

**ESTUDIO DEL DECAIMIENTO RADIATIVO $C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ DEL ION
MOLECULAR N_2^+**

CHRISTIAN JULIAN FORERO PINTO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2020**

**ESTUDIO DEL DECAIMIENTO RADIATIVO $C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ DEL ION
MOLECULAR N_2^+**

CHRISTIAN JULIAN FORERO PINTO

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Químico

Director
JHON FREDY PÉREZ TORRES
Doctor en Química Teórica

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2020**

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a Dios por la vida que me ha dado, por todas las cosas buenas que me brinda a diario y por darme la gran oportunidad de estudiar esta carrera. A mis padres Álvaro Forero Diaz y Nancy Olivia Pinto Ariza (QEPD) quienes me apoyaron en todo momento y me enseñaron el valor de trabajar duro por aquello que queremos. A mi hermana Ana Milena Forero Pinto por su compañía y ser parte de mi familia. De la misma forma, a la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Química y a mi director de tesis y profesor Jhon Fredy Pérez Torres, quien me brindó su apoyo en momentos difíciles y me ayudó a crecer profesionalmente.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	12
1. MARCO TEÓRICO	16
1.1. TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR	16
1.2. CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA DEL N_2^+	17
1.3. CURVAS DE ENERGÍA POTENCIAL DE LOS ESTADOS ELECTRÓNICOS DEL N_2^+	19
1.4. ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER, AUTOVALORES Y AUTOFUNCIONES DEL N_2^+	21
1.5. APROXIMACIÓN DIPOLAR	23
1.6. PROBABILIDAD DE TRANSICIÓN	25
1.6.1. MOMENTO DIPOLAR DE TRANSICIÓN ELECTRÓNICA	25
1.6.2. LA REGLA DE ORO DE FERMI	26
1.6.3. COEFICIENTES DE EINSTEIN PARA LA EMISIÓN	26
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS	31
2.1. CÁLCULO DE LOS AUTOVALORES Y LAS AUTOFUNCIONES DE LOS ISÓTOPOS DEL IÓN MOLECULAR N_2^+	31
2.2. CÁLCULO DE LAS PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN Y LAS EFICIENCIAS CUÁNTICAS PARA LA FOTOEMISIÓN $C \rightarrow X$ DE LOS ISÓTOPOS DEL IÓN MOLECULAR N_2^+	34
3. CONCLUSIONES	43
BIBLIOGRAFÍA	44
ANEXOS	49

LISTA DE FIGURAS

	pág.
1. Representación gráfica de los orbitales moleculares sigma y pi en el sistema de coordenadas espaciales.	16
2. Diagrama de Energía de los orbitales moleculares de la molécula de N ₂	18
3. Curvas de energía potencial de los estados electrónicos X, B y C del N ₂ ⁺	20
4. Representación gráfica de los procesos de absorción estimulada, emisión estimulada y emisión espontánea entre dos estados 1 y 2.	27
5. Gráfica de la curva de potencial del estado X y la función de onda del estado vibracional $v'' = 6$ de dicho estado electrónico ($J'' = 0$).	33
6. Gráfica de la curva de potencial del estado X y la función de onda del estado vibracional $v'' = 20$ de dicho estado electrónico ($J'' = 0$).	34
7. Momento dipolar de transición del N ₂ ⁺	35
8. Espectro del ¹⁴ N ₂ ⁺ calculado teóricamente.	36
9. Gráfica del espectro de emisión del ¹⁴ N ₂ ⁺ , de las transiciones (v'-v'')=-6 para los primeros 10 niveles vibracionales del estado C.	37
10. Gráfica del espectro de emisión del ¹⁴ N ₂ ⁺ , de las transiciones (v'-v'')=-7 para los primeros 10 niveles vibracionales del estado C.	38
11. Gráfica del espectro de emisión del ¹⁴ N ¹⁵ N ⁺ , de las transiciones (v'-v'')=-6 para los primeros 10 niveles vibracionales del estado C.	39
12. Gráfica del espectro de emisión del ¹⁴ N ¹⁵ N ⁺ , de las transiciones (v'-v'')=-7 para los primeros 10 niveles vibracionales del estado C.	39
13. Gráfica del espectro de emisión del ¹⁵ N ₂ ⁺ , de las transiciones (v'-v'')=-6 para los primeros 10 niveles vibracionales del estado C.	40
14. Gráfica del espectro de emisión del ¹⁵ N ₂ ⁺ , de las transiciones (v'-v'')=-7 para los primeros 10 niveles vibracionales del estado C.	40

LISTA DE TABLAS

	pág.
1. Datos de $M(m_e)$, x_{min} , x_{max} y N_x , necesarios para el cálculo de autovalores y autofunciones de los isótopos moleculares $^{14}\text{N}_2^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ y $^{15}\text{N}_2^+$	31
2. Valores de $E_\nu(E_h)$ de los estados vibracionales ν'' para el estado electrónico $\text{X}^2\Sigma_g^+$ a $J'' = 0$, de los isótopos moleculares $^{14}\text{N}_2^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ y $^{15}\text{N}_2^+$	32
3. Valores de $E_\nu(E_h)$ de los estados vibracionales ν' para el estado electrónico $\text{C}^2\Sigma_u^+$ a $J' = 0$, de los isótopos moleculares $^{14}\text{N}_2^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ y $^{15}\text{N}_2^+$	33
4. Branching ratios, en porcentaje (%), del $^{14}\text{N}_2^+$ calculados y comparados con los datos experimentales tomados de otros autores.	41
5. Branching ratios, en porcentaje (%), del $^{15}\text{N}_2^+$ calculados y comparados con los datos experimentales tomados de otros autores.	42

LISTA DE ANEXOS

	pág.
A. Código fortran para el cálculo de los autovalores y las autofunciones de los isótopos del ion molecular N_2^+	49
B. Código fortran para el cálculo del espectro de fotoemisión de los isótopos del ion molecular N_2^+	51

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DEL DECAIMIENTO RADIATIVO $C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ DEL ION MOLECULAR N_2^{+*}

AUTOR: Christian Julian Forero Pinto**

PALABRAS CLAVE: Fotoemisión, predisiociación, isótopos del N_2^+ , probabilidades de transición.

DESCRIPCIÓN: Cuando el N_2^+ es excitado a su estado electrónico $C^2\Sigma_u^+$, emite radiación electromagnética al decaer a su estado basal $X^2\Sigma_g^+$, no obstante, existe otro modo de decaimiento a un estado predisiociativo $B^2\Sigma_u^+$, mucho más probable que la fotoemisión para los niveles vibracionales $\nu' \geq 3$, de modo que altera el espectro de fotoemisión. Desde el descubrimiento de las anomalías que presenta el espectro de emisión, se han realizado numerosas investigaciones, sin embargo, no se ha realizado ningún estudio teórico que tenga en cuenta las transiciones rotacionales entre los estados C y X. En este trabajo se calcularon las autofunciones y los autovalores de los estados $C^2\Sigma_u^+$ y $X^2\Sigma_g^+$ de los isótopos $^{14}N_2^+$, $^{14}N^{15}N^+$ y $^{15}N_2^+$, mediante el método de discretización del Hamiltoniano en un grid de Fourier, para luego reproducir los espectros de emisión con resolución rotacional, de la transición entre dichos estados. Se obtuvo un espectro de emisión que concuerda con espectros experimentales de la literatura. Se evidenció que para los isótopos $^{14}N^{15}N^+$ y $^{15}N_2^+$, las probabilidades de fotoemisión para los niveles $\nu' \geq 3$ son mayores que para la molécula de $^{14}N_2^+$. Los cambios en el número cuántico rotacional J' tienen un efecto en las probabilidades de predisiociación que se ve reflejado en el espectro de fotoemisión.

*Trabajo de grado

**Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.

DIRECTOR: PhD. Jhon Fredy Pérez Torres.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE RADIATIVE DECAY $C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ OF THE MOLECULAR ION N_2^{+*}

AUTHOR: Christian Julian Forero Pinto**

KEYWORDS: Photoemission, predissociation, N_2^+ isotopes, transition probabilities.

DESCRIPTION: When N_2^+ is excited to its electronic state $C^2\Sigma_u^+$, it emits electromagnetic radiation when decays to its ground state $X^2\Sigma_g^+$. However, there is another mode of decay, at a predissociative state $B^2\Sigma_u^+$, with more probability than photoemission for vibrational levels $\nu' \geq 3$, altering the photoemission spectrum. Since the discovery of anomalies presented by the emission spectrum, numerous investigations have been carried out; nevertheless, no theoretical study that takes into account the rotational transitions between the C and X states has been done. In this work, the eigenfunctions and the eigenvalues of the $C^2\Sigma_u^+$ and $X^2\Sigma_g^+$ states for $^{14}N_2^+$, $^{14}N^{15}N^+$ and $^{15}N_2^+$ isotopes, were calculated using the Fourier grid Hamiltonian method to reproduce the emission spectra between those states with rotational resolution. An emission spectrum was obtained that matches the experimental spectra of the literature. It was shown that for the $^{14}N^{15}N^+$ and $^{15}N_2^+$ isotopes, the photoemission ratios for $\nu' \geq 3$ levels are higher than for the $^{14}N_2^+$ molecule. Changes in the rotational quantum number J' have an effect on the predissociation ratios that is reflected in the photoemission spectrum.

*Bachelor Thesis

**Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.
Research Advisor: PhD. Jhon Fredy Pérez Torres.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la mecánica cuántica a lo largo de los años ha permitido a los científicos comprender la física que ocurre a nivel atómico y subatómico, por tanto, se han podido determinar la estructura y la dinámica de una gran cantidad de moléculas que ha llevado al rápido desarrollo tecnológico de las últimas décadas. Una de las aplicaciones de la mecánica cuántica en el área de la química es la determinación de propiedades y procesos que ocurren a nivel molecular, como la excitación y emisión de energía que depende de los diferentes estados vibracionales ν y rotacionales J de moléculas de interés, como en el caso del ion molecular N_2^+ , que presenta dos mecanismos característicos de emisión de energía, la predisiociación debida al sistema $C \rightarrow B$ y la fotoemisión debida al sistema $C \rightarrow X$. La radiación que es emitida por el sistema $C \rightarrow X$ da lugar a un espectro de emisión que puede ser considerado en distintos campos de investigación, por ejemplo, en el estudio de las propiedades radiativas del aire caliente¹ y en la detección de iones moleculares presentes en objetos astronómicos.^{2,3}

El estudio de estos sistemas comenzó en 1930 por Hopfield quien obtuvo un espectro del nitrógeno en la región de los 1980-1780 Å cuando hizo pasar una descarga eléctrica en una mezcla gaseosa de helio y nitrógeno. W. W. Watson y P. G. Koontz reportaron, en 1934, nuevas bandas adicionales a las descubiertas por Hopfield, atribuidas a un sistema con un estado basal $X^2\Sigma_g^+$, observaron grandes anomalías en las intensidades de las bandas y mencionaron la posible existencia de una interacción de predisiociación que probablemente era la causa de las bajas intensidades de las bandas con $\nu' < 5$.⁴ Más tarde, en 1952, A. E. Douglas descubrió que el estado $B^2\Sigma_u^+$ del N_2^+ converge, de una manera peculiar, a su límite de disociación con energía de 70358 cm^{-1} y que puede ser causado debido a una interacción con el estado $C^2\Sigma_u^+$, por lo tanto, propone que el mecanismo de excitación de una mezcla de nitrógeno y helio con una descarga eléctrica,

¹Langhoff, Stephen R. y Bauschlicher, Charles W. «Theoretical study of the first and second negative systems of N_2^+ ». En: *The Journal of Chemical Physics* 88.1 (1988), págs. 329-336.

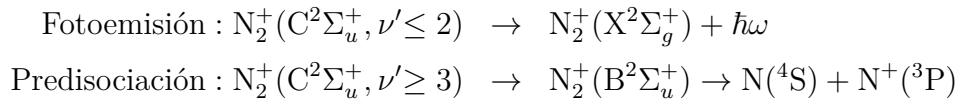
²Paxton, L. J. « CO^+ and N_2^+ in the Venus ionosphere». En: *Journal of Geophysical Research* 93.A8 (1988), pág. 8473.

³Abe, Shinsuke y col. «Detection of the N_2^+ First Negative System in a Bright Leonid Fireball». En: *The Astrophysical Journal* 618.2 (2004), págs. L141-L144.

⁴Watson, William W. y Koontz, Philip G. «Nitrogen Molecular Spectra in the Vacuum Ultraviolet». En: *Physical Review* 46.1 (jul. de 1934), págs. 32-37.

es capaz de llevar al N_2^+ al estado vibracional $\nu' = 3$ del estado $C^2\Sigma_u^+$, donde es de esperarse que se presente una predisociación.⁵ Cuatro años más tarde, P. G. Wilkinson, realizó una serie de análisis rotacionales al sistema C-X del N_2^+ que concuerdan con la teoría de predisociación inversa de Douglas, ya que el límite de disociación del estado $B^2\Sigma_u^+$ se encuentra 269 cm^{-1} por debajo de la energía del estado vibracional $\nu' = 3$ y por esto las progresiones de bandas con $\nu' = 3, 4$ no aparecen en el espectro, ya que caen en dicho límite de disociación.⁶

Tiempo después, las investigaciones se encaminaron en la determinación de las tasas de predisociación con respecto a la fotoemisión, así, en 1974, C. A. Runstraat, F. J. de Heer y T. R. Govers han descubierto que para los niveles de vibración $\nu' \geq 3$ del estado $C^2\Sigma_u^+$ ocurre un decaimiento predisociativo aproximadamente 10 veces más probable que el decaimiento radiativo al estado $X^2\Sigma_g^+$, la predisociación es 60 veces más probable para $\nu' = 7$.⁷ En 1976, P. Erman reportó que para los niveles vibracionales $\nu' \leq 2$ del $C^2\Sigma_u^+$, el decaimiento es únicamente radiativo ($C^2\Sigma_u^+, \nu' \rightarrow X^2\Sigma_g^+, \nu''$), con un tiempo de vida alrededor de los 79 ns, mientras que para la predisociación los tiempos de vida disminuyen considerablemente a 4-5 ns, lo que sugiere que la predisociación ocurre a través de un acoplamiento vibracional con el estado $B^2\Sigma_u^+$.⁸ De acuerdo con esto último, se puede ilustrar los procesos de predisociación y fotoemisión como sigue:



T. R. Gover y colaboradores también estudiaron el efecto isotópico en la predisociación y fotoemisión, encontraron que las tasas de probabilidad de predisociación con respecto a la fotoemisión varían dependiendo de los isótopos que conforman la molécula de N_2^+ , siendo la predisociación 6 veces menos favorable para la molécula $^{14}N^{15}N^+$ y 10 veces

⁵Douglas, A. E. «The Near Ultraviolet Bands Of N_2^+ And The Dissociation Energies Of The N_2^+ And N_2 Molecules». En: *Canadian Journal of Physics* 30.4 (jul. de 1952), págs. 302-313.

⁶Wilkinson, P. G. «THE FAR ULTRAVIOLET (C-X) BANDS OF N_2^+ ». En: *Canadian Journal of Physics* 34.3 (mar. de 1956), págs. 250-255.

⁷Runstraat, C.A. van de; Heer, F.J. de y Govers, T.R. «Excitation and decay of the $C_2\Sigma_u^+$ state of N_2^+ in the case of electron impact on N_2 ». En: *Chemical Physics* 3.3 (1974), págs. 431-450. ISSN: 0301-0104.

⁸Erman, Peter. «Direct Measurement of the N_2^+ C State Predissociation Probability». En: *Physica Scripta* 14.1-2 (1976), págs. 51-54.

menos probable para $^{15}\text{N}_2^+$ con respecto a la molécula $^{14}\text{N}_2^+$.^{9,10} En 1975 R. Marx realizó experimentos de transferencia de carga con He^+ y N_2 de los cuales concluye que en dicha reacción se produce un 60 % de N^+ , lo que aporta más evidencia a la preferencia del N_2^+ por el proceso de predissociación que el de la fotoemisión.¹¹ Posteriormente, en 1975, A. L. Roche y J. Tellinghuisen, realizaron cálculos teóricos de interacción de configuraciones (CI) *ab initio* para la estructura electrónica de la molécula del N_2^+ , de los cuales se obtuvieron las tasas de decaimiento predissociativo, que se compararon con los resultados experimentales y se concluyó que reproducen correctamente la dependencia isotópica y vibracional en la predissociación del estado $\text{C}^2\Sigma_u^+$. De esos cálculos, también descubrieron que los estados rotacionales J afectan minimamente las tasas de predissociación de la molécula $^{14}\text{N}_2^+$, mientras que para las moléculas de $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ y $^{15}\text{N}_2^+$, pequeños cambios rotacionales afectan significativamente dichas tasas.¹²

Los estudios sobre el ion molecular N_2^+ no se han detenido y desde entonces el desarrollo de la química computacional y la mejora de las técnicas experimentales han servido a los investigadores como poderosas herramientas para entender con gran precisión los fenómenos de esta molécula; tanto que para el año 2006, A. Ehresmann y colaboradores han reportado que la poca diferencia entre las constantes vibracionales de los estados $\text{C}^2\Sigma_u^+(\nu')$ ($\omega_e = 2071,5\text{cm}^{-1}$) y $\text{X}^2\Sigma_g^+(\nu'')$ ($\omega_e = 2207,0\text{cm}^{-1}$) da como resultado una fuerte degeneración en las bandas del espectro de fluorescencia, que corresponden a la diferencia entre los niveles vibracionales $\Delta\nu = \nu' - \nu''$, y por lo tanto, en el espectro de fluorescencia se observan grupos de bandas superpuestas que tienen los mismos valores de $\Delta\nu$. Sin embargo, se ha descubierto que dichas bandas superpuestas se pueden resolver individualmente con el uso de una alta resolución de fluorescencia de aproximadamente 0.1 nm FWHM (anchura a media altura).¹³ Continuando con el estudio de

⁹Govers, T R; Runstraat, C A van de y Heer, F J de. «Isotope effects in the predissociation of the $\text{C}^2\Sigma_u^+$ state of N_2^+ ». En: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 6.4 (abr. de 1973), págs. L73-L76.

¹⁰Govers, T.R. y col. «Molecular isotope effects in the thermal-energy charge exchange between He^+ and N_2 ». En: *Chemical Physics Letters* 26.1 (1974), págs. 134-137.

¹¹Marx, R.; Mauclaire, G. y Fenistein, S. «On the mechanism of the $\text{He}^+ + \text{N}_2$ thermal energy dissociative charge transfer reaction». En: *Chemical Physics Letters* 33.2 (1975), págs. 357-361.

¹²Roche, A.L. y Tellinghuisen, Joel. «Predissociation and perturbations in the $\text{C}^2\Sigma_u^+$ state of N_2^+ from interaction with the $\text{B}^2\Sigma_u^+$ state». En: *Molecular Physics* 38.1 (1979), págs. 129-143.

¹³Ehresmann, A. y col. «Predissociation of the $\text{N}_2^+(\text{C}^2\Sigma_u^+)$ state observed via $\text{C}^2\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+$ fluorescence after resonant $1s^{-1}\pi^*$ excitation of N_2 molecule». En: *Journal of Physics B: Atomic,*

la fluorescencia del N_2^+ , Ph. V. Demekhin y otros, han calculado las secciones eficaces de fluorescencia que concuerdan con los valores que se han medido experimentalmente. Estos investigadores han observado que las secciones eficaces de fluorescencia dependen de la energía de excitación y de la longitud de onda de fluorescencia de las bandas con mismos valores de $\Delta\nu$, esta dependencia la asocian a las grandes transiciones relativas entre los niveles vibracionales de los estados electrónicos $C(\nu') \rightarrow X(\nu'')$ que se involucran en la excitación.¹⁴

La investigación más reciente sobre este tema se dio en el año 2019 por H. R. Hrodmarsson y colaboradores, quienes, mediante el uso del sincrotrón SOLEIL en Francia, ionizaron haces moleculares de N_2 con haces de luz ultravioleta de vacío que proporcionan energías de 24.2 a 25.6 eV, los análisis de los iones en dicha instalación, han logrado confirmar que para los niveles vibracionales $\nu' \geq 3$ del estado $C^2\Sigma_u^+$ del $^{14}N_2^+$, la predissociación ocurre más rápido que la fotoemisión en un factor ≥ 10 , mientras que para el $^{15}N_2^+$ los dos modos de decaimiento tienen probabilidades muy similares para los niveles $\nu' = 3, 4, 5$; aunque presentan algunas discrepancias con los valores de las tasas de predissociación y fotoemisión de trabajos de décadas pasadas, que probablemente se deban a las diferencias de las condiciones experimentales, por tanto, estos investigadores llaman a la comunidad científica para que se investigue de manera teórica y se pueda dar explicación a la evidencia experimental que ellos aportan, y que además, se puedan incluir los efectos rotacionales en las probabilidades de fotoemisión y predissociación.¹⁵ Así, el presente trabajo surge para aportar evidencia teórica, que incluye el efecto rotacional e isotópico en las probabilidades de fotoemisión, y que se ajusta perfectamente a las evidencias experimentales.

Molecular and Optical Physics 39.6 (2006), págs. 119-126.

¹⁴Demekhin, Ph. V. y col. «Investigation of $N_2^+(C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ Fluorescence Excited through Auger Decay of the $1s^{-1}\pi^*$ Resonance». En: *Optics and Spectroscopy* 102.3 (2007), págs. 330-340. ISSN: 1562-6911.

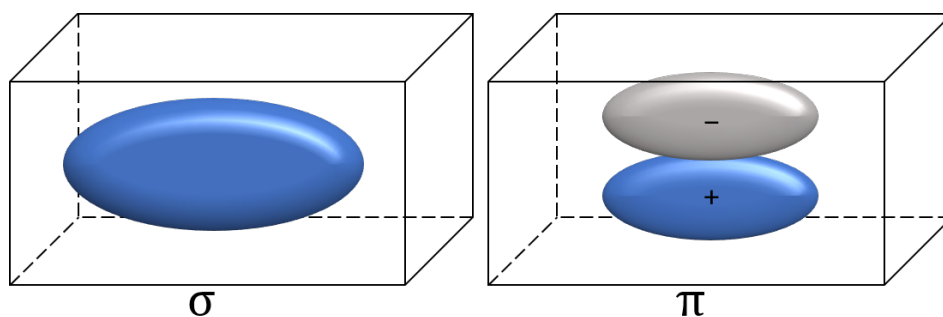
¹⁵Hrodmarsson, Helgi R. y col. «Isotope Effects in the Predissociation of Excited States of N_2^+ Produced by Photoionization of $^{14}N_2$ and $^{15}N_2$ at Energies Between 24.2 and 25.6 eV». En: *Frontiers in Chemistry* 7 (2019), pág. 222.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. TEORIA DEL ORBITAL MOLECULAR

La teoría del orbital molecular consiste en asignar los electrones a una molécula como un todo y no individualmente a los núcleos que la componen, de esta manera es posible plantear una ecuación de Schrödinger para la molécula en cuestión, y la solución de dicha ecuación aporta funciones de onda moleculares ψ_1, ψ_2, \dots con energías $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ que dan distribuciones espaciales que reciben el nombre de orbitales moleculares.¹ Al igual que con las funciones de onda para átomos, se puede aplicar el operador de momento angular \hat{L}_z para el problema molecular, como en el caso de una molécula diatómica, ya que este operador conmuta con el Hamiltoniano \hat{H} , así se obtiene el número cuántico m que toma valores de $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Cuando m toma el valor de 0, dicho estado recibe el nombre de σ cuya función de onda es simétricamente cilíndrica cuando se grafica en un sistema de coordenadas espaciales, si $m = \pm 1$, el estado se nombra π y su función de onda es gráficamente similar a un orbital atómico p , las gráficas tridimensionales de dichos orbitales moleculares se pueden detallar en la figura 1.²

Figura 1: Representación gráfica de los orbitales moleculares sigma y pi en el sistema de coordenadas espaciales.



¹Lennard-Jones, J. E. «The determination of molecular orbitals». En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 198.1052 (jul. de 1949), págs. 1-13.

²Mcquarrie, Donald A. *Quantum Chemistry, 2nd Edition*. UNIVERSITY SCIENCE BOOKS, 2007. 690 págs. ISBN: 1891389505.

Sin embargo, existe una aproximación que simplifica los cálculos para la obtención de los orbitales moleculares, conocida como combinación lineal de orbitales atómicos, que como su nombre lo indica, se basa principalmente en la suma algebraica de los orbitales atómicos de los átomos que conforman la molécula para obtener como resultado la función de onda molecular denominada orbital molecular.³ Con esta aproximación, para una molécula diatómica como el H_2^+ que consta de dos núcleos de H y un electrón, el orbital molecular $\Phi(r, R)$ se expresa como:

$$\Phi(r, R) = c_1\phi_A(r_A) + c_2\phi_B(r_B) \quad (1.1)$$

donde ϕ_A y ϕ_B son los orbitales atómicos de los átomos A y B respectivamente, c_1 y c_2 son los coeficientes de desarrollo de sus respectivos orbitales, y r_A y r_B se pueden expresar como $r_A = r + R/2$ y $r_B = r - R/2$, R es la distancia entre los dos núcleos y r es la distancia del electrón al centro de masas de la molécula. Del desarrollo mecanocuántico del orbital molecular $\Phi(r, R)$, se obtienen dos tipos de orbitales moleculares, orbital molecular de enlace Φ_S y orbital molecular de antienlace Φ_a , que siguen la forma:

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}}(\phi_A + \phi_B) \quad (1.2)$$

$$\Phi_a = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}}(\phi_A - \phi_B) \quad (1.3)$$

de las ecuaciones 1.2 y 1.3, S_{AB} representa la integral de solapamiento de las funciones de onda ϕ_A y ϕ_B .

$$S_{AB} = \int \phi_A(r_A)\phi_B(r_B)d\tau \quad (1.4)$$

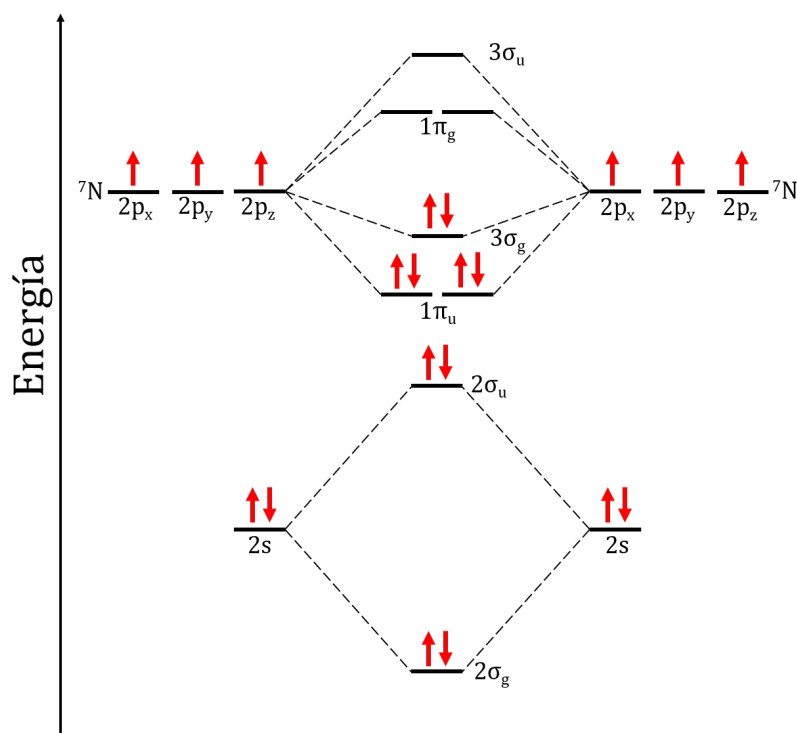
1.2. CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA DEL N_2^+

De la teoría de la combinación lineal de orbitales atómicos, surge una interpretación cualitativa que facilita la descripción de la estructura electrónica de una molécula usando diagramas de energías de los orbitales moleculares. Para hacer un diagrama hay que

³Demtröder, Wolfgang. *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics (Graduate Texts in Physics)*. Springer, 2011. ISBN: 9783642102974.

partir del hecho que los orbitales moleculares de enlace tienen menor energía que los orbitales atómicos que lo formaron, esto hace que tengan mayor estabilidad, y por el contrario, los orbitales moleculares de antienlace tienen mayor energía y menor estabilidad que los orbitales atómicos de los que proviene. De la combinación de dos orbitales s se forman, un orbital molecular σ de enlace y un orbital molecular σ de antienlace; por otra parte, dos orbitales p pueden acercarse por sus extremos y formar dos orbitales moleculares σ (uno de enlace y otro de antienlace), aunque también pueden traslaparse entre ellos lateralmente para formar orbitales π . Hay que tener en cuenta que el número de orbitales moleculares totales es igual al número total de orbitales atómicos que se combinan. Para el caso de moléculas diatómicas de bajo peso molecular, como en el caso del N_2 , ocurre un efecto de interacciones complejas entre el orbital $2s$ de un átomo y $2p$ del otro, haciendo que el orbital molecular $3\sigma_g$ tenga más energía que los orbitales moleculares $1\pi_u$, caso que no sucede con moléculas más pesadas como el O_2 .⁴

Figura 2: Diagrama de Energía de los orbitales moleculares de la molécula de N_2 .



⁴Chang, Raymond. *Química*. (Editorial McGraw-Hill), 2010. ISBN: 9786071503077.

En la figura 2 se puede observar el diagrama de energía de los orbitales moleculares para la molécula de N_2 , que es útil para deducir las configuraciones electrónicas de los primeros cuatro estados electrónicos del ion molecular N_2^+ que se obtiene del N_2 al desprenderse de un electrón.⁵

$$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g 1\pi_u^4 \quad (1.5)$$

$$N_2^+(A^2\Pi_u) : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^3 \quad (1.6)$$

$$N_2^+(B^2\Sigma_u^+) : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 \quad (1.7)$$

$$N_2^+(C^2\Sigma_u^+) : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g 1\pi_u^3 1\pi_g \quad (1.8)$$

Estos estados electrónicos del N_2^+ se han podido determinar de manera teórica a partir de cálculos con el método de interacción de configuraciones (CI abreviado en inglés), en un orden de 3000 configuraciones⁶.

1.3. CURVAS DE ENERGÍA POTENCIAL DE LOS ESTADOS ELECTRÓNICOS DEL N_2^+

Cada uno de los estados electrónicos anteriormente descritos poseen una energía característica que se puede describir en función de la distancia internuclear, ya que los núcleos de una molécula diatómica se acercan y se alejan entre ellos como si fuesen un oscilador, es decir, las moléculas vibran, y lo hacen de manera cuántica, por lo tanto, presentan modos vibracionales cuantizados. Estas energías se conocen como curvas de energía potencial o pozos de potencial. En un principio se solían calcular de manera aproximada a partir de resultados experimentales de constantes espectroscópicas, mediante métodos como el de RKR (Rydberg-Klein-Rees-Vanderslice), el cual entrega valores de R_{min} y R_{max} para cada vibración a una energía U .⁷ Más tarde, con el desa-

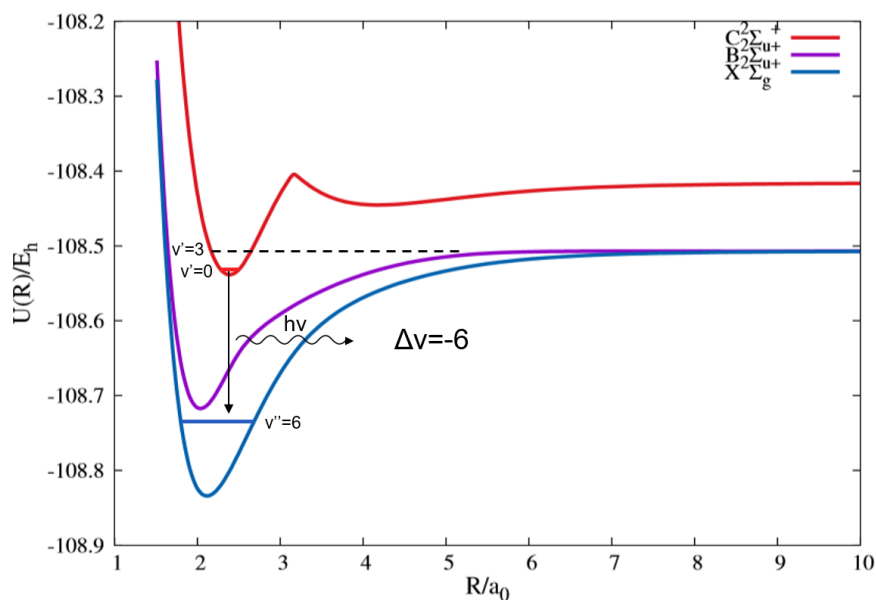
⁵Cade, Paul E.; Sales, K. D. y Wahl, Arnold C. «Electronic Structure of Diatomic Molecules. III. A. Hartree—Fock Wavefunctions and Energy Quantities for $N_2(X_1\Sigma_g^+)$ and $N_2^+(X_2\Sigma_g^+, A_2\Pi_u, B_2\Sigma_u^+)$ Molecular Ions». En: *The Journal of Chemical Physics* 44.5 (1966), págs. 1973-2003.

⁶Collins, L A; Cartwright, D C y Wadt, W R. «Electronic transitions in N_2^+ ». En: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 13.20 (1980), págs. L613-L618.

⁷Singh, Ran B. y Rai, D.K. «Potential-energy curves for O_2^+ , N_2^+ , and CO^+ ». En: *Journal of Molecular Spectroscopy* 19.1-4 (1966), págs. 424-434.

rrollo de los computadores, se hizo viable el cálculo mecanocuántico de las curvas de energía potencial de moléculas diatómicas, sin embargo, los cálculos no son posibles si se tiene en cuenta el movimiento de los núcleos y el movimiento de los electrones en el Hamiltoniano total de la ecuación de Schrödinger, es por eso que para facilitar el cálculo se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer, que consiste en separar el movimiento nuclear del movimiento electrónico, debido a que los núcleos son miles de veces más pesados que los electrones, por lo tanto, la densidad electrónica prácticamente se ajusta de manera inmediata para un pequeño cambio en el movimiento de los núcleos.⁸ Así, los cálculos mecanocuánticos se realizan para diversas configuraciones electrónicas en la molécula, suponiendo que los núcleos se encuentra en reposo; las posiciones de los núcleos van variando a medida que se realizan los cálculos electrónicos.⁹

Figura 3: Curvas de energía potencial de los estados electrónicos X, B y C del N_2^+ .



Fuente: Paulus, B.; Pérez-Torres, J. F. y Stemmler, C. «Time-dependent description of the predissociation of N_2^+ in the $C^2\Sigma_u^+$ state». En: *Phys. Rev. A* 94 (5 2016), pág. 053423

⁸Moore, John W. *Kinetics and Mechanism*. Wiley-Interscience, 1981. 476 págs. ISBN: 0471035580.

⁹Kołos, Włodzimierz; Szalewicz, Krzysztof y Monkhorst, Hendrik J. «New Born–Oppenheimer potential energy curve and vibrational energies for the electronic ground state of the hydrogen molecule». En: *The Journal of Chemical Physics* 84.6 (mar. de 1986), págs. 3278-3283.

En la figura 3 se pueden apreciar las curvas de potencial para los estados $X^2\Sigma_g^+$, $B^2\Sigma_u^+$ y $C^2\Sigma_u^+$ del N_2^+ , también se puede observar una de las transiciones que ocurren entre los niveles vibracionales $\nu' = 0$ del estado electrónico C y $\nu'' = 6$ del estado electrónico X con la emisión de un fotón de energía $\hbar\omega$.

Los caracteres que se usan para nombrar los tres estados electrónicos que se observan en la figura 3, siguen la forma $^{2S+1}\Lambda$, donde $\Lambda = |M_L|$ es la magnitud del momento angular orbital total con respecto al eje z que sería el eje internuclear. Para una molécula diatómica, Λ puede tomar los valores $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ donde $0 \rightarrow \Sigma$, $1 \rightarrow \Pi$ y $2 \rightarrow \Delta$. Cuando $\Lambda = 0$ los orbitales son simétricos respecto al eje internuclear y son orbitales σ , cuando $\Lambda = 1$ los orbitales son π y cuando $\Lambda = 2$, los orbitales son δ . S, al igual que para átomos, indica el spin total de la molécula, y por lo general, se suele colocar un subíndice g o u a la derecha del término Λ que indica si la función de onda electrónica no cambia de signo (g) o si cambia de signo (u) tras la inversión con respecto del punto medio de los dos núcleos. Los estados sigma pueden tener un $+$ o un $-$ como superíndice dependiendo si la función de onda es simétrica o antisimétrica con respecto a la reflexión en cualquier plano que contenga el eje internuclear.¹⁰

1.4. ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER, AUTOVALORES Y AUTOFUNCIONES DEL N_2^+

En 1989 C. C. Marston y G. G. Balint-Kurti presentaron un nuevo método que permite calcular las autofunciones y autovalores de la ecuación de Schrödinger de sistemas cuánticos, que se basa en el algoritmo de la transformada de Fourier, a este método lo llamaron método de discretización del Hamiltoniano en un grid de Fourier, el cual emplea el principio variacional en el que las autofunciones y los autovalores del Hamiltoniano \hat{H} se calculan en un grid $x \in [x_{min}, x_{max}]$ de N_x puntos. La ventaja de este método es su simplicidad con respecto a otras técnicas, ya que las funciones propias del operador \hat{H} , son generadas directamente como las amplitudes de las funciones de onda en los puntos del grid y no son dadas como la combinación lineal de cualquier set de

¹⁰Roger L. DeKock, Harry B. Gray. *Chemical Structure and Bonding*. University Science Books, U.S., 1991. 491 págs. ISBN: 093570261X.

funciones base.¹¹

Entonces, es posible calcular los valores propios y funciones propias del ion molecular N_2^+ , un sistema cuántico estático (no depende del tiempo) que consta de dos átomos que se mueven de acuerdo a un potencial $V(\hat{x})$, que corresponde a las curvas de energía potencial de los estados electrónicos descritos anteriormente; como la molécula también rota, hay que incluir dicho movimiento en el Hamiltoniano. Siguiendo el método de discretización de Marston y Balint-Kurti, primero se deben plantear los puntos x_{max} y x_{min} del grid en el que vibra la molécula, esto se puede determinar de las gráficas de energía potencial que se muestran en la figura 3, así, los elementos x_i se pueden calcular como $x_i = x_{min} + (i - 1)\Delta x$, donde el espacio uniforme Δx entre los puntos del grid se calcula así:

$$\Delta x = \frac{x_{max} - x_{min}}{N_x - 1} \quad (1.9)$$

donde N_x es el número total de puntos en el grid, que debe ser un número impar para facilitar el método. Luego, el Hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, se discretiza siguiendo la ecuación 1.11:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(x_i) = E\psi(x_i) \quad (1.10)$$

$$H_{ij} = T_{ij} + V(x_i)\delta_{ij} + \frac{J(J+1)}{2Mx_i^2} \quad (1.11)$$

el primer término del Hamiltoniano de la ecuación 1.11 corresponde a una matriz que contiene los elementos de energía cinética, el segundo término es la energía potencial de los estados electrónicos del N_2^+ , el tercer término corresponde a la energía rotacional de la molécula, M es la masa reducida de la molécula $M = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ y δ_{ij} es la delta de Kronecker, que toma valores $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$, y en caso contrario $\delta_{ij} = 0$.

Como la longitud total del grid $(N_x - 1)\Delta x$ es igual a la longitud de onda máxima, entonces, la relación entre el espacio del grid en coordenadas espaciales \hat{x} y el espacio

¹¹Marston, C. Clay y Balint-Kurti, Gabriel G. «The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions». En: *The Journal of Chemical Physics* 91.6 (1989), págs. 3571-3576.

recíproco de momento \hat{k} , se puede expresar como:

$$\Delta p = \frac{2\pi}{\lambda_{max}} = \frac{2\pi}{(N_x - 1)\Delta x} \quad (1.12)$$

Con la relación anterior (ecuación 1.12) se puede calcular la matriz de energía cinética de la siguiente manera:

$$T_{ij} = \frac{1}{(N_x - 1)M} \sum_{k=1}^{N_p} (k\Delta p)^2 \cos(k\Delta p(x_j - x_i)) \quad (1.13)$$

nótese que en la ecuación anterior (ecuación 1.13), hay una sumatoria que va desde $k = 1$ hasta N_p que es el punto medio en el grid del espacio de momento.

Una vez se han calculado los elementos de la matriz T_{ij} , se pueden obtener los elementos de la matriz del Hamiltoniano de la ecuación 1.11 si se conoce el valor del potencial $V(x_i)$ en cada punto del grid. Teniendo en cuenta la matriz del Hamiltoniano, se minimiza el valor esperado de la energía total con respecto a los coeficientes de desarrollo de las funciones de onda ψ_i , así se obtiene una serie de ecuaciones seculares:

$$(H_{ij} - \delta_{ij}E_j)C_{ij} = 0 \quad (1.14)$$

que al desarrollarlas, se obtienen los autovalores E_j de los estados de energía vibracional, de la molécula N_2^+ a un estado rotacional J determinado, que caen por debajo de la energía de disociación de la curva de potencial $V(\hat{x})$, y los autovectores C_{ij} , que dan las soluciones a la ecuación de Schrödinger evaluadas en cada punto del grid; estos autovectores deben ser normalizados con una división por $\sqrt{\Delta x}$.

1.5. APROXIMACIÓN DIPOLAR

Como los sistemas moleculares presentan diferentes estados electrónicos con distintos valores de energía, es posible que los electrones transiten entre dichos estados, sin embargo, para ello se tienen que dar las condiciones energéticas necesarias para la transición. Si la molécula absorbe un fotón cuya energía es igual a la diferencia de energías entre

el estado electrónico en el que se encuentra y uno de energía más alta, dicho electrón transitará al estado más energético, conocido también como estado excitado; también se puede dar el caso en el que la molécula se encuentre en un estado excitado y transite a un estado de menor energía, emitiendo un fotón cuya energía es igual a la diferencia de energía entre los estados de transición. La absorción de radiación puede ser entendida como una interacción entre el sistema molecular con un campo electromagnético externo cuya frecuencia es igual a $\Delta E/\hbar$ (ΔE es la diferencia de energía entre dos estados electrónicos de la molécula), el cual hace que la función de onda del sistema molecular entre en resonancia con el campo y pueda transitar a un estado más energético. Cuando se trata con este tipo de interacción entre la radiación y un sistema electrónico molecular, se puede realizar una aproximación que se conoce como aproximación dipolar¹², que consiste en despreciar la variación espacial del potencial vector $A(r, t) = A_0 e^{i\omega t} e^{-ik \cdot r}$ de la onda electromagnética para obtener una expresión para el Hamiltoniano de interacción electrón-radiación $\hat{H}'(x, t)$, y para la que hay que tener en cuenta que la longitud de onda de la radiación es mucho mayor que el diámetro d del sistema atómico o molecular por tanto la magnitud de $|kr| = |2\pi r/\lambda| \ll 1$ para $r \leq d$, así $e^{-ik \cdot r} \approx 1$ y el potencial vector toma la forma:

$$A(r, t) \approx A(t) = A_0 e^{i\omega t} \quad (1.15)$$

teniendo en cuenta que el potencial vector se relaciona con el campo eléctrico mediante el gauge de Coulomb de la siguiente manera:

$$E(t) = -\frac{\partial A(t)}{\partial t} \quad (1.16)$$

se puede calcular el Hamiltoniano de interacción con la expresión del potencial de interacción entre un sistema de partículas cargadas y un campo eléctrico $V_{int.} = \mu \cdot \frac{\partial A}{\partial t} = -\mu \cdot E(t)$, donde μ es el momento dipolar eléctrico. Entonces si se tiene en cuenta la parte real del potencial vector de una onda que viaja en dirección z y está polarizada en el plano xz, el potencial de interacción es $V_{int.} = -\mu_x E_{0x} \cos(\omega t)$.

¹²Requena, Alberto y Zúñiga, José. *Espectroscopia (Spanish Edition)*. Pearson Publications Company, 2005. ISBN: 84-205-3677-6.

Por lo tanto el Hamiltoniano de interacción electrón-radiación toma la forma:

$$\hat{H}'(t) = -\mu_x E_{0x} \cos(\omega t) \quad (1.17)$$

en la que se puede ver que depende de la coordenada espacial x a través del momento dipolar.

1.6. PROBABILIDAD DE TRANSICIÓN

El espectro del segundo sistema negativo de la molécula de N_2^+ se debe a la transición de emisión de fotones, desde un estado electrónico excitado ($C^2\Sigma_u^+$) al estado basal de energía ($X^2\Sigma_g^+$), y consiste en una serie de bandas en la región de 2230-1270 Å.¹³ Este espectro se puede obtener teóricamente si se calculan las probabilidades de emisión espontánea de la transición C-X, y para ello hay que tener en cuenta los siguientes conceptos.

1.6.1. MOMENTO DIPOLAR DE TRANSICIÓN ELECTRÓNICA :

Un sistema molecular que interacciona con un campo electromagnético, es capaz de absorber un fotón sólo si posee un dipolo oscilando a la misma frecuencia de aquel fotón. En mecánica cuántica, este dipolo oscilante se puede expresar como momento dipolar de transición electrónica entre dos estados inicial y final $\mu_{i \rightarrow f}(R)$, X y C para el caso del N_2^+ suponiendo una transición de absorción, y se define por la ecuación 1.18:¹⁴

$$\mu_{X \rightarrow C}(R) = \int \Psi_{X^2\Sigma_g^+}(\mathbf{q}; R) \sum_{i=1}^{13} (-\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}_i) \Psi_{C^2\Sigma_u^+}(\mathbf{q}; R) d\mathbf{q} \quad (1.18)$$

Donde el vector $\mathbf{q} = \{\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_{13}\sigma_{13}\}$, $\Psi_{X^2\Sigma_g^+}$ y $\Psi_{C^2\Sigma_u^+}$ son las funciones de onda

¹³Lofthus, Alf y Krupenie, Paul H. «The spectrum of molecular nitrogen». En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 6.1 (1977), págs. 113-307.

¹⁴Sathyanarayana. *Electronic Absorption Spectroscopy and Related Techniques*. Universities Press, 2001. ISBN: 8173713715.

de los estados electrónicos X y C, respectivamente, para valores de ν y J determinados; la razón de que la sumatoria sea desde 1 hasta 13 es debida a que el número de electrones de la molécula N_2^+ es de 13.

1.6.2. LA REGLA DE ORO DE FERMI :

La regla de oro de fermi viene de la teoría de perturbaciones para el caso en que una perturbación V de un sistema mecanocuántico $\hat{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_0 + V$, no depende del tiempo, pero el desarrollo a través del tiempo de dicho sistema, es descrito por las transiciones entre dos autofunciones del sistema sin perturbar $\mathcal{H}_0\Psi = E^{(0)}\Psi$. Esta regla de oro es una ecuación con la que se obtienen las probabilidades de transición entre dos estados de un sistema mecanocuántico y permite explicar las diferencias de intensidad entre las bandas espectrales de dicho sistema.¹⁵ Si la perturbación se debe a un acoplamiento dipolar, como en el caso de la absorción de un fotón para la transición entre los estados X y C del N_2^+ , la ecuación de la regla de oro toma la forma:

$$w_{1\rightarrow 2} = \frac{|\mu_{1\rightarrow 2}|^2 \rho(\nu_{1\rightarrow 2})}{6n^2\epsilon_0\hbar^2} \quad (1.19)$$

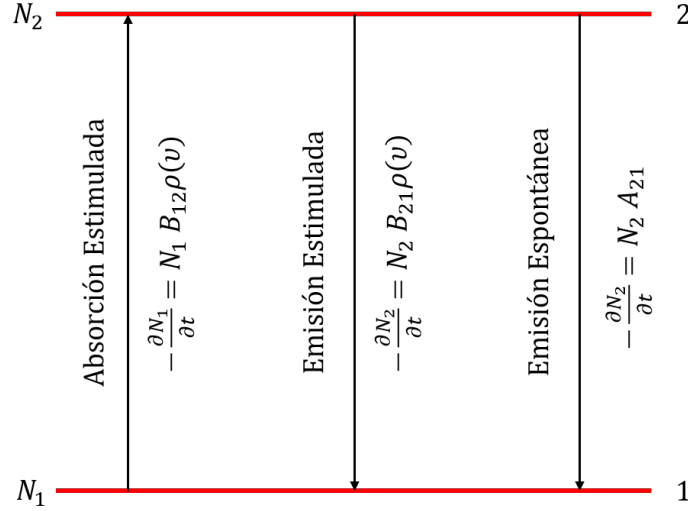
donde $\mu_{1\rightarrow 2}$ es la matriz de interacción y $\rho(\nu_{1\rightarrow 2})$ es la densidad de estados finales. Cabe resaltar que, la expresión del momento dipolar de transición vista en la sección 1.6.1, se relaciona con el término de la matriz de interacción, y nos permite observar que las transiciones más probables (más intensas) son aquellas cuyos estados inicial y final están mejor acoplados, es decir, las funciones de onda de dichos estados presentan un mayor solapamiento.

1.6.3. COEFICIENTES DE EINSTEIN PARA LA EMISIÓN :

Unos años antes de que se desarrollara la teoría cuántica, Einstein propuso un desarrollo termodinámico para tres eventos espectroscópicos observados experimentalmente, estos

¹⁵Merzbacher, Eugen. *Quantum Mechanics*. WILEY, 1998. 672 págs. ISBN: 0471887021.

Figura 4: Representación gráfica de los procesos de absorción estimulada, emisión estimulada y emisión espontánea entre dos estados 1 y 2.



son la absorción estimulada, la emisión estimulada y la emisión espontánea.¹⁶ Einstein planteó unas expresiones para las velocidades de estos procesos que se pueden ver en la figura 4 y con esto obtuvo dos ecuaciones para las velocidades de las transiciones a niveles superiores (W_{12}) y las transiciones a niveles inferiores (W_{21}):

$$W_{12} = N_1 B_{12} \rho(\nu) \quad (1.20)$$

$$W_{21} = N_2 B_{21} \rho(\nu) + N_2 A_{21} \quad (1.21)$$

en donde N_1 y N_2 son las poblaciones de los estados 1 y 2, $\rho(\nu)$ es la densidad de energía cuya frecuencia es igual a $h\nu = E_2 - E_1$ y B_{12} , B_{21} y A_{21} son las probabilidades de absorción estimulada, emisión estimulada y emisión espontánea, respectivamente. Entonces, si los procesos llegan al equilibrio, las velocidades de transición se igualan y por lo tanto:

$$N_1 B_{12} \rho(\nu) = N_2 B_{21} \rho(\nu) + N_2 A_{21} \quad (1.22)$$

de la ecuación anterior se puede despejar el término de la densidad de energía, pero

¹⁶Jeanne L. (Washington State University Pullman, USA) McHale. *Molecular Spectroscopy*. Taylor & Francis Inc, 2017. 457 págs. ISBN: 1466586583.

antes hay que tener en cuenta la relación de poblaciones de Boltzmann de dos estados sin perturbar:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{\frac{-h\nu}{k_B T}} \quad (1.23)$$

así, se llega a la siguiente expresión:

$$\rho(\nu) = \frac{N_2 A_{21}}{N_1 B_{12} - N_2 B_{21}} = \frac{A_{21}}{B_{12} \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - B_{21}} \quad (1.24)$$

de la cual g_1 y g_2 son los pesos estadísticos de los estados 1 y 2, respectivamente. Se asume que $\rho(\nu)$ es la densidad de energía del modelo del cuerpo negro, que a pesar de ser un modelo ideal, la expresión se puede aplicar de manera general, y si se iguala con la expresión de la ecuación 1.24, teniendo en cuenta que $g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$, se obtiene:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3 n^3}{c^3} \quad (1.25)$$

que es una ecuación que relaciona las probabilidades de emisión espontánea y emisión estimulada, y muestra que a medida que aumenta la frecuencia de la radiación, la emisión espontánea compite de manera más eficaz con la emisión estimulada. Esta ecuación tiene gran importancia ya que se puede relacionar con la regla de oro de Fermi debido a que la probabilidad de transición entre los estados 1 y 2 para el número total de moléculas en el estado 1, esto es multiplicar la regla de oro por N_1 , es igual a la probabilidad de absorción estimulada de Einstein $N_1 w_{12} = N_1 B_{12} \rho(\nu_{12})$, así:

$$B_{12} = \frac{|\mu_{1 \rightarrow 2}|^2}{6n^2 \epsilon_0 \hbar^2} \quad (1.26)$$

entonces, si se usa la ecuación 1.25 y la relación $g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$, se tiene una ecuación para calcular la probabilidad de emisión espontánea:

$$A_{21} = \frac{g_1}{g_2} \frac{16\pi^3 |\mu_{1 \rightarrow 2}|^2 n \nu^3}{3\epsilon_0 h c^3} \quad (1.27)$$

reescribiendo esta última ecuación en términos para la fotoemisión del N_2^+ debida a la

transición del estado $C^2\Sigma_u^+$ al $X^2\Sigma_g^+$, se obtiene:

$$A_{C\nu'J'}^{X\nu''J''} = \frac{g_{X\nu''J''}}{g_{C\nu'J'}} \frac{16\pi^3 |\mu_{X\nu''J'' \rightarrow C\nu'J'}|^2 n\nu^3}{3\epsilon_0 \hbar c^3} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (1.28)$$

donde ν es la frecuencia de la radiación emitida y $\mu_{X\nu''J'' \rightarrow C\nu'J'}$ se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\mu_{X\nu''J'' \rightarrow C\nu'J'} = \int \Psi_{X\nu''J''}(R) \mu_{X \rightarrow C}(R) \Psi_{C\nu'J'}(R) dR \quad (1.29)$$

en la que $\mu_{X \rightarrow C}(R)$ se calcula de la manera que se describió en la sección 1.6.1; $\Psi_{X\nu''J''}(R)$ y $\Psi_{C\nu'J'}(R)$ son las funciones de onda para sus respectivos estados electrónicos a determinados niveles vibracionales y rotacionales. Las ecuaciones de Schrödinger que se necesitan para el cálculo de las funciones de onda anteriores son las siguientes.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{J(J+1)}{2MR^2} + U_C(R) \right] \Psi_{C\nu J}(R) = E_{C\nu J} \Psi_{C\nu J}(R) \quad (1.30)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{J(J+1)}{2MR^2} + U_X(R) \right] \Psi_{X\nu J}(R) = E_{X\nu J} \Psi_{X\nu J}(R) \quad (1.31)$$

Hay que destacar que el término A_C^X surge de una ecuación de velocidad de primer orden ($-\partial N_C / \partial t = N_C A_C^X$), por lo tanto, el inverso de dicho coeficiente es el tiempo de vida de la radiación $\tau_{rad} = 1/A_C^X$.

Sin embargo, como la emisión puede ocurrir desde un vibracional ν' del estado C a distintos vibracionales ν'' del estado X, entonces, la probabilidad total de la emisión de fluorescencia es igual a la suma de todas las probabilidades de emisión para cada transición $C(\nu') \rightarrow X(\nu'')$:¹⁷

$$\Gamma_{C\nu'J'}^{fl} = \sum_{\nu''} A_{C\nu'J'}^{X\nu''J''} \quad (1.32)$$

con la cual se puede calcular la eficiencia cuántica de la fotoemisión de la siguiente manera:

$$\chi_{C\nu'J'}^{X\nu''J''} = \frac{A_{C\nu'J'}^{X\nu''J''}}{(\Gamma_{C\nu'J'}^{fl} + \Gamma_{C\nu'J'}^{dis})} \quad (1.33)$$

¹⁷Demekhin y col., «Investigation of $N_2^+(C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ Fluorescence Excited through Auger Decay of the $1s^{-1}\pi^*$ Resonance», óp.cit.

la razón por la que se incluye el término $\Gamma_{C_{\nu',J'}}^{dis}$, en la ecuación anterior, es porque la molécula de N_2^+ en el estado excitado $C^2\Sigma_u^+$, puede caer a un estado predisociativo $B^2\Sigma_u^+$, afectando la intensidad de las señales en el espectro. Con la ecuación 1.33 se puede construir, de manera teórica, el espectro de emisión del segundo sistema negativo del N_2^+ , graficando los valores de intensidad $\chi_{C_{\nu',J'}}^{X_{\nu'',J''}}$ vs la longitud de onda del fotón de energía $E_{C_{\nu',J'}} - E_{X_{\nu'',J''}}$.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.1. CÁLCULO DE LOS AUTOVALORES Y LAS AUTOFUNCIONES DE LOS ISÓTOPOS DEL ION MOLECULAR N_2^+

El cálculo de los autovalores y las autofunciones del Hamiltoniano para el movimiento vibracional y rotacional del N_2^+ se realizó con el método de discretización del Hamiltoniano en un grid de Fourier visto en la sección 1.4, empleando el lenguaje de programación FORTRAN. El cálculo fue realizado para los isótopos moleculares $^{14}\text{N}_2^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ y $^{15}\text{N}_2^+$, según los parametros listados en la tabla 1

Tabla 1: Datos de $M(m_e)$, x_{min} , x_{max} y N_x , necesarios para el cálculo de autovalores y autofunciones de los isótopos moleculares $^{14}\text{N}_2^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ y $^{15}\text{N}_2^+$.

	$^{14}\text{N}_2^+$	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$	$^{15}\text{N}_2^+$
$M(m_e)$	12763.02	13201.77	13671.76
x_{min}	1.52	1.52	1.52
x_{max}	20.0	20.0	20.0
N_x	1001	1001	1001

Los datos de las curvas de energía potencial, necesarios para los cálculos, fueron tomados del trabajo de B. Paulus, J. F. Perez-Torres y C. Stemmler.¹ Con todo lo anterior, se escribió un programa, cuyo código se encuentra en el anexo A, del cual se obtuvieron los valores de la energía total del sistema y las funciones de onda C_ν para los estados electrónicos $\text{C}^2\Sigma_u^+$ y $\text{X}^2\Sigma_g^+$, a valores del número cuántico rotacional J desde $J = 0$ hasta $J = 10$. Los datos de los autovalores del Hamiltoniano para el estado electrónico $\text{X}^2\Sigma_g^+$ de los tres isótopos a $J'' = 0$, se listan en la tabla 2, mientras que los datos para el estado electrónico $\text{C}^2\Sigma_u^+$ a $J' = 0$, se listan en la tabla 3.

¹Paulus, B.; Pérez-Torres, J. F. y Stemmler, C. «Time-dependent description of the predissociation of N_2^+ in the $\text{C}^2\Sigma_u^+$ state». En: *Phys. Rev. A* 94 (5 2016), pág. 053423.

Tabla 2: Valores de $E_\nu(E_h)$ de los estados vibracionales ν'' para el estado electrónico $X^2\Sigma_g^+$ a $J'' = 0$, de los isótopos moleculares $^{14}\text{N}_2^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ y $^{15}\text{N}_2^+$.

ν''	$E_\nu(E_h)(^{14}\text{N}_2^+)$	$E_\nu(E_h)(^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+)$	$E_\nu(E_h)(^{15}\text{N}_2^+)$
0	-108.829045	-108.829128	-108.829213
1	-108.819179	-108.819426	-108.819676
2	-108.809457	-108.809862	-108.810273
3	-108.799876	-108.800433	-108.801001
4	-108.790447	-108.791153	-108.791871
5	-108.781174	-108.782023	-108.782888
6	-108.772052	-108.773038	-108.774043
7	-108.763085	-108.764204	-108.765343
8	-108.754278	-108.755523	-108.756793
9	-108.745626	-108.746992	-108.748387
10	-108.737131	-108.738615	-108.740129

Nótese que en la tabla 3 se comparan los valores de energía de los estados vibracionales ν' para el estado $C^2\Sigma_u^+$, que se calcularon en este trabajo con los que calcularon los investigadores B. Paulus, J. F. Perez-Torres y C. Stemmler; se observa que los valores presentan buena correlación, por lo que el método de cálculo tiene validez.

Las figuras 5 y 6 muestran dos de las funciones de onda calculadas para los niveles vibracionales $\nu'' = 6$ y $\nu'' = 20$, respectivamente, del estado electrónico $X^2\Sigma_g^+$ con un nivel rotacional $J'' = 0$. De las figuras se destaca que las funciones de onda están confinadas en el pozo de potencial, hecho que es de esperarse en un sistema mecanocuántico.

Tabla 3: Valores de $E_\nu(E_h)$ de los estados vibracionales ν' para el estado electrónico $C^2\Sigma_u^+$ a $J' = 0$, de los isótopos moleculares $^{14}\text{N}_2^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ y $^{15}\text{N}_2^+$.

ν'	$E_\nu(E_h)(^{14}\text{N}_2^+)$	$E_\nu(E_h)(^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+)$	$E_\nu(E_h)(^{15}\text{N}_2^+)$	$E_\nu(E_h)(^{14}\text{N}_2^+)^a$
0	-108.533741	-108.533819	-108.533899	-108.533532
1	-108.524399	-108.524633	-108.524870	-108.524214
2	-108.515169	-108.515554	-108.515945	-108.514974
3	-108.506052	-108.506583	-108.507124	-108.505869
4	-108.497060	-108.497733	-108.498419	-108.496891
5	-108.488203	-108.489013	-108.489838	-108.488031
6	-108.479493	-108.480434	-108.481393	-108.479290
7	-108.470943	-108.472008	-108.473095	-108.470727
8	-108.462559	-108.463742	-108.464950	-108.462334
9	-108.454347	-108.455642	-108.456965	-108.454094
10	-108.446314	-108.447714	-108.449144	-108.446039

^aPaulus, B.; Pérez-Torres, J. F. y Stemmler, C. «Time-dependent description of the predissociation of N_2^+ in the $C^2\Sigma_u^+$ state». En: *Phys. Rev. A* 94 (5 2016), pág. 053423.

Figura 5: Gráfica de la curva de potencial del estado X y la función de onda del estado vibracional $\nu'' = 6$ de dicho estado electrónico ($J'' = 0$).

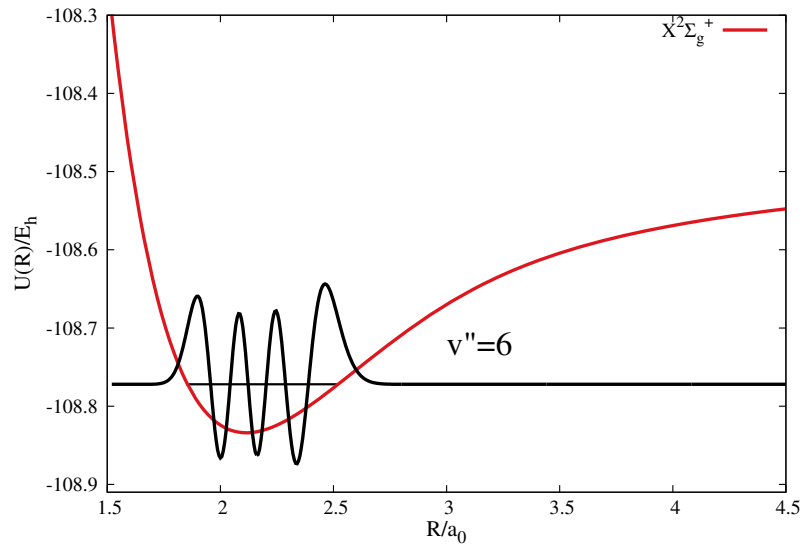
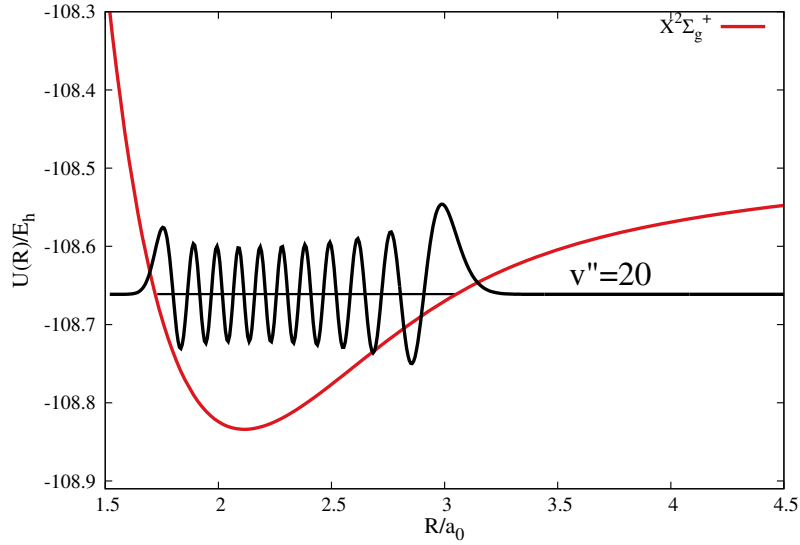


Figura 6: Gráfica de la curva de potencial del estado X y la función de onda del estado vibracional $v'' = 20$ de dicho estado electrónico ($J'' = 0$).



2.2. CÁLCULO DE LAS PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN Y LAS EFICIENCIAS CUÁNTICAS PARA LA FOTOEMISIÓN $C \rightarrow X$ DE LOS ISÓTOPOS DEL IÓN MOLECULAR N_2^+

Para construir el espectro de fotoemisión del segundo sistema negativo del ión molecular N_2^+ , se calcularon las eficiencias cuánticas vistas en la sección 1.6.3. Primero se realizó el cálculo de las probabilidades de transición $A_{C_{\nu',j'}}^{X_{\nu'',j''}}$, de los primeros 10 vibratoriales (ν') del estado $C^2\Sigma_u^+$, cuya ecuación se adaptó para ser calculada en unidades atómicas de la siguiente manera:

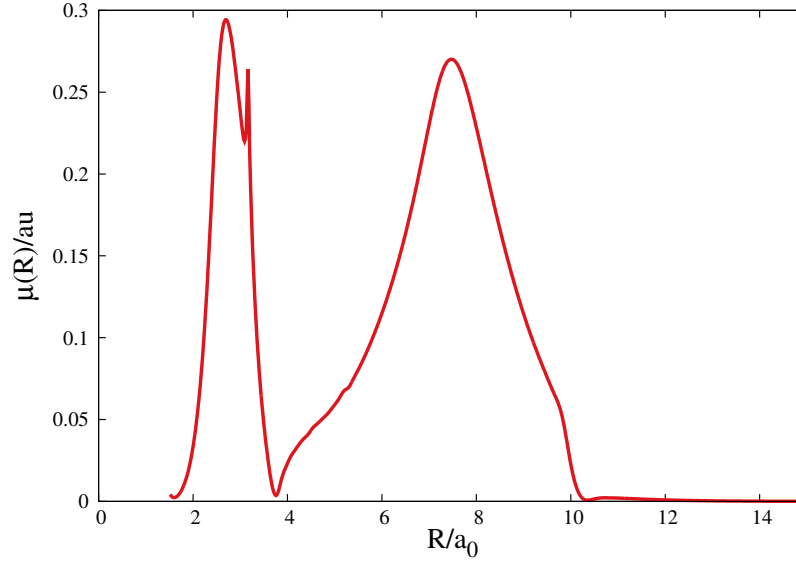
$$A_{C_{\nu',j'}}^{X_{\nu'',j''}} = \frac{4|\mu_{X_{\nu'',j''} \rightarrow C_{\nu',j'}}|^2 (E_{C_{\nu',j'}} - E_{X_{\nu'',j''}})^3}{3c^3} \quad (2.1)$$

Se tomaron los valores de $g_{C_{\nu',j'}} = g_{X_{\nu'',j''}} = 1$ y el resultado obtenido se divió por $1 \text{ au} = 2,418884 \times 10^{-17} \text{ s}$ para convertir a unidades de s^{-1} .² Los valores del momento

²Demekhin y col., «Investigation of $N_2^+(C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ Fluorescence Excited through Auger Decay of the $1s^{-1}\pi^*$ Resonance», óp.cit.

dipolar de transición $\mu_{X \rightarrow C}(R)$ (ver figura 7) necesarios para el desarrollo de la matriz de interacción $|\mu_{X, \nu'', j'' \rightarrow C, \nu', j'}|$, se calcularon de acuerdo a la metodología que usaron Paulus, Pérez-Torres y Stemmler.³

Figura 7: Momento dipolar de transición del N_2^+ .



Como los números cuánticos rotacionales de los estados C y X no pueden tomar cualquier valor, se siguieron las reglas de selección para moléculas diatómicas, que indican dos tipos de transiciones ΔJ para la estructura rotacional de cada banda vibracional de absorción, estas son la rama R $J_X = J_C + 1$ y la rama P $J_X = J_C - 1$;⁴ Sin embargo, para el caso de la emisión, las reglas de selección cambian para que una misma línea de absorción corresponda con la misma línea de emisión:

$$\text{Rama R} \rightarrow J_X = J_C - 1 \Rightarrow \Delta J = -1 \quad (2.2)$$

$$\text{Rama P} \rightarrow J_X = J_C + 1 \Rightarrow \Delta J = +1 \quad (2.3)$$

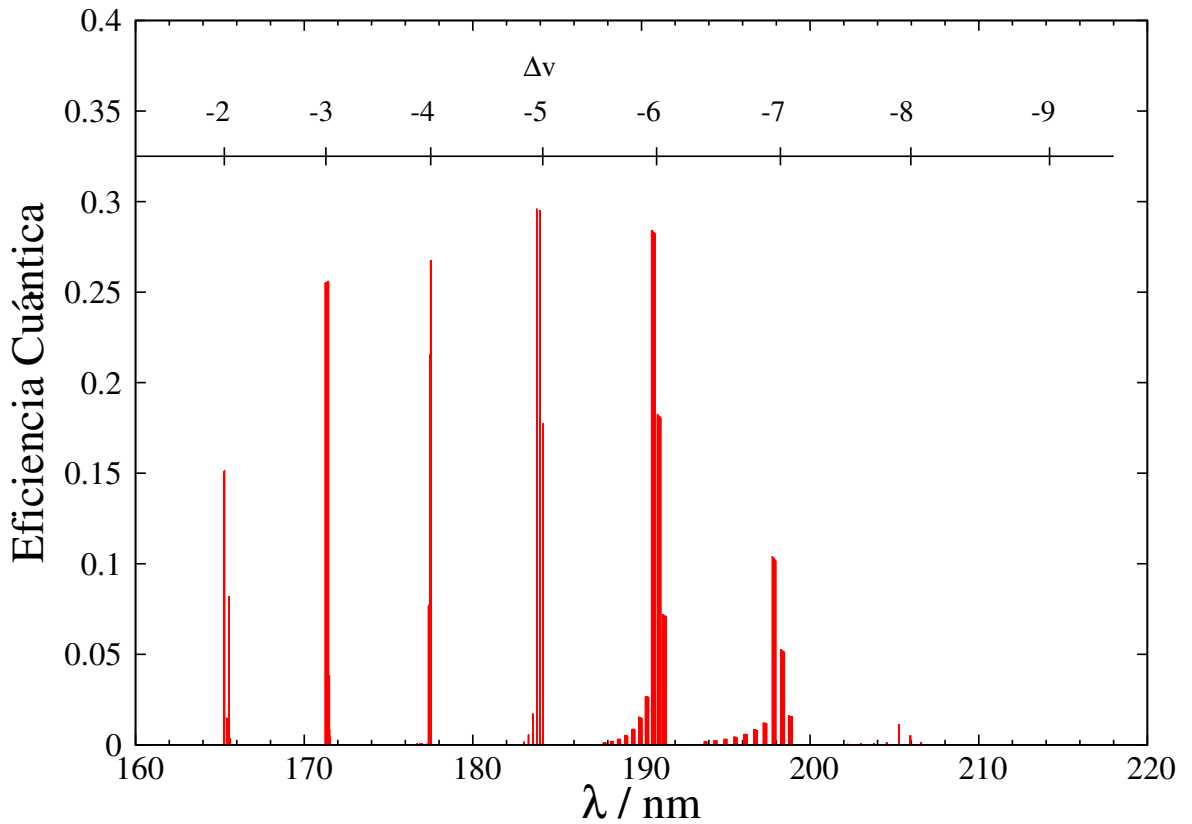
³Paulus; Pérez-Torres y Stemmler, «Time-dependent description of the predissociation of N_2^+ in the $C^2\Sigma_u^+$ state», óp.cit.

⁴Thorne, Anne y col. *Spectrophysics: Principles and Applications*. Springer, 1999. ISBN: 3540651179.

Con lo anterior se calcularon las eficiencias cuánticas $\chi_{C_{\nu', J'}}^{X_{\nu'', J''}}$ de las transiciones $C^2\Sigma_u^+(\nu', J') \rightarrow X^2\Sigma_g^+(\nu'', J'')$, para los isotopos $^{14}\text{N}_2^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ y $^{15}\text{N}_2^+$, usando un programa FORTRAN, cuyo código se encuentra en el anexo B, que lee los autovalores y autofunciones del programa anterior, y ejecuta los cálculos mencionados.

Así, se pudo obtener un espectro teórico para el $^{14}\text{N}_2^+$ que se observa en la figura 8, y muestra las bandas de emisión para cada transición $\Delta\nu$ a su respectivo valor de longitud de onda λ . El espectro que se obtuvo simula con buena exactitud los resultados experimentales que obtuvieron R. F. Hollan and W. B. Maier II.⁵

Figura 8: Espectro del $^{14}\text{N}_2^+$ calculado teóricamente.



⁵Holland, Redus F. y Maier, William B. «Production of Light by Collisions of 2.5-490 eV He⁺ with N₂: NI, N₂⁺ Second Negative, and Unresolved Emissions between 1200 and 3200 Å*». En: 55.3 (1971), págs. 1299-1314.

Para observar la estructura rotacional del espectro de fotoemisión, se graficaron las eficiencias cuánticas vs la longitud de onda λ para las líneas de emisión correspondientes a las transiciones $\Delta\nu = -6, -7$ para los isótopos $^{14}\text{N}_2^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ y $^{15}\text{N}_2^+$, debido a que las funciones de onda para esas transiciones están mejor acopladas y por tanto, son transiciones con mayor probabilidad.

Figura 9: Gráfica del espectro de emisión del $^{14}\text{N}_2^+$, de las transiciones $(v'-v'')=-6$ para los primeros 10 niveles vibracionales del estado C.

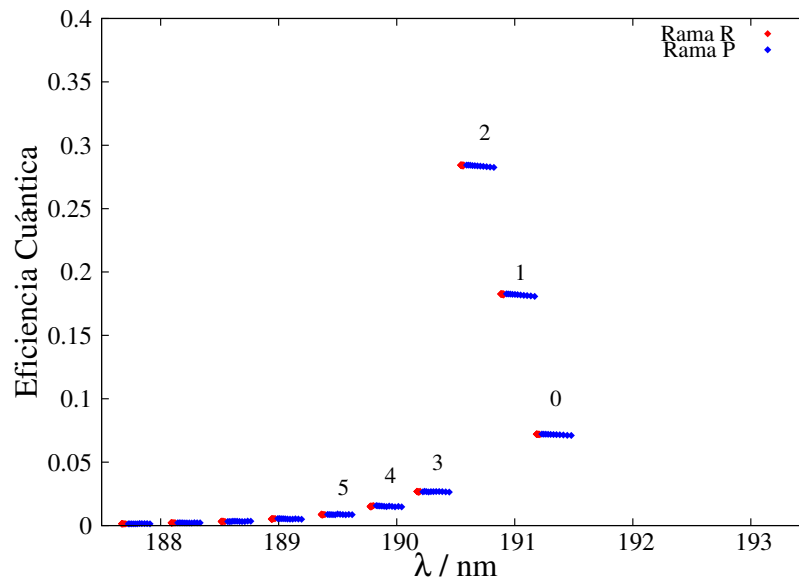
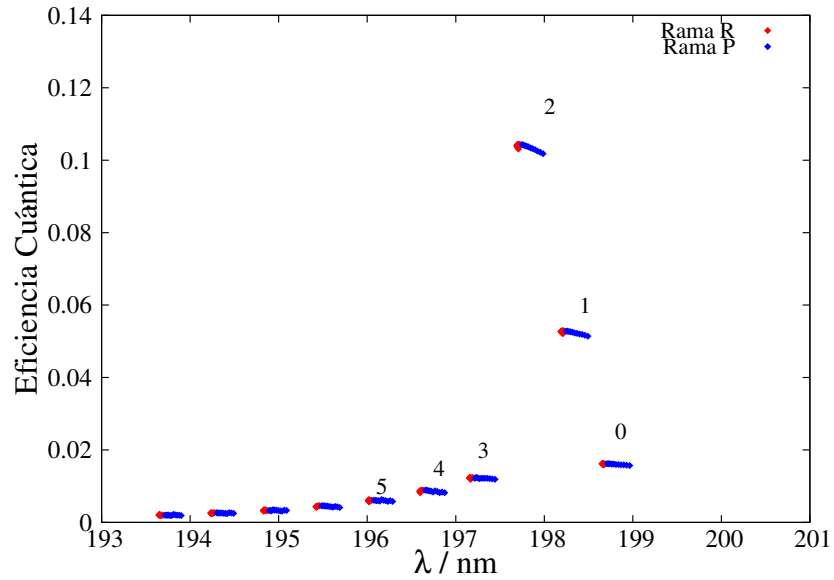


Figura 10: Gráfica del espectro de emisión del $^{14}\text{N}_2^+$, de las transiciones $(v'-v'')=-7$ para los primeros 10 niveles vibracionales del estado C.



Las figuras 9 y 10 muestran que para los niveles vibracionales $\nu' \geq 3$ del estado C del $^{14}\text{N}_2^+$, las líneas de emisión desaparecen debido a que las probabilidades de transición al estado predissociativo B, son mucho mayores que para la transición al estado X. También se muestra la estructura rotacional, rama R y P, de cada banda de transición, sin embargo, en el código del programa no se ha hecho el cálculo termodinámico para las transiciones rotacionales, por tanto, cada transición rotacional se observa con la misma intensidad. Cuando se comparan estos espectros con los que obtuvieron Ph. V. Demekhin y colaboradores,⁶ se observa una tendencia similar, sin embargo, hay un desplazamiento de 1 nm de cada línea espectral, lo que sugiere que existen diferencias de calidad de las curvas de energía potencial que se usaron en los cálculos.

También se graficaron los espectros para las transiciones de fotoemisión $\Delta\nu = -6, -7$ de los isótopos $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ y $^{15}\text{N}_2^+$ que se observan en las figuras 11, 12, 13 y 14.

⁶Demekhin y col., «Investigation of $\text{N}_2^+(C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ Fluorescence Excited through Auger Decay of the $1s^{-1}\pi^*$ Resonance», óp.cit.

Figura 11: Gráfica del espectro de emisión del $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$, de las transiciones $(v'-v'')=-6$ para los primeros 10 niveles vibracionales del estado C.

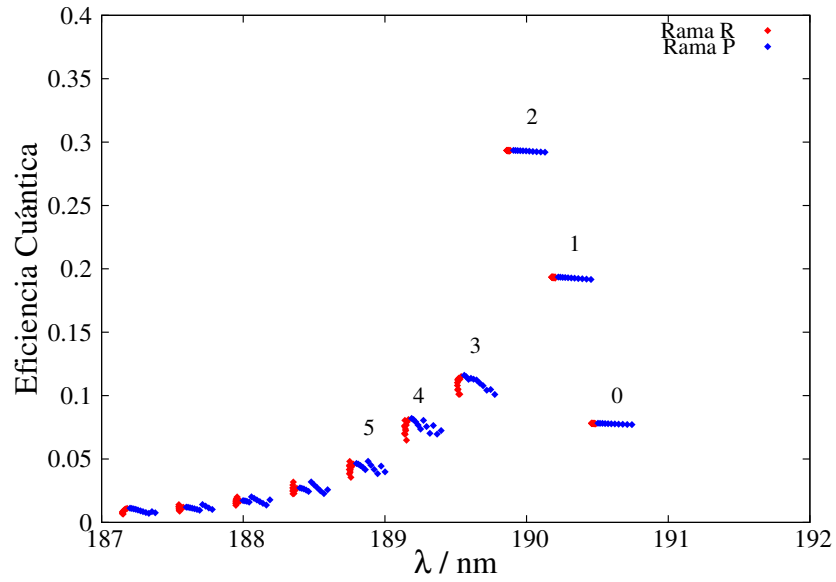


Figura 12: Gráfica del espectro de emisión del $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$, de las transiciones $(v'-v'')=-7$ para los primeros 10 niveles vibracionales del estado C.

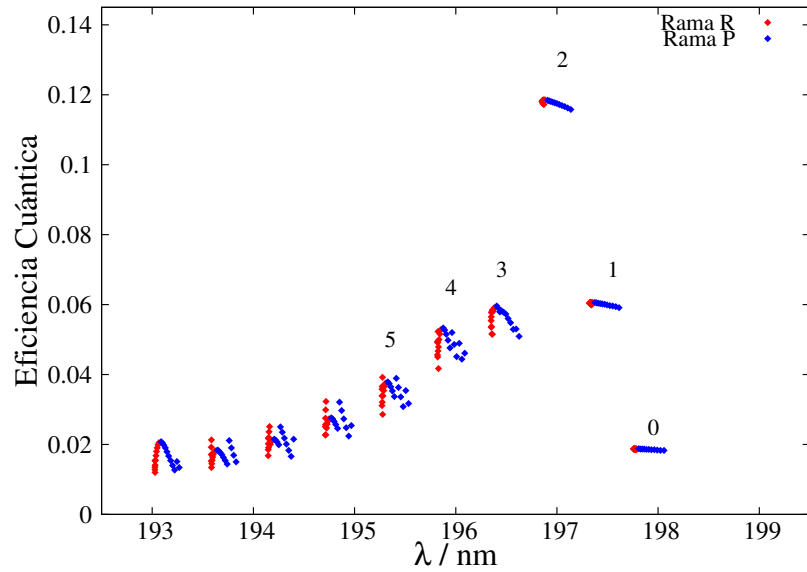


Figura 13: Gráfica del espectro de emisión del $^{15}\text{N}_2^+$, de las transiciones $(v'-v'')=-6$ para los primeros 10 niveles vibracionales del estado C.

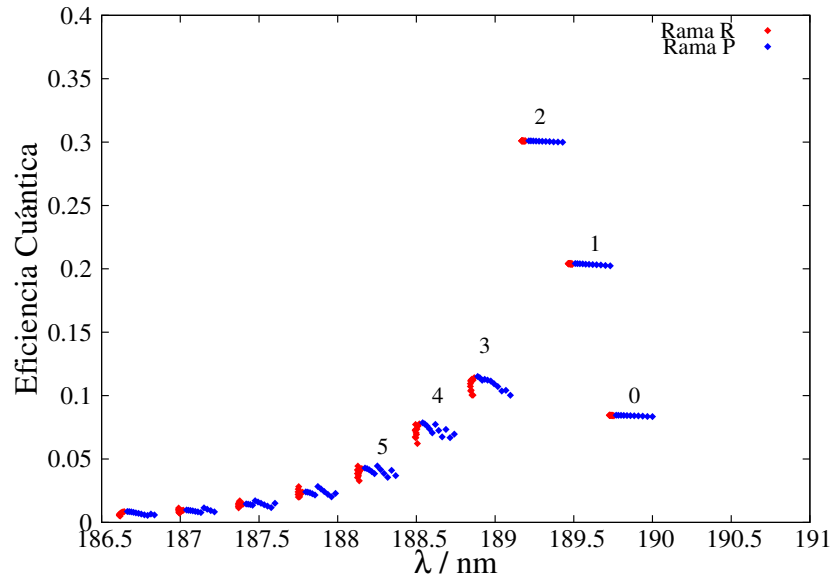
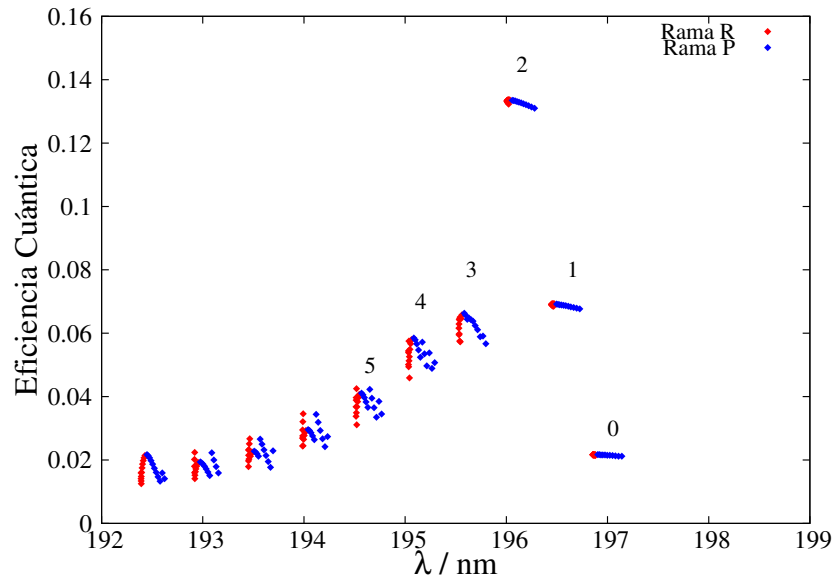


Figura 14: Gráfica del espectro de emisión del $^{15}\text{N}_2^+$, de las transiciones $(v'-v'')=-7$ para los primeros 10 niveles vibracionales del estado C.



Se puede observar que para los isótopos $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ y $^{15}\text{N}_2^+$, las probabilidades de transición de fotoemisión $\text{C}\rightarrow\text{X}$ para los niveles vibracionales $\nu'\geq 3$, van incrementando respecto a la predisiociación, y que las transiciones rotacionales, afectan las probabilidades de transición, ya que las intensidades de las líneas espectrales para la estructura rotacional, varían pese a que no se hizo desarrollo termodinámico de las transiciones rotacionales, tal como sugieren las evidencias experimentales.

Para complementar, se realizaron comparaciones de los branching ratios (BR) de la fluorescencia (que es la relación de lo que se va por fotoemisión con respecto a la suma de los procesos de fotoemisión y predisiociación, en porcentaje) $\text{C}\rightarrow\text{X}$ para los niveles vibracionales ν' del estado C:

$$BR_{C\nu'J'}^{fl} = \frac{\Gamma_{C\nu'J'}^{fl}}{(\Gamma_{C\nu'J'}^{fl} + \Gamma_{C\nu'J'}^{dis})} \times 100\% \quad (2.4)$$

con los BR que se obtuvieron de trabajos experimentales de otros investigadores, para los isótopos $^{14}\text{N}_2^+$ y $^{15}\text{N}_2^+$.

Tabla 4: Branching ratios, en porcentaje (%), del $^{14}\text{N}_2^+$ calculados y comparados con los datos experimentales tomados de otros autores.

ν'	0	1	2	3	4	5	6
$\text{BR}(^{14}\text{N}_2^+)$	100	100	100	7.51	4.04	2.20	4.41
$\text{BR}(^{14}\text{N}_2^+)^a$	100	100	100	3.00	1.80	0.30	0.30
$\text{BR}(^{14}\text{N}_2^+)^b$	100	100	100	9.30	5.30	2.90	1.90
$\text{BR}(^{14}\text{N}_2^+)^c$	100	100	100	9.10	5.20	2.60	1.60

^aHrodmarsson, Helgi R. y col. «Isotope Effects in the Predissociation of Excited States of N_2^+ Produced by Photoionization of $^{14}\text{N}_2$ and $^{15}\text{N}_2$ at Energies Between 24.2 and 25.6 eV». En: *Frontiers in Chemistry* 7 (2019), pág. 222.

^bGovers, T.R.; Runstraat, C.A. van de y Heer, F.J. de. «Excitation and decay of the $\text{C}^2\Sigma_u^+$ state of N_2^+ following collisions of He^+ ions with N_2 isotopes». En: *Chemical Physics* 9.3 (1975), págs. 285-299. ISSN: 0301-0104.

^cEhresmann, A. y col. «Predissociation of the $\text{N}_2^+(\text{C}^2\Sigma_u^+)$ state observed via $\text{C}^2\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+$ fluorescence after resonant $1s^{-1}\pi^*$ excitation of N_2 molecule». En: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 39.6 (2006), págs. 119-126.

Tabla 5: Branching ratios, en porcentaje (%), del $^{15}\text{N}_2^+$ calculados y comparados con los datos experimentales tomados de otros autores.

ν'	0	1	2	3	4	5	6	7	8
BR($^{15}\text{N}_2^+$)	100	100	100	32.30	21.40	12.20	7.60	5.20	4.10
BR($^{15}\text{N}_2^+$) ^a	100	100	100	37.00	24.00	12.00	2.10	4.90	≤ 4
BR($^{15}\text{N}_2^+$) ^b	100	100	100	51.00	39.60	23.90	5.40	7.10	2.90

^aHrodmarsson, Helgi R. y col. «Isotope Effects in the Predissociation of Excited States of N_2^+ Produced by Photoionization of $^{14}\text{N}_2$ and $^{15}\text{N}_2$ at Energies Between 24.2 and 25.6 eV». En: *Frontiers in Chemistry* 7 (2019), pág. 222.

^bGovers, T.R.; Runstraat, C.A. van de y Heer, F.J. de. «Excitation and decay of the $\text{C}^2\Sigma_u^+$ state of N_2^+ following collisions of He^+ ions with N_2 isotopes». En: *Chemical Physics* 9.3 (1975), págs. 285-299. ISSN: 0301-0104.

En las tablas 4 y 5 se puede detallar que los valores de los BR para el caso del $^{14}\text{N}_2^+$ se acercaron más al del trabajo de T. R. Govers que al de H. R. Hrodmarsson, probablemente debido a que los cálculos efectuados no reproducen las condiciones experimentales del trabajo de H. R. Hrodmarsson. Mientras que para el caso del $^{15}\text{N}_2^+$, los BR se acercaron más a los valores del trabajo de H. R. Hrodmarsson, lo que indica que las condiciones poblacionales de los niveles rotacionales son idénticas a los de dicho trabajo. También se calculó el tiempo de vida media para la transición $\text{C}^2\Sigma_u^+(\nu' = 2) \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+(\nu'' = 8)$:

$$\tau(\nu' = 2) = \frac{1}{\Gamma_{C\nu',\nu'}^{fl}(s^{-1})} \times \frac{1 \text{ ns}}{10^{-9} \text{ s}} = \frac{1}{14183000} \times \frac{1}{10^{-9}} = 70.51 \text{ ns} \quad (2.5)$$

Que se comparó con el valor $\tau(\nu' = 2)$ para la misma transición, que reportó P. Erman,⁷ obteniéndose un error porcentual de:

$$\%Error = \frac{(78,9 - 70,51)}{78,9} \times 100 \% = 10,63 \% \quad (2.6)$$

⁷Erman, «Direct Measurement of the N_2^+ C State Predissociation Probability», óp.cit.

3. CONCLUSIONES

En este trabajo se utilizó el método de discretización del Hamiltoniano en un grid de Fourier propuesto por C. C. Marston y G. G. Balint-Kurti, para obtener los autovalores y autofunciones del Hamiltoniano nuclear de los estados electrónicos $C^2\Sigma_u^+$ y $X^2\Sigma_g^+$. Luego, con dichos resultados y teniendo en cuenta la regla de oro de Fermi y los coeficientes de Einstein, se realizó el cálculo teórico del espectro de fotoemisión de la transición de los estados $C \rightarrow X$. Con lo anterior, se observó que es posible reproducir en gran medida los resultados experimentales que se han reportado con respecto a la fotoemisión debida a la transición electrónica del estado $C^2\Sigma_u^+$ al estado $X^2\Sigma_g^+$.

Así mismo, se obtuvo un corrimiento de aproximadamente 1 nm del espectro calculado del $^{14}\text{N}_2^+$, con respecto al espectro experimental de la literatura. Esto se debe a la calidad de las curvas de energía potencial, es decir, existe un mínimo error teórico en los valores de la energía de dichas curvas.

Se evidenció que para los isótopos $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ y $^{15}\text{N}_2^+$, las probabilidades de transición predissociativa se ven afectadas por las variaciones en el número cuántico rotacional J' .

Las diferencias en los branching ratios, sugieren que las condiciones experimentales afectan en las probabilidades de fotoemisión, debida a la diferencia poblacional de los estados rotacionales J' a diferentes temperaturas. Por consiguiente, es necesaria la implementación de un cálculo termodinámico en el código del programa FORTRAN para verificar esta suposición, lo cual se deja como recomendación para futuros trabajos.

BIBLIOGRAFÍA

ABE, Shinsuke; EBIZUKA, Noboru; YANO, Hajime; WATANABE, Jun-ichi y BOROVIČKA, Jiří. «Detection of the N_2^+ First Negative System in a Bright Leonid Fireball». En: *The Astrophysical Journal* 618.2 (2004), págs. L141-L144.

CADE, Paul E.; SALES, K. D. y WAHL, Arnold C. «Electronic Structure of Diatomic Molecules. III. A. Hartree—Fock Wavefunctions and Energy Quantities for $N_2(X_1\Sigma_g^+)$ and $N_2^+(X_2\Sigma_g^+, A_2\Pi_u, B_2\Sigma_u^+)$ Molecular Ions». En: *The Journal of Chemical Physics* 44.5 (1966), págs. 1973-2003.

CHANG, Raymond. *Química*. (Editorial McGraw-Hill), 2010. ISBN: 9786071503077.

COLLINS, L A; CARTWRIGHT, D C y WADT, W R. «Electronic transitions in N_2^+ ». En: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 13.20 (1980), págs. L613-L618.

DEMEKHIN, Ph. V.; SUKHORUKOV, V. L.; WERNER, L.; EHRESMANN, A.; SCHARTNER, K. -H. y SCHMORANZER, H. «Investigation of $N_2^+(C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ Fluorescence Excited through Auger Decay of the $1s^{-1}\pi^*$ Resonance». En: *Optics and Spectroscopy* 102.3 (2007), págs. 330-340. ISSN: 1562-6911.

DEMTRÖDER, Wolfgang. *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics (Graduate Texts in Physics)*. Springer, 2011. ISBN: 9783642102974.

DOUGLAS, A. E. «The Near Ultraviolet Bands Of N_2^+ And The Dissociation Energies Of The N_2^+ And N_2 Molecules». En: *Canadian Journal of Physics* 30.4 (jul. de 1952), págs. 302-313.

EHRESMANN, A.; WERNER, L.; KLUMPP, S.; DEMEKHIN, Ph. V.; LEMESHKO, M. P.; SUKHORUKOV, V. L.; SCHATNER, K. -H. y SCHMORANZER, H. «Predissociation of the $N_2^+(C^2\Sigma_u^+)$ state observed via $C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ fluorescence after resonant $1s^{-1}\pi^*$ excitation of N_2 molecule». En: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 39.6 (2006), págs. 119-126.

ERMAN, Peter. «Direct Measurement of the N_2^+ C State Predissociation Probability». En: *Physica Scripta* 14.1-2 (1976), págs. 51-54.

GOVERS, T R; RUNSTRAAT, C A van de y HEER, F J de. «Isotope effects in the predissociation of the $C^2\Sigma_u^+$ state of N_2^+ ». En: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 6.4 (abr. de 1973), págs. L73-L76.

GOVERS, T.R.; FEHSENFELD, F.C.; ALBRITTON, D.L.; FOURNIER, P.G. y FOURNIER, J. «Molecular isotope effects in the thermal-energy charge exchange between He^+ and N_2 ». En: *Chemical Physics Letters* 26.1 (1974), págs. 134-137.

GOVERS, T.R.; RUNSTRAAT, C.A. van de y HEER, F.J. de. «Excitation and decay of the $C^2\Sigma_u^+$ state of N_2^+ following collisions of He^+ ions with N_2 isotopes». En: *Chemical Physics* 9.3 (1975), págs. 285-299. ISSN: 0301-0104.

HOLLAND, Redus F. y MAIER, William B. «Production of Light by Collisions of 2.5-490 eV He^+ with N_2 : NI, N_2^+ Second Negative, and Unresolved Emissions between 1200 and 3200 Å*». En: 55.3 (1971), págs. 1299-1314.

HRODMARSSON, Helgi R.; THISSEN, Roland; DOWEK, Danielle; GARCIA, Gustavo A.; NAHON, Laurent y GOVERS, Thomas R. «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». En: *Frontiers in Chemistry* 7 (2019), pág. 222.

JEANNE L. (WASHINGTON STATE UNIVERSITY Pullman, USA) McHale. *Molecular Spectroscopy*. Taylor & Francis Inc, 2017. 457 págs. ISBN: 1466586583.

KOŁOS, Włodzimierz; SZALEWICZ, Krzysztof y MONKHORST, Hendrik J. «New Born–Oppenheimer potential energy curve and vibrational energies for the electronic ground state of the hydrogen molecule». En: *The Journal of Chemical Physics* 84.6 (mar. de 1986), págs. 3278-3283.

LANGHOFF, Stephen R. y BAUSCHLICHER, Charles W. «Theoretical study of the first and second negative systems of N_2^+ ». En: *The Journal of Chemical Physics* 88.1 (1988), págs. 329-336.

LENNARD-JONES, J. E. «The determination of molecular orbitals». En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 198.1052 (jul. de 1949), págs. 1-13.

LOFTHUS, Alf y KRUPENIE, Paul H. «The spectrum of molecular nitrogen». En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 6.1 (1977), págs. 113-307.

MARSTON, C. Clay y BALINT-KURTI, Gabriel G. «The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions». En: *The Journal of Chemical Physics* 91.6 (1989), págs. 3571-3576.

MARX, R.; MAUCLAIRE, G. y FENISTEIN, S. «On the mechanism of the $He^+ + N_2$ thermal energy dissociative charge transfer reaction». En: *Chemical Physics Letters* 33.2 (1975), págs. 357-361.

MCQUARRIE, Donald A. *Quantum Chemistry, 2nd Edition*. UNIVERSITY SCIENCE BOOKS, 2007. 690 págs. ISBN: 1891389505.

MERZBACHER, Eugen. *Quantum Mechanics*. WILEY, 1998. 672 págs. ISBN: 0471887021.

MOORE, John W. *Kinetics and Mechanism*. Wiley-Interscience, 1981. 476 págs. ISBN: 0471035580.

PAULUS, B.; PÉREZ-TORRES, J. F. y STEMMLER, C. «Time-dependent description of the predissociation of N_2^+ in the $C^2\Sigma_u^+$ state». En: *Phys. Rev. A* 94 (5 2016), pág. 053423.

PAXTON, L. J. « CO^+ and N_2^+ in the Venus ionosphere». En: *Journal of Geophysical Research* 93.A8 (1988), pág. 8473.

REQUENA, Alberto y ZÚÑIGA, José. *Espectroscopia (Spanish Edition)*. Pearson Publications Company, 2005. ISBN: 84-205-3677-6.

ROCHE, A.L. y TELLINGHUISEN, Joel. «Predissociation and perturbations in the $C^2\Sigma_u^+$ state of N_2^+ from interaction with the $B^2\Sigma_u^+$ state». En: *Molecular Physics* 38.1 (1979), págs. 129-143.

ROGER L. DEKOCK, Harry B. Gray. *Chemical Structure and Bonding*. University Science Books, U.S., 1991. 491 págs. ISBN: 093570261X.

RUNSTRAAT, C.A. van de; HEER, F.J. de y GOVERS, T.R. «Excitation and decay of the $C_2\Sigma_u^+$ state of N_2^+ in the case of electron impact on N_2 ». En: *Chemical Physics* 3.3 (1974), págs. 431-450. ISSN: 0301-0104.

SATHYANARAYANA. *Electronic Absorption Spectroscopy and Related Techniques*. Universities Press, 2001. ISBN: 8173713715.

SINGH, Ran B. y RAI, D.K. «Potential-energy curves for O_2^+ , N_2^+ , and CO^+ ». En: *Journal of Molecular Spectroscopy* 19.1-4 (1966), págs. 424-434.

THORNE, Anne; LITZÉN, Ulf; JOHANSSON, Sveneric y LITZEN, Ulf. *Spectrophysics: Principles and Applications*. Springer, 1999. ISBN: 3540651179.

WATSON, William W. y KOONTZ, Philip G. «Nitrogen Molecular Spectra in the Vacuum Ultraviolet». En: *Physical Review* 46.1 (jul. de 1934), págs. 32-37.

WILKINSON, P. G. «THE FAR ULTRAVIOLET (C-X) BANDS OF N_2^+ ». En: *Canadian Journal of Physics* 34.3 (mar. de 1956), págs. 250-255.

ANEXOS

A. Código fortran para el cálculo de los autovalores y las autofunciones de los isótopos del ion molecular N_2^+

```
1   program fghm
2   use inter
3   implicit none
4   integer :: nx, i, j, k, np, ne, nR, JJ
5   INTEGER :: LWORK, INFO
6   REAL*8, ALLOCATABLE :: WORK(:)
7   real*8 :: dp, dx, xmin, xmax, pi, mass, m1, m2, meDa
8   real*8, allocatable :: x(:), E(:), V(:)
9   real*8, allocatable :: H(:, :), S(:, :), C(:, :), T(:, :)
10  character*1 :: ch
11  character*12 :: filepot
12
13  pi=2.0*asin(1.0)
14  meDa=5.48579909065d-4 ! Electron mass in Da
15  read(5,*)JJ
16  read(5,*)m1,m2
17  read(5,*)xmin
18  read(5,*)xmax
19  read(5,*)nx
20  read(5,*)filepot
21  mass=m1*m2/(m1+m2)
22  mass=mass/meDa
23
24  np=(nx-1)/2
25  dx=(xmax-xmin)/(nx-1)
26  dp=(2.0*pi)/((nx-1)*dx)
27  open(1, file=filepot)
28  read(1,*)ch, nR
29  allocate(xtmp(nR), ytmp(nR))
30  do i=1, nR
31     read(1,*)xtmp(i), ytmp(i)
32  enddo
33  close(1)
34  call precubsp(nR)
```

```

35     allocate(x(nx))
36     do i=1,nx
37         x(i)=xmin+(i-1)*dx
38     enddo
39     allocate(H(nx,nx),S(nx,nx),T(nx,nx))
40     allocate(V(nx))
41     do i=1,nx
42     do j=i,nx
43         T(i,j)=0.0
44         S(i,j)=0.0
45         do k=1,np
46             T(i,j)=T(i,j)+((k*dp)**2)*cos(k*dp*(x(j)-x(i)))
47         enddo
48         T(i,j)=T(i,j)/((nx-1)*mass)
49         H(i,j)=T(i,j)
50         if(i.eq.j)then
51             V(i)=finter(x(i))+((JJ*(JJ+1))/(2.0*mass*x(i)**2))
52             H(i,j)=H(i,j)+V(i)
53             S(i,j)=1.0
54         endif
55         H(j,i)=H(i,j)
56     enddo
57     enddo
58     allocate(C(nx,nx),E(nx))
59     write(6,*)INFO
60     LWORK=3*nx
61     ALLOCATE(WORK(LWORK))
62     CALL DSYGV(1,'V','U',nx,H,nx,S,nx,E,WORK,LWORK,INFO)
63     deallocate(WORK)
64     C=H/dsqrt(dx)
65     do i=1,10
66         if(E(i).lt.0.d0) write(6,*)i,E(i)
67     enddo
68     open(1,file='wvf.dat')
69     write(1,*)nx
70     do i=1,nx
71         write(1,*)x(i),(C(i,j),j=1,nx),(E(j),j=1,nx)
72     enddo
73     close(1)
74

```

```

75     deallocate (H,T,E,S,C)
76     end program
77

```

B. Código fortran para el cálculo del espectro de fotoemisión de los isótopos del ion molecular N_2^+

```

1     program radiat
2     use inter
3     implicit none
4     integer i , j , k , vC , vX , JC , JX , DelNu
5     integer :: nx , nxacop
6     real*8 , allocatable :: wvfC ( : , : ) , wvfX ( : , : ) , EC ( : ) , EX ( : ) , x ( : )
7     real*8 , allocatable :: GamRad ( : , : ) , GamDis ( : , : ) , GamFlu ( : ) , D ( : )
8     real*8 :: pi , delta , acum , mass , xval , xinf , xsup , wavelength , a , b
9     character*1 :: ch
10    character*23 :: file1 , file2 , file3 , fileacop
11
12    pi=2.d0*dasin (1.d0)
13    read (5 , *) JC
14    read (5 , *) file1
15    read (5 , *) JX
16    read (5 , *) file2
17    read (5 , *) fileacop
18    read (5 , *) file3
19    read (5 , *) DelNu
20    open (1 , file=file1 )
21    open (2 , file=file2 )
22    read (1 , *) nx
23    read (2 , *) nx
24    allocate ( wvfC ( nx , nx ) , wvfX ( nx , nx ) , EC ( nx ) , EX ( nx ) , x ( nx ) )
25    do i =1 , nx
26        read (1 , *) x ( i ) , ( wvfC ( i , j ) , j =1 , nx ) , ( EC ( j ) , j =1 , nx )
27        read (2 , *) x ( i ) , ( wvfX ( i , j ) , j =1 , nx ) , ( EX ( j ) , j =1 , nx )
28    enddo
29    close (1)
30    close (2)
31

```

```

32 ! Lee GamDis
33     allocate (GamDis(0:20,10))
34     open(1, file=file3)
35     do j=0,20
36         read(1,*)(GamDis(j, i), i=1,10)
37     enddo
38     GamDis=GamDis*1.d8
39     close(1)
40
41 ! Lee acoplamiento dipolar D(R)
42     open(1, file=fileacop)
43     read(1,*)ch, nxacop
44     allocate(xtmp(nxacop), ytmp(nxacop))
45     do i=1, nxacop
46         read(1,*)xtmp(i), ytmp(i)
47     enddo
48     ytmp=ytmp*0.393430307d0
49     close(1)
50     call precubsp(nxacop)
51     deallocate(xtmp, ytmp)
52     allocate(D(nx))
53     do i=1, nx
54         D(i)=finter(x(i))
55         write(66,*)x(i), D(i), (wvfC(i, j)*D(i)*wvfX(i, j+5), j=1,10)!, (wvfX(i, j), j=1,3)
56     enddo
57     allocate(xtmp(nx), ytmp(nx))
58     allocate(GamRad(nx, nx), GamFlu(nx))
59     GamRad=0.d0
60     GamFlu=0.d0
61     do vC=1,10
62     do vX=1,122
63         do i=1, nx
64             xtmp(i)=x(i)
65             ytmp(i)=wvfC(i, vC)*D(i)*wvfX(i, vX)
66         enddo
67         call precubsp(nx)
68         xinf=1.6d0
69         xsup=3.6d0
70         acum=0.d0
71         do i=1,2000

```

```

72         xval=xinf+(xsup-xinf)*(i-1)/(2000-1)
73         acum=acum+finter(xval)*(xsup-xinf)/(2000-1)
74     enddo
75     acum=4.d0*acum**2*(EC(vC)-EX(vX))**3/(3.d0*137.036d0**3)
76 !     acum=acum*(2*JX+1)/(2*JC+1)
77     acum=acum/2.418884d-17
78     GamRad(vC,vX)=acum
79     GamFlu(vC)=GamFlu(vC)+GamRad(vC,vX)
80 enddo
81 enddo
82 do vC=1,10
83     vX=vC+DelNu
84     wavelength=1240.d0/((EC(vC)-EX(vX))*27.211385d0) !nm
85     a=GamRad(vC,vX)/(GamFlu(vC)+GamDis(JC,vC))
86     b=GamRad(1,1+DelNu)/(GamFlu(1)+GamDis(JC,1))
87     write(6,'(I3,10f10.4)')(vC-1,GamFlu(vC)/1.d7
88 $     ,GamDis(JC,vC)/1.d7,GamDis(JC,vC)/GamFlu(vC)
89 $     ,wavelength,a,a/b
90 $     ,GamFlu(vC)*100/(GamFlu(vC)+GamDis(JC,vC))
91 !     write(6,*)JC,(vC-1),GamFlu(vC)/1.d7
92     write(77,*)(vX-1),GamRad(vC,vX),GamDis(JC,vC)
93 !     write(6,*)(vC-1),sum(GamRad(vC,:))
94     write(77,*)
95 enddo
96
97
98 end program radiat
99

```