.00	49	145.5	6.63	0.88	0.40
20	58.5	0.50	0.85	2.00	50	148.5	6.50	0.90	0.35
21	61.5	0.75	0.85	2.00	51	151.5	6.50	0.92	0.35
22	64.5	1.00	0.85	2.00	52	154.5	6.63	0.92	0.35
23	67.5	1.25	0.85	2.00	53	157.5	6.75	0.92	0.30
24	70.5	1.88	0.85	2.50	54	160.5	6.88	0.92	0.25
25	73.5	2.50	0.85	2.50	55	163.5	7.13	0.92	0.25
26	76.5	2.63	0.83	2.50	56	166.5	7.13	0.92	0.20
27	79.5	2.68	0.80	2.00	57	169.5	6.88	0.93	0.20
28	82.5	2.75	0.80	2.00	58	172.5	6.50	0.93	0.20
29	85.5	3.00	0.80	2.00	59	175.5	6.13	0.95	0.25
30	88.5	3.25	0.85	2.00	60	178.5	6.00	0.95	0.25

Tabla B.16: Como la tabla B.13 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=3)+D$ a $E_{cm}=180$ meV.

$E_{cm}=180$ meV					$v_f=3$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	0.00	-	-	31	91.5	6.20	0.72	1.80
2	4.5	0.00	-	-	32	94.5	6.13	0.73	1.80
3	7.5	0.00	-	-	33	97.5	6.13	0.75	1.80
4	10.5	0.00	-	-	34	100.5	6.13	0.78	1.60
5	13.5	0.00	-	-	35	103.5	6.13	0.78	1.30
6	16.5	0.00	-	-	36	106.5	6.00	0.80	1.30
7	19.5	0.00	-	-	37	109.5	5.88	0.81	1.30
8	22.5	0.00	-	-	38	112.5	5.50	0.81	1.30
9	25.5	0.00	-	-	39	115.5	5.13	0.83	1.30
10	28.5	0.13	0.65	1.50	40	118.5	4.75	0.83	1.30
11	31.5	0.25	0.65	1.50	41	121.5	4.58	0.83	1.30
12	34.5	0.50	0.65	1.50	42	124.5	4.38	0.83	1.20
13	37.5	0.88	0.65	1.50	43	127.5	4.00	0.83	1.00
14	40.5	1.25	0.65	1.50	44	130.5	3.63	0.85	0.90
15	43.5	1.63	0.65	1.50	45	133.5	3.25	0.86	0.90
16	46.5	1.75	0.65	1.50	46	136.5	2.88	0.87	0.90
17	49.5	2.25	0.66	1.50	47	139.5	2.50	0.87	0.90
18	52.5	2.75	0.66	1.50	48	142.5	2.13	0.87	0.90
19	55.5	3.00	0.68	1.50	49	145.5	1.88	0.87	0.70
20	58.5	3.25	0.70	1.80	50	148.5	1.88	0.88	0.50
21	61.5	3.75	0.70	2.00	51	151.5	2.00	0.89	0.40
22	64.5	5.00	0.70	2.00	52	154.5	2.13	0.89	0.40
23	67.5	6.25	0.70	2.20	53	157.5	2.13	0.90	0.30
24	70.5	6.63	0.70	2.20	54	160.5	2.00	0.92	0.20
25	73.5	6.63	0.72	2.50	55	163.5	1.75	0.94	0.15
26	76.5	6.63	0.72	2.50	56	166.5	1.58	0.97	0.10
27	79.5	6.63	0.72	2.00	57	169.5	1.38	0.98	0.10
28	82.5	6.38	0.73	1.80	58	172.5	1.25	0.98	0.10
29	85.5	6.25	0.73	1.80	59	175.5	1.25	0.99	0.15
30	88.5	6.25	0.72	1.80	60	178.5	1.25	0.99	0.15

Tabla B.17: Como la tabla B.13 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=4)+D$ a $E_{cm} = 180$ meV.

$E_{cm}=180$ meV					$v_f=4$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	5.00	0.93	1.60	31	91.5	1.38	0.77	1.30
2	4.5	4.63	0.92	1.60	32	94.5	1.25	0.77	1.30
3	7.5	4.00	0.88	1.20	33	97.5	1.00	0.78	1.00
4	10.5	3.00	0.84	1.00	34	100.5	1.00	0.80	0.80
5	13.5	2.13	0.80	0.80	35	103.5	1.00	0.82	0.80
6	16.5	1.75	0.80	0.50	36	106.5	1.15	0.82	0.80
7	19.5	1.75	0.80	0.50	37	109.5	1.33	0.83	0.90
8	22.5	1.75	0.80	0.50	38	112.5	1.33	0.83	1.00
9	25.5	1.88	0.80	0.50	39	115.5	1.33	0.84	1.20
10	28.5	1.88	0.80	0.50	40	118.5	1.25	0.87	1.20
11	31.5	1.88	0.80	0.50	41	121.5	1.15	0.90	1.00
12	34.5	1.63	0.80	0.50	42	124.5	1.08	0.92	0.80
13	37.5	1.38	0.82	0.50	43	127.5	1.08	0.93	0.70
14	40.5	1.38	0.82	0.50	44	130.5	1.08	0.93	0.70
15	43.5	1.50	0.82	0.50	45	133.5	1.00	0.94	0.70
16	46.5	1.75	0.85	0.70	46	136.5	0.93	0.94	0.70
17	49.5	1.75	0.85	1.00	47	139.5	0.90	0.94	0.60
18	52.5	1.63	0.75	1.30	48	142.5	0.90	0.94	0.40
19	55.5	1.63	0.65	1.50	49	145.5	0.90	0.94	0.30
20	58.5	1.63	0.65	1.50	50	148.5	0.88	0.94	0.30
21	61.5	1.50	0.70	1.30	51	151.5	0.88	0.94	0.35
22	64.5	1.38	0.70	1.30	52	154.5	0.75	0.94	0.40
23	67.5	1.38	0.73	1.30	53	157.5	0.75	0.94	0.45
24	70.5	1.45	0.73	1.30	54	160.5	0.75	0.96	0.50
25	73.5	1.50	0.73	1.30	55	163.5	0.75	0.97	0.60
26	76.5	1.50	0.73	1.30	56	166.5	0.75	0.97	0.65
27	79.5	1.50	0.73	1.35	57	169.5	0.75	0.99	0.75
28	82.5	1.58	0.74	1.00	58	172.5	0.70	0.99	0.90
29	85.5	1.58	0.74	1.00	59	175.5	0.70	0.99	0.90
30	88.5	1.50	0.76	1.30	60	178.5	0.70	0.99	0.90

Tabla B.18: Parámetros que mediante la expresión 3.25 definen las secciones eficaces diferenciales experimentales de la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=0)+D$ a $E_{cm}=240$ meV que proporcionan el mejor ajuste a los espectros de tiempo de vuelo.

$E_{cm}=240$ meV					$v_f=0$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	0.00	-	-	31	91.5	0.00	-	-
2	4.5	0.00	-	-	32	94.5	0.00	-	-
3	7.5	0.00	-	-	33	97.5	0.00	-	-
4	10.5	0.00	-	-	34	100.5	0.00	-	-
5	13.5	0.00	-	-	35	103.5	0.00	-	-
6	16.5	0.00	-	-	36	106.5	0.00	-	-
7	19.5	0.00	-	-	37	109.5	0.00	-	-
8	22.5	0.00	-	-	38	112.5	0.04	0.88	1.00
9	25.5	0.00	-	-	39	115.5	0.10	0.88	1.00
10	28.5	0.00	-	-	40	118.5	0.17	0.88	1.00
11	31.5	0.00	-	-	41	121.5	0.26	0.88	1.00
12	34.5	0.00	-	-	42	124.5	0.36	0.88	1.00
13	37.5	0.00	-	-	43	127.5	0.46	0.88	1.00
14	40.5	0.00	-	-	44	130.5	0.54	0.88	1.00
15	43.5	0.00	-	-	45	133.5	0.61	0.88	1.00
16	46.5	0.00	-	-	46	136.5	0.71	0.88	1.00
17	49.5	0.00	-	-	47	139.5	0.79	0.88	1.00
18	52.5	0.00	-	-	48	142.5	0.86	0.88	1.00
19	55.5	0.00	-	-	49	145.5	0.93	0.88	1.00
20	58.5	0.00	-	-	50	148.5	0.97	0.88	1.00
21	61.5	0.00	-	-	51	151.5	1.00	0.88	1.00
22	64.5	0.00	-	-	52	154.5	1.07	0.88	1.00
23	67.5	0.00	-	-	53	157.5	1.07	0.88	1.00
24	70.5	0.00	-	-	54	160.5	1.14	0.86	1.00
25	73.5	0.00	-	-	55	163.5	1.21	0.86	1.00
26	76.5	0.00	-	-	56	166.5	1.36	0.86	1.00
27	79.5	0.00	-	-	57	169.5	1.43	0.86	1.00
28	82.5	0.00	-	-	58	172.5	1.57	0.88	1.00
29	85.5	0.00	-	-	59	175.5	1.71	0.88	1.00
30	88.5	0.00	-	-	60	178.5	1.71	0.88	1.00

Tabla B.19: Como la tabla B.18 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=1)+D$ a $E_{cm}=240$ meV.

$E_{cm}=240$ meV					$v_f=1$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	0.00	-	-	31	91.5	1.29	0.85	1.00
2	4.5	0.00	-	-	32	94.5	1.57	0.85	1.00
3	7.5	0.00	-	-	33	97.5	1.86	0.85	1.00
4	10.5	0.00	-	-	34	100.5	2.43	0.85	1.00
5	13.5	0.00	-	-	35	103.5	2.86	0.85	1.00
6	16.5	0.00	-	-	36	106.5	3.14	0.85	1.00
7	19.5	0.00	-	-	37	109.5	3.43	0.85	1.00
8	22.5	0.00	-	-	38	112.5	3.57	0.85	1.00
9	25.5	0.00	-	-	39	115.5	3.71	0.83	0.95
10	28.5	0.00	-	-	40	118.5	3.93	0.83	0.90
11	31.5	0.00	-	-	41	121.5	4.14	0.83	0.85
12	34.5	0.00	-	-	42	124.5	4.43	0.83	0.80
13	37.5	0.00	-	-	43	127.5	4.64	0.83	0.75
14	40.5	0.00	-	-	44	130.5	4.86	0.82	0.70
15	43.5	0.00	-	-	45	133.5	5.07	0.82	0.65
16	46.5	0.00	-	-	46	136.5	5.29	0.82	0.65
17	49.5	0.00	-	-	47	139.5	5.47	0.84	0.65
18	52.5	0.00	-	-	48	142.5	5.57	0.84	0.60
19	55.5	0.00	-	-	49	145.5	5.67	0.83	0.60
20	58.5	0.00	-	-	50	148.5	5.71	0.82	0.65
21	61.5	0.00	-	-	51	151.5	5.86	0.82	0.70
22	64.5	0.00	-	-	52	154.5	6.00	0.82	0.75
23	67.5	0.00	-	-	53	157.5	6.09	0.82	0.80
24	70.5	0.00	0.85	1.00	54	160.5	6.19	0.83	0.85
25	73.5	0.07	0.85	1.00	55	163.5	6.19	0.83	0.85
26	76.5	0.14	0.85	1.00	56	166.5	6.14	0.83	0.85
27	79.5	0.29	0.85	1.00	57	169.5	6.11	0.83	0.80
28	82.5	0.50	0.85	1.00	58	172.5	6.11	0.83	0.80
29	85.5	0.79	0.85	1.00	59	175.5	6.11	0.83	0.80
30	88.5	1.07	0.85	1.00	60	178.5	6.11	0.83	0.80

Tabla B.20: Como la tabla B.18 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=2)+D$ a $E_{cm}=240$ meV.

$E_{cm}=240$ meV					$v_f=2$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	0.00	—	—	31	91.5	4.57	0.80	2.20
2	4.5	0.00	—	—	32	94.5	4.64	0.78	2.20
3	7.5	0.00	—	—	33	97.5	4.93	0.78	2.20
4	10.5	0.00	—	—	34	100.5	5.36	0.80	2.00
5	13.5	0.00	—	—	35	103.5	5.71	0.80	1.50
6	16.5	0.00	—	—	36	106.5	5.93	0.84	1.30
7	19.5	0.00	—	—	37	109.5	6.04	0.84	1.20
8	22.5	0.00	—	—	38	112.5	6.07	0.82	1.20
9	25.5	0.00	—	—	39	115.5	6.03	0.80	1.20
10	28.5	0.00	—	—	40	118.5	5.93	0.80	1.20
11	31.5	0.00	—	—	41	121.5	5.86	0.80	1.20
12	34.5	0.00	—	—	42	124.5	5.57	0.80	1.10
13	37.5	0.07	0.75	2.50	43	127.5	5.21	0.80	1.00
14	40.5	0.14	0.75	2.50	44	130.5	4.86	0.80	1.00
15	43.5	0.29	0.75	2.50	45	133.5	4.57	0.80	1.00
16	46.5	0.57	0.75	2.50	46	136.5	4.29	0.80	1.00
17	49.5	1.07	0.75	2.50	47	139.5	4.21	0.80	1.10
18	52.5	1.86	0.75	2.50	48	142.5	3.93	0.80	1.20
19	55.5	2.64	0.80	2.50	49	145.5	3.86	0.83	1.30
20	58.5	2.93	0.82	2.50	50	148.5	3.86	0.83	1.40
21	61.5	3.07	0.82	2.50	51	151.5	4.00	0.80	1.20
22	64.5	3.14	0.80	2.30	52	154.5	4.14	0.78	1.00
23	67.5	3.29	0.75	2.00	53	157.5	4.29	0.78	0.80
24	70.5	3.57	0.75	2.00	54	160.5	4.43	0.78	0.80
25	73.5	4.29	0.82	2.00	55	163.5	4.79	0.78	0.80
26	76.5	4.64	0.84	1.80	56	166.5	5.07	0.78	0.80
27	79.5	4.64	0.84	1.80	57	169.5	5.14	0.78	0.80
28	82.5	4.64	0.82	1.80	58	172.5	5.14	0.78	0.80
29	85.5	4.64	0.80	1.80	59	175.5	5.07	0.78	0.80
30	88.5	4.57	0.80	2.00	60	178.5	5.07	0.78	0.80

Tabla B.21: Como la tabla B.18 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=3)+D$ a $E_{cm}=240$ meV.

$E_{cm}=240$ meV					$v_f=3$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	0.00	—	—	31	91.5	4.71	0.74	2.20
2	4.5	0.00	—	—	32	94.5	4.50	0.75	2.00
3	7.5	0.00	—	—	33	97.5	4.29	0.75	1.60
4	10.5	0.07	0.63	3.50	34	100.5	4.00	0.78	1.20
5	13.5	0.21	0.63	3.50	35	103.5	3.79	0.80	1.00
6	16.5	0.36	0.63	3.50	36	106.5	3.57	0.83	1.00
7	19.5	0.57	0.63	3.50	37	109.5	3.43	0.83	1.00
8	22.5	1.00	0.63	3.50	38	112.5	3.29	0.83	1.00
9	25.5	1.29	0.63	3.50	39	115.5	3.00	0.80	1.00
10	28.5	1.57	0.63	3.50	40	118.5	2.71	0.80	1.00
11	31.5	2.00	0.63	3.50	41	121.5	2.50	0.80	1.00
12	34.5	2.36	0.63	3.50	42	124.5	2.21	0.80	1.00
13	37.5	2.71	0.63	3.50	43	127.5	2.07	0.78	1.00
14	40.5	3.14	0.63	3.50	44	130.5	1.97	0.78	1.00
15	43.5	3.79	0.63	3.50	45	133.5	1.93	0.78	1.00
16	46.5	4.43	0.63	3.50	46	136.5	1.93	0.78	1.00
17	49.5	4.93	0.63	3.50	47	139.5	1.86	0.78	1.00
18	52.5	5.21	0.65	3.50	48	142.5	1.86	0.78	1.00
19	55.5	5.43	0.65	3.50	49	145.5	1.57	0.80	1.00
20	58.5	5.64	0.65	3.50	50	148.5	1.50	0.85	1.00
21	61.5	6.00	0.62	3.50	51	151.5	1.50	0.88	1.00
22	64.5	6.43	0.60	3.50	52	154.5	1.50	0.88	1.00
23	67.5	7.29	0.63	3.00	53	157.5	1.57	0.82	1.00
24	70.5	7.71	0.68	2.80	54	160.5	1.86	0.78	0.75
25	73.5	8.00	0.68	2.50	55	163.5	2.00	0.76	0.60
26	76.5	7.86	0.68	2.20	56	166.5	2.04	0.76	0.50
27	79.5	7.14	0.70	2.20	57	169.5	2.07	0.76	0.40
28	82.5	6.57	0.72	2.20	58	172.5	2.07	0.76	0.40
29	85.5	5.86	0.72	2.20	59	175.5	2.07	0.76	0.40
30	88.5	5.00	0.74	2.20	60	178.5	2.07	0.76	0.40

Tabla B.22: Como la tabla B.18 para la reacción $F+D_2 \rightarrow DF(v_f=4)+D$ a $E_{cm}=240$ meV.

$E_{cm}=240$ meV					$v_f=4$				
k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$	k	θ_{cm}^k	$A_k(v_f)$	$E_k(v_f)$	$\alpha_k(v_f)$
1	1.5	4.57	0.92	2.00	31	91.5	1.07	0.78	2.00
2	4.5	4.50	0.92	2.00	32	94.5	1.03	0.78	2.00
3	7.5	4.21	0.90	2.00	33	97.5	1.00	0.80	2.00
4	10.5	3.50	0.87	1.80	34	100.5	1.00	0.84	1.50
5	13.5	2.79	0.84	1.80	35	103.5	1.03	0.85	1.20
6	16.5	2.43	0.80	1.80	36	106.5	1.07	0.88	0.90
7	19.5	2.29	0.76	1.80	37	109.5	1.09	0.88	0.80
8	22.5	2.29	0.74	1.80	38	112.5	1.09	0.88	0.75
9	25.5	2.29	0.72	1.80	39	115.5	1.09	0.90	0.70
10	28.5	2.29	0.72	2.20	40	118.5	1.07	0.92	0.70
11	31.5	2.29	0.72	2.20	41	121.5	1.04	0.92	0.65
12	34.5	2.29	0.72	2.20	42	124.5	1.00	0.92	0.65
13	37.5	2.36	0.72	2.20	43	127.5	0.94	0.91	0.60
14	40.5	2.43	0.72	2.20	44	130.5	0.90	0.90	0.60
15	43.5	2.57	0.70	2.20	45	133.5	0.86	0.90	0.60
16	46.5	2.71	0.68	2.50	46	136.5	0.86	0.91	0.60
17	49.5	2.71	0.65	2.50	47	139.5	0.86	0.92	0.60
18	52.5	2.71	0.65	2.50	48	142.5	0.86	0.92	0.60
19	55.5	2.71	0.65	2.50	49	145.5	0.83	0.92	0.60
20	58.5	2.64	0.65	3.00	50	148.5	0.79	0.93	0.60
21	61.5	2.64	0.65	3.00	51	151.5	0.74	0.95	0.60
22	64.5	2.50	0.67	2.80	52	154.5	0.67	0.97	0.60
23	67.5	2.29	0.68	2.60	53	157.5	0.57	0.97	0.60
24	70.5	2.14	0.70	2.40	54	160.5	0.43	0.97	0.60
25	73.5	2.00	0.72	2.40	55	163.5	0.36	0.97	0.60
26	76.5	1.86	0.74	2.40	56	166.5	0.33	0.96	0.60
27	79.5	1.71	0.74	2.20	57	169.5	0.29	0.96	0.80
28	82.5	1.50	0.76	2.00	58	172.5	0.29	0.96	0.80
29	85.5	1.36	0.76	2.00	59	175.5	0.29	0.96	0.80
30	88.5	1.14	0.78	2.00	60	178.5	0.29	0.96	0.80

Bibliografía

- [1] R.D. Levine y R.B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*. Oxford University, New York, 1987.
- [2] J.B. Anderson, *Adv. Chem. Phys.*, **41** (1980) p.229.
- [3] H. Moissan y J. Dewar, *Compt. Rend.*, **46** (1903) p.641.
- [4] E. Wurzburg y P.L. Houston, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) p.4811.
- [5] R.F. Heidner, J.F. Bott, C.E. Gardner y J.E. Melzer, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) p.4815.
- [6] D.L. Baulch, R.A. Cox, P.J. Crutzen, R.F. Hampson, Jr., J.A. Kerr, J. Troe y R.T. Watson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11** (1982) p.327.
- [7] V.I. Igoshin, L.V. Kulakow y A.I. Nikitin, *Kvant. Elektron.*, **4** (1973) p.50.
- [8] V.P. Bulatov, V.P. Balachin y O.M. Sarkisov, *Izv. Akad. Nank. SSSR, Ser. Khim.*, **8** (1977) p.1734 (traducc. inglés *Bull. Acad. Sci. USSR*, **26** (1977) p.1600).
- [9] Ph. Stevens, W.H. Brune y J.G. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **93** (1989) p.4068.
- [10] K.L. Kompa y G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) p.857.
- [11] K.L. Kompa, J.H. Parker y G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) p.4257.
- [12] J.H. Parker y G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969) p.91.
- [13] R.D. Coombe y G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **59** (1973) p.251; *ibid.* **59** (1973) p.1535.
- [14] M.J. Berry, *J. Chem. Phys.*, **59** (1973) p.6229.
- [15] J.C. Polanyi y D.C. Tardy, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969) p.5717.
- [16] K.G. Anlauf, P.E. Charters, D.S. Horne, R. MacDonald, D.W. Maylotte, J.C. Polanyi, W.J. Skrlac, D.C. Tardy y K.B. Woodall, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) p.4091.
- [17] N. Jonathan, C.M. Melliar-Smith y D.W. Slater, *Mol. Phys.*, **20** (1971) p.93.
- [18] J.C. Polanyi y K.B. Woodall, *J. Chem. Phys.*, **57** (1972) p.1574.
- [19] H.W. Chang y D.W. Setser, *J. Chem. Phys.*, **58** (1973) p.2298.
- [20] C.R. Quick y C. Wittig, *Chem. Phys. Lett.*, **48** (1977) p.420.

- [21] J.M. Preses, R.E. Weston y G.W. Flynn, *Chem. Phys. Lett.*, **48** (1977) p.425.
- [22] D.S. Perry y J.C. Polanyi, *Chem. Phys.*, **12** (1976) p.419.
- [23] T.P. Schafer, P.E. Siska, J.M. Parson, F.P. Tully, J.C. Wong y Y.T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) p.3385.
- [24] Y.T. Lee en *Horizons in Quantum Chemistry*, p.91. Ed. K. Fukui y B. Pullman. Reidel, Dordrecht, 1980.
- [25] D.M. Neumark, A.M. Wodtke, G.N. Robinson, C.C. Hayden y Y.T. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984) p.226.
- [26] D.M. Neumark, Tesis doctoral.
- [27] D.M. Neumark, A.M. Wodtke, G.N. Robinson, C.C. Hayden y Y.T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) p.3045; y D.M. Neumark, A.M. Wodtke, G.N. Robinson, C.C. Hayden, K. Shobatake, R.K. Sparks, T.P. Schafer y Y.T. Lee, *ibid.*, **82** (1985) p.3067.
- [28] A. Weaver y D.M. Neumark, *Faraday Discussions Chem. Soc.*, **91** (1991) p.5.
- [29] S.E. Bradforth, D.W. Arnold, D.M. Neumark y D.E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) p.6345.
- [30] D.E. Manolopoulos, K. Stark, H.-J. Werner, D.W. Arnold, S.E. Bradforth y D.M. Neumark, *Science*, **262** (1993) 6345.
- [31] H. Buchenau, J.P. Toennies, J. Arnold y J. Wolfrum, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90** (1990) p.1231.
- [32] L. Schieder, K. Seekamp-Rahn, J. Borkowski, E. Wrede, K.H. Welge, F.J. Aoiz, L. Bañares, M.J. D'Mello, V.J. Herrero, V. Sáez Rábanos y R.E. Wyatt, *Science*, **269** (1995) p.207.
- [33] M. Faubel, L. Rusin, S. Schlemmer, F. Sondermann, U. Tappe y J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) p.4676.
- [34] St. Schlemmer, Tesis doctoral, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen 1992, Bericht (no. de archivo) 3/1992.
- [35] F. Sondermann, Tesis doctoral, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen 1993, Bericht (no. de archivo) 5/1993.
- [36] U. Tappe, Tesis de licenciatura, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen 1992.

- [37] M. Faubel, L.Y. Rusin, S. Schlemmer, F. Sondermann, U. Tappe y J.P. Toennies, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993) 1475.
- [38] M. Faubel, L. Rusin, S. Schlemmer, F. Sondermann, U. Tappe y J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) p.2106.
- [39] M. Faubel, B. Martínez-Haya, L.Y. Rusin, U. Tappe y J.P. Toennies, *Zeit. Physik. Chem.*, **188** (1995) p.197.
- [40] M. Faubel, B. Martínez-Haya, L.Y. Rusin, U. Tappe y J.P. Toennies, *Chem. Phys. Lett.*, **232** (1995) p.197.
- [41] F.A. Gianturco, F. Ragnetti, M. Faubel, B. Martínez-Haya, L.Y. Rusin, F. Sondermann y U. Tappe, *Chem. Phys.*, **200** (1995) p.405.
- [42] M. Faubel, B. Martínez-Haya, L.Y. Rusin, U. Tappe, J.P. Toennies, F.J. Aoiz y L. Bañares, *Chem. Phys.*, en prensa.
- [43] M. Faubel, *Cross Beam Studies en Status and Development in Transport Properties*, p.73-115. Ed. W.A. Wakeham *et al*, Kluwer Academic Publishers, Holanda 1992, y las referencias citadas en este trabajo.
- [44] M. Faubel y J.P. Toennies, *Adv. At. Mol. Phys.*, **13** (1978) p.229.
- [45] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol.1. Oxford University Press, New York 1988.
- [46] M. Faubel, K.H. Kohl, J.P. Toennies, K.T. Tang y Y.Y. Yung, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **73** (1982) p.205.
- [47] M. Faubel y G. Kraft, *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) p.2671.
- [48] B. Lantzsch, Tesis doctoral, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, Bericht (número de archivo) 120/1974.
- [49] K.H. Kohl, Tesis doctoral, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, Bericht (número de archivo) 17/1982.
- [50] J. Frick, Tesis doctoral, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, Bericht (número de archivo) 9/1984.
- [51] G.R. Kraft, Tesis doctoral, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, Bericht (número de archivo) 2/1986.
- [52] G. Wilhemi y F. Gomf, *Nucl. Instr. Methods*, **81** (1970) p.36.

- [53] H.D. Meyer, Tesis licenciatura, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, Bericht (número de archivo) 113/1974.
- [54] J.L. Buevoz y G. Roult, *Revue de Physique Appliquée*, **12** (1977) p.591.
- [55] P.A. Gorry y R. Grice, *J. Phys. E*, **12** (1979) p.857.
- [56] U. Schwalm, *Appl. Phys. B*, **30** (1983) p.149.
- [57] C.D. Stinespring, A. Freedman y C.E. Kolb, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4** (1986) p.1946.
- [58] V. Aquilanti, E. Luzzatti, F. Pirani y G.G. Volpi, *Chem. Phys. Lett.*, **90** (1982) p.382.
- [59] V. Aquilanti, R. Candori, D. Cappelletti, E. Luzzatti, y F. Pirani, *Chem. Phys.*, **145** (1990) p.293.
- [60] A.H. Singleton, J.F. Tompkins, Jr., S. Kleinberg y C.J. Sterner, *Industrial and Engineering Chemistry*, **57** (1965) p.47.
- [61] E. Lingnau, *Werkstoffe und Korrosion*, **N11**, (1956) p.634.
- [62] R. Landau, *Corrosion*, **8** (1952) p.283.
- [63] T. Ericson, K. Copeland, M. Keil, Y. Apelblat y Y.B. Fan, *Rev. Sci. Inst.*, **65** (1994) p.3587.
- [64] M. Faubel, B. Martínez-Haya, L.Y. Rusin, U. Tappe y J.P. Toennies, *J. Phys. D: Applied Physics*, en prensa.
- [65] *Gmelin Handbook of Inorganic and Organic metallic Chemistry*, Vol. **35** Al[B], (1960) p.160; Vol. **57** Ni [B], (1966) p.527.
- [66] *Materials for Research*. Material Research Corporation, Orangenburg, New York, 1977, p.136.
- [67] M. Faubel, F.A. Gianturco, F. Ragnetti, L. Rusin, F. Sondermann, U. Tappe y J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) p.8800.
- [68] T. Rox, Tesis doctoral, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen 1992.
- [69] K. Kern, R. David y G. Comsa, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) p.5673.
- [70] R.J. Gallagher y J.B. Fenn, *J. Chem. Phys.*, **60** (1974) p.3487. *ibid* **60** (1974) p.3492.

- [71] K. Winkelmann, Tesis doctoral, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen 1977.
- [72] K. Winkelmann, en *Proceedings of the 11th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, editor R. Campargue (CEN Saclay, París, 1974), Vol. II, p.899.
- [73] J.E. Pollard, D.J. Trevor, Y.T. Lee y D.A. Shirley, *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) p.4818.
- [74] H.P. Godfried, I.F. Silvera y J. van Straaten en *Proceedings of the 15th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, editor S.S. Fisher (AIAA, Nueva York, 1981), Vol. II, p.722.
- [75] Deursen y Reuss, *Int. J. Mass Spectrometry y Ion Phys.*, **11** (1973) p.483.
- [76] F. Schüneman, Tesis de licenciatura, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen 1991.
- [77] K. Stephan, H. Helm y T.D. Märk, *J. Chem. Phys.*, **73** (1980) p.3763.
- [78] R.C. Wetzel, F.A. Baiocchi, T.R. Hayes y R.S. Freund, *Phys. Rev. A*, **35** (1987) p.559.
- [79] F.J. Aoiz, L. Bañares, V.J. Herrero, V. Sáez Rábanos, K. Stark y H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **102** (1995) p.9248.
- [80] K.P. Huber y G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostry Reinhold, New York 1979.
- [81] M. Gilibert y M. Baer, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) p.12822; *ibid.* **99** (1995) p.15748.
- [82] U. Buck, H. Meyer y R.J. LeRoy, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) p.5589.
- [83] M. Faubel, S. Schlemmer, F. Sondermann y O. Wick en *Proceedings of the 17th International Symposium on Rarified Gas Dynamics*. Editor A.E. Beyligh), VCH Verlag, Weinheim (1991) p.1490.
- [84] D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) p.3189.
- [85] J.T. Muckerman y M.D. Newton, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) p.3191.
- [86] T.D. Märk, comunicación privada.
- [87] A.B. Smith, en *Electron Tube and Microelectronics Division*, EMI Electronics Ltd., Ref. R. PO34Y72.
- [88] R.T. Pack, *J. Chem. Phys.*, **60** (1974) p.633.

- [89] P. McGuire y D.J. Kouri, *J. Chem. Phys.*, **60** (1974) p.2488.
- [90] D.J. Kouri y P. McGuire, *Chem. Phys. Lett.*, **9** (1974) p.414.
- [91] F.A. Gianturco, *The Transfer of Molecular Energies by Collisions*. Springer. Berlin 1979.
- [92] M. Eliason y J.O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, **30** (1959) p.426.
- [93] M. Karplus, R.N. Porter y R.D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) p.3259.
- [94] K.J. Laidler en *Chemical Kinetics*, 3ª ed.. Harper & Row, Nueva York, 1987.
- [95] T. Takayanagi y S. Sato, *Chem. Phys. Lett.*, **144** (1988) p.191.
- [96] F.B. Brown, R. Steckler, D.W. Schwenke, D.G. Truhlar y B.C. Garret, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) p.188.
- [97] G.C. Lynch, R. Steckler, D.W. Schwenke, A.J.C. Varyas y D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) p.7136.
- [98] S.L. Mielke, G.C. Lynch, D.G. Truhlar y D.W. Schwenke, *Chem. Phys. Lett.*, **213** (1993) 10. Erratum, *ibid.*, **217** (1994) p.173.
- [99] C.W. Bauschlicher, Jr., S.P. Walch, S.R. Langhoff, P.R. Taylor y R.L. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) p.1743.
- [100] P.J. Knowles, K. Stark, y H.-S. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **185** (1991) p.555.
- [101] K. Stark y H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, en prensa.
- [102] J.C. Polanyi y J.L. Schreiber, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **62** (1977) p.267.
- [103] H.F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) p.5337.
- [104] P.A. Whitlock y J.T. Muckerman, *J. Chem. Phys.*, **61** (1974) p.4624.
- [105] J.T. Muckerman, en *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*. Ed. H. Eyring y D. Henderson. Academic, New York, 1981, vol. **6A**, p.1.
- [106] J.C. Polanyi y K.B. Wooddall, *J. Chem. Phys.*, **57** (1972) p.1575.
- [107] N. Jonathan, C.M. Melliar-Smith y D.H. Slater, *Mol. Phys.*, **20** (1971) p.93.
- [108] K.L. Kompa, J.H. Parker y G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) p.4257.
- [109] J.H. Parker y G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969) p.91.
- [110] M.J. Berry, *J. Chem. Phys.*, **59**, 6229 (1973).

- [111] F.B. Brown, R. Steckler, D.W. Schwenke, D.G. Truhlar y B.C. Garret, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) p.188.
- [112] R. Steckler, D.G. Truhlar, B.C. Garret, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) p.5499.
- [113] M.J. Frisch et al., *Chem. Phys. Lett.*, **114** (1985) p.1.
- [114] J.M. Launay y M. Le Dourneuf, *Chem. Phys. Lett.*, **169** (1990) p.473.
- [115] J.M. Launay y M. Le Dourneuf, *ICPEAC XVII Brisbane*, July 1991, p.549.
- [116] F.B. Brown y D.G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.*, **117** (1985) p.307.
- [117] R. Steckler, D.W. Schwenke, F.B. Brown y D.G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.*, **121** (1985) p.475.
- [118] D.W. Schwenke, R. Steckler, F.B. Brown y D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **84** (1986) p.5706.
- [119] G.C. Lynch, P. Halvick, M. Zhao, D.G. Truhlar, C. Yu, D.J. Kouri y D.W. Schwenke, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) p.7150.
- [120] F.J. Aoiz, V.J. Herrero, M.M. Nogueira y V. Sáez Rábanos, *Chem. Phys. Lett.*, **204** (1993) p.359.
- [121] F.J. Aoiz, V.J. Herrero, M.M. Nogueira y V. Sáez Rábanos, *Chem. Phys. Lett.*, **211** (1993) 72.
- [122] F.J. Aoiz, L. Bañares, V.J. Herrero y V. Sáez Rábanos, *Chem. Phys. Lett.*, **218** (1994) p.422.
- [123] V.M. Azriel, G.D. Billing, L.Y. Rusin y M.B. Zevryuk, *Chem. Phys.*, **195** (1995) p.243.
- [124] F.J. Aoiz, L. Bañares, V.J. Herrero y V. Sáez Rábanos, *Chem. Phys.*, **187** (1994) p.227.
- [125] E. Rosenman y A. Persky, *Chem. Phys.*, **195** (1995) p.291.
- [126] E. Rosenman, S. Hochman-Kowal, A. Persky y M. Baer, *J. Phys. Chem.*, en prensa.
- [127] T. Takayanagi, S. Tsunashima y S. Sato, *J. Chem. Phys.*, **93** (1990) p.2487.
- [128] S.E. Bradforth, D.W. Arnold, D.M. Neumark y D.E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) p.6345.

- [129] D.E. Manolopoulos, K. Stark, H.J. Werner, D.W. Arnold, S.E. Bradforth y D.M. Neumark, *Science*, **262** (1993) p.1852.
- [130] C.W. Bauschlicher Jr., S.P. Walch, S.R. Langhoff, P.R. Taylor y R.L. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) p.1743.
- [131] C.F. Bender, S.V. O'Neil, P.K. Pearson y H.F. Schaefer III, *Science*, **176** (1972) p.1412.
- [132] C.F. Bender, P.K. Pearson, S.V. O'Neil y H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) p.4626.
- [133] J.F. Castillo, D.E. Manolopoulos, K. Stark y H.J. Werner, *J. Chem. Phys.*, en prensa.
- [134] M. Baer, H. Szichman, E. Rosenman, S. Hochman-Kowal y A. Persky en *Gas Phase Chemical Reaction Systems: Experiments and Models 100 Years after Max Bodenstein*. Ed. J. Wolfrum, H.-R. Volpp, R. Rannacher y J. Warnatz. Springer Series en *Chem. Phys.*. Springer Berlin, Heidelberg 1996.
- [135] M. Baer, M. Faubel, B. Martínez-Haya, L.Y. Rusin, U. Tappe, J.P. Toennies, K. Stark y H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) p.2743.
- [136] F.J. Aoiz, L. Bañares, V.J. Herrero, V. Sáez Rábanos, K. Stark y H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **223** (1994) p.215.
- [137] F.J. Aoiz, L. Bañares, V.J. Herrero, V. Sáez Rábanos, K. Stark y H.-J. Werner, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) p.10665.
- [138] F.J. Aoiz, L. Bañares, M. Faubel, B. Martínez-Haya, L.Y. Rusin, U. Tappe y J.P. Toennies, *Chem. Phys.*, en prensa.
- [139] N. Abusalbi, C.L. Shoemaker, D.J. Kouri, J. Jellinek y M. Baer, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) p.3210.
- [140] D. Neuhauser y M. Baer, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) p.4351; *ibid* **92** (1990) p.3419.; *J. Phys. Chem.*, **94** (1991) p.185.
- [141] M. Baer, D. Neuhauser y Y. Oreg, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **86** (1990) p.1721.
- [142] I. Last, A. Baram, H. Szichman y M. Baer, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) p.7040 y referencias incluidas en ese trabajo.
- [143] M. Baer, M. Faubel, B. Martínez-Haya, L.Y. Rusin, U. Tappe y J.P. Toennies, en preparación.

- [144] E. Rosenman, S. Hochman-Kowal, A. Persky y M. Baer, *J. Phys. Chem.*, **239** (1995) p.141.
- [145] F.J. Aoiz, V.J. Herrero y V. Sáez Rábanos, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) p.7991.
- [146] F.J. Aoiz, V.J. Herrero y V. Sáez Rábanos, *J. Chem. Phys.*, **97** (1992) p.7423.
- [147] M.S. Child, *Semiclassical Mechanics with Molecular Applications*. Clarendon, Oxford, 1991.
- [148] M. Faubel, B. Martínez-Haya, L.Y. Rusin, U. Tappe, J.P. Toennies, F.J. Aoiz y L. Bañares, en preparación.
- [149] D.G. Truhlar y J.T. Muckerman en *Atom-Molecule Collision Theory*, R.B. Bernstein. Ed. Plenum, New York, 1979.
- [150] F.J. Aoiz, L. Bañares, V.J. Herrero, K. Stark y H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, en prensa.
- [151] J.A. Harrison, L.J. Isakson y H.R. Mayne, *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) p.6906.
- [152] J.A. Harrison y H.R. Mayne, *Chem. Phys. Lett.*, **158** (1989) p.356.