

Estudio del efecto de la temperatura en el decaimiento radiativo del $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

Jesús Alberto Becerra Jiménez

Trabajo de Grado para Optar el Título de Químico

Director

Jhon Fredy Pérez Torres

Doctor en Química Teórica

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

A Dios en primer lugar, quien me permitió obtener este gran triunfo.

A mi madre Edilma Jiménez, quien con su amor incondicional, paciencia, nobleza y cariño ha hecho de mí la persona que soy hoy.

A mi padre Jesús Becerra, quien con sus consejos y enseñanzas, forjo en mi carácter y me ha inspirado a conseguir grandes cosas en la vida.

A mi hermano Duvan Becerra, que ha estado siempre conmigo, y con quien compartí crecer en un hogar lleno de amor.

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a Dios, por haberme dado la sabiduría, fuerza y persistencia para obtener este logro.

A mis padres y hermano por creer en mí, inspirarme y apoyarme con mensajes de aliento para culminar con éxito esta etapa. A mi familia, mis abuelos, tíos, tías, primos y primas, quienes han llenado de alegrías y momentos especiales mi vida.

Al profesor Jhon Fredy Pérez, por la dirección y orientación de este proyecto, por la paciencia y por inculcar en mí la curiosidad sobre la química computacional, sin su ayuda este logro no hubiese sido posible.

A la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander y todas las personas que las conforman, quienes aportaron a mi proceso de formación. Especialmente al Profesor Cristian Blanco y Markus Doerr por la evaluación de este proyecto.

A las diferentes personas que conocí a lo largo de este trayecto, con especial afecto Sebastian Mora, Jhon Hernández y Leidy Sierra, amigos y compañeros, con los que compartí estos años.

A Stefany Páez, una persona maravillosa que la vida puso en mi camino en esta carrera y quien me ha apoyado y brindado su cariño y amor en todo momento.

Tabla de Contenido

Introducción	11
1. Objetivos	14
1.1. Objetivo general	14
1.2. Objetivos específicos	14
2. Marco teórico	15
2.1. Teoría de los orbitales moleculares	15
2.2. Estados electrónicos del N_2^+	16
2.3. Función de onda rotovibracional del N_2^+	18
2.4. Probabilidades de transición	19
2.5. Momento dipolar de transición	21
2.6. Estadística de Maxwell-Boltzmann	22
2.7. Modelo del oscilador armónico y rotor rígido	23
3. Metodología	25
4. Resultados y análisis	26
4.1. Función de energía potencial	26
4.2. Funciones de onda y energías de los estados B y X	29

EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL DECAIMIENTO	5
4.3. Espectro de fotoemisión del $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$	33
4.3.1. Ramas R y P	38
5. Conclusiones	41
Referencias Bibliográficas	42
Apéndices	46

Lista de Tablas

Tabla 1.	Parámetros de los potenciales armónicos	28
Tabla 2.	Energías rotovibracionales del ion molecular $N_2^+ X^2\Sigma_g^+$	30
Tabla 3.	Energías rotovibracionales del ion molecular $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$	31

Lista de Figuras

Figura 1.	Diagrama de orbitales moleculares del ion molecular N_2^+	17
Figura 2.	Curvas de energía potencial de los estados electrónicos N_2^+	18
Figura 3.	Curvas de aproximación armónica para la función de energía potencial	27
Figura 4.	Acoplamiento dipolar de transición entre los estados $X^2\Sigma_g^+$ y $B^2\Sigma_u^+$	28
Figura 5.	Energías rotovibracionales del ion molecular N_2^+ $X^2\Sigma_g^+$ y $B^2\Sigma_u^+$	30
Figura 6.	Energía vibracional en función del número cuántico vibracional	32
Figura 7.	Curva potencial para los estados $X^2\Sigma_g^+$ y $B^2\Sigma_u^+$	33
Figura 8.	Espectros de fotoemisión del N_2^+ $B^2\Sigma_u^+$	34
Figura 9.	Sección del espectro de fotoemisión del N_2^+ $B^2\Sigma_u^+$	36
Figura 10.	Ramas R y P en el espectro de fotoemisión del N_2^+ $B^2\Sigma_u^+$	37
Figura 11.	Simulación de ramas R y P en un espectro de fotoemisión	39

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Archivo de entrada NWchem	46
Apéndice B. Fourier Grid Hamiltonian Method	47
Apéndice C. Momento dipolar de transición $D_{BX}(R)$	51
Apéndice D. Maxwell-Boltzmann	56

Resumen

Título: Estudio del efecto de la temperatura en el decaimiento radiativo del $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ *

Autor: Becerra Jiménez, Jesús Alberto **

Palabras Clave: Estados electrónicos y nucleares del N_2^+ , Fotoemisión del $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, Energías rotovibratoriales del N_2^+

Descripción: El nitrógeno es un elemento fundamental de la vida y representa el 78% de la atmósfera. Desde 1772 cuando Daniel Rutherford descubrió el nitrógeno, se han realizado múltiples investigaciones de la dinámica de este elemento, el cual es ineludible en el marco del cambio climático. Es por ello que si bien existen estudios, persiste la necesidad de profundizar en los estudios teóricos sobre el efecto de la temperatura en los espectros de fotoemisión del ion nitrógeno. Este trabajo busca analizar el efecto de la temperatura en el decaimiento radiativo del $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \longrightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + hc/\lambda$. Para llevar a cabo esta investigación se desarrolló un programa FORTRAN para resolver la ecuación de Schrödinger asociada al movimiento rotovibracional de la molécula del N_2^+ . A partir de esto se calcularon las tasas de fotoemisión que permitieron obtener el espectro de fotoemisión para diferentes valores de temperatura en el decaimiento radiativo del estado B al estado X de la molécula N_2^+ . Los espectros obtenidos concuerdan con los experimentales presentados en la literatura, además se evidenció el cambio en la distribución de probabilidades en los estados rotacionales para cada transición de un estado vibracional específico debido a la incidencia de la temperatura. Esto se entiende naturalmente a partir de la estadística de Maxwell-Boltzmann. De igual manera se diferenciaron las señales para los isómeros de espín orto y para como las ramas R y P.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química.
Director: Jhon Fredy Pérez Torres. Doctor en Química Teórica

Abstract

Title: Study of the effect of temperature on the radiative decay of $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ *

Author: Becerra Jiménez, Jesús Alberto **

Keywords: Electronic and nuclear states of the N_2^+ , Photoemission of $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, Rotovibrational energy of N_2^+

Description: Nitrogen is a fundamental element of life and represents 78% of the atmosphere. Since 1772 when Daniel Rutherford discovered nitrogen, multiple investigations have been carried out on the dynamics of this element, which is unavoidable in the context of climate change. That is why, although there are studies, there is still a need to deepen the theoretical studies on the effect of temperature on the photoemission spectra of the nitrogen ion. This work seeks to analyze the effect of temperature on the radiative decay of $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \longrightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + hc/\lambda$. To carry out this research, a FORTRAN program was developed to solve the Schrödinger equation associated with the rotovibrational motion of the N_2^+ molecule. From this, the photoemission rates were calculated, which allowed obtaining the photoemission spectrum for different temperature values in the radiative decay from state B to state X of the N_2^+ molecule. The obtained spectra agree with the experimental ones presented in the literature, in addition, the change in the probability distribution in the rotational states was evidenced for each transition of a specific vibrational state due to the incidence of temperature. This is naturally understood from the Maxwell-Boltzmann statistic. In the same way, the signals for the ortho spin isomers and for the R and P branches were differentiated.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química.
Director: Jhon Fredy Pérez Torres. Doctor of Theoretical Chemistry

Introducción

Las colisiones entre partículas altamente energéticas del sol con moléculas de oxígeno y nitrógeno presentes en la atmósfera dan como resultado a las auroras boreales. Las moléculas adquieren energía y posteriormente se relajan electrónicamente liberando esta energía en forma de radiación (fotones). Según la longitud de onda de estos fotones el ojo humano puede percibirlos en forma de colores, para el caso del nitrógeno produce los colores azules, rojos y púrpura en la parte más baja de la aurora (Díaz, Sarachaga, y de la Tierra, 2016). El estudio de la espectroscopia es de gran relevancia para la comprensión de un sistema en el cual se absorba o emita luz. El conocimiento de diferentes datos espectroscópicos suministran información de gran importancia sobre la estructura de los átomos y las moléculas (Alonso Medina, 2002). El nitrógeno, como componente principal del aire, es una de las moléculas diatómicas más estudiadas por la física atómica y molecular.

La interacción de la radiación electromagnética con las moléculas puede provocar procesos de absorción y emisión. Cuando una molécula ha sido excitada, en nuestro caso el nitrógeno, puede perder la energía de dos maneras: el decaimiento radiativo y el decaimiento no radiativo. El ion molecular nitrógeno N_2^+ puede relajarse radiativamente a través de diferentes sistemas de emisión, uno de ellos conocido como primer sistema negativo ($B^2\Sigma_u^+ \longrightarrow X^2\Sigma_g^+$) es uno de los sistemas de mayor relevancia en el espectro del N_2^+ y está ubicado en la región de 286 nm - 587 nm.

Los primeros estudios sobre el espectro del nitrógeno molecular datan de 1858, cuando se estudiaban descargas eléctricas en gases y se hicieron los primeros intentos en describirlo, pero no es hasta 1885 que Deslandres publica diversas investigaciones sobre la apariencia general del es-

pectro de nitrógeno y su estructura vibratoria (Lofthus y Krupenie, 1977). Años más tarde aparece la primera publicación sobre el espectro del nitrógeno en la región del ultravioleta vacío realizada por (Schumann, 1903) en el año de 1903, pero no fue hasta 1911 que (Lyman, 1911)* midiera por primera vez 21 de las bandas más fuertes, que se encontraban entre 138.3-187.1 nm. Nuevamente en 1930 (Hopfield, 1930) obtiene un espectro, a través de la descarga condensada en una mezcla de nitrógeno y helio, donde reporta las bandas más intensas, las cuales eran esperadas para el N_2 . Seguidamente en 1934 (Watson y Koontz, 1934) reportan un número de bandas adicionales en el espectro de Hopfield que él no reportó, con un origen en 184.6 nm, estas bandas fueron asignadas a la emisión del ion molecular N_2^+ .

Douglas (Douglas, 1952) en el año de 1952 encontró que el estado $B^2\Sigma_u^+$ del N_2^+ tiene una energía de disociación de 70358 cm^{-1} (8.72328 eV). Ya para esta época se habían reportado los tres sistemas de bandas de mayor importancia para el N_2^+ , el sistema $C^2\Sigma_u^+ \longrightarrow X^2\Sigma_g^+$ en el ultravioleta vacío, el sistema $B^2\Sigma_u^+ \longrightarrow X^2\Sigma_g^+$ en el ultravioleta cercano y el sistema $A^2\Pi_u^+ \longrightarrow X^2\Sigma_g^+$ descubierto en emisiones de auroras en el infrarrojo cercano.

En 1974 aparecen experimentos sobre impacto de electrones con N_2 para estudiar la excitación y el decaimiento del sistema $C^2\Sigma_u^+ \longrightarrow X^2\Sigma_g^+$, (van de Runstraat, de Heer, y Govers, 1974) reveló que el decaimiento predisiociativo del estado $C^2\Sigma_u^+$ sucede de 10-200 veces más rápido que el decaimiento radiativo. Lo anterior motivó a realizarse estudios experimentales para determinar las relaciones entre la predisiociación y la fotoemisión. Existen dos métodos: en el primero (Govers, de Runstraat, y de Heer, 1975) determinó esta relación a través de mediciones espectrométricas de masas de los rendimientos de los iones N^+ y N_2^+ . La segunda forma de determinar la relación

Theodore Lyman conocido principalmente por la serie Lyman, en el decaimiento radiativo del $H^(np \longrightarrow 1s)$ con $n=2$ (Lyman α), $n=3$ (Lyman β), $n=4$ (Lyman γ), etc ..

de la predisociación y la fotoemisión es la desarrollada por (Erman, 1976), el cual se basa en la cuantificación espectroscópica de los tiempos de vida de los estados excitados.

En 2001 (Laux y cols., 2001) realizan mediciones de espectrometría de transformada de Fourier a una amplia gama de líneas vibracionales del primer sistema negativo del N_2^+ para determinaciones de la temperatura rotacional en plasmas de nitrógeno y aire.

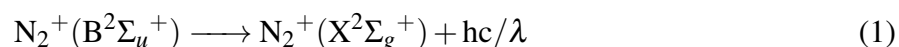
Recientemente en 2019 (Hrodmarsson y cols., 2019) realizan las mediciones espectrométricas simultáneas de los rendimientos en masa al igual que Govers y colaboradores, obteniendo diferencias en los resultados, lo cual sugiere que la distribución de la rotación térmica puede modificar la relación entre las tasas de predisociación y fotoemisión. Por esa razón el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) inicio a través de los estudios de (VILLABONA GARCIA, 2020), una investigación sobre las tasas de predisociación de los estados $C^2\Sigma_u^+$ y $B^2\Sigma_u^+$ del N_2^+ en función de la temperatura, por otro lado (FORERO PINTO, 2020), realizó el estudio del decaimiento radiativo del segundo estado negativo ($C^2\Sigma_u^+$) del N_2^+ .

Así Este trabajo busca estudiar los efectos de la temperatura en el primer estado negativo del ion molecular N_2^+ y así contribuir a los estudios sobre las tasas de fotoemisión de estos sistemas .

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Estudiar el efecto de la temperatura en el decaimiento radiativo



1.2. Objetivos específicos

- Resolver la ecuación de Schrödinger para el movimiento electrónico del estado $\text{X}^2\Sigma_g^+$ y el estado excitado $\text{B}^2\Sigma_u^+$ del ion molecular N_2^+ empleando el software de estructura electrónica NWChem.
- Calcular los acoplamientos dipolares de transición entre los estados $\text{B}^2\Sigma_u^+$ y $\text{X}^2\Sigma_g^+$ del ion molecular N_2^+ empleando NWChem.
- Implementar un programa computacional para resolver la ecuación de Schrödinger asociada al movimiento rotovibracional de una molécula diatómica.
- Calcular el espectro de fotoemisión $I(\lambda)$ para el decaimiento radiativo $\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+) \longrightarrow \text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+) + hc/\lambda$ para distintos valores de temperatura empleando la estadística de Maxwell-Boltzmann.

2. Marco teórico

2.1. Teoría de los orbitales moleculares

Al igual que en los átomos, los electrones en las moléculas son descritos aproximadamente por orbitales. La teoría de orbitales moleculares considera que un sistema molecular se forma al combinar los orbitales individuales de los átomos, convirtiéndose en orbitales que engloban toda la molécula permitiendo que los electrones se muevan bajo la incidencia de los núcleos que pertenecen a la molécula. Aplicando la teoría variación lineal, es posible construir matemáticamente orbitales moleculares a partir de combinaciones lineales de orbitales atómicos. Por consiguiente la ecuación de onda de un orbital molecular compuesto por n orbitales atómicos puede definirse como:

$$\psi_j = \sum_{i=1}^n c_{ij} \chi_i \quad (2)$$

siendo χ_i la función de onda atómica del átomo y c_{ij} el respectivo coeficiente variacional. A modo de ejemplo describiremos el H_2^+ , uno de los sistemas diatómicos más estudiados. Un orbital molecular del H_2^+ se expresa como:

$$\phi_{H_2^+} = c_1 \Psi_{H(1)} + c_2 \Psi_{H(2)} \quad (3)$$

donde $\Psi_{H(1)}$ y $\Psi_{H(2)}$ corresponde a los orbitales atómicos del hidrógeno 1 y 2 respectivamente. En este punto es válido afirmar que c_1 y c_2 son iguales debido a que los átomos de hidrógeno son equivalentes en la molécula. También es apropiado asumir que pueden obtenerse dos orbita-

los moleculares posibles derivados de dos combinaciones lineales de los orbitales atómicos, uno enlazante y otro anti-enlazante de la siguiente forma (Ball, 2004):

$$\phi_{H_2^+,1} = C_1(\Psi_{H(1)} + \Psi_{H(2)}) \quad , \quad \textit{enlazante} \quad (4)$$

$$\phi_{H_2^+,2} = C_2(\Psi_{H(1)} - \Psi_{H(2)}) \quad , \quad \textit{anti-enlazante} \quad (5)$$

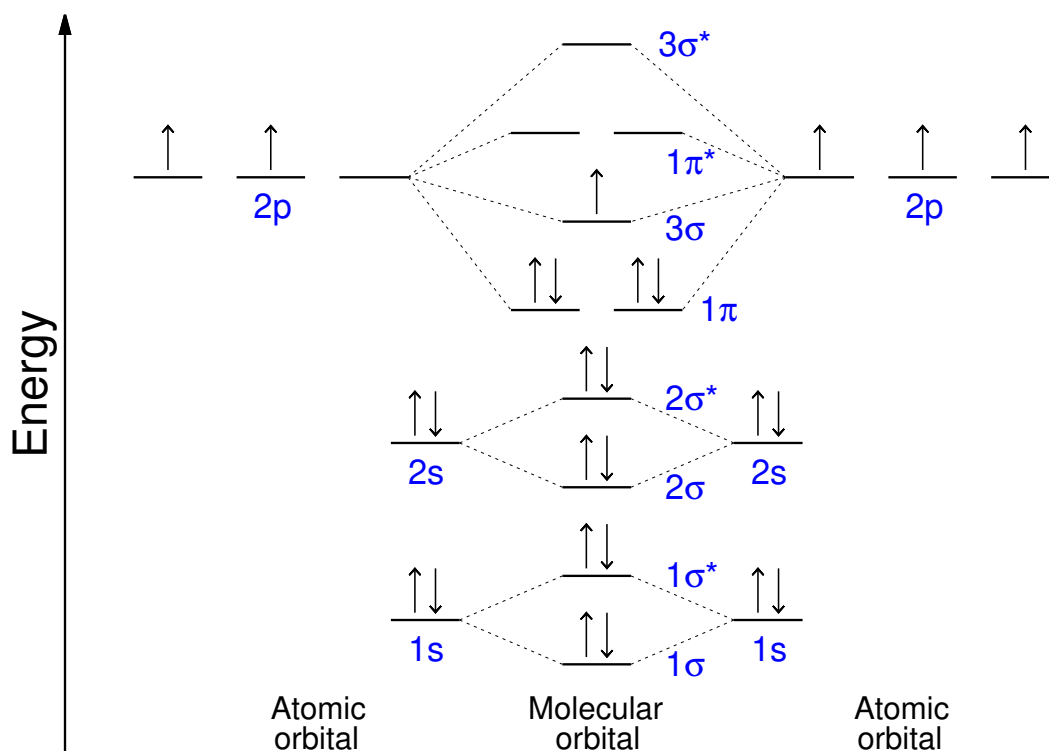
Así las cosas, la unión de dos orbitales atómicos (1s) de dos átomos de hidrógeno forman dos orbitales moleculares. Uno se forma sumando las funciones de onda (Ecuación 4) y se le conoce como orbital molecular de enlace ($1S\sigma_g$), donde su energía es menor que a los dos orbitales atómicos de origen. El otro se forma restando los orbitales atómicos (Ecuación 5) y este se define como orbital molecular de antienlace ($1S\sigma_u^*$), de mayor energía que los orbitales atómicos (Brown, LeMay Jr, Bursten, y Burdge, 2004).

2.2. Estados electrónicos del N_2^+

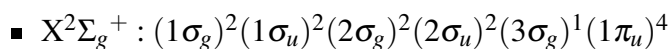
La definición de la teoría del orbital molecular puede expandirse a sistemas más grandes que el del ion molecular H_2^+ . En cuanto al ion molecular N_2^+ se forman 10 orbitales moleculares que provienen de 10 orbitales atómicos como se ilustra en el diagrama de orbitales moleculares (Figura 1).

Figura 1

Diagrama de orbitales moleculares del ion molecular N_2^+



Del diagrama de orbitales moleculares se pueden definir una considerable cantidad de estados electrónicos que aparecen de los seis límites más bajos de la disociación del ion molecular N_2^+ . A pesar del gran trabajo experimental y teórico que se ha realizado sobre el espectro del N_2^+ , se ha dado gran interés especialmente a cinco estados, los estados $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$, $B^2\Sigma_u^+$, $C^2\Sigma_u^+$, $D^2\Pi_g$ (Cartwright y Dunning, 1975). Sin embargo para la realización de este trabajo únicamente centraremos nuestra atención en tres de estos estados, cuya configuración electrónica se muestran a continuación (Paulus, Pérez-Torres, y Stemmler, 2016).

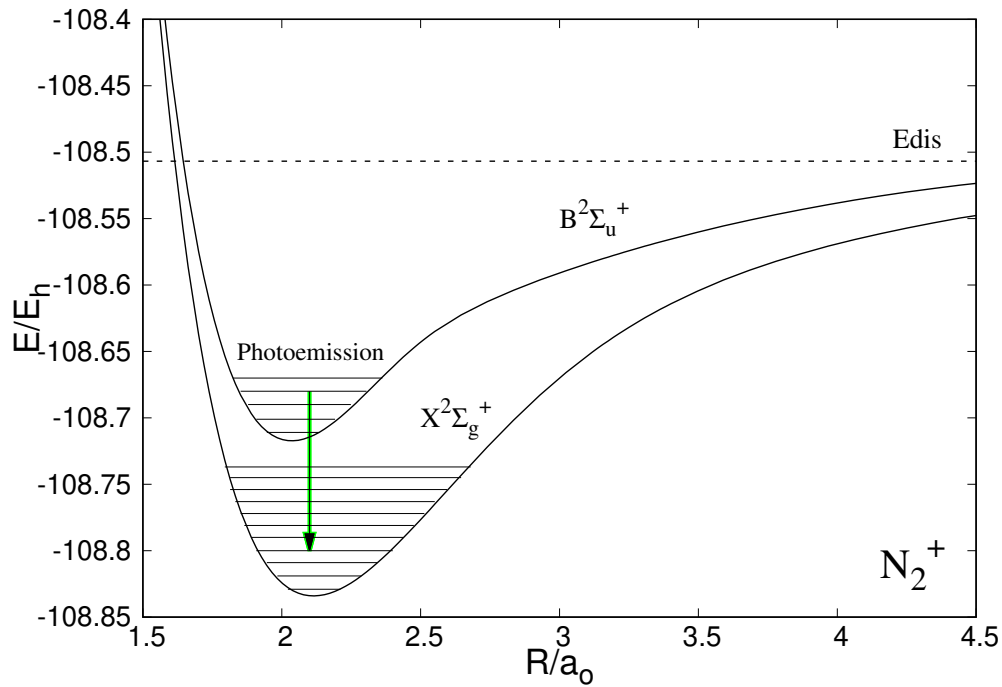


- $B^2\Sigma_u^+ : (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^1(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4$
- $C^2\Sigma_u^+ : (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^1(1\pi_u)^3(1\pi_g)^1$

Además estos estados electrónicos presentan vibraciones cuantificadas que se pueden representar mediante una gráfica de energía potencial en función de la distancia internuclear (Figura 2)

Figura 2

Curvas de energía potencial de los estados electrónicos N_2^+



2.3. Función de onda rotovibracional del N_2^+

Las funciones de ondas estacionarias (no dependiente del tiempo) están definidas como el producto de una función radial y una función angular,

$$\Psi_{\alpha v J M_J}(\vec{R}) = \frac{\psi_{\alpha v J}(R)}{R} Y_{J M_J}(\Theta, \Phi) \quad (6)$$

donde $Y_{JM_J}(\Theta, \Phi)$ son los armónicos esféricos. La componente radial ($\psi_{\alpha v J}(R)$) se obtiene a partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger,

$$\left[-\frac{\hbar^2 d^2}{2\mu dR^2} + V_\alpha(R) + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} \right] \psi_{\alpha v J}(R) = E_{\alpha v J} \psi_{\alpha v J}(R) \quad (7)$$

donde el primer término es la energía cinética, el segundo la energía potencial que corresponde a las curvas de la Figura 2, con $\alpha = B$ o $\alpha = X$, finalmente el tercer término corresponde a la energía rotacional (VILLABONA GARCIA, 2020).

2.4. Probabilidades de transición

La interacción entre moléculas y radiación electromagnética presenta principalmente tres procesos: absorción, emisión estimulada, y emisión espontánea, siendo la emisión espontánea la más probable a condiciones normales, ocurriendo una transición entre un nivel de mayor energía (E_i) a uno de menor energía (E_j) con una frecuencia (Alonso Medina, 2002),

$$\nu_{ij} = (E_i - E_j) / h \quad (8)$$

donde h es la constante de Planck. La probabilidad de transición por unidad de tiempo para la emisión espontánea de un fotón está dada por:

$$A_{ij} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu_{ij}^3}{3hc^3} \frac{S_{ij}}{g_i} \quad (9)$$

donde g_i corresponde a la posible degeneración en los sistemas estudiados, e es la carga del electrón, c la velocidad de la luz en el vacío y S_{ij} es la fuerza del oscilador, que viene dada por:

$$S_{ij} = \sum_{M_i, M_j} |\langle v_i J_i M_i | \vec{\mu} | v_j J_j M_j \rangle|^2 \quad (10)$$

donde v_i representa un estado vibracional, (J_i, M_i) un estado rotacional, y μ el operador de transición dipolar.

En nuestro caso, donde el N_2^+ se encuentra inicialmente en el estado electrónico $B^2\Sigma_u^+$ (o simplemente B), en el estado vibracional v' y en el estado rotacional J' , y que decae finalmente al estado electrónico $X^2\Sigma_g^+$ (o simplemente X), al estado vibracional v'' y al estado rotacional J'' , la tasa de decaimiento (probabilidad de transición por unidad de tiempo) viene dada por (Stemmler, Villabona, Forero, Paulus, y Pérez-Torres, 2020):

$$A_{Bv'J'Xv''J''} = \frac{4}{3} \left(\frac{E_{Bv'J'} - E_{Xv''J''}}{\hbar c} \right)^3 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left| \int \psi_{Bv'J'}(R) D_{BX}(R) \psi_{Xv''J''}(R) dR \right|^2 \times g_{J'} \quad (11)$$

donde $g_{J'}$ contiene las reglas de selección de transición dipolar entre estados rotacionales,

$$g_{J'} = \begin{pmatrix} 0, & \text{Si } |J'' - J'| \neq \pm 1 \\ \frac{J'}{2J'+1}, & \text{Si } J'' - J' = -1 \\ \frac{J'+1}{2J'+1}, & \text{Si } J'' - J' = +1 \end{pmatrix} \quad (12)$$

y $D_{BX}(R)$ corresponde al momento de transición dipolar en función de la distancia internuclear R . Observe que una vez calculada la función de transición dipolar $D_{BX}(R)$, las funciones de onda $\psi_{Bv'J'}(R)$ y $\psi_{Xv''J''}(R)$ con sus respectivos valores propios $E_{Bv'J'}$ y $E_{Xv''J''}$, es posible obtener el

espectro de fotoemisión

$$I(\lambda, T) = \frac{A_{Bv'J'Xv''J''}}{\sum_{v''J''} A_{Bv'J'Xv''J''}} \chi_{v'J'}(T) \quad (13)$$

donde $\chi_{v'J'}(T)$ es la fracción de moléculas de N_2^+ que se encuentran en el estado inicial $(Bv'J')$ de un conjunto de N moléculas de N_2^+ a temperatura T contenidas en un volumen V . A continuación discutiremos sobre la función de momento dipolar de transición $D_{BX}(R)$ y posteriormente la distribución de Maxwell-Boltzmann que nos permite calcular la fracción $\chi_{v'J'}(T)$.

2.5. Momento dipolar de transición

La radiación electromagnética puede interactuar con cualquier campo magnético o eléctrico que este presente en la molécula, para nuestro caso la interacción eléctrica es la de mayor importancia. Los campos eléctricos de una molécula puede tener un valor diferente de cero debido a la presencia de un momento dipolar eléctrico permanente, un momento dipolar oscilante o por un campo eléctrico transitorio. (Ellis, Fehér, y Wright, 2005)

El momento dipolar de transición es la cuantía del cambio del momento dipolar generado por la transición de una carga de un estado inicial a un estado final, B y X para el caso de la molécula N_2^+ , y que además está conformada por 13 electrones. Esta cantidad está dada por:

$$D_{BX}(R) = \int \Psi_B^{e'}(\vec{Q}) \left[-e \sum_{i=1}^{13} \vec{r}_i \right] \Psi_X^{e'}(\vec{Q}) d\vec{Q} \quad (14)$$

donde $\vec{Q} = (\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2, \dots, \vec{r}_{13} \sigma_{13})$, $\Psi_B^{e'}$ y $\Psi_X^{e'}$ corresponden a las funciones de onda electrónica de los estados B y X respectivamente. $\vec{r}_1 \sigma_1$ corresponde a la coordenada espacial \vec{r}_1 y de espín σ_1 del electrón 1. Similar para los electrones 2,3,...,13. Naturalmente las funciones de onda Ψ son

antisimétricas bajo la operación de intercambio de coordenadas de dos electrones (que da lugar al principio de exclusión de Pauli).

2.6. Estadística de Maxwell-Boltzmann

Es claro que los estados energéticos de moléculas y átomos se encuentran cuantizados y estos a su vez obedecen a la ecuación de Schrödinger, pero ¿Cómo se distribuyen las moléculas en estos estados de energía a una temperatura determinada? (McQuarrie y Simon, 1997). La estadística de Maxwell-Boltzmann contribuye a la resolución de esta incógnita, donde para comprender el estado termodinámico de un sistema macroscópico hay que dividirlo en pequeñas partes microscópicas definidas microsistemas, las cuales poseen estados individuales denominados microestados que al combinarlos estadísticamente forman un macroestado del sistema: su temperatura, presión, volumen, energía, etc. La combinación estadística o sumatoria de estos microestados se define como función de partición la cual dependiendo en el ensamble estadístico puede tomar diferentes formas. La importancia de la función de partición en termodinámica estadística radica en que a partir de ella podemos determinar las propiedades termodinámicas macroscópicas del sistema. (Ball, 2004)

El N_2^+ posee diferentes isótopos los cuales poseen diferentes tratamientos estadísticos, en nuestro caso vamos a centrar toda nuestra atención en el conjunto estadístico del isótopo homonuclear $^{28}N_2^+$, que está formado por bosones (dos núcleos de ^{14}N con espín nuclear entero $I=1$). En el decaimiento radiativo no ocurre conversión de espín, por lo tanto puede considerarse una mezcla de dos isómeros de espín nuclear o simplemente isómeros de espín, nitrógeno orto (función de espín nuclear simétrica y estados rotacionales antisimétricos J 's impares) y nitrógeno para (función de espín nuclear antisimétrica y estados rotacionales simétricos J 's pares). Donde cada una posee

su función de partición correspondiente

$$Q_{v'}^{orto}(T) = (I+1)(2I+1) \sum_{J'_{impar}} (2J'_{impar} + 1) \times e^{-\frac{(E_{v'J'_{impar}}^B - E_{v'J'_{min}}^B)}{K_B T}}, \quad J'_{min} = 1 \quad (15)$$

$$Q_{v'}^{para}(T) = I(2I+1) \sum_{J'_{par}} (2J'_{par} + 1) \times e^{-\frac{(E_{v'J'_{par}}^B - E_{v'J'_{min}}^B)}{K_B T}}, \quad J'_{min} = 0 \quad (16)$$

La fracción de moléculas en estado rotacional J' a temperatura T para cada isómero está dado por

$$\chi_{v'}^{orto}(T) = (I+1)(2I+1)(2J'+1) \times \frac{e^{-\frac{(E_{v'J'}^B - E_{v'J'_{min}}^B)}{K_B T}}}{Q_{v'}^{orto}(T) + Q_{v'}^{para}(T)} \quad (17)$$

$$\chi_{v'}^{para}(T) = I(2I+1)(2J'+1) \times \frac{e^{-\frac{(E_{v'J'}^B - E_{v'J'_{min}}^B)}{K_B T}}}{Q_{v'}^{orto}(T) + Q_{v'}^{para}(T)} \quad (18)$$

Donde J'_{min} asume un valor de 0 o 1 según la restricción de paridad de la función de onda rotacional. Siendo los estados de espín nuclear orto (simétrico) restringiendo a tener valores impares de J' mientras que los estados espín nuclear para (antisimétricas) valores de J' pares. (Stemmler y cols., 2020).

2.7. Modelo del oscilador armónico y rotor rígido

En el estudio de la ecuación Schrödinger es común utilizar modelos de la mecánica clásica para poder comprender como funcionan estos en la mecánica cuántica, como lo es el modelo del oscilador armónico y el rotor rígido. Un enlace de una molécula diatómica se puede representar en el modelo clásico como dos masas unidas a través de un resorte las cuales oscila con una energía potencial elástica dada a continuación

$$V(x) = \frac{1}{2}k_e x^2 \quad (19)$$

donde k_e corresponde a la constante de equilibrio del resorte o el enlace en nuestro caso. En este modelo los niveles de energía están igualmente espaciados según la siguiente ecuación

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (20)$$

donde n toma valores de números enteros (0,1,2,3...), los cuales corresponden al número cuántico vibracional y ω corresponde a la frecuencia está dada en términos de la constante de fuerza de enlace y la masa reducida, como se aprecia a continuación

$$\omega = \sqrt{\frac{k_e}{\mu}} \quad (21)$$

La Ecuación 19 se ajusta para poder representar una aproximación armónica de la energía potencial de una molécula diatómica, usando el valor del radio de equilibrio (R_{eq}) y energía de equilibrio, conocido como la vibración del punto cero, dando como resultado la siguiente ecuación

$$V_\alpha(R) = V_\alpha(R_e) + \frac{1}{2}k_e(R - R_e)^2 \quad (22)$$

De la misma manera en una molécula diatómica se puede implementar el modelo del rotor rígido donde se supone que la distancia internuclear es fija en el radio de equilibrio (R_{eq}) mientras rota la molécula, dando la siguiente función rotacional (Requena y Román, 2004)

$$\frac{J(J+1)\hbar}{2\mu R_e^2} \quad (23)$$

La Ecuación 22 y Ecuación 23 corresponden a la parte vibracional y rotacional de la ecuación de Schrödinger respectivamente y juntas dan lugar a la Ecuación 24

$$E_{vJ} = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar J(J+1)}{2\mu R_{eq}^2} \quad (24)$$

3. Metodología

Con la finalidad de cumplir los objetivos propuestos en este trabajo se desarrolló la siguiente metodología.

1. Las curvas de energía potencial $V(R)$ de los estados $B^2\Sigma_u^+$ y $X^2\Sigma_g^+$ del ion molecular N_2^+ y el acoplamiento dipolar de transición entre estos estados, se calcularon empleando el programa NWChem (Aprà y cols., 2020) donde se resolvió la ecuación de Schrödinger para el movimiento electrónico del ion molecular N_2^+ haciendo uso del método de teoría funcional de densidades (DFT) por sus iniciales en inglés, con el conjunto de bases B31YP/6-31G, el archivo de entrada del programa, donde se describe la geometría, carga, método y conjunto de bases para el cálculo se puede ver a mayor detalle en el **Apéndice A**. Los parámetros anteriormente descritos fueron tomados del trabajo de (Paulus y cols., 2016).
2. Se desarrolló un programa FORTRAN donde fue necesario hacer uso de la librería LAPACK para resolver la ecuación de Schrödinger (Ecuación 7) asociada al movimiento rotovibracional de una molécula diatómica. En particular se calculó $\psi_{Bv'J'}(R)$ y $\psi_{Xv''J''}(R)$ de los estados B y X respectivamente junto con sus valores propios. En el **Apéndice B** se expone el programa desarrollado, empleando el método de discretización del Hamiltoniano en un grid de

- Fourier (Marston y Balint-Kurti, 1989).
3. Se calculó el momento dipolar de transición dado por la Ecuación 14 mediante el desarrollo de un programa FORTRAN el cual se muestra a mayor detalle en el **Apéndice C**.
 4. Se calcularon las tasas de fotoemisión desde el estado $B^2\Sigma_u^+$ y del estado $X^2\Sigma_g^+$ del N_2^+ empleando la Ecuación 11.
 5. Se implementó la estadística de Maxwell-Boltzmann para el cálculo de las funciones de partición (Ecuación 15 y 16) y La fracción de moléculas en estado rotacional J' a temperatura T , dada por la Ecuación 17 y 18.
 6. Se determinó el espectro de fotoemisión $I(\lambda)$ para el decaimiento radiativo $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \longrightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + hc/\lambda$ para distintos valores de temperatura haciendo uso de un programa FORTRAN el cual consiguió resolver la Ecuación 13 y que se expone en el **Apéndice D**.

4. Resultados y análisis

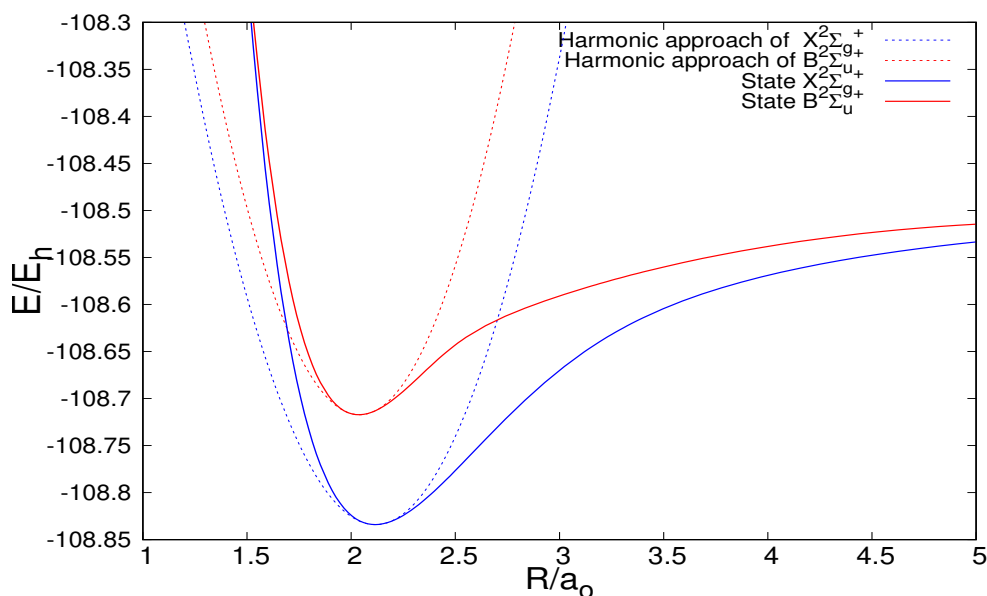
4.1. Función de energía potencial

Con el fin de dar cumplimiento a la metodología propuesta, en primer lugar se utilizó el programa NWChem (Aprà y cols., 2020) donde se asumió que los movimientos rotacionales y vibracionales no interactúan con el movimiento electrónico, permitiendo considerar una distancia internuclear fija para los cálculos electrónicos según (Stemmle y cols., 2020). Para la implementación del programa fue necesario proporcionar la geometría y carga de la molécula las cuales se proporcionan en un archivo de entrada al programa (**ver Apéndice A**). De este programa se obtie-

nen las curvas de energía potencial $V_\alpha(R)$ (línea continua) para el movimiento nuclear a partir de la energía electrónica de los estados $B^2\Sigma_u^+$ y $X^2\Sigma_g^+$ (Figura 3) del ion molecular N_2^+ y el acoplamiento dipolar de transición (Figura 4) entre estos estados. En la Figura 3 podemos evidenciar que las curvas de energía potencial calculadas a partir de NWChem, concuerdan con las presentadas por (Hrodmarsson y cols., 2019) y (Stemmler y cols., 2020) lo cual validó nuestro método.

Figura 3

Curvas de aproximación armónica para la función de energía potencial (Líneas discontinua) y curvas obtenidas con NWChem (Líneas continuas) de los estados $X^2\Sigma_g^+$ y $B^2\Sigma_u^+$



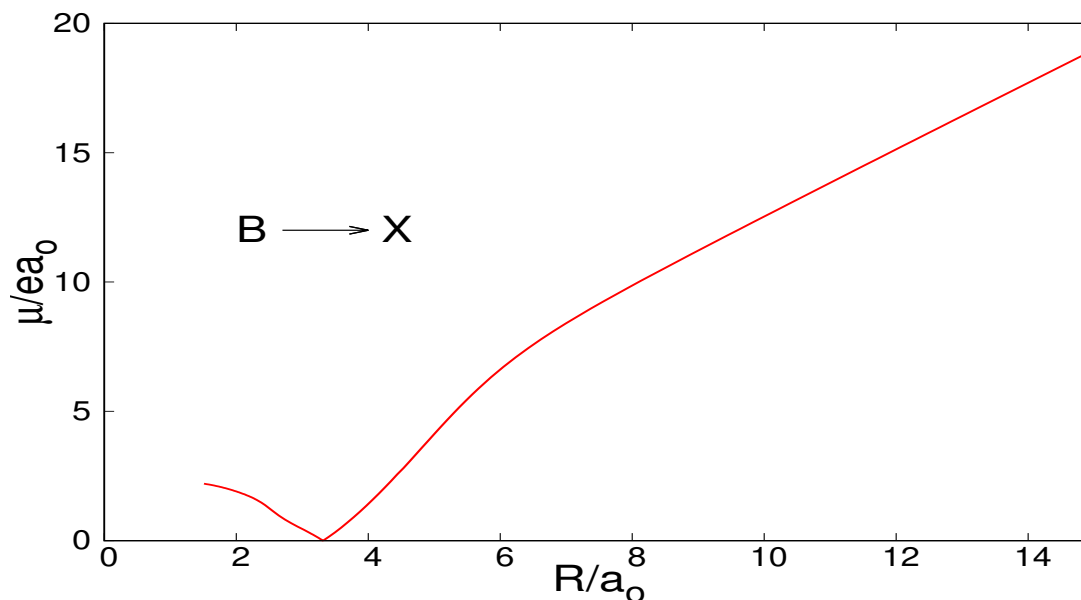
Asimismo en la Figura 3 se puede presenciar dos curvas adicionales (líneas discontinuas) las cuales corresponden a aproximaciones que se construyeron a partir del modelo armónico simple y el rotor rígido (Sección 2.7).

Para poder obtener estas aproximaciones fue necesario calcular los parámetros que se listan en la Tabla 1, que corresponden a la de energía y radio en la vibración del punto cero de las

Tabla 1*Parámetros de los potenciales armónicos*

Estado	$V_\alpha(\mathbf{R}_{eq}) [E_h]$	k_e	$\mathbf{R}_{eq} [a_0]$
$X^2\Sigma_g^+$	-108.834036	1.272602	2.116493
$B^2\Sigma_u^+$	-108.717247	1.505727	2.040904

funciones de energía potencial, estos se obtuvieron del mínimo de energía de las curvas de energía potencial de la Figura 3 (curvas de línea continua), donde la distancia internuclear de equilibrio para el estado $B^2\Sigma_u^+$, concuerda por el presentado por (Langhoff y Bauschlicher, 1988) lo cual permitió validar los resultados obtenidos con nuestro programa. Mientras tanto para el cálculo de la constante de la fuerza de enlace se calculó la energía del primer estado vibracional ($n = 0$) con un programa FORTRAN, este valor nos permitió despejar la frecuencia natural (ω) de la Ecuación 20 y posteriormente obtener (k_e) despejándola de la Ecuación 21.

Figura 4*Acoplamiento dipolar de transición entre los estados $X^2\Sigma_g^+$ y $B^2\Sigma_u^+$* 

4.2. Funciones de onda y energías de los estados B y X

Para el cálculo de las funciones de onda y energías de los niveles rotovibracionales del ion molecular se implementó el método de discretización del Hamiltoniano en un grid de Fourier (Marston y Balint-Kurti, 1989) a través de un programa computacional Fortran el cual se encuentra en el **Apéndice B**. Con el cual se obtuvo los valores de energía rotovibracional y las funciones de onda para los estados electrónicos $X^2\Sigma_g^+$ y $B^2\Sigma_u^+$ para todos los valores del número cuántico vibracional v y de 0 a 10 para el número cuántico rotacional J .

En la Tabla 2 y Tabla 3 presentan los valores de energía para los primeros 10 números cuánticos vibracionales y tres valores distintos del número cuántico rotacional J , de los estados X y B, en las que podemos evidenciar que el valor de la energía posee dependencia del movimiento rotacional. En la Figura 5 se representan estos valores donde se observa para el eje x el número cuántico rotacional, en el que cada uno observamos como incrementa la energía según incrementa su número cuántico vibracional, siendo los de mayor energía los puntos rojos que corresponden al estado B, como era de suponerse, debido a que corresponde al primer estado excitado.

Tabla 2

Energías rotovibracionales del ion molecular $N_2^+ X^2\Sigma_g^+$

Estado Vibracional	Energía [E_h]			
	v	$J=0$	$J=5$	$J=10$
0		-108.829064	-108.828804	-108.828112
1		-108.819235	-108.818978	-108.818293
2		-108.809549	-108.809294	-108.808616
3		-108.800002	-108.799750	-108.799079
4		-108.790607	-108.790358	-108.789694
5		-108.781367	-108.781121	-108.780464
6		-108.772276	-108.772032	-108.771382
7		-108.763339	-108.763098	-108.762455
8		-108.754561	-108.754322	-108.753687
9		-108.745936	-108.745700	-108.745072
10		-108.737469	-108.737236	-108.736615

Figura 5

Energías rotovibracionales del ion molecular $N_2^+ X^2\Sigma_g^+$ (Azules) y $B^2\Sigma_u^+$ (Rojas). El numero cuántico vibracional v incrementa de manera horizontal en cada estado

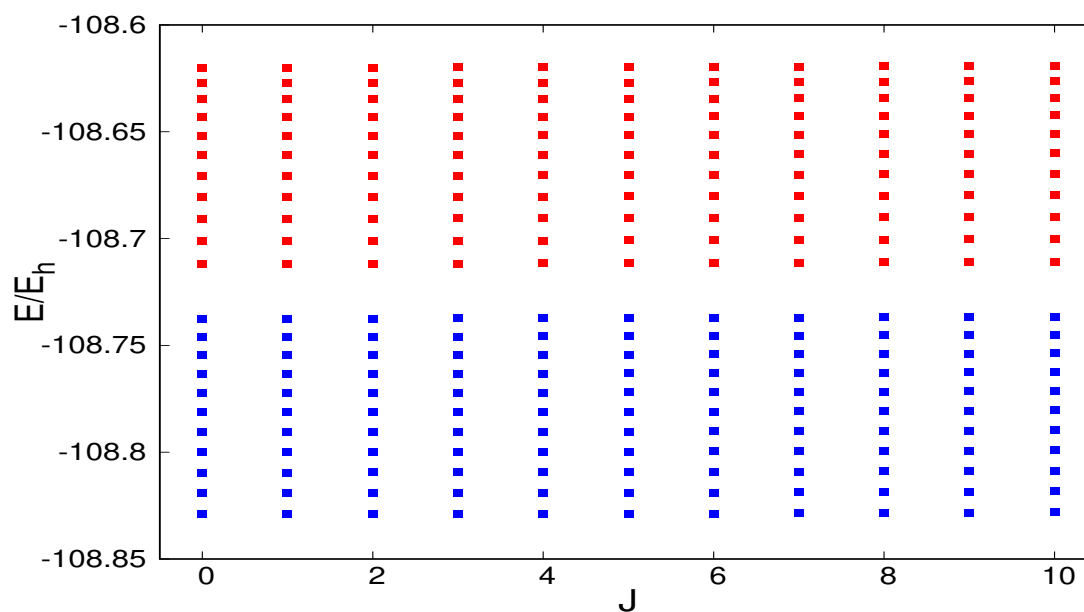


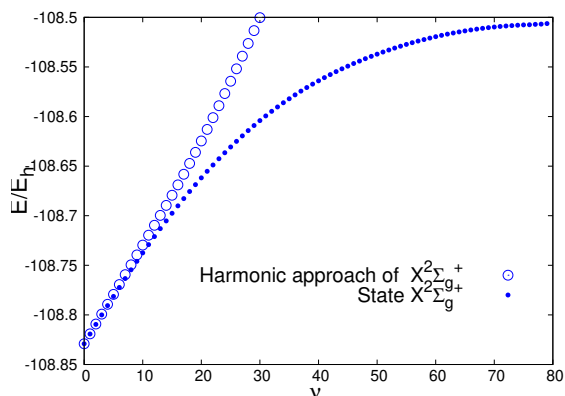
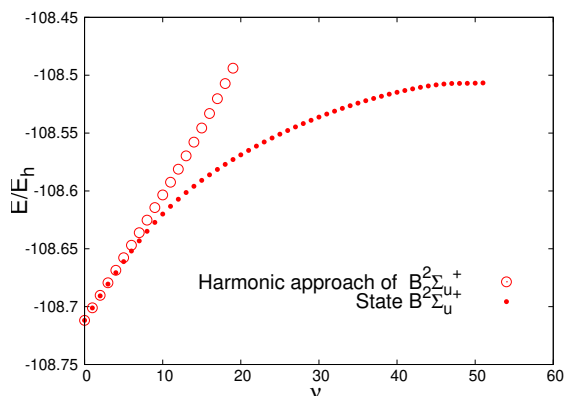
Tabla 3*Energías rotovibracionales del ion molecular N_2^+ $B^2\Sigma_u^+$*

Estado Vibracional ν	Energía [E_h]		
	J=0	J=5	J=10
0	-108.711836	-108.711557	-108.710811
1	-108.701147	-108.700871	-108.700133
2	-108.690702	-108.690429	-108.689701
3	-108.680522	-108.680252	-108.679534
4	-108.670637	-108.670372	-108.669664
5	-108.661082	-108.660821	-108.660125
6	-108.651907	-108.651650	-108.650967
7	-108.643162	-108.642911	-108.642243
8	-108.634901	-108.634656	-108.634005
9	-108.627171	-108.626933	-108.626301
10	-108.619986	-108.619756	-108.619143

El presente trabajo quiso comparar la diferencia que existe en las energías vibracionales para el modelo del oscilador armónico simple y las obtenidas con el programa FORTRAN, con la finalidad de demostrar y justificar el uso del programa, ya que en el modelo del oscilador armónico todos los niveles de energía están cuantizados e igualmente espaciados, pero en sistemas reales las diferencias de energía son similares únicamente en los niveles más bajos como se puede observar en la Figura 6.

Figura 6

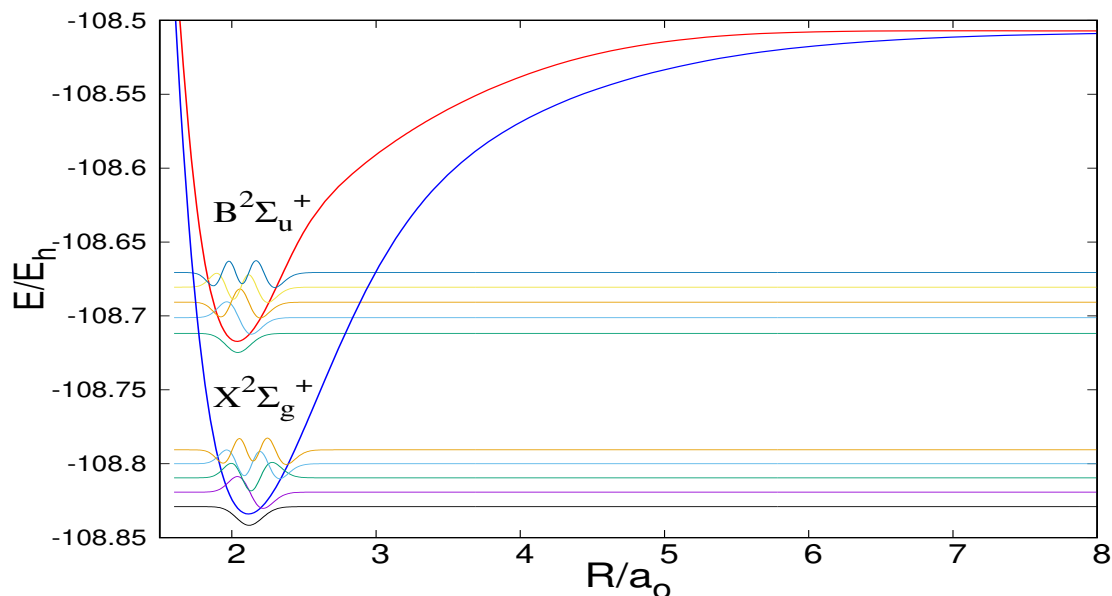
Energía vibracional en función del número cuántico vibracional para el modelo de la aproximación armónica (Círculos abiertos) y la obtenida con el programa FORTRAN (Círculos llenos) que resuelve la ecuación de Schrödinger asociada al movimiento rotovibracional

(a) Estado $X^2\Sigma_g^+$ **(b) Estado $B^2\Sigma_u^+$** 

Asimismo en la Figura 7 se representan las funciones de onda vibracional para los primeros 5 niveles para cada estado electrónico para $J = 0$, los cuales se obtuvieron gracias a la implementación del programa FORTRAN. Adicionalmente podemos observar que las funciones de onda cumplen con uno de los postulados de la mecánica cuántica, la cual determina que las partículas se encuentran confinadas dentro de un pozo de energía potencial.

Figura 7

Curva potencial para los estados $X^2\Sigma_g^+$ (Azul) y $B^2\Sigma_u^+$ (Roja) junto con las funciones de onda vibracional de los primeros 5 estados para $J=0$

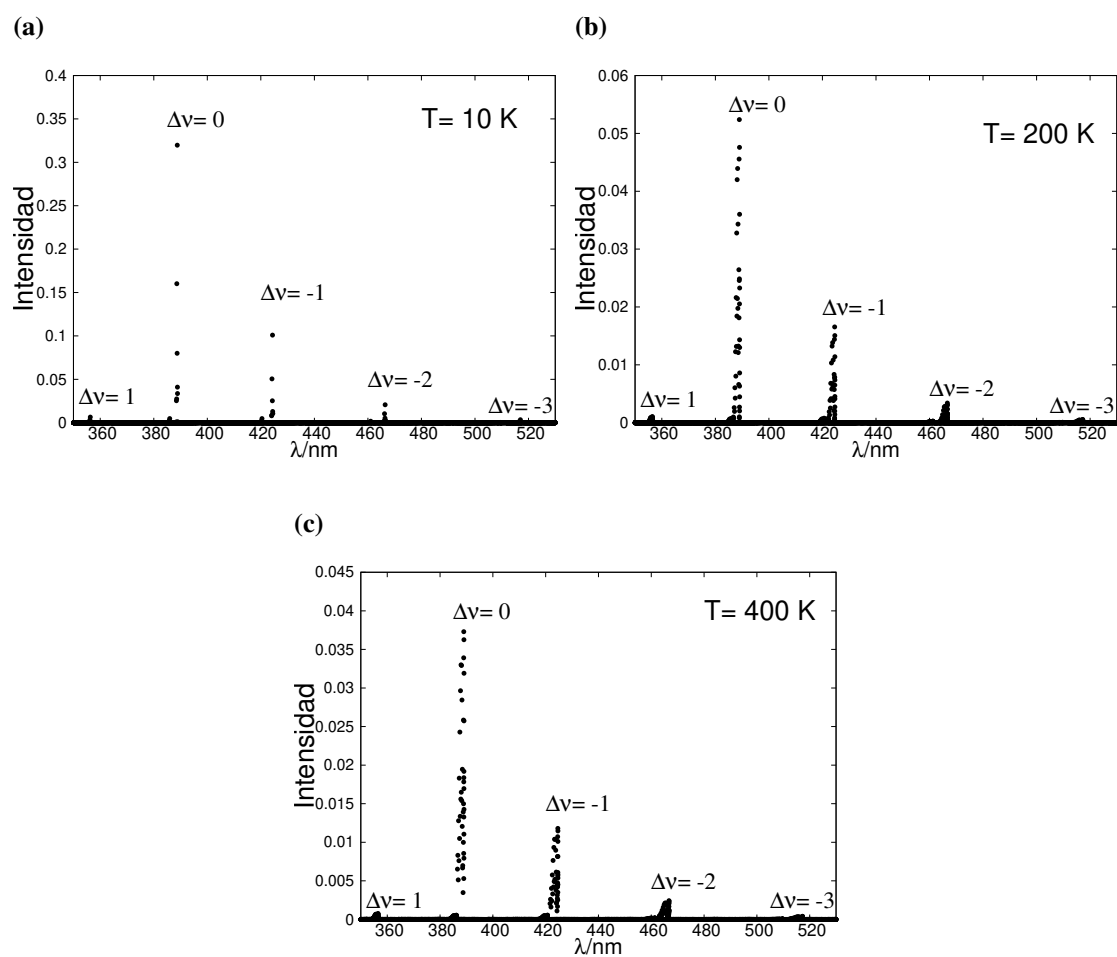
**4.3. Espectro de fotoemisión del N_2^+ $B^2\Sigma_u^+$**

Finalmente para dar cumplimiento con el último objetivo de este trabajo, se procedió al cálculo del espectro de fotoemisión, para lo cual primero fue necesario implementar un programa FORTRAN (**Apéndice C**) que calcula la probabilidad de transición ($A_{B^2\Sigma_u^+ J' X^2\Sigma_g^+ J''}$) la cual viene dada por la Ecuación 11. Seguidamente se acudió a la estadística de Maxwell-Boltzmann lo cual permitió incluir el efecto de la temperatura en los espectros de fotoemisión. El N_2^+ posee diferentes isótopos los cuales poseen diferentes tratamientos estadísticos, en nuestro caso vamos a centrar toda nuestra atención en el conjunto estadístico del isótopo homonuclear $^{28}N_2^+$, que además de ser el isótopo más abundante es el más estudiado. Este isótopo se encuentra formado por bosones por lo tanto debe considerarse una mezcla de dos isómeros de espín molecular, nitrógeno orto y para. Donde

cada una posee su función de partición correspondiente, que vienen dadas por la Ecuación 15 y Ecuación 16, las cuales fueron calculadas con la ayuda de un programa FORTRAN (**Apéndice D**) al igual que la fracción de moléculas para cada isómero dada por la Ecuación 17 y la Ecuación 18.

Figura 8

Espectros de fotoemisión del $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$ para longitudes de onda desde 350 a 530 nm correspondiente a Δv de 1 hasta -3, a diferentes temperaturas. (a) 10K. (b) 200K. (c) 400 k



Una vez obtenida las probabilidades de transición y las fracciones de moléculas para un estado rotacional J' a temperatura T . Finalmente para poder obtener el espectro de fotoemisión que está

dado por la Ecuación 13, fue necesario multiplicar esta ecuación por el cuadrado del factor de Franck Condon ($FC(v'_B)$) el cual viene dado por la siguiente ecuación

$$FC(v'_B) = \int \Psi_{v'_B}(R)\Psi_o(R)dR \quad (25)$$

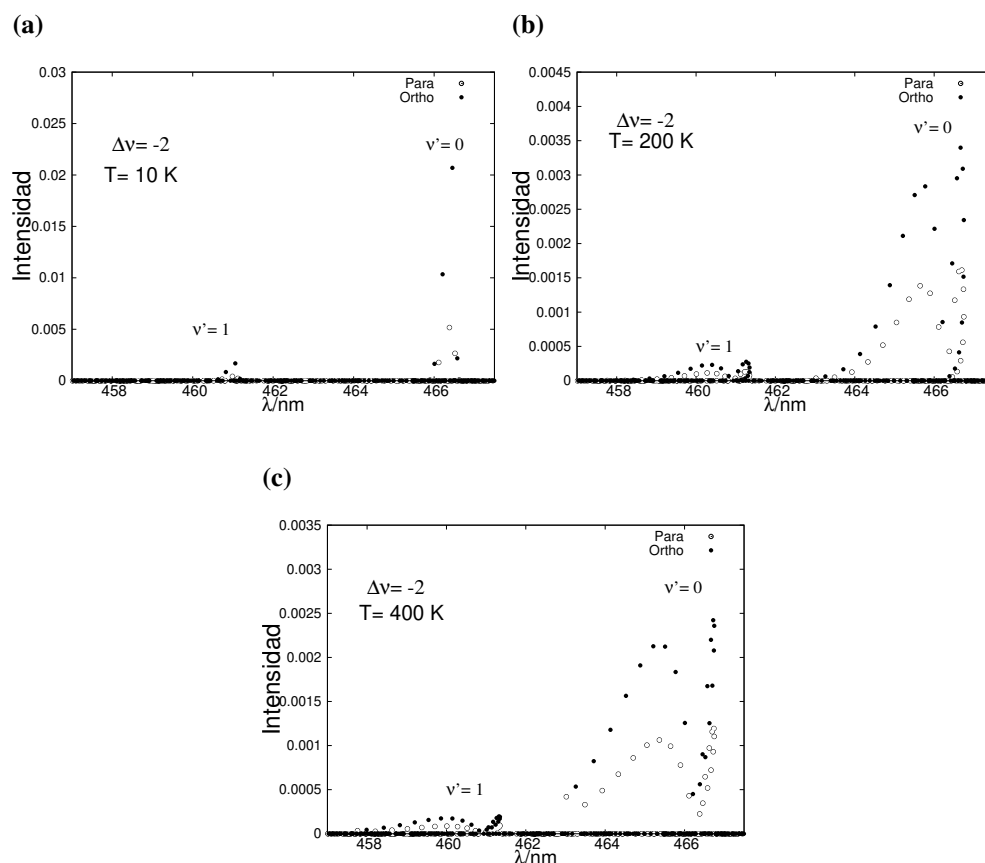
Donde $\Psi_{v'_B}(R)$ corresponde a los diferentes estados vibracionales del estado electrónico $B^2\Sigma_u^+$ y $\Psi_o(R)$ corresponde a la función de onda del estado basal del N_2 , esto con el fin de obtener únicamente las emisiones de las poblaciones que llegan a los diferentes estados de $B^2\Sigma_u^+$. Todo lo anterior se calculó con el programa FORTRAN que se encuentra en el **Apéndice D**, dando como resultado la Figura 8.

El espectro de fotoemisión del $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$ a diferentes temperaturas se expone en la Figura 8, donde podemos observar 5 señales en esta región del espectro, donde cada señal corresponde a las transiciones entre dos estados vibracionales. Podemos apreciar que la temperatura influye en las intensidades que presenta en cada señal. Al comparar nuestros espectros con los presentados por (Zhao y cols., 2013) encontramos concordancia en las señales, especialmente a la correspondiente a $\Delta v = 0$ la cual se posiciona alrededor de 390 nm.

En la Figura 9 se tomó la ventana que corresponde la señal de fotoemisión para el grupo $\Delta v = -2$, en la que se ubican todas las transiciones pertenecientes a esta banda donde se indica los diferentes subgrupos de los vibracionales de partida (v'), donde de igual manera observamos como las intensidades se ven influenciadas por el efecto de la temperatura.

Figura 9

Sección del espectro de fotoemisión del $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$ correspondiente a la señal $\Delta v = -2$ donde se indica el estado vibracional de partida. Los círculos llenos y abiertos corresponden a los isómeros de espín orto y para, respectivamente. (a) 10K. (b) 200K. (c) 400 k

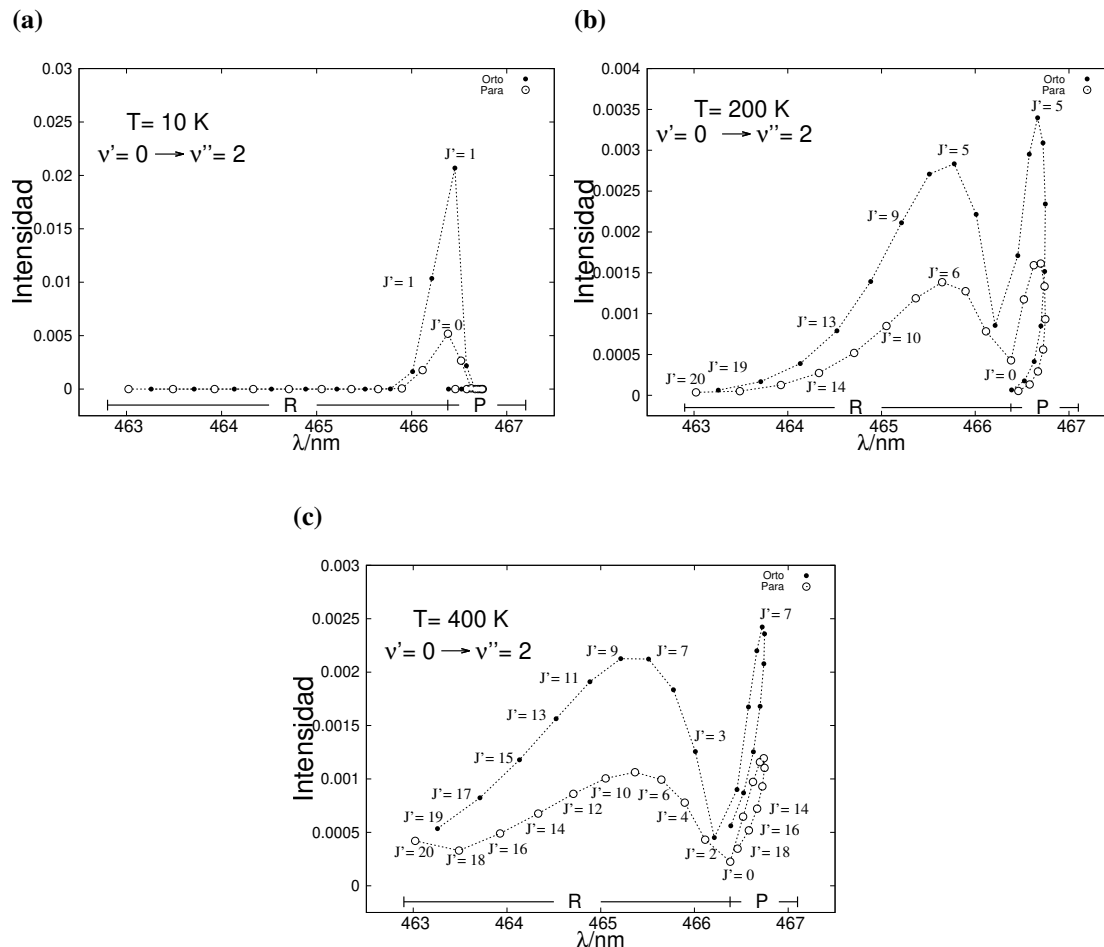


Asimismo en la Figura 10 se observa la región del espectro que presenta la transición de $v' = 0$ al $v'' = 2$, perteneciente a la ventana de la Figura 9 en la cual podemos asignar el número cuántico rotacional J' . En el que se observa que para temperaturas bajas como 10 K el estado más poblado es el correspondiente al $J' = 1$ y para 200 K es el $J' = 5$, mientras que a 400 K es el $J' = 7$, concordando con lo presentado por (Stemmler y cols., 2020). Además en cada espectro es posible diferenciar los isómeros orto y para, donde se pueden evidenciar que las intensidades de orto son

aproximadamente dos veces mayor a las de para. Esta relación de intensidad 2:1, se presenta debido a la abundancia relativa de los isómeros de espín, la cual es descrita por $R = (I + 1)/I$ con $I = 1$ para nuestro caso. Igualmente esta presenta las ramas R y P donde la rama R es aquella que comprende las transiciones $J' \rightarrow J' - 1$ y la rama P que se compone de las transiciones $J' \rightarrow J' + 1$.

Figura 10

Ramas R y P en el espectro de fotoemisión del $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$ para el estado vibracional inicial $v' = 0$ y el estado vibracional final $v'' = 2$, a diferentes temperaturas. Los círculos llenos y abiertos corresponden a los isómeros de espín orto y para, respectivamente. (a) 10K. (b) 200K. (c) 400 K



Al comparar los resultados obtenidos con los presentados por (Stemmler y cols., 2020) po-

demos evidenciar varios puntos; para empezar la transición desde el estado $B^2\Sigma_u^+$ al estado $X^2\Sigma_g^+$ aporta menos señales al espectro total del N_2^+ que las aportadas por la transición C a X presentadas en el artículo en mención. Asimismo podemos visualizar como a menores temperaturas al igual que en nuestros resultados las intensidades de los espectros son mayores al encontrarse concentrada la población en el estado menor número cuántico rotacional.

4.3.1. Ramas R y P. Al revisar detenidamente la Figura 10 y compararla con la figura 3.C de (Stemmler y cols., 2020) donde igualmente presentan las ramas R y P, se encuentra una ligera discrepancia en la distribución de los puntos y de las bandas. En nuestro caso la rama R presenta un ancho de banda mayor que el de la banda P, mientras que en el caso de (Stemmler y cols., 2020) era todo lo contrario. Al realizar una revisión más profunda en textos de docencia encontramos que los ejemplos de las bandas R y P presentados tenían distribuciones contrarias a las nuestras, por ende decidimos revisar este aspecto para confirmar si el gráfico que obtuvimos era acertado. Haciendo uso de la Ecuación 24 que reúne la parte vibracional y rotacional de la ecuación de Schrödinger, donde tomaremos el estado vibracional inicial para simplificar cálculos e implementando el concepto de que las transiciones $J \longrightarrow J' - 1$ correspondían a la rama R y las transiciones $J \longrightarrow J' + 1$ a la rama P dan lugar a las siguientes ecuaciones.

Banda R:

$$\Delta E_{0J'0J'-1} = \frac{\hbar}{2\omega} + \frac{\hbar}{2\mu R_e'^2 R_e^2} (J'^2 (R_e^2 - R_e'^2) + J' (R_e^2 + R_e'^2)) \quad (26)$$

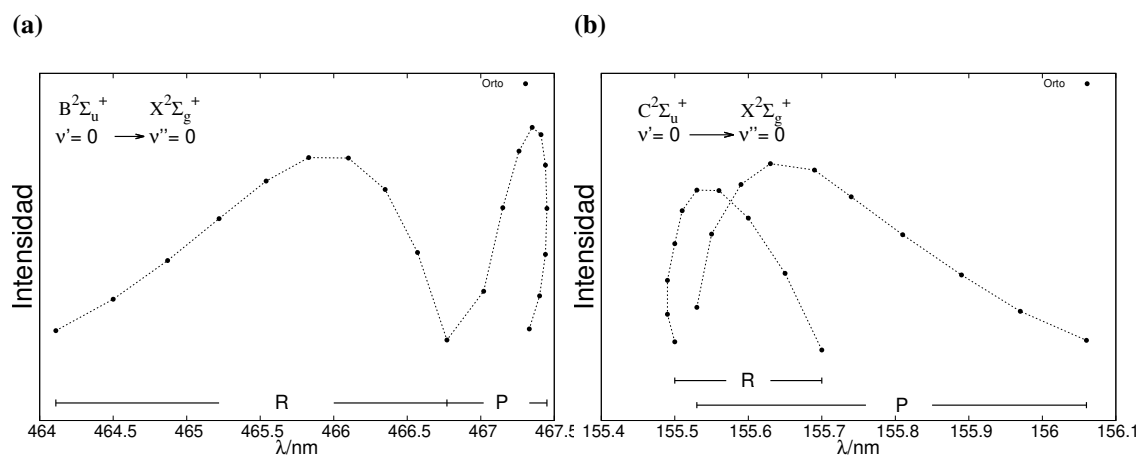
Banda P:

$$\Delta E_{0J'0J'+1} = \frac{\hbar}{2\omega} + \frac{\hbar}{2\mu R_e'^2 R_e^2} (J'^2 (R_e^2 - R_e'^2) + J' (R_e^2 - 3R_e'^2) - 2R_e'^2) \quad (27)$$

Donde R_e' corresponde a la distancia internuclear de equilibrio del estado de partida, podemos predecir la distribución de las ramas R y P de nuestro espectro, utilizando los valores de distancias internuclear de equilibrio de la Tabla 1. De igual manera se determinó como sería la distribución en el caso de la transición del estado electrónico C donde la distancia internuclear de equilibrio es 2.381055.

Figura 11

Simulación de ramas R y P en un espectro de fotoemisión a partir de la ecuación (26 y 27). (a) Espectro de fotoemisión desde el estado electrónico inicial $B^2\Sigma_u^+$, $v'=0$ al estado electrónico final $X^2\Sigma_g^+$, $v''=0$. (b) Espectro de fotoemisión desde el estado electrónico inicial $C^2\Sigma_u^+$, $v'=0$ al estado electrónico final $X^2\Sigma_g^+$, $v''=0$.



En la Figura 11 podemos corroborar que efectivamente la distribución que obtuvimos en nuestro trabajo coincide con la que se obtuvo a partir de la ecuación 26 y 27. Revisando detalladamente

las ecuaciones y las representaciones gráficas podemos determinar que las distribuciones de las bandas R y P están sujetas a la relación de las distancias internucleares de equilibrio de partida y final, en nuestro caso el estado B (estado inicial) posee una distancia internuclear de equilibrio menor al estado X (estado final) y por esa razón obtenemos una banda R más ancha que en P mientras que para el estado C es mayor, por lo tanto la distribución es contraria a la nuestra.

5. Conclusiones

El presente proyecto empleó el método de discretización del Hamiltoniano en un grid de Fourier con el cual se resolvió la ecuación de Schrödinger asociada al movimiento rotovibracional obteniendo $\psi_{Bv'J'}(R)$ y $\psi_{Xv''J''}(R)$ de los estados B y X respectivamente junto con sus valores propios. Lo anterior permitió calcular las tasas de fotoemisión desde el estado $B^2\Sigma_u^+$ y del estado $X^2\Sigma_g^+$ del N_2^+ y finalmente con la estadística de Maxwell-Boltzmann se determinó el espectro de fotoemisión $I(\lambda)$ para el decaimiento radiativo $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \longrightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + hc/\lambda$ para distintos valores de temperatura. Lo anterior fue puesto a comparación con los resultados presentados en la literatura encontrando conformidad con los valores y espectros experimentales.

Se evidenció como para menores temperatura la intensidad es mayor debido a que toda la población se concentra más en el estado de menor número cuántico rotacional, mientras que para temperaturas superiores la población se distribuye en todos los estados siendo $J' = 7$ el de mayor población a 400 K.

De igual manera se diferenciaron las señales para los isómeros orto, donde fue claro que la intensidad de los isómeros orto son dos veces mayor que las del para, así como fue posible visualizar las ramas R y P del espectro. Por lo tanto se pone a disposición una herramienta computacional que es de gran ayuda para la obtención de espectros de radiación de dos estados electrónicos.

Referencias Bibliográficas

- Alonso Medina, A. (2002). *Probabilidades de transición en átomos pesados : aplicación al talio y al plomo. Razones de ramificación y momentos electrónicos de transición en la molécula de plata* (Tesis Doctoral, Madrid). Descargado de <https://eprints.ucm.es/id/eprint/1927/> 11, 19
- Aprà, E., Bylaska, E. J., de Jong, W. A., Govind, N., Kowalski, K., Straatsma, T. P., ... Harrison, R. J. (2020). NWChem: Past, present, and future. *The Journal of Chemical Physics*, 152(18), 184102. doi: 10.1063/5.0004997 25, 26
- Ball, D. W. (2004). *Fisicoquímica*. CENGAGE Learning. 16, 22
- Brown, T. L., LeMay Jr, H. E., Bursten, B. E., y Burdge, J. R. (2004). *Química: la ciencia central*. Pearson educación. 16
- Cartwright, D. C., y Dunning, T. H. (1975, 4). New electronic states of N₂. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 8(6), L100–L104. Descargado de <https://doi.org/10.1088/0022-3700/8/6/007> doi: 10.1088/0022-3700/8/6/007 17
- Díaz, R. C., Sarachaga, M. H., y de la Tierra, C. d. F. (2016). ANÁLISIS DE LA AURORA BOREAL OBSERVADA DESDE LA FRAGATA ÁLVARO DE BAZÁN (F-101), 6-7 DE MARZO DE 2016. *Revista general de marina*, 271(4), 651–660. 11
- Douglas, A. E. (1952). The near ultraviolet bands of N₂⁺ and the dissociation energies of the N₂⁺ and N₂ molecules. *Canadian Journal of Physics*, 30(4), 302–313. 12
- Ellis, A. M., Fehér, M., y Wright, T. G. (2005). *Electronic and photoelectron spectroscopy:*

fundamentals and case studies. Cambridge University Press. 21

Erman, P. (1976). Direct Measurement of the N_2^+ C state predissociation probability. *Physica Scripta*, 14(1-2), 51. 13

FORERO PINTO, C. J. (2020). *ESTUDIO DEL DECAIMIENTO RADIATIVO $C_2\Sigma^+ A X_2\Sigma^+ DEL ION MOLECULAR N_2^+$ [recurso electrónico]*. Bucaramanga: UIS. 13

Govers, T. R., de Runstraat, C. A., y de Heer, F. J. (1975). Excitation and decay of the $C_2\Sigma^+$ u state of N_2^+ following collisions of He^+ ions with N_2 isotopes. *chemical physics*, 9(3), 285–299. 12

Hopfield, J. J. (1930). New Spectra in Nitrogen. *Phys. Rev.*, 36, 789. 12

Hrodmarsson, H. R., Thissen, R., Dowek, D., Garcia, G. A., Nahon, L., y Govers, T. R. (2019). Isotope Effects in the Predissociation of Excited States of N_2^+ Produced by Photoionization of $^{14}N_2$ and $^{15}N_2$ at Energies Between 24.2 and 25.6 eV. *Frontiers in Chemistry*, 7, 222. Descargado de <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2019.00222> doi: 10.3389/fchem.2019.00222 13, 27

Langhoff, S. R., y Bauschlicher, C. W. (1988). Theoretical study of the first and second negative systems of N_2^+ . *The Journal of Chemical Physics*, 88(1), 329–336. Descargado de <https://doi.org/10.1063/1.454604> doi: 10.1063/1.454604 28

Laux, C. O., Gessman, R. J., Kruger, C. H., Roux, F., Michaud, F., y Davis, S. P. (2001). Rotational temperature measurements in air and nitrogen plasmas using the first negative system of N_2^+ . *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 68(4), 473–482. 13

Lofthus, A., y Krupenie, P. H. (1977). The spectrum of molecular nitrogen. *Journal of physical*

- and chemical reference Data*, 6(1), 113–307. 12
- Lyman, T. (1911). The spectra of some gases in the Schumann region. *The Astrophysical Journal*, 33, 98. 12
- Marston, C. C., y Balint-Kurti, G. G. (1989). The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions. *The Journal of Chemical Physics*, 91(6), 3571–3576. Descargado de <https://doi.org/10.1063/1.456888> doi: 10.1063/1.456888 26, 29
- McQuarrie, D. A., y Simon, J. D. (1997). *Physical chemistry: a molecular approach* (Vol. 1). University science books Sausalito, CA. 22
- Paulus, B., Pérez-Torres, J. F., y Stemmler, C. (2016, 11). Time-dependent description of the predissociation of N_2^+ in the $C^2\Sigma_u^+$ state. *Phys. Rev. A*, 94(5), 53423. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.94.053423> doi: 10.1103/PhysRevA.94.053423 17, 25
- Requena, A., y Román, J. Z. (2004). *Espectroscopía*. Pearson/Prentice-Hall. 24
- Schumann, R. (1903). Über die polhöenschwankung. *Astronomische Nachrichten*, 162, 197. 12
- Stemmler, C., Villabona, C. J., Forero, C., Paulus, B., y Pérez-Torres, J. F. (2020). Isotopic and temperature effects on the photoemission and predissociation rates of $N_2^+(C^2\Sigma_u^+)$. *Physical Review A*, 102(3), 32802. 20, 23, 26, 27, 36, 37, 38
- van de Runstraat, C. A., de Heer, F. J., y Govers, T. R. (1974). Excitation and decay of the $C^2\Sigma_u^+$ state of N_2^+ in the case of electron impact on n_2 . *Chemical Physics*, 3(3), 431–450. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010474870102> doi: [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(74\)87010-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(74)87010-2) 12

- VILLABONA GARCIA, C. J. (2020). *DESARROLLO DE UN SOFTWARE UTIL PARA LA ENSEÑANZA DE LA PREDISOCIACION MOLECULAR [recurso electronico]*. Bucaramanga: UIS. 13, 19
- Watson, W. W., y Koontz, P. G. (1934, 7). Nitrogen Molecular Spectra in the Vacuum Ultraviolet. *Phys. Rev.*, 46(1), 32–37. Descargado de <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.46.32> doi: 10.1103/PhysRev.46.32 12
- Zhao, T.-L., Xu, Y., Song, Y.-H., Li, X.-S., Liu, J.-L., Liu, J.-B., y Zhu, A.-M. (2013, 8). Determination of vibrational and rotational temperatures in a gliding arc discharge by using overlapped molecular emission spectra. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(34), 345201. Descargado de <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/34/345201> doi: 10.1088/0022-3727/46/34/345201 35

Apéndices

Apéndice A. Archivo de entrada NWchem

```
start molecule
charge 1
geometry units bohr
  N   0.0   2.50000000000000000000   0.0
  N   0.0  -2.50000000000000000000   0.0
symmetry c1
end
basis
  * library 6-31G
end
dft
  xc b3lyp
  mult 2
  maxiter 200
end
tddft
```

```
nroots 3  
cis  
end
```

```
#driver  
# maxiter 500  
#end
```

```
task tddft energy
```

Apéndice B. Fourier Grid Hamiltonian Method

```
program fghm  
use inter  
implicit none  
integer :: i , j , k , Nx , Np , mass , npt , JJ , nbound  
INTEGER :: LWORK , INFO  
real*8 :: xmin , xmax , pi , dx , dp , E2atom  
real*8, allocatable :: H( : , : ) , T( : , : ) , C( : , : ) , S( : , : )  
real*8, allocatable :: x( : ) , V( : ) , E( : )  
REAL*8, ALLOCATABLE :: WORK( : )  
character :: ch
```

```
E2atom=-108.506809d0

pi=2.d0*dasin(1.d0) !Numero Pi
mass=12861.93 !Masa reducida

open(1,file='fgm.inp')

read(1,*)JJ !Numero rotacional

read(1,*)Nx !Cantidad de puntos en el grid

read(1,*)xmin,xmax !Limites del grid

close(1)

dx=(xmax-xmin)/(Nx-1)

Np=(Nx-1)/2

dp=2.0*pi/((Nx-1)*dx)

read(5,*)ch,npt

allocate(xtmp(npt),ytmp(npt))

do i=1,npt

    read(5,*)xtmp(i),ytmp(i)

enddo

call precubsp(npt)
```

```
allocate (x(Nx),V(Nx),E(Nx))

do i=1,Nx

    x(i)=xmin + (i-1)*dx

enddo

allocate (T(Nx,Nx),H(Nx,Nx),S(Nx,Nx),C(Nx,Nx))

do i=1,Nx

    do j=1,Nx

        T(i,j)=0.d0

        do k=1,Np

            T(i,j)=T(i,j)+((k*dp)**2)*dcos(k*dp*(x(j)-x(i)))

        enddo

        S(i,j)=0.d0

        T(i,j)=T(i,j)/((Nx-1)*mass)

        H(i,j)=T(i,j)

        if (i.eq.j) then

            V(i)=finter(x(i))+ (JJ*(JJ+1))/(2.0*mass*x(i)**2)

            H(i,j)=H(i,j)+V(i)

            S(i,j)=1.d0

        endif

    enddo

enddo
```

```
enddo
```

```
LWORK=3*Nx
```

```
ALLOCATE(WORK(LWORK))
```

```
CALL DSYGV(1, 'V', 'U', Nx, H, Nx, S, Nx, E, WORK, LWORK, INFO)
```

```
Normalizacion
```

```
C=H/ sqrt(dx)
```

```
DEALLOCATE(WORK)
```

```
open(2, file='eX0.dat')
```

```
do i=1,11
```

```
if (E(i) .lt. 0.d0) write(2,*) i-1, E(i)
```

```
enddo
```

```
close(2)
```

```
do i=1, Nx
```

```
if (E(i) .gt. E2atom) then
```

```
nbound=i
```

```
goto 10
```

```
        endif
    enddo
10    continue

    write (6,*) '# ',Nx, nbound , JJ
do j=1,nbound
    write (6,*) '# ',E(j)
do i=1,Nx
    write (6,*) x(i),C(i,j)
enddo
write (6,*)
enddo

end program
```

Apéndice C. Momento dipolar de transición $D_{BX}(R)$

```
program integrar
use inter
implicit none
integer :: nx,i,nxd,j,k
integer :: nboundB,nboundX,jb,jx
```

```
real*8, allocatable :: D(:),x(:),FXJ(:,,:),FBJ(:,,:)
real*8, allocatable :: EB(:),EX(:),A(:,,:)
real*8 :: xa,xb,acum,xval,dE,lambda,pi,c,a0
real*8 :: fHonlLondon
character*1 :: ch
character*23 :: file1 ,file2 ,fileacop

pi=2.d0*dasin(1.d0)
c=137.036d0
a0=0.52918d-10
xa=1.6d0 !Limites de integracion
xb=10.d0

open(5, file='Integral.inp')
read(5,*) file1
read(5,*) file2
read(5,*) fileacop
close(5)

open(1, file=file1)
```

```
open(2, file=file2)

read(1,*)ch,nx,nboundB,jb
read(2,*)ch,nx,nboundX,jx
allocate(FXJ(nx,nx),FBJ(nx,nx),x(nx),EB(nx),EX(nx))

do j=1,nboundB
    read(1,*)ch,EB(j)
    do i=1,nx
        read(1,*)x(i),FBJ(i,j)
    enddo
    read(1,*)
enddo

do k=1,nboundX
    read(2,*)ch,EX(k)
    do i=1,nx
        read(2,*)x(i),FXJ(i,k)
    enddo
    read(2,*)
enddo
```

```
close (1)

close (2)

open (1 , file = fileacop )

read (1 ,*) ch , nxd

allocate ( xtmp ( nxd ) , ytmp ( nxd ) )

do i = 1 , nxd

    read (1 ,*) xtmp ( i ) , ytmp ( i )

enddo

close (1)

call precubsp ( nxd )

deallocate ( xtmp , ytmp )

allocate ( D ( nx ) )

do i = 1 , nx

    D ( i ) = finter ( x ( i ) )

    ! write ( 66 , *) x ( i ) , D ( i ) , ( FBJ ( i ) * D ( i ) * FXJ ( i ) )

enddo

allocate ( xtmp ( nx ) , ytmp ( nx ) )

allocate ( A ( nboundB , nboundX ) )

do j = 1 , nboundB
```

```
do k=1,nboundX
  do i=1,nx
    xtmp(i)=x(i)
    ytmp(i)=FBJ(i,j)*D(i)*FXJ(i,k)
  enddo
  call precubsp(nx)
  acum=0.d0
  do i=1,1000
    xval=xa+(xb-xa)*(i-1)/(1000-1)
    acum=acum+finter(xval)*(xb-xa)/(1000-1)
  enddo
  dE=-(EX(k)-EB(j))
  A(j,k)=(4.d0/(3.d0*c**3))*dE**3*acum**2/2.418884d-17
enddo
enddo

fHonlLondon=0.d0
do j=1,nboundB
  do k=1,nboundX
    dE=-(EX(k)-EB(j))
```

```

        lambda=2*pi*c*a0*1d9/dE
        if (jx .eq. (jb +1)) fHonlLondon=(jb +1.d0)/(2.d0*jb +1.d0)
        if (jx .eq. (jb -1)) fHonlLondon=jb/(2.d0*jb +1.d0)
        A(j ,k)=A(j ,k)*fHonlLondon
        if (dE .gt. 0.d0) write (6 ,*) lambda , j , k , jb , jx , EB(j) , EX(k) , A(j ,k)
    enddo
enddo

end program

```

Apéndice D. Maxwell-Boltzmann

```

program MaxBol
implicit none
integer :: i , j , vB , jB , vX , jX , maxVib , maxJ
real*8, allocatable :: EB(: ,:) , EX(: ,:) , A(: ,: ,: ,:)
real*8, allocatable :: Aem(: ,:) , Qor(: ,:) , Qpa(: ,:)
real*8, allocatable :: Qorto(:) , Qpara(:) , Iorto(: ,: ,: ,:)
real*8, allocatable :: Xorto(: ,:) , Xpara(: ,:) , Ipara(: ,: ,: ,:)
real*8 :: lambda , T , kb , ee , hc , dE , lam
maxVib = 200

```

```
maxJ=10

allocate (EB(maxVib,0:maxJ),EX(maxVib,0:maxJ))
allocate (A(maxVib,0:maxJ,maxVib,0:MaxJ))
allocate (Aem(maxVib,0:maxJ))

A=0.d0
Aem=0.d0
do while (.true.)
    read(5,*,end=10)lambda,vB,vX,jB,jX,EB(vB,jB),EX(vX,jX)
$           ,A(vB,jB,vX,jX)
enddo
10 continue
do vB=1,maxVib
do jB=0,maxJ
    if ((jB.gt.0).and.(jB.lt.maxJ)) then
        Aem(vB,jB)=sum(A(vB,jB,:,jB+1))+sum(A(vB,jB,:,jB-1))
    elseif (jB.eq.0) then
        Aem(vB,jB)=sum(A(vB,jB,:,jB+1))
    elseif (jB.eq.maxJ) then
```

```
        Aem(vB , jB )=sum (A(vB , jB , : , jB -1))
    else
        stop 'Problem 1'
    endif
enddo
enddo

!      do vB=1,maxVib
!          write (6 ,*)vB ,Aem(vB ,0: maxJ)
!      enddo

! Calcular fraccion molar ortho y para.

    allocate (Qor(maxVib ,0: maxJ) ,Qpa(maxVib ,0: maxJ))
    allocate (Qorto(maxVib) ,Qpara(maxVib))
    kb=8.617e-5 !constante en eV/K
    kb=kb/27.211396 !constante en Eh/K
    T=10.d0

    Qor=0.d0
```

```

Qpa=0.d0

write(77,*)' Estadistica MB'
write(77,*)' Ortho states , j odd'
do jB=1,maxJ,2
do vB=1,maxVib
    write(77,*)jB
    Qor(vB,jB)=(2*jB+1)*dexp( -(EB(vB,jB)-EB(vB,1))/(kb*T) )
enddo
enddo

write(77,*)' Para states , j even'
do jB=0,maxJ,2
do vB=1,maxVib
    Qpa(vB,jB)=(2*jB+1)*dexp( -(EB(vB,jB)-EB(vB,0))/(kb*T) )
enddo
enddo

write(77,*)' Partition functions'
do vB=1,maxVib
    Qorto(vB)=6*sum(Qor(vB,:))

```

```
Qpara(vB)=3*sum(Qpa(vB,:))
write(77,*)vB, Qorto, Qpara
enddo

allocate(Xorto(maxVib,0:maxJ),Xpara(maxVib,0:maxJ))
write(77,*)'Ortho molar fraction'
do jB=1,maxJ,2
do vB=1,maxVib
Xorto(vB,jB)=(6*Qor(vB,jB))/(Qorto(vB)+Qpara(vB))
enddo
enddo

write(77,*)'Para molar fraction'
do jB=0,maxJ,2
do vB=1,maxVib
Xpara(vB,jB)=(3*Qpa(vB,jB))/(Qorto(vB)+Qpara(vB))
enddo
enddo

! write(6,*)sum(Xorto(1,:)+Xpara(1,:))
```

! Calcular I para ortho y para .

```
hc=1.239841e-4 !ev/cm
```

```
hc=hc/27.211396 !Eh/cm
```

```
open(21, file='Iortho.dat')
```

```
open(22, file='Ipara.dat')
```

```
allocate (Iortho(maxVib,0:maxJ,maxVib,0:maxJ))
```

```
do vB=1,maxVib
```

```
  do jB=1,maxJ,2
```

```
    do vX=1,maxVib
```

```
      do jX=0,maxJ
```

```
        Iortho(vB,jB,vX,jX)=(A(vB,jB,vX,jX)/Aem(vB,jB))*Xortho(vB,jB)
```

```
        dE=-(EX(vB,jB)-EB(vX,jX))
```

```
        lam=hc*1d7/dE
```

```
        if ((Iortho(vB,jB,vX,jX).gt.0.d0).and.(dE.gt.0.d0)
```

```
          $ .and.(dE.gt.0.d0).and.(lam.lt.700).and.(lam.gt.0.d0))
```

```
          $ write(21,*)lam,Iortho(vB,jB,vX,jX)
```

```
    enddo
  enddo
enddo

write (21,*)

enddo

allocate (Ipara (maxVib,0:maxJ, maxVib,0:maxJ))

do vB=1,maxVib
  do jB=0,maxJ,2
    do vX=1,maxVib
      do jX=0,maxJ
        Ipara (vB, jB, vX, jX)=(A(vB, jB, vX, jX)/Aem(vB, jB)) * Xpara (vB, jB)
        dE=-(EX(vB, jB)-EB(vX, jX))
        lam=hc*1d7/dE
        if (( Ipara (vB, jB, vX, jX). gt .0. d0)
$      . and .( dE . gt .0. d0) . and .( lam . lt .700) . and .( lam . gt .0. d0))
$      write (22,*) lam, Ipara (vB, jB, vX, jX)
        enddo
      enddo
    enddo
  enddo
enddo
```

```
        enddo  
        write (22,*)  
    enddo  
  
end program MaxBol
```