

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

‘MODELAJE DE ALGUNAS REACCIONES QUÍMICAS QUE OCURREN EN EL
DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE $S_{n_x}S_y$ UTILIZANDO EL MÉTODO DE
DEPÓSITO QUÍMICO DE VAPORES ASISTIDO POR PLASMA’

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

ELISA NÚÑEZ ACOSTA

MÉXICO

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Introducción
2. Descripción del Plasma
3. Teoría Cinética
4. Proceso PECVD y Modelo Teórico
5. Cinética Química
6. Resultados y Discusión
7. Conclusiones
8. Referencias
9. Apéndices

Introducción

En las últimas décadas, el desarrollo de materiales en películas delgadas ha experimentado un gran avance, tanto en la investigación experimental como en el desarrollo tecnológico, debido a que sus propiedades dieléctricas y semiconductoras, los hacen atractivos para diversas aplicaciones, principalmente, en la industria de la microelectrónica.

Existen diversos procesos térmicos para elaborar materiales en película delgada; de éstos, los que presentan un alto potencial de aplicación industrial son los que se basan en reacciones químicas y electroquímicas. Particularmente, el proceso de Depósito asistido por Vapor Químico (CVD), por sus siglas en inglés, en sus diferentes modalidades, constituye actualmente un fuerte soporte de las tecnologías modernas de elaboración de compuestos semiconductores en la electrónica de estado sólido. Las razones fundamentales de la importancia que tiene este proceso CVD, radican en su versatilidad para elaborar una gran variedad de compuestos que pueden ser cristalinos o amorfos; aislantes o semiconductores. Lo más relevante de dicho proceso es que puede controlar, con muy buena precisión, la composición estequiométrica del material producido. Sin embargo, existen reacciones químicas que requieren mucha energía para producirse y que sólo se pueden generar a temperaturas muy altas, del orden de 10^3 K, lo que en muchas ocasiones origina la degradación del material así obtenido.

Los procesos de depósito de vapor asistido por plasmas, creados por la aplicación de un campo eléctrico alterno, pueden proveer la energía necesaria para generar una serie de reacciones químicas, que se realizan a temperaturas inferiores que las requeridas en un proceso CVD

térmico. A dicho proceso se le conoce con el nombre de Depósito de Vapor Químico asistido por Plasma, (PECVD por sus siglas en inglés).

En el proceso PECVD, el campo eléctrico aplicado origina que los electrones libres presentes en el reactor se aceleren, lo que genera colisiones entre los gases precursores que se inyectan en la cámara y dichos electrones. Estas colisiones desencadenan una serie de fenómenos físicos y químicos que dan lugar a los depósitos deseados. Sin embargo, para tener procesos eficientes es necesario conocer el tipo de reacción química que se lleva a cabo en el reactor, así como los productos de ésta; entender los efectos de los parámetros de depósito involucrados en la reacción como: temperatura, presión de trabajo, potencia eléctrica, mezcla de gases y sus tasas de flujo. Principalmente, se debe establecer la naturaleza de la reacción química. En general, los parámetros antes mencionados son los que definen la termodinámica y cinética de la reacción.

Es importante señalar que el desarrollo en la elaboración de este tipo de materiales ha estado enfocado principalmente a la parte experimental, el análisis teórico tanto de la cinética química, como de la termodinámica de las reacciones involucradas no se ha llevado a cabo de manera sistemática, lo que ha redundado en que el desarrollo experimental se base en la experiencia previa de los investigadores, lo que puede resultar en demoras temporales, o bien en muchos experimentos fallidos antes de obtener los resultados deseados. La importancia de tener un modelo teórico de este tipo de procesos permitiría no sólo desarrollos más eficientes, sino además la incursión en el uso de diferentes precursores obteniendo materiales que pueden presentar otro tipo de propiedades que pudieran tener otras aplicaciones.

El objetivo de éste trabajo de tesis, es analizar desde el punto de vista teórico la cinética de las reacciones que ocurren en el depósito de películas delgadas de SnS y SnS_2 , usando el método PECVD, para establecer el orden de las reacciones y calcular las constantes de reacción correspondientes. Específicamente, se modelará la dinámica de los electrones en el proceso de colisiones que dan lugar a dichas reacciones químicas, usando Teoría Cinética Clásica y se contrastarán los resultados con los que se obtienen de los métodos convencionales de Cinética Química.

Con éste propósito se ha dividido el contenido del trabajo en cinco capítulos y en el primero se hace una revisión breve, sobre el estado de plasma, su naturaleza y los parámetros que se emplean para definirlo. En el segundo capítulo se hace una descripción de algunas ideas básicas y resultados de teoría cinética que serán relevantes en el desarrollo del modelo. En el capítulo tres se describe brevemente el método PECVD haciendo énfasis en el proceso, a través del cual se generan los depósitos de SnS y SnS_2 , se define el modelo teórico particular, se discute la solución y se muestran los resultados obtenidos de los cálculos de las constantes de reacción.

En el capítulo cuatro se presentan algunos conceptos y resultados de cinética química, que sirven como base para el cálculo de las constantes de reacción, así como el orden de las mismas. En el capítulo cinco se presentan y discuten los resultados obtenidos. Finalmente, en las conclusiones se hace una crítica del modelo y se hace énfasis en el hecho de que, aún siendo un modelo muy sencillo es una muy buena aproximación.

Descripción del plasma

0.1 Naturaleza del Plasma.

La palabra plasma describe una gran variedad de sustancias gaseosas parcialmente ionizadas, las cuales son, en promedio, neutras, en las que ocurren interacciones coulombicas entre los electrones libres y los átomos ionizados o moléculas, que por ser de largo alcance los lleva a presentar un comportamiento colectivo. Tonks y Langmuir fueron los primeros en utilizar dicho término en 1929, [1] cuando describían un gas ionizado luminoso, producido por una descarga eléctrica en un tubo, el cual permanecía eléctricamente neutro.

El plasma es considerado como el cuarto estado de la materia. Se sabe que para que un sólido o un líquido cambie su estado físico, se requiere que los átomos o moléculas constituyentes adquieran una energía cinética, que supere la energía potencial de enlace, lo que origina una transición de fase, la cual ocurre a temperatura constante a una presión dada. Asimismo, si se provee la energía suficiente, un gas molecular se disociará gradualmente en un gas atómico como resultado de colisiones entre sus partículas, cuya energía cinética excede la energía de los enlaces moleculares. A temperaturas suficientemente elevadas, las colisiones entre dichas partículas provocan un incremento en la fracción de átomos que poseen la energía cinética suficiente para superar la energía de enlace de los electrones que se hallan en los orbitales exteriores de los átomos, produciéndose así un gas con cierto grado de ionización, llamado plasma. Sin embargo, la transición de gas a plasma no es una transición de fase en el sentido termodinámico, ya que ésta ocurre gradualmente con un incremento de temperatura. [1]

En un plasma las colisiones inelásticas que ocurren entre los electrones y las partículas neutras,

dan lugar a los procesos primarios de ionización, excitación y disociación, así como a los procesos inversos de recombinación, relajación y reacciones químicas correspondientes.[2] En el proceso de ionización, que se ilustra como sigue, donde A es un átomo neutro, mientras que A^+ es un átomo ionizado y e^- se refiere a electrones libres



la energía necesaria para ionizar un átomo A en fase gaseosa, se conoce como energía de ionización. Es posible separar más de un electrón de un átomo, de modo que las energías subsecuentes necesarias para desprenderlos serán la segunda, tercera, etcétera energías de ionización, las cuales siempre corresponden a reacciones endotérmicas. Los electrones que se pierden al ionizar los átomos son los que se encuentran en los orbitales exteriores, de modo que requieren energías relativamente pequeñas para su eliminación. El proceso opuesto a la ionización es la recombinación, que resulta en un átomo neutro, como se ilustra a continuación, donde μ representa un átomo neutro y μ^* se refiere a un átomo excitado



Por otra parte, durante el proceso de excitación, un electrón presente en un orbital atómico es removido a un orbital de mayor energía, como aquí se esquematiza



El potencial de ionización es mayor que el potencial de excitación.[3, 4] El proceso opuesto a la excitación es conocido como relajación, en el cual el electrón excitado regresa a su estado basal. Durante esta transición, se emite un fotón con energía igual a la diferencia de energías que existe entre los orbitales en cuestión. La relajación se representa como sigue

$$A^* \rightarrow A + h\nu, \quad (4)$$

donde $h\nu$ representa la energía emitida por un fotón, con h la constante de Planck y ν la frecuencia de la longitud de onda emitida. La emisión de dicho fotón es responsable de la luminiscencia del plasma.[2]

Otro proceso presente en los plasmas es el proceso de disociación, que se representa como sigue:



donde AB representa una molécula, mientras que los productos A y B se refiere a los átomos disociados que conforman la molécula original.

Las propiedades de un plasma dependen sobre todo, de las interacciones entre las partículas que lo constituyen. En el contexto de las interacciones entre las partículas de un plasma, es importante distinguir entre plasmas débilmente ionizados y fuertemente ionizados. En un plasma débilmente ionizado, las interacciones entre las partículas cargadas y las neutras predomina sobre las interacciones puramente coulómbicas, mientras que en un plasma fuertemente ionizado, el grado de ionización es tal, que las interacciones coulómbicas son dominantes.[1]

Una de las características básicas que distingue el comportamiento de los plasmas, es la existencia de los efectos colectivos. Debido a que las fuerzas electromagnéticas son de largo alcance, cada partícula cargada en el plasma interactúa simultáneamente con un número considerable de otras partículas cargadas, lo que da lugar a efectos colectivos, los cuales son responsables de algunos fenómenos físicos que ocurren en el plasma.[5]

La dinámica de las partículas en un plasma, está gobernada por campos internos debido a la naturaleza y movimientos de las mismas, así como por los campos aplicados externamente. Además, se considera que las interacciones de las partículas en un plasma son primordialmente de carácter electromagnético, mientras que los efectos cuánticos son ignorados. Las interacciones entre partículas eléctricamente cargadas obedecen a la ley de Coulomb, de manera que esta interacción depende del inverso del cuadrado de la distancia de separación entre las partículas. Por otra parte, las partículas cargadas y las neutras interactúan a través de campos eléctricos de polarización producidos por una distorsión en la nube electrónica de la partícula neutra, lo que ocurre cuando una partícula con carga pasa suficientemente cerca de ésta. Dicho campo producido por la partícula neutra involucra fuerzas de corto alcance, por lo que su interacción es efectiva únicamente a distancias interatómicas suficientemente pequeñas como para perturbar solamente a los electrones presentes en los orbitales exteriores. Este efecto es apreciable cuando la distancia entre los centros de las partículas que interactúan es del orden de sus diámetros, pero es completamente imperceptible cuando los centros se hallan más alejados.[5]

0.2 Definición de Plasma

Para que un gas ionizado sea considerado como un plasma, este debe satisfacer el requerimiento de que las concentraciones de carga negativa y positiva deben ser aproximadamente iguales. Este criterio se satisface cuando la dimensión característica del plasma L , es significativamente más grande que la longitud de Debye, dada por [6, 7]

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

en donde ϵ_0 es la permitividad del espacio vacío, k es la constante de Boltzmann, T_e es la temperatura que se le asocia al electrón, la cual está relacionada a su energía cinética,

mientras que n_e es la densidad numérica de los electrones y e es la carga del electrón. De modo que para la dimensión característica del plasma se debe cumplir que

$$L \gg \lambda_D. \quad (7)$$

La longitud de Debye λ_D puede ser vista, como una medida de la distancia sobre la cual pueden aparecer en el plasma diferencias de potenciales momentáneas, correspondientes a la conversión de energía térmica de las partículas a energía potencial electrostática. Es conveniente definir la esfera de Debye, como una esfera dentro de un plasma con un radio igual a λ_D . De manera que, cualquier campo electrostático originado fuera de dicha esfera es apantallado por las partículas cargadas de la esfera, por lo que no contribuye significativamente al campo eléctrico que existe en su centro. Como consecuencia de este fenómeno, cada carga en el plasma interactúa colectivamente solo con las cargas que se encuentran dentro de la misma esfera de Debye en la que esta contenida, de modo que el efecto que pudieran tener sobre otras cargas que se encuentren fuera de su esfera es prácticamente despreciable. El número de electrones N_D dentro de una esfera de Debye está dado por la siguiente expresión

$$N_D = \frac{4}{3}\pi\lambda_D^3 n_e = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\epsilon_0 k T_e n_e}{e^2} \right)^{3/2}. \quad (8)$$

El efecto de apantallamiento es resultado de un comportamiento colectivo de las partículas dentro de la esfera de Debye, y para que ocurra es necesario que el número de electrones dentro de la esfera sea suficientemente grande, por lo que un segundo criterio para definir un plasma es considerar que se cumpla

$$n_e \lambda_D^3 \gg 1. \quad (9)$$

Esto significa que la distancia promedio entre los electrones, la cual es aproximadamente $n_e^{-1/3}$, debe ser muy pequeña comparada con λ_D . [5]

Una propiedad importante de los plasmas, es la estabilidad de su neutralidad eléctrica en el espacio macroscópico que ocupan. Cuando un plasma es momentáneamente llevado fuera del equilibrio, los campos de las cargas en el espacio dan lugar a un movimiento colectivo de las partículas, el cual tiende a restaurar la neutralidad eléctrica original. Estos movimientos colectivos están caracterizados por una frecuencia natural de oscilación, conocida como la frecuencia del plasma. Estas oscilaciones colectivas son de alta frecuencia, por lo que los iones que poseen masas más pesadas con respecto a las de los electrones, tienden a quedar exentos de estos movimientos colectivos. Imagínese que a un plasma se le aplica una fuerza externa, de manera que es llevado fuera del equilibrio, provocando una pequeña separación de cargas dentro del plasma. Cuando la fuerza externa sea removida, el campo eléctrico producido por dicha separación provocará que los electrones sean acelerados con el propósito de restaurar la neutralidad del plasma. Sin embargo, debido a su inercia los electrones se mueven más allá de la posición de equilibrio y se crea un campo eléctrico en dirección opuesta. Esta secuencia de movimientos se repite periódicamente, con una continua transformación de energía cinética a energía potencial y viceversa. De esta manera los electrones realizan oscilaciones colectivas alrededor de los iones, los cuales son más masivos que ellos. Como consecuencia, el plasma mantiene en promedio su neutralidad eléctrica. La frecuencia angular de dichas oscilaciones es llamada frecuencia del plasma y está dada como

$$\omega_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2}, \quad (10)$$

donde m_e es la masa del electrón. Las colisiones entre electrones y partículas neutras tienden a atenuar las oscilaciones colectivas y gradualmente disminuyen su amplitud. Aún cuando las oscilaciones colectivas sean atenuadas sólo un poco, es necesario que la frecuencia de las colisiones electrón-partícula neutra (ν_{en}), sea mucho menor a la frecuencia del plasma para mantener la neutralidad, de modo que

$$\nu_{pe} \gg \nu_{en}, \quad (11)$$

donde $\nu_{pe} = \omega_{pe}/2\pi$. De otro modo, los electrones no podrán comportarse independientemente y estarían obligados, a través de colisiones a estar en completo equilibrio con las partículas neutras. La frecuencia de colisión ν_{en} es un tercer criterio que se debe cumplir para la existencia de un plasma, el cual podemos re-escribir como sigue

$$\omega\tau > 1, \quad (12)$$

donde $\tau = 1/\nu_{en}$ representa el tiempo promedio de la trayectoria que recorre un electrón entre sus colisiones con las partículas neutras, mientras que ω se refiere a la frecuencia angular de las oscilaciones típicas del plasma. Esto implica que el tiempo promedio entre colisiones electrón-partícula neutra, debe ser mucho mayor comparado con el tiempo característico durante el cual los parámetros físicos del plasma están cambiando.[5]

0.3 Caracterización de los Plasmas de acuerdo con su Temperatura y Densidad de Electrones

En general los plasmas se caracterizan por la energía de sus electrones y por su densidad n_e , de esta manera se han identificado diferentes tipos de plasmas tales como los que encontramos en la naturaleza como el sol, el viento solar, en la magnetósfera y en la zona de radiación de van Allen terrestre, también los que se hallan en la ionósfera, las estrellas, el espacio interestelar, las galaxias y el espacio intergaláctico. Por otra parte, los plasmas han sido ampliamente utilizados en aplicaciones prácticas como, en el control de reacciones de fusión

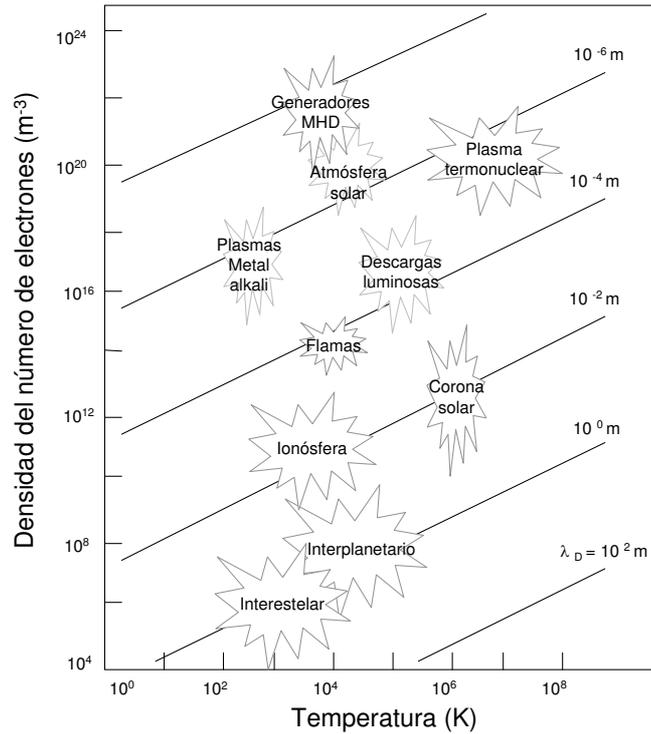


Figura 1: Plasmas presentes en la naturaleza y generados en el laboratorio, organizados de acuerdo a su densidad de electrones, su temperatura y su longitud de Debye λ_D .

termonuclear, generadores de energía magnetohidrodinámica y en sistemas de propulsión mediante plasmas. En la figura 1.1 se muestran los diferentes tipos de plasmas que existen, de acuerdo con los intervalos de temperatura y las densidades de electrones que los caracterizan. Esta clasificación contiene tanto plasmas que se hallan en la naturaleza, así como aquellos que son creados en el laboratorio. Asimismo, se muestran sus longitudes de Debye λ_D características.

Las descargas luminosas incluidas en la figura 1, son plasmas del tipo fríos, las cuales están caracterizadas por tener energías promedio de los electrones del orden de $1 - 10 \text{ eV}$ y por sus densidades electrónicas que son del orden de $10^{14} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Otra característica de este tipo de plasmas es la diferencia de temperatura entre los electrones T_e y la de los iones T_i o de las moléculas pesadas, de modo que $T_e \gg T_i$. Dicha diferencia de temperatura se asocia a que los electrones absorben más energía del campo eléctrico aplicado, que los

iones. Es precisamente la ausencia de equilibrio térmico lo que hace posible obtener un plasma, en el cual la temperatura del gas tiene valores cercanos a la temperatura ambiente, mientras que los electrones alcanzan temperaturas suficientemente altas como para provocar la ruptura de enlaces moleculares. Este tipo de plasmas resultan ser adecuados para producir reacciones químicas que dan lugar a materiales, que por otros procesos requerirían muy altas temperaturas para ser elaborados.[6]

Existen diversos métodos para crear plasmas en el laboratorio, en función del método utilizado el plasma puede tener alta o baja densidad de partículas, o bien temperaturas relativamente altas o bajas , también puede ser estable o inestable. Los plasmas pueden crearse por fotoionización, el cual es un proceso que ocurre por absorción de fotones incidentes, cuya energía es igual o mayor que la energía potencial de ionización del átomo que absorbe la energía, dicho proceso lo ilustramos de la siguiente manera [1]



El exceso de energía del fotón se transforma en energía cinética del par electrón-ion formado.

Otra manera de obtener un plasma en el laboratorio consiste en aplicar un campo eléctrico a un gas ionizado, lo que provoca que los electrones libres sean acelerados hasta que alcanzan energías suficientemente altas, como para ionizar a otros átomos a través de colisiones. De esta manera, los electrones que se generan a través de la ionización son acelerados por el mismo campo eléctrico, lo que provoca que la ionización ocurra continuamente y se mantenga el estado de plasma. Una característica de estos procesos es que el campo eléctrico aplicado transfiere la energía necesaria para acelerar a los electrones libres, de manera más eficiente que a los iones relativamente pesados. La energía absorbida por los electrones y los iones correspondientemente, es la siguiente:

$$E_e = \frac{(e\mathbf{E}t)^2}{2m_e}, \quad E_i = \frac{(e\mathbf{E}t)^2}{2m_i}, \quad (14)$$

donde \mathbf{E} es el campo eléctrico aplicado, m_e y e son la masa y la carga del electrón, t es el tiempo y m_i es la masa del ión. Pero $m_e \ll m_i$, de modo que, $E_e \gg E_i$, por lo que las temperaturas asociadas a los electrones y los iones son diferentes, como se ve en la siguiente expresión

$$(3/2)kT_e \gg (3/2)kT_i, \quad (15)$$

donde T_e es la temperatura de los electrones, mientras que T_i representa la temperatura de los iones.

Cuando el campo eléctrico que genera el estado de plasma deja de aplicarse, la ionización del gas decrece gradualmente debido a la recombinación entre los electrones y las moléculas ionizadas, hasta que se alcanza un equilibrio con la temperatura del medio.[5]

En el plasma, los electrones que colisionan con las moléculas neutras lo hacen a través de colisiones elásticas o inelásticas. Durante las colisiones elásticas, las moléculas colisionadas permanecen en un estado no excitado e incrementan su energía cinética a una razón de $2m/M$ veces la energía del electrón, cuando este proceso ocurre repetidamente da lugar a un incremento en la temperatura del gas. La probabilidad de que ocurran colisiones elásticas está caracterizada por la sección transversal de momento σ_m . Para energías altas del electrón ($\geq 1eV$), el principal proceso que ocurre son las colisiones inelásticas entre los electrones y las partículas neutras, las cuales dan lugar a estados excitados de las moléculas neutras, así como a procesos de disociación de moléculas, de manera que las especies generadas a partir de dichos procesos serán las precursoras de las reacciones químicas que se lleven a cabo.[6]

El plasma que se estudia en la presente tesis, es un plasma frío, en el cual se generan reacciones

químicas que dan lugar a películas delgadas de SnS y SnS_2 . Estas reacciones se estudiarán en el contexto de la cinética química que presentan. Mientras que, la dinámica de los electrones libres que las desencadenan, será explicada a través de un modelo teórico basado en teoría cinética.

Teoría Cinética

0.1 Introducción a la Teoría Cinética.

La teoría cinética nos permite relacionar las propiedades observables de un sistema formado por N moléculas con $N \approx 10^{23}$, en términos de los parámetros microscópicos que lo caracterizan, tales como tamaño, carga, masa, etc., y de las leyes que gobiernan su comportamiento. En este contexto podemos decir que el padre de la teoría cinética fue el suizo Daniel Bernoulli, quien en 1738 investigando las fuerzas presentes en un fluido en movimiento, propuso un modelo mecánico, a partir del cual derivó la siguiente ecuación [7]

$$p_s + \frac{\rho v^2}{2} = \text{cte.}, \quad (1)$$

la que nos indica que la suma de la presión estática p_s más la presión dinámica de un fluido permanece constante en el seno del fluido. A pesar de que su trabajo no fue comprendido por sus contemporáneos, Bernoulli expuso dos ideas de gran de valor: el principio de conservación de la energía mecánica y la concepción del calor como un movimiento atómico. En 1821 en Inglaterra, John Herapath descubrió de manera independiente, las mismas ideas que ya había planteado Bernoulli, sin embargo su trabajo tampoco tuvo eco. En 1847 el físico inglés Waterston redescubrió las ideas de Bernoulli y Herapath y enunció por primera vez el principio de equipartición de la energía, el cual afirma que la energía cinética de una molécula siempre contribuye a la energía termica promedio en $3kT/2$. [8] Desafortunadamente

este trabajo también quedó en el olvido hasta que en 1892 Lord Rayleigh dió a conocer éstos resultados.

La teoría cinética moderna surge a partir de los trabajos publicados por A. K. Kronig,[8] quien tuvo éxito al exponer sus ideas, las cuales eran básicamente las mismas que las de Bernoulli y Herapath. De hecho, la teoría cinética de los gases desarrollada entre 1851 y 1870 por Boltzmann,[8] se basó en las mismas ideas. Posteriormente en 1857 R. Clausius,[8] comenzó a desarrollar un modelo en el que consideraba que las partículas contenidas en un gas se comportaban como partículas libres, excepto en los instantes en que colisionan entre sí y contra las paredes del recipiente que las contiene. Asimismo, elaboró la hipótesis que sugiere que una molécula puede recorrer una trayectoria ilimitada sin sufrir colisiones con otras moléculas. En el mismo trabajo Clausius dedujo la relación que existe entre la energía cinética media de un gas formado por esferas duras y la temperatura termodinámica, lo que asocia a la temperatura su caracter cinético. Debido a que su trabajo fue criticado por considerar dicha hipótesis, más adelante modificó su modelo considerando esta vez la trayectoria libre media, de modo que ahora la trayectoria de las moléculas entre colisiones sucesivas estaba limitada a una distancia promedio.

Posteriormente en 1858 Clausius publicó un nuevo trabajo en el que dedujo las propiedades de transporte de un gas, tales como viscosidad y conductividad térmica, en función de la trayectoria libre media. Los trabajos de Clausius se basaron en una distribución de velocidades uniforme para las moléculas del gas, así como en la trayectoria libre media de una partícula, la cual se refiere a la probabilidad de que una molécula colisione con otra que se esté moviendo a través del mismo gas. Para esferas de diámetro d esta probabilidad es proporcional a la sección transversal de colisión d^2 por el número de moléculas presentes en un volumen dado (N/V). De modo que la trayectoria libre media para estas partículas está dada por $L = aV/Nd^2$, con a una constante numérica. Más adelante, Maxwell,[8] abordó el problema en el que Clausius había trabajado y en su trabajo publicado en 1867 propuso una distribución probabilística de velocidades de la forma:

$$f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = c \exp(-\alpha\mathbf{v}^2)d\mathbf{v}, \quad (2)$$

donde α es una constante independiente de \mathbf{v} . En la deducción de dicha distribución, Maxwell hace la hipótesis sobre la isotropía del espacio de velocidades. Asimismo consideró una función de distribución dependiente del tiempo, a partir de lo cual elaboró una teoría formal para estudiar los fenómenos de transporte. Maxwell concluyó que si se tiene una cantidad M , la cual se refiere al valor medio de una propiedad dinámica transportada por una molécula del gas, entonces, la suma de la variación de M debido al arrastre de las moléculas y de sus colisiones es igual a cero, de donde se sigue que:

$$\Delta M = \frac{\partial}{\partial t} (nM) + \frac{\partial}{\partial x} \cdot (n\mathbf{v}M) - \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot n \frac{\partial M}{\partial \mathbf{v}}, \quad (3)$$

donde n es la densidad numérica de partículas en el punto \mathbf{x} al tiempo t , \mathbf{v} es la velocidad de una molécula, m su masa y \mathbf{F} la fuerza externa. Esta ecuación es conocida como la ecuación de transporte de Maxwell, la cual nunca resolvió.

Para 1859 Clausius había introducido el concepto de entropía, en una época en la que la termodinámica clásica ya estaba muy desarrollada. El cálculo de las funciones termodinámicas a partir de datos experimentales era ya muy común, de igual manera ya era posible obtener algunas propiedades mecánicas y térmicas de los gases con base en modelos moleculares muy aproximados de la teoría cinética. Posterior al trabajo de Maxwell en 1870 Clausius desarrolla el ‘teorema del virial’ de la teoría cinética, el cual nos dice que si un sistema de partículas interactúan entre sí a través de un potencial que depende del inverso cuadrado de la separación entre ellas, entonces el promedio de la energía potencial es dos veces el promedio de la energía cinética. En este contexto histórico-científico, en 1872 Ludwig Boltzmann,[8] publicó sus estudios sobre el equilibrio térmico de las moléculas de un gas, en los que definió la función de distribución $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ de las moléculas que componen un gas, definida en el espacio fase molecular μ , de manera que: $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)d\mathbf{x}d\mathbf{v} \equiv$ número de partículas que al tiempo t están

contenidas en un elemento de volumen $d\mathbf{x}d\mathbf{v}$.

Durante el desarrollo de sus estudios Boltzmann dedujo que para describir un estado fuera del equilibrio, era necesario obtener una función de distribución diferente a la de Maxwell, ecuación (2.2). Con base en estas ideas fundamenta la segunda ley de la termodinámica para sistemas cerrados, para lo cual define la función H como

$$H = \int_0^\infty f(x, t) \left[\log \left(\frac{f(x, t)}{X} \right) - 1 \right] dx \quad (4)$$

donde X se refiere a la energía cinética de una molécula y $f(x, t)$ a la función de distribución de la misma. De lo anterior Boltzmann obtuvo que

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (5)$$

Si en la ecuación (2.5) identificamos a H con el negativo de la entropía, entonces dicha expresión es una generalización de la segunda ley de la termodinámica, en la cual se afirma que ‘Todo proceso que resulte en la disminución de la entropía en un sistema aislado, es imposible’. La ecuación (2.5) es conocida como el ‘teorema H de Boltzmann’.[9] Por otra parte, para evaluar H de la ecuación (2.4), es necesario hallar la ecuación de evolución de $f(x, t)$. Éste problema fue resuelto por Boltzmann de manera completamente intuitiva, él consideró que el número total de puntos representativos de las moléculas que forman el gas no pueden crearse ni aniquilarse, de manera que la variación total de la distribución f a través del tiempo estaría dada por la suma de variaciones de f debidas al arrastre y a las colisiones de las moléculas. Además, propuso una hipótesis probabilística en la que estableció que cuando dos moléculas de un gas experimentan una colisión, la presencia de una en un punto dado del espacio no afecta la presencia simultánea de la otra, también consideró que las velocidades, eran estocásticamente independientes. De lo anterior obtiene la siguiente expresión

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = J(ff), \quad (6)$$

donde m es la masa de una partícula, \mathbf{v} su velocidad y \mathbf{F} la fuerza externa, mientras que J es un operador no lineal, integral e independiente del tiempo. La ecuación (2.6) es conocida como la ecuación de Boltzmann de la teoría cinética de los gases. Dicha expresión tiene importantes consecuencias, una de ellas es que si la ecuación (2.6) tiene solución y la integral en la ecuación (2.4) converge, entonces para todas las colisiones binarias restitutivas entre partículas con velocidades \mathbf{v} y \mathbf{v}_1 , se cumple el teorema H dado por (2.5). Por lo que se cumple también la siguiente ecuación, en donde \mathbf{v}' y \mathbf{v}'_1 son las velocidades de las partículas, después de que colisionan,

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)f(\mathbf{x}, \mathbf{v}_1, t) = f(\mathbf{x}, \mathbf{v}', t)f(\mathbf{x}, \mathbf{v}'_1, t), \quad (7)$$

a partir de la cual se puede demostrar que en equilibrio termodinámico y con $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ de la ecuación (2.6) con $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}\phi(\mathbf{x})$ y $\beta = 1/Kt$, donde K es la constante de Boltzmann, se obtiene la siguiente función de distribución, la cual es solución de la ecuación de Boltzmann (2.6)

$$f^{eq}(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{3/2} \exp -\beta \left(\frac{m\mathbf{v}^2}{2} + \phi(x) \right), \quad (8)$$

La expresión (2.8) es conocida como la distribución de Maxwell-Boltzmann, si sustituimos dicha ecuación en (2.4), se obtiene con signo contrario la entropía para un gas ideal monoatómico, lo cual es consistente con la segunda ley de la termodinámica. Otro hecho que se deriva de la ecuación de Boltzmann es que, a partir de ésta puede derivarse la ecuación de transporte de Maxwell. Con este propósito, identificamos $\langle M \rangle$ con un promedio tomado sobre f , de manera que

$$\langle M \rangle \equiv \frac{1}{n(\mathbf{x}, t)} \int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) M(\mathbf{v}) d\mathbf{v}. \quad (9)$$

Multiplicando la ecuación (2.6) por la ecuación (2.9) e integrando sobre las velocidades se obtiene que

$$\langle \Delta M \rangle = \int J(ff) M \mathbf{v} d\mathbf{v}, \quad (10)$$

de donde se obtiene la ecuación (2.2) de Maxwell, de la cual es posible derivar las ecuaciones de continuidad, conservación de ímpetu y de energía. Las soluciones a la ecuación de Boltzmann que posteriormente se han encontrado son irrelevantes en el desarrollo de esta tesis, por otra parte, las implicaciones del trabajo de Boltzmann serán tratadas con más detalle, en la siguiente sección.[7]

0.2 Ecuación de Boltzmann

El sistema que se considera en la teoría cinética clásica de gases es un gas diluido de N moléculas encerradas en un volumen V . Tomamos en cuenta que la temperatura es suficientemente alta y la densidad de partículas es suficientemente baja, para que se cumpla que, el promedio de la longitud de onda de De Broglie de una molécula sea mucho menor que el promedio de separación entre ellas, de manera que:

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2mkT}} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \gg 1, \quad (11)$$

donde \hbar está dada por: $\hbar = h/2\pi$, con h la constante de Planck. Bajo estas consideraciones las moléculas pueden estudiarse como partículas clásicas con una posición y momento bien

definidos. Entonces, dos moléculas en este contexto son distinguibles entre sí. Para simplificar la descripción del sistema de partículas, se ignora la estructura atómica de las mismas, así como las paredes del recipiente que contiene al gas. Por otra parte, se ignora el movimiento de cada molécula en particular y solo se considera la función de distribución $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ de las partículas que componen el gas, la cual representa el número de moléculas, que al tiempo t tienen una posición dentro de un elemento de volumen $\delta\mathbf{x}$ alrededor de \mathbf{x} y un momento dentro de un elemento de espacio-momento $\delta\mathbf{v}$ alrededor de \mathbf{v} . Los elementos de volumen (elementos fase) $\delta\mathbf{x}$ y $\delta\mathbf{v}$ son elementos de volumen finitos suficientemente largos para contener un gran número de moléculas y suficientemente pequeños para considerarlos como puntos en el espacio-fase μ , el cual está representado esquemáticamente en la figura 2.1.

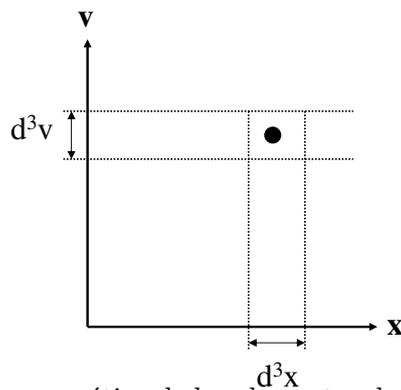


Figura 1: Representación esquemática de los elementos de volumen como puntos en el espacio fase μ .

Un punto en dicho espacio representa un estado de una molécula. En cualquier instante, el estado de un sistema completo de N moléculas puede representarse por N puntos en el espacio μ . Un elemento de volumen $\delta\mathbf{x}\delta\mathbf{v}$ se construye alrededor de cada punto del espacio-fase, tal que si contamos el número de puntos en dicho elemento de volumen, se obtiene que la cuenta total es $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)\delta\mathbf{x}\delta\mathbf{v}$. Se elige el tamaño de los elementos fase, de manera que contengan un gran número de puntos (alrededor de 10^9), se considera que la densidad de estos puntos no varía rápidamente de un elemento de volumen a otro, de manera que, $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ es una función continua en sus argumentos. De tal manera que, sumando todos los elementos de

volumen presentes en el espacio μ se hace la siguiente aproximación

$$\sum f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \delta \mathbf{x} \delta \mathbf{v} \approx \int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \delta \mathbf{x} \delta \mathbf{v}, \quad (12)$$

donde la suma del lado izquierdo se extiende sobre todos los centros de los elementos. Además, se introduce la condición de normalización

$$\int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \delta \mathbf{x} \delta \mathbf{v} = N, \quad (13)$$

de donde se sigue que el número de moléculas N por unidad de volumen V está dado por

$$\int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \delta \mathbf{v} = \frac{N}{V}, \quad (14)$$

para lo cual se consideró que las moléculas se distribuyen de manera uniforme en el espacio. Uno de los objetivos importantes de la teoría cinética es hallar la función de distribución $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ para diferentes formas de interacción molecular, a partir de lo cual es posible calcular las cantidades termodinámicas relevantes de los sistemas.[10] Para hallar dicha función es necesario plantear su ecuación de evolución, la ecuación de Boltzmann es una ecuación de evolución para la función de distribución de una partícula y es apropiada para un gas rarificado.[11]

En el límite de no interacciones, las partículas son mutuamente independientes y $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ satisface la ecuación de Liouville de una partícula.[12] Esta ecuación plantea que el número total de partículas (δR) que entran y salen del elemento fase $\delta \mathbf{v} \delta \mathbf{x}$ siguiendo una trayectoria en el intervalo de tiempo δt , es igual a cero, lo que escribimos como

$$\delta R = \delta \mathbf{x} \delta \mathbf{v} \delta t \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \right) = 0, \quad (15)$$

donde \mathbf{F} es un campo de fuerza. Se considera el caso en el que las partículas interactúan y r_0 denota el rango de interacción. Este parámetro se define de tal manera que, para un desplazamiento interparticular $r > r_0$, las interacciones desaparecen. Mientras que, si las partículas entran en el dominio de interacción $r \leq r_0$, éstas experimentan colisiones. La distancia media entre colisiones o el camino libre medio es l . Entonces, para derivar la ecuación de Boltzmann se requiere que: $l \gg r_0$, lo que asegura que la probabilidad de colisiones sea grande.

Si se toma en cuenta que existen colisiones entre las partículas, entonces la ecuación de Liouville (2.15) debe modificarse. En el presente desarrollo, dicho fenómeno se representa a través de la razón a la cual las colisiones provocan un incremento o decremento en el número de moléculas que entran al volumen fase $\delta \mathbf{x} \delta \mathbf{v}$. De modo que δR estará dado por:

$$\delta R = \delta R_+ - \delta R_-. \quad (16)$$

Siendo δR_+ el número de partículas que entran en $\delta \mathbf{x} \delta \mathbf{v}$ debido a las colisiones y δR_- el número de partículas que salen. Se considera que las velocidades de las partículas pueden estar dentro del intervalo $\delta \mathbf{v}$ alrededor de \mathbf{v} o bien en el intervalo $\delta \mathbf{v}_1$ alrededor de \mathbf{v}_1 . De manera que, el número de moléculas que salen del elemento fase $\delta \mathbf{x} \delta \mathbf{v}$ en el tiempo δt es simplemente, el número total de colisiones que ocurren entre las partículas con velocidad \mathbf{v} y las partículas de velocidad \mathbf{v}_1 durante el tiempo δt . Por lo que, para calcular δR_- se deben tomar en cuenta las colisiones entre pares de partículas que salen del intervalo de velocidad $\delta \mathbf{v}$ alrededor de \mathbf{v} , es decir cada par de partículas con las siguientes propiedades:

1. Una partícula se encuentra en el elemento fase $\delta \mathbf{v} \delta \mathbf{x}$ alrededor de (\mathbf{v}, \mathbf{x}) , mientras que la otra se halla en el elemento de fase $\delta \mathbf{v}_1 \delta \mathbf{x}_1$ alrededor de $(\mathbf{v}_1, \mathbf{x}_1)$.

2. Las partículas con \mathbf{v}_1 en $\delta\mathbf{x}_1$ y las partículas con velocidad \mathbf{v} en $\delta\mathbf{x}$ en el tiempo δt .

Por definición el número de tales partículas está dado por

$$\delta R_- = \int f_2(\mathbf{z}, \mathbf{z}_1) \delta\mathbf{v}_1 \delta\mathbf{x}_1 \delta\mathbf{v} \delta\mathbf{x}, \quad (17)$$

donde se introdujo la variable $\mathbf{z} \equiv (\mathbf{x}, \mathbf{v})$ y $\mathbf{z}_1 \equiv (\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1)$. En la figura 2.2, se representa el proceso en el cual las partículas salen proyectadas de un elemento fase, en el sistema de referencia de una partícula con velocidad \mathbf{v} .

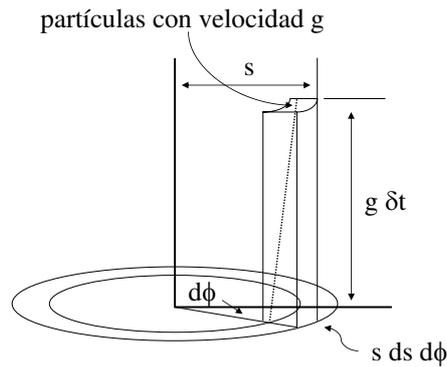


Figura 2: Representación esquemática de la proyección de partículas con velocidad \mathbf{v}_1 , las cuales poseen una velocidad g en el sistema de referencia de las partículas con \mathbf{v} . El cilindro representado tiene una altura $g\delta t$ y una base con área $s ds d\Phi$.

En ésta figura se representa un cilindro en el cual las partículas con velocidad \mathbf{v}_1 colisionan con las partículas con \mathbf{v} en el tiempo δt . Dicho cilindro, tiene una altura $g\delta t$, donde g es la velocidad relativa de la partícula con velocidad \mathbf{v}_1 , en el sistema de referencia de la partícula con \mathbf{v} , asimismo tiene una base con área $s ds d\Phi$, donde s es el radio del cilindro. Si se escribe: $g = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}|$, entonces:

$$\delta \mathbf{x}_1 = g \delta t s d s d \Phi, \quad (18)$$

mientras que la ecuación (2.17) se reescribe como:

$$\delta R_- = \left(\int f_2 d\mathbf{v}_1 g s d s d \Phi \right) \delta \mathbf{v} \delta \mathbf{x} \delta t. \quad (19)$$

Por otra parte, para calcular δR_+ , se deben tomar en cuenta todas aquellas colisiones que provocan que una partícula adquiera una velocidad en el intervalo de velocidad $\delta \mathbf{v}$ alrededor de \mathbf{v} en el tiempo δt . Esto es justo la situación inversa a la colisión original:

$$(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightarrow (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1), \quad \text{esto es} \quad (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1),$$

por lo que se sigue que δR_+ está dado por

$$\delta R_+ = \int f_2(\mathbf{z}', \mathbf{z}'_1) \delta \mathbf{v}'_1 \delta \mathbf{x}'_1 \delta \mathbf{v}' \delta \mathbf{x}'. \quad (20)$$

En la ecuación anterior las variables primadas se refieren a la colisión inversa. Por otra parte, se tiene que el volumen de fase relevante para un sistema de N partículas es un invariante de Poincaré de manera que puede escribirse

$$\delta \mathbf{x} \delta \mathbf{v} \delta \mathbf{x}_1 \delta \mathbf{v}_1 = \delta \mathbf{x}' \delta \mathbf{v}' \delta \mathbf{x}'_1 \delta \mathbf{v}'_1. \quad (21)$$

Sustituyendo estos resultados en las ecuaciones (2.15) y (2.16) se obtiene

$$\frac{Df}{Dt} \equiv \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}$$

$$= \int [f_2(\mathbf{z}', \mathbf{z}'_1) - f_2(\mathbf{z}, \mathbf{z}_1)] d\mathbf{v}_1 g s d s d \Phi. \quad (22)$$

Suponiendo que f_2 es homogénea sobre las dimensiones del dominio de colisión, entonces puede escribirse

$$f_2(\mathbf{z}, \mathbf{z}_1) = f_2(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$$

$$f_2(\mathbf{z}', \mathbf{z}'_1) = f_2(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1). \quad (23)$$

Finalmente se impone la hipótesis de ‘caos molecular’, la cual implica que en un gas rarificado las partículas no están correlacionadas en un tiempo mayor al tiempo de colisión, de manera que

$$f_2(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) = \frac{N-1}{N} f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1)$$

$$f_2(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) = \frac{N-1}{N} f(\mathbf{v}') f(\mathbf{v}'_1). \quad (24)$$

Sustituyendo la ecuación (2.22) en la ecuación (2.21) y considerando que $(N-1) \approx N$, se obtiene la ecuación de Boltzmann

$$\frac{Df}{Dt} = \int \int d\mathbf{v}_1 g \sigma d\Omega [f'_1 f' - f_1 f]. \quad (25)$$

Para obtener ésta ecuación se utilizó que, el área de la base del cilindro (fig.3) es igual a la sección transversal de colisión: $s ds d\Phi = \sigma d\Omega$, asimismo se introdujo la notación

$$f_1 \equiv f(\mathbf{v}_1), \quad f' \equiv f(\mathbf{v}'), \quad f'_1 \equiv f(\mathbf{v}'_1). \quad (26)$$

La expresión (2.25) es la ecuación de Boltzmann, para la cual se supuso que, las trayectorias de las partículas son rectilíneas antes y después de las colisiones. Además, tomamos en cuenta que $f(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ es homogéneo sobre el rango de interacción, así como la hipótesis de caos molecular.[12]

Para que una ecuación cinética sea una relación física válida, se requiere que ésta cumpla con ciertas ecuaciones de conservación. A partir de la ecuación de Boltzmann es posible derivar las ecuaciones dinámicas de un fluido, las cuales expresan los principios básicos de conservación físicos: conservación de masa o número de partículas, de momento y energía. Antes de derivar dichas ecuaciones de conservación se introduce la notación de invariantes de suma o colisionales. Para ello se reescribe la integral colisional, ecuación (2.25), como

$$\hat{J}(f) \equiv \int \int \sigma d\Omega d\mathbf{v}_1 g (f'_1 f' - f_1 f). \quad (27)$$

Si se introduce el siguiente operador lineal

$$\hat{I}[\Phi(\mathbf{v})] \equiv \int \int \hat{J}(f) \Phi(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$$

$$= \int \int \int \sigma d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v} g(f'_1 f' - f_1 f) \Phi(\mathbf{v}), \quad (28)$$

si se realiza el cambio de variables: $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v})$, entonces se obtiene la siguiente igualdad

$$\hat{I}(\Phi) = I(\Phi_1). \quad (29)$$

Considérese ahora la siguiente integral y el cambio de variables: $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightarrow (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$.

$$\hat{I}(\Phi') = \int \int \int \sigma d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v} g\Phi(\mathbf{v}') (f'_1 f' - f_1 f). \quad (30)$$

Los elementos de fase con velocidad \mathbf{v} estarán relacionados con los que tienen velocidad \mathbf{v}' a través de una relación del tipo

$$d^3 \mathbf{x}' d^3 \mathbf{v}' = |J| d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{v}, \quad (31)$$

donde J es el jacobiano de transformación. De manera que

$$d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v} = d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'. \quad (32)$$

La medida $g\sigma d\Omega$ también es invariante ante este cambio de variable, de modo que la ecuación (2.30) se reescribe como

$$\hat{I}(\Phi') = - \int \int \int \sigma' d\Omega' d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}' g' \Phi' (f_1 f - f'_1 f')$$

$$= -\hat{I}(\Phi). \quad (33)$$

Por último, intercambiando las variables $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}') \rightarrow (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$, se obtiene

$$\hat{I}(\Phi') = \hat{I}(\Phi'_1). \quad (34)$$

Combinando (2.29), (2.33) y (2.34) y debido a la linealidad del operador \hat{I} se obtiene

$$\hat{I}(\Phi) = \frac{1}{4}\hat{I}(\Phi + \Phi_1 - \Phi' - \Phi'_1). \quad (35)$$

Una función $\Psi(\mathbf{v})$ es un invariante de suma o colisional si cumple con

$$\Psi_1 + \Psi = \Psi'_1 + \Psi'. \quad (36)$$

Donde $\Psi(\mathbf{v})$ es una propiedad de la molécula que se preserva a través de la colisión, tal como la masa, el momento y la energía. Por lo que, si $\Psi(\mathbf{v})$ es un invariante colisional, entonces de las ecuaciones (2.35) y (2.36) se sigue que

$$\hat{I}(\Psi) = 0, \quad \text{con } \Psi \text{ un invariante colisional.} \quad (37)$$

A partir de lo anterior se obtiene que los invariantes colisionales corresponden a $\Psi = 1$, $\Psi = \mathbf{v}$, y $\Psi = \mathbf{v}^2$, de manera que puede escribirse

$$\hat{I}(1) = \hat{I}(\mathbf{v}) = \hat{I}(\mathbf{v}^2) = 0. \quad (38)$$

Por otra parte, las ecuaciones de conservación de la dinámica de fluidos tienen la forma, [12]

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_A = 0, \quad (39)$$

donde Γ_A es el vector de flujo de la cantidad A . Integrando esta ecuación sobre un volumen V y utilizando la ley de Gauss se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V A d^3\mathbf{x} = - \oint_S \Gamma_A \cdot d\mathbf{S}. \quad (40)$$

Esta ecuación indica que la cantidad $\int_V A d^3\mathbf{x}$ puede cambiar únicamente debido al flujo neto a través de la superficie \mathbf{S} . La densidad numérica de partículas $n(\mathbf{x}, t)$ y la velocidad macroscópica $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ promedio, están definidas de la siguiente manera,

$$n(\mathbf{x}, t) = \int f d\mathbf{v} \quad (41)$$

$$n\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \int f\mathbf{v} d\mathbf{v}. \quad (42)$$

Dichas cantidades obedecen la siguiente ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot n\mathbf{u} = 0, \quad (43)$$

la cual es una expresión de la conservación de la materia, y dice que en un volumen dado la masa puede cambiar únicamente debido al flujo total de masa en el volumen.

Por otro lado, el tensor de presión \bar{p} , el vector flujo de calor \mathbf{q} y la densidad de energía cinética e , medidos en un sistema de referencia absoluto, esto es en el sistema de referencia del laboratorio, están dados por las siguientes ecuaciones:[12]

$$\bar{p} = \int f m \bar{\mathbf{v}} \bar{\mathbf{v}} d\mathbf{v} = n \langle m \bar{\mathbf{v}} \bar{\mathbf{v}} \rangle \quad (44)$$

$$\mathbf{q} = \int f \frac{1}{2} m v^2 \mathbf{v} d\mathbf{v} = n \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \mathbf{v} \right\rangle \quad (45)$$

$$e = \int f \frac{1}{2} m v^2 d\mathbf{v} = n \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle. \quad (46)$$

Donde la componente p_{ij} del tensor \bar{p} representa el transporte de momento i por unidad de tiempo, a través de la superficie j . Mientras que, \mathbf{q} representa el flujo de energía cinética. De manera que las ecuaciones de conservación para tales cantidades, están dadas de la siguiente manera

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \mathbf{u} + \nabla \cdot \bar{p} = \rho \mathbf{F}, \quad (47)$$

la expresión anterior se refiere a la conservación de momento, donde \mathbf{F} es un campo de fuerza sobre el fluido y donde

$$\rho(\mathbf{x}, t) = mn(\mathbf{x}, t), \quad (48)$$

es la densidad de masa, con m la masa molecular. Por otra parte, tenemos que la ecuación de conservación de la energía está dada como

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} = \rho \mathbf{F} \cdot \mathbf{u}. \quad (49)$$

Las ecuaciones (2.43), (2.47) y (2.49) constituyen las tres ecuaciones fundamentales de conservación de la dinámica de fluidos. Para obtener dichas ecuaciones a partir de la ecuación de Boltzmann, ecuación (2.25), primero se reescribe esta ecuación como

$$\frac{Df}{Dt} = \hat{J}(f), \quad (50)$$

con la siguiente definición

$$\frac{Df}{Dt} \equiv \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}}. \quad (51)$$

Del lado izquierdo de la ecuación (2.50) se sigue que

$$\int d\mathbf{v} \frac{Df}{Dt} \left(1, m\mathbf{v}, \frac{mv^2}{2} \right) = \left(\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot n\mathbf{u}, \frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot \bar{p}, \frac{\partial e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} \right). \quad (52)$$

Mientras que, del lado derecho de la ecuación (2.50) se sigue

$$\int d\mathbf{v} \hat{J}(f) \left(1, m\mathbf{v}, \frac{mv^2}{2} \right) = \left[\hat{I}(1), m\hat{I}(\mathbf{v}), \frac{m}{2}\hat{I}(v^2) \right] = (0, 0, 0). \quad (53)$$

De manera que, las ecuaciones (2.52) y (2.53) reproducen las ecuaciones de conservación (2.43), (2.47) y (2.49). Por lo que se concluye que la ecuación de Boltzmann satisface las ecuaciones de conservación.[12]

0.3 El Teorema H y la Función de Distribución en Equilibrio.

Se inicia esta sección planteando el teorema H, a partir del cual se obtiene de manera directa la función de distribución en equilibrio termodinámico. Se define el negativo de la entropía de Boltzmann como

$$H = \int f \ln f d\mathbf{x}d\mathbf{p}, \quad (54)$$

en donde \mathbf{x} , es el vector de posición y \mathbf{p} , el vector de ímpetu está dado por, $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. Dicha expresión esta relacionada con la entropía termodinámica, S , a través de la siguiente expresión

$$S = -NkH, \quad (55)$$

donde k es la constante de Boltzmann y N es el número total de partículas. La función de distribución en la ecuación (2.54) satisface

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = \int d\mathbf{v}_1 g \sigma d\Omega [f'_1 f' - f_1 f] = \hat{J}(f), \quad (56)$$

con $sdsd\Phi = \sigma d\Omega$ y $f_1 \equiv f(\mathbf{v}_1)$, $f \equiv f(\mathbf{v})$, etc. Si ahora se diferencia la ecuación (2.54) se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{dH(t)}{dt} &= \int d\mathbf{x}d\mathbf{v}\hat{J}(f)(1 + \ln f) \\ &= \int d\mathbf{x}\hat{I}(1 + \ln f), \end{aligned} \quad (57)$$

donde \hat{I} está dado por

$$\hat{I}[\Phi(\mathbf{v})] \equiv \int \int \hat{J}(f)\Phi(\mathbf{v})d\mathbf{v}, \quad (58)$$

con \hat{J} definida por la ecuación (2.27). De modo que tomando en cuenta la propiedad definida en la ecuación (2.35) sobre $\hat{I}(\Phi)$, puede escribirse lo siguiente

$$4\hat{I}(1 + \ln f) = -\hat{I}\left(\ln \frac{f'_1 f'}{f_1 f}\right). \quad (59)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.58) y (2.27) en la ecuación (2.59) se obtiene

$$4\hat{I}(1 + \ln f) = - \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 g \sigma d\Omega (f'_1 f' - f_1 f) \ln \left(\frac{f'_1 f'}{f_1 f}\right) \quad (60)$$

Se define $X \equiv f'_1 f'$ y $Y \equiv f_1 f$, de modo que puede reescribirse la ecuación (2.60) como

$$4\hat{I} = - \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 g \sigma d\Omega (X - Y) \ln \left(\frac{X}{Y}\right). \quad (61)$$

Escribiendo L como $L(X, Y) \equiv (X - Y) \ln\left(\frac{X}{Y}\right)$, entonces se tiene que de la ecuación (2.61) se sigue

$$4\hat{I} = - \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 g \sigma d\Omega L(X, Y). \quad (62)$$

Si X y Y son positivas, entonces para $X = Y$, $X > Y$ y $X < Y$ se obtiene que $L \geq 0$, de modo que

$$\hat{I}(1 + \ln f) \leq 0, \quad (63)$$

ya que $d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1g\sigma d\Omega$ es una cantidad positiva. El caso en el que $X = Y$ en la ecuación (2.60) implica que $f'_1 f' = f_1 f$. De manera que, de las ecuaciones (2.53) y (2.59) se obtiene

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (64)$$

La ecuación (2.64) se refiere al teorema H de Boltzmann y establece que para cualquier función inicial $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$, la entropía de Boltzmann H decrece hasta que

$$f'_1 f' = f_1 f. \quad (65)$$

Lejos del equilibrio la ecuación de Boltzmann (2.25), implica que

$$\frac{dH}{dt} < 0. \quad (66)$$

La expresión (2.66) se refiere a una ecuación irreversible, ya que implica una distinción en el sentido del movimiento con un flujo de tiempo positivo. Por otra parte, la ecuación (2.65) se conoce como ‘balance estadístico’, el cual implica que en la ecuación (2.16), $\delta R_+ = \delta R_-$, ésto es, que la razón de partículas que entran en el elemento de volumen $\delta \mathbf{x} \delta \mathbf{v}$ es igual a la razón de partículas que salen del mismo. En particular, se tiene que

$$\frac{dH}{dt} = \int d\mathbf{x} d\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial t} (1 + \ln f), \quad (67)$$

por lo que la condición de equilibrio $\partial f / \partial t = 0$, implica que $dH / dt = 0$. Dicha condición solo se satisface si $f'_1 f' = f_1 f$, por lo que la ecuación (2.62) es una condición necesaria para que exista el estado de equilibrio. Para un fluido libre de fuerzas y homogéneo en el espacio, esta condición es suficiente para el equilibrio, por otra parte el ‘balance estadístico’ es necesario y suficiente para afirmar que el fluido está en equilibrio.[12] Para hallar la distribución en equilibrio que es solución de la ecuación (2.62), se toma el logaritmo en ambos lados de la ecuación de modo que

$$\ln f'_{01} + \ln f'_0 = \ln f_{01} + \ln f_0, \quad (68)$$

donde f_0 es la solución en equilibrio. La forma de la ecuación (2.68) asegura que $\ln f_0$ es un invariante de suma, tal y como se indica en la ecuación (2.36). Por otra parte, el invariante de suma más general es una combinación lineal de una constante y el vector de velocidad \mathbf{v} . De manera que puede escribirse

$$\ln f_0(\mathbf{v}) = -A(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 + \ln B \quad (69)$$

o bien

$$f_0(\mathbf{v}) = B \exp \left[-A(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 \right], \quad (70)$$

donde las constantes A y B pueden determinarse usando las ecuaciones (2.41), (2.42) y (2.46). Para ésto, reescribimos (2.41) y (2.42) en términos de la ecuación (2.70), con lo que se obtiene que

$$n = N \int B \exp \left[-A(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 d\mathbf{v} \right] \quad (71)$$

$$n\mathbf{u} = N \int B\mathbf{v} \exp \left[-A(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 d\mathbf{v} \right]. \quad (72)$$

Mientras que, si en la ecuación (2.46) se cambia la velocidad \mathbf{v} por la velocidad de un elemento de fluido medida en un sistema, el cual se está moviendo con una velocidad promedio igual a la del fluido, \mathbf{u} , dada por $\mathbf{c} = \mathbf{v} - \langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{v} - \mathbf{u}$ y cambiando la densidad numérica de partículas $n(\mathbf{x}, t)$, por la densidad de masa $\rho(\mathbf{x}, t) = mn(\mathbf{x}, t)$, entonces de (2.46) se sigue que

$$\frac{3}{2}nkT = N \int B \frac{mc^2}{2} \exp \left[-A(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 d\mathbf{c} \right]. \quad (73)$$

De modo que, de las ecuaciones (2.70-2.73) se obtiene

$$F_0(\mathbf{v}) = N f_0(\mathbf{v}) = \frac{mn}{(2\pi kT)^{3/2}} \exp \left(-\frac{(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 m}{2kT} \right), \quad (74)$$

donde k es la constante de Boltzmann. La ecuación (2.74) es la función de distribución de Maxwell-Boltzmann, la cual es solución de la ecuación de balanceo detallado (2.65). Ya que $\dot{H}(f_0) = 0$, (donde $\dot{H} = dH/dt$) entonces F_0 es una función de equilibrio termodinámico, en

el cual todas las variables macroscópicas del fluido permanecen constantes. En el caso en que la función F_0 depende de \mathbf{x} y t , entonces se tiene que $F_0(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ y F_0 es una función de distribución que describe un equilibrio local.[12]

0.4 La Función de Distribución de Druyvesteyn

Hasta ahora, se ha considerado la teoría cinética de fluidos de un solo componente. En esta sección se estudiará un fluido de dos componentes, y en particular, se considera la conducción de electrones a través de un medio que consiste de iones y partículas neutras en presencia de un campo eléctrico \mathbf{E} . [12] Dicho sistema es similar al de un plasma, donde se encuentran electrones libres, iones y partículas neutras afectados por la presencia de un campo eléctrico; más adelante se mostrará que es sobre un sistema como éste que aplicamos un modelo teórico de teoría cinética para estudiar la cinética química de las reacciones que ocurren. La ecuación de Boltzmann debe resolverse para obtener la función de distribución de los electrones, por lo que se presenta un método comunmente utilizado para resolver dicha ecuación. Este método consiste en expresar la solución como la suma de una parte isotrópica y una perturbación anisotrópica pequeña, la cual es provocada por gradientes de fuerzas externas, de modo que la función f queda dada como, [6]

$$f = f^0 + \Phi(\mathbf{v}), \quad (75)$$

donde f^0 se refiere a la distribución isotrópica y $\Phi(\mathbf{v})$ a la distribución anisotrópica. Se supone que la contribución anisotrópica es más grande cuando \mathbf{v} se encuentra en la dirección del gradiente o fuerza que provoca la perturbación y que es más pequeña cuando se encuentra perpendicular a éste, de manera que se expresa la distribución anisotrópica como

$$\Phi(\mathbf{v}) = \frac{\mathbf{v}}{v} \cdot \mathbf{f}', \quad (76)$$

donde el vector \mathbf{f}' señala la dirección en la cual los electrones se desplazan como resultado de la fuerza externa y los gradientes espaciales, y donde v es la magnitud de \mathbf{v} . Entonces, reescribiendo la ecuación (2.75) en términos de la ecuación (2.76) se tiene que

$$f = f^0 + \frac{\mathbf{v}}{v} \cdot \mathbf{f}'. \quad (77)$$

Sustituyendo (2.77) en la ecuación de Boltzmann (2.25), se obtienen dos ecuaciones diferenciales, las cuales pueden ser resueltas para f^0 y \mathbf{f}' . Dichas ecuaciones tienen la siguiente forma

$$\frac{\partial f^0}{\partial t} + \frac{\mathbf{v}}{3} \nabla_r \cdot \mathbf{f}' - \frac{e\mathbf{E}}{m\mathbf{v}^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} (\mathbf{v}^2 \mathbf{f}') = \left(\frac{\partial f^0}{\partial t} \right)_{coul} + \left(\frac{\partial f^0}{\partial t} \right)_{elas} + \left(\frac{\partial f^0}{\partial t} \right)_{inel} \quad (78)$$

$$\frac{\partial \mathbf{f}'}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla_r f^0 - \frac{e\mathbf{E}}{m} \frac{\partial f^0}{\partial v} = \left(\frac{\partial \mathbf{f}'}{\partial t} \right)_{coul} + \left(\frac{\partial \mathbf{f}'}{\partial t} \right)_{elas} + \left(\frac{\partial \mathbf{f}'}{\partial t} \right)_{inel}, \quad (79)$$

donde $\nabla_r \equiv \partial/\partial x_i$. Los tres términos que se encuentran del lado derecho de la igualdad en estas ecuaciones, describen los efectos de las colisiones coulombicas, elásticas e inelásticas, respectivamente. Los términos correspondientes a las colisiones elásticas en las ecuaciones (2.78) y (2.79), están dados por las siguientes ecuaciones,[6]

$$\left(\frac{\partial f^0}{\partial t} \right)_{elas} = \frac{m}{M} \frac{1}{\mathbf{v}^2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} (\nu_e \mathbf{v}^3 f^0) + \frac{1}{\mathbf{v}^2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left(\nu_e \mathbf{v}^2 \frac{kT_g}{M} \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{v}} \right) \quad (80)$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{f}'}{\partial t}\right)_{elas} = -\nu_e \mathbf{f}' \quad (81)$$

donde m y M son las masa del electrón y de la partícula blanco con la que colisiona, respectivamente y T_g es la temperatura del gas. La frecuencia de transferencia de momento ν_e esta definida como

$$\nu_e = 2\pi N v \int_0^\pi (1 - \cos \chi) \sigma_e(\chi, \mathbf{v}) \text{sen } \chi d\chi, \quad (82)$$

en donde N se refiere al número total de partículas y σ_e es la sección transversal de colisiones elásticas, la cual depende del ángulo de proyección χ , y de la velocidad del electrón \mathbf{v} . Los términos relacionados con las colisiones inelásticas están dados por las siguientes expresiones

$$\left(\frac{\partial f^0}{\partial t}\right)_{inel} = \sum_i \left(\frac{\mathbf{v}'}{\mathbf{v}} f^{0'}(\mathbf{v}') \nu_i(\mathbf{v}') - f^0(v) \nu_i(\mathbf{v}) \right)$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{f}'}{\partial t}\right)_{inel} = 0, \quad (83)$$

donde los términos primados se refieren a la función de distribución y la velocidad de la partícula 2, que colisiona con la 1, cuya función de distribución y velocidad no están primadas. Además, $(1/2)mv^2 = (1/2m)v'^2 + \epsilon_i$ y la frecuencia de colisión debida a colisiones inelásticas está dada por $\nu_i = N\mathbf{v}\sigma_i(\mathbf{v})$, donde ν_i es la frecuencia de colisión.[6]

Por otra parte, el grado de ionización de un plasma se define como $X = n_i/(n_g + n_i)$, donde n_g es la densidad de partículas neutras del gas y n_i se refiere a la densidad de iones. De modo que para resolver la ecuación de Boltzmann, se considera que X es suficientemente pequeño como para despreciar las interacciones coulómbicas entre las partículas. Esto coincide con la naturaleza de los plasmas que se estudiarán, para los cuales el grado de ionización se estima

que es $< 10^{-5}$. De manera que, despreciando los términos relacionados con las colisiones coulombicas en las ecuaciones (2.78) y (2.79) y sustituyendo los términos colisionales, en las ecuaciones (2.80), (2.81) y (2.83), se obtiene

$$\frac{\partial f^0}{\partial t} + \frac{\mathbf{v}}{3} \nabla_r \cdot \mathbf{f}' - \frac{e\mathbf{E}}{m\mathbf{v}^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} (\mathbf{v}^2 \mathbf{f}') = \frac{m}{M} \frac{1}{\mathbf{v}^2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left(\nu_e \mathbf{v}^3 f^0 + \frac{\nu_e k T_g}{m} \mathbf{v}^2 \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{v}} \right) + \sum_i \left(\frac{\mathbf{v}'}{\mathbf{v}} f^{0'} \nu'_i - f^0 \nu_i \right) \quad (84)$$

$$\frac{\partial \mathbf{f}'}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla_r f^0 - \frac{e\mathbf{E}}{m} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{v}} = -\nu_e \mathbf{f}' \quad (85)$$

donde $_r$ se refiere al gradiente espacial. Para resolver estas dos ecuaciones se considera que el plasma es homogéneo e isotrópico en presencia de un campo eléctrico, de la forma: $\mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$, por lo que puede suponerse que la dependencia en el tiempo de \mathbf{f}' es similar, de modo que la solución para \mathbf{f}' , que se obtiene de la ecuación (2.85) es:

$$\mathbf{f}' = \frac{e\mathbf{E}}{m(\nu_e - i\omega)} \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{v}}, \quad (86)$$

lo que permite despreciar los gradientes espaciales de las ecuaciones (2.84) y (2.85), con lo que se obtiene para la ecuación (2.84):

$$\frac{e\mathbf{E}}{3m\mathbf{v}^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} (\mathbf{v}^2 \mathbf{f}') + \frac{m}{M} \frac{1}{\mathbf{v}^2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left(\nu_e \mathbf{v}^3 f^0 + \frac{\nu_e k T_g}{m} \mathbf{v}^2 \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{v}} \right) + \sum_i \left(\frac{\mathbf{v}'}{\mathbf{v}} f^{0'} \nu'_i - f^0 \nu_i \right). \quad (87)$$

La dependencia en el tiempo de f^0 se despreció debido a que Margenau, [6] demostró que ésta es muy pequeña, comparada con el término del estado estacionario de f^0 cuando $\omega \gg (2m/M)\nu_e$. Para obtener la solución de (2.87) para \mathbf{f}' se interpreta el producto $\mathbf{E} \cdot \mathbf{f}'$ como el promedio temporal del producto de las partes reales de \mathbf{E} y de \mathbf{f}' . De manera que, la ecuación (2.87) se reescribe como

$$\frac{1}{2\mathbf{v}^2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left[\frac{e^2 E_0^2 \nu_e \mathbf{v}^2}{3m^2(\nu_e^2 + \omega^2)} \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{v}} + \frac{2m}{M} \nu_e \mathbf{v}^2 \left(\mathbf{v} f^0 + \frac{kT_g}{M} \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{v}} \right) \right] + \sum_i \left(\frac{\mathbf{v}'}{\mathbf{v}} f^{0'} \nu'_i - f^0 \nu_i \right) = 0. \quad (88)$$

Para ilustrar el significado físico de la ecuación (2.88), se multiplica cada uno de sus términos por $(1/2)m\mathbf{v}^2$ y se integra sobre todas las velocidades, con lo que se obtiene

$$\frac{(eE_e)^2}{m\nu_e} \int_0^\infty f^0 4\pi \mathbf{v}^2 d\mathbf{v} = \frac{2m}{M} \nu_e \int_0^\infty \frac{m\mathbf{v}^2}{2} f^0 4\pi \mathbf{v}^2 d\mathbf{v} - \frac{2m}{M} \frac{3kT_g}{2} \nu_e \int_0^\infty f^0 4\pi \mathbf{v}^2 d\mathbf{v} - \sum_i \int_0^\infty \left(\frac{\mathbf{v}'}{\mathbf{v}} f^{0'} \nu'_i - f^0 \nu_i \right) \frac{m\mathbf{v}^2}{2} 4\pi \mathbf{v}^2 d\mathbf{v}, \quad (89)$$

donde E_e es el campo eléctrico efectivo dado como $E_0 \sqrt{\nu_e^2/2(\nu_e^2 M + \omega^2)}$, asimismo considerando que ν_e es independiente de \mathbf{v} , el lado izquierdo de la ecuación (2.89) representa la razón a la cual la energía es transferida del campo eléctrico a los electrones. El primer término del lado derecho de la igualdad nos da la razón a la cual los electrones pierden energía a través de colisiones elásticas. El segundo término representa la energía ganada por los electrones con velocidades bajas que colisionan con moléculas moviéndose con velocidades grandes. Mientras que el último término se refiere a la pérdida total de energía debido a las colisiones inelásticas. Considerando que la magnitud del campo eléctrico es suficientemente pequeña, de modo que la pérdida de energía causada por las colisiones inelásticas es prácticamente nula, la ecuación (2.88) se transforma en

$$\frac{1}{\mathbf{v}^2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left[\frac{e^2 E_e^2 \mathbf{v}^2}{3m^2 \nu_e} \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{v}} + \frac{m}{M} \mathbf{v}^2 \nu_e \left(\mathbf{v} f^0 + \frac{kT_g}{m} \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{v}} \right) \right] = 0. \quad (90)$$

Integrando esta ecuación se obtiene la siguiente expresión

$$\frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{v}} \left(\frac{e^2 E_e^2 M}{3m^2 \nu_e^2} + kT_g \right) + m \mathbf{v} f^0 = 0, \quad (91)$$

donde la constante de integración es cero, ya que f^0 debe ser la función de distribución de Maxwell cuando $E_e = 0$. La solución de la ecuación (2.91) es entonces

$$f^0 = C \exp - \left(\int_0^{\mathbf{v}} \frac{m \mathbf{v} d\mathbf{v}}{kT_g + e^2 E_e^2 M / 3m^2 \nu_e^2} \right), \quad (92)$$

donde la constante C está determinada por la siguiente condición de normalización

$$n = 4\pi \int_0^{\infty} f^0 \mathbf{v}^2 d\mathbf{v}. \quad (93)$$

La función f^0 dada por la ecuación (2.92) es conocida como la distribución de Margenau.

Considerando que el campo eléctrico es suficientemente grande como para que el segundo término en el denominador de la ecuación (2.92) sea mucho mayor que kT_g y suponiendo que la frecuencia del campo aplicado es suficientemente pequeña, tal que $\omega^2 \ll \nu_e^2$, la distribución de Margenau puede aproximarse por

$$f^0 = C \exp - \left(\int_0^{\mathbf{v}} \frac{m \mathbf{v} d\mathbf{v}}{e^2 E_0^2 M / 6m^2 \nu_e^2} \right). \quad (94)$$

De la teoría cinética se tiene que $\nu_e(\mathbf{v})$ puede expresarse de la siguiente manera

$$\nu_e = N\mathbf{v}\sigma_e(\mathbf{v}), \quad (95)$$

donde σ_e es ahora la sección transversal de colisión de momento. Para algunos gases tales como el helio y el hidrógeno se encontró que $\sigma_e(\mathbf{v})$ varía como $1/\mathbf{v}$, por lo que para estos gases la frecuencia de colisión de momento es independiente de la velocidad. En dichos casos, la distribución de Margenau está dada como

$$f^0 = C \exp - \left(\frac{m\mathbf{v}^2/2}{e^2 E_0^2 M / 6m^2 \nu_e^2} \right). \quad (96)$$

La ecuación (2.96) tiene la misma forma que la ‘distribución Maxwelliana’ en la cual

$$kT_g = \frac{e^2 E_0^2 M}{6m^2 \nu_e^2}. \quad (97)$$

Cuando la sección transversal de colisión es independiente de la velocidad, la frecuencia de colisión ν_e es una función lineal de la velocidad, en tal caso la distribución de Margenau puede expresarse como sigue

$$\begin{aligned} f^0 &= C \exp - \left(\int_0^{\mathbf{v}} \frac{6m^3 N^2 \sigma_e^2 \mathbf{v}^3 d\mathbf{v}}{e^2 E_0^2 M} \right) \\ &= C \exp - \left[\frac{(m\mathbf{v}^2/2)^2}{e^2 E_0^2 M / 6mN^2 \sigma_e^2} \right]. \end{aligned} \quad (98)$$

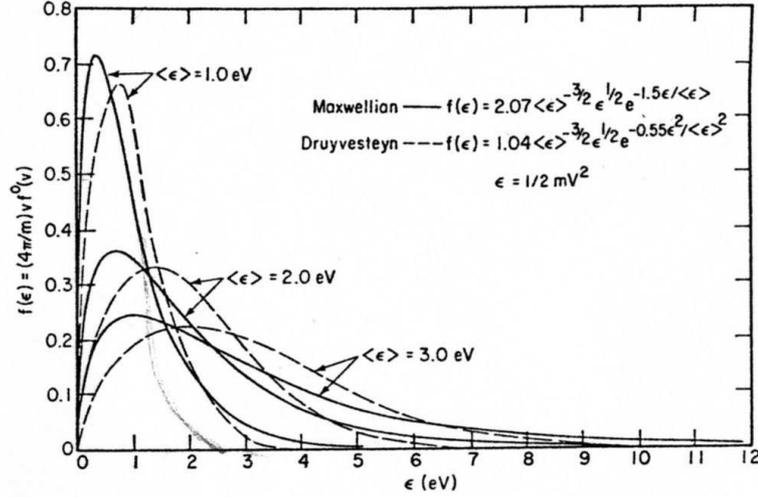


Figura 3: Comparación de las energías promedio de los electrones obtenidas a partir de la distribución de Maxwell y la distribución de Druyvesteyn.

La ecuación (2.98) es conocida como la distribución de Druyvesteyn.[6] Debido a que esta distribución varía como $\exp(-av^4)$, la cola de la distribución decrece rápidamente en comparación con la de la distribución Maxwelliana.[6]

En la figura 2.3, se muestra que para un plasma con una energía dada, la distribución de Druyvesteyn predice energías menores para los electrones que la función de distribución Maxwelliana. Por otro lado, de la ecuación (2.97) se sigue que la energía promedio de los electrones expresada en términos de T_e es una función de E_0/p , debido a la dependencia lineal de ν_e en la presión (p). De manera similar, en la distribución de Druyvesteyn (2.98), puede observarse que el denominador del argumento del exponente representa la energía promedio de los electrones y debido a que N es proporcional a la presión, la energía promedio de los electrones es entonces función de E_0/p . El plasma que se considera está débilmente ionizado, por lo que la densidad de electrones no tiene efectos sobre la energía promedio de los electrones. La distribución de Druyvesteyn da una solución válida de la ecuación de Boltzmann en el caso en que el campo eléctrico aplicado sea débil y puedan despreciarse las pérdidas de energía por colisiones inelásticas.[6]

La ecuación de Boltzmann y la distribución de Druyvesteyn, constituyen el modelo teórico para describir la cinética de los electrones libres, presentes en los plasmas considerados en esta tesis.

Proceso PECVD y Modelo Teórico

0.1 Proceso PECVD.

El proceso de depósito químico de vapores asistido por plasmas, PECVD (por sus siglas en inglés), es un método para obtener películas delgadas, sustentado por un plasma. Las películas delgadas así formadas pueden ser materiales semiconductores ($a - Si : H$), (SnS , SnS_2 , Sn_2S_3), [2] estos últimos con alto potencial para usarse en optoelectrónica debido a sus propiedades eléctricas y ópticas. También se utilizan como dieléctricos (SiO_2 , Si_3N_4), [13] en microelectrónica.

Además, algunas de las películas delgadas formadas a través de este proceso se han usado para formar transistores y en el área de la xerografía (depósitos de silicio amorfo), lo que ha impulsado el estudio de los mecanismos de reacción que ocurren en estos plasmas.

Una cualidad del depósito de películas delgadas asistido por plasma a diferencia de otras técnicas es la fuerte adhesión de los depósitos al sustrato. Las propiedades del depósito formado a través de dicho método pueden modificarse por la manipulación de variables controladas externamente, tales como, la tasa de flujo de los gases precursores del depósito, su dirección y confinamiento, la temperatura, la potencia disipada, así como la magnitud del campo eléctrico aplicado. De manera que esta técnica permite controlar las características del depósito, asimismo ofrece la posibilidad de crear películas delgadas a temperaturas, de $50 - 400^\circ C$, y presiones, de $50 - 250 \text{ mtorrr}$, relativamente bajas en comparación con otros procesos, tales como los depósito de vapor químico térmico CVD (por sus siglas en inglés),

los cuales utilizan temperaturas muy elevadas, de $600 - 1000^{\circ}\text{C}$, que en algunas ocasiones provocan la descomposición del producto.

Por otra parte, es importante conocer los procesos fisicoquímicos que ocurren en los depósitos de películas delgadas para poder relacionar cómo influyen los cambios de variables antes mencionados, con las características de la película delgada, por lo que a continuación se describen brevemente los mecanismos de depósito.[1]

En la técnica PECVD los gases precursores entran en la cámara de reacción para crear un plasma, vía la aplicación de un campo eléctrico E . Cuando una de las partículas del plasma llega a la superficie del sustrato, este la adsorbe para formar la película delgada. Las partículas que llegan al sustrato pueden ser monómeros, oligómeros o fragmentos de moléculas, los cuales pueden ser iones, pares tipo ión-radical, radicales libres, moléculas excitadas o moléculas neutras. Las especies adsorbidas reaccionan formando las películas delgadas. Las primeras partículas que lleguen a la superficie del sustrato podrán fijarse en los poros pequeños de la superficie y de esta manera contribuirán a la adherencia de la película delgada, así como a su crecimiento. En el depósito de películas delgadas se distinguen básicamente tres procesos, a saber:

1. La formación de especies químicamente activas en el plasma, esto es, iones, radicales libres, especies excitadas, neutras y otras partículas derivadas de las interacciones en la fase gaseosa.
2. Interacción por impacto de las especies mencionadas en (1) con las moléculas del sustrato.
3. Formación de la película delgada sobre la superficie del sustrato.

La relación entre el número de partículas que llegan al sustrato y permanecen ahí, con el número total de partículas que inciden con el sustrato, es conocida como coeficiente de depósito, dado como:

$$\frac{\text{Número de partículas depositadas}}{\text{Número total de partículas incidentes}}$$

Esta expresión está relacionada a su vez con la naturaleza y las condiciones de las partículas incidentes, como son, su masa, energía cinética, reactividad, carga, etcétera, así como, con la temperatura de la superficie con la que colisionan. Por lo que el proceso (1) en la formación del depósito es de gran importancia.

Los depósitos de $S_{n_x}S_y$ fueron obtenidos a partir de procesos de crecimiento molecular, [13] los cuales podemos explicar a partir de la nucleación. En este proceso, las partículas que llegan a la superficie del sustrato lo hacen sobre pequeños peldaños microscópicos, que funcionan como sitios enlazantes en los que, las especies activas provenientes de la fase del plasma quedan adheridos; se supondrá que las especies que llegan al sustrato son únicamente átomos. Se considera que dichos sitios de adherencia comienzan formando un disco de altura a y radio r , en la superficie del sustrato. Los átomos que se encuentren en este disco pueden ser desorbidos con mayor facilidad que los átomos adsorbidos sobre la superficie plana del sustrato, por lo que la presión de vapor del disco se incrementa. Este incremento en la presión de vapor se debe a que existe un gran número de átomos por unidad de volumen en la fase vapor, lo que provoca un incremento del flujo de incidencia de los átomos sobre la superficie del disco. Cuando estos dos procesos alcanzan el equilibrio, la presión de vapor de equilibrio en el disco es mucho mayor que la presión de vapor de equilibrio en la superficie plana. Sin embargo, el estado de equilibrio alcanzado no es estable, de modo que el disco tiende a incrementar o a reducir su radio.[14]

La expansión del sitio de adherencia favorece la nucleación, a partir de la cual se formará un cúmulo. La nucleación se lleva a cabo en diferentes sitios de la superficie que ocupará el depósito, de manera que se propicia la difusión de átomos entre un cúmulo y otro. Cuando la distancia de difusión es mayor a la distancia entre los sitios de adherencia, entonces los átomos que llegan a la superficie se encuentran con dichos sitios y se adhieren a ellos liberando energía en el proceso. En este caso, se dice que la nucleación es heterogénea. Por otra parte,

si el espacio entre los sitios de adherencia es mayor con respecto a la distancia de difusión, los átomos en la superficie se enlazan unos con otros para formar cúmulos lo que da lugar a una reducción en la energía del sistema. La formación de estos cúmulos estables es llamada nucleación homogénea. Ambos tipos de nucleación dan origen al crecimiento de las películas delgadas.[15]

Los cúmulos, a partir de los cuales se obtienen los depósitos, crecen básicamente por los procesos de maduración y coalescencia. En el proceso de maduración se forman gradualmente grandes cúmulos a partir de varios pequeños. A una temperatura dada existe la posibilidad de que los átomos escapen del cúmulo, se difundan sobre la superficie plana y se unan posteriormente a otro diferente de donde se encuentran. El flujo de átomos de un cúmulo a otro depende del tamaño de éstos. Algunas veces los átomos se transportan desde cúmulos grandes, pero la mayoría de las veces van de uno pequeño a uno más grande. La fuerza que dirige el proceso de maduración es el gradiente de concentración del material, asociado con la diferencia en las presiones de vapor de los cúmulos de diferentes tamaños. La presión de vapor es mayor sobre los cúmulos más pequeños que sobre los grandes. Cuando los átomos se difunden para unirse a un cúmulo grande, la presión de vapor debe mantenerse, por lo que los átomos de los cúmulos pequeños se van desprendiendo con el propósito de restituir dicha presión de vapor, de esta manera se van reduciendo mientras que los cúmulos grandes crecen como función del tiempo.[14] Este proceso de expansión está limitado por el incremento de la energía en la superficie como se plantea a continuación.

De la termodinámica clásica tenemos que la energía libre de Gibbs está dada por

$$dG = Vdp - SdT, \quad (1)$$

donde G es la energía libre de Gibbs, V es el volumen, p es la presión, S es la entropía y T es la temperatura. De manera que, para un proceso isotérmico donde $dT = 0$ tenemos que

$$dG = V dp. \quad (2)$$

Por otra parte, tenemos que para un gas ideal

$$pV = RT \quad y \quad p\Omega = kT, \quad (3)$$

donde $k = R/N_A$ y Ω es el volumen por átomo. De modo que el cambio en la energía libre de Gibbs, dividido entre el número de partículas, a la cual se le llama energía libre de Gibbs por átomo dG_A , está dado por

$$dG_A = \Omega dp = kT \frac{dp}{p}, \quad (4)$$

por integración se obtiene

$$\frac{G_A}{kT} = \ln \left(\frac{p}{p_0} \right). \quad (5)$$

En una superficie curvada, en donde $G_A = \Omega \Delta p = \Omega 2\gamma/r$, con γ la tensión superficial, se sigue la siguiente expresión

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma\Omega}{rkT} \quad (6)$$

o bien

$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{rkT}\right), \quad (7)$$

donde p es la presión sobre el cúmulo de radio r . La presión de equilibrio es la presión de la superficie plana si no hubiera cúmulo.[14] De esta manera, cuando la energía que representa la fuerza que conduce el crecimiento del cúmulo es mínima, se obtiene la ecuación (3.7) conocida como la ecuación de Gibbs-Thomson, la cual relaciona la presión de vapor alrededor de un cúmulo circular con la curvatura del mismo.[14, 16] Para desarrollar la parte dinámica del proceso, considerese que la ecuación de Gibbs-Thomson representa la concentración de átomos que han quedado atrapados en la superficie del sustrato ('adátomos'), asimismo por simplicidad considerese que los cúmulos son semiesferas de radio r . De manera que en equilibrio termodinámico la concentración de átomos N_r , en un cúmulo de radio r se expresa como

$$N_r = N_0 \exp(2\Omega/rkT), \quad (8)$$

donde N_0 es la concentración de 'adátomos' correspondiente a la presión de vapor de la superficie plana. El mecanismo de crecimiento de los cúmulos es un proceso de difusión, cuya dinámica está gobernada por la siguiente ecuación de continuidad, [14]

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial N}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_s \frac{\partial N}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_s \frac{\partial N}{\partial z} \right), \quad (9)$$

donde N es la concentración de especies difusas y D_S es el coeficiente de difusión, el cual es una función de la concentración. Cabe mencionar que el incremento en la energía libre de Gibbs, debido al proceso de difusión, no se incluye en la ecuación (3.1), ya que se considera que el gas precursor de las reacciones que se llevan a cabo en el sustrato, es un gas diluido. De manera que dicho incremento se considera muy pequeño y muy lento, por lo que se desprecia. Como se ha visto, el proceso de maduración es un proceso de difusión el cual puede ser

limitado por la energía del sistema, el tamaño del cúmulo, la temperatura y los parámetros de los materiales.

Otro mecanismo a través del cual se obtienen depósitos de películas delgadas, es el crecimiento de cúmulos conocido como coalescencia, en el cual dos cúmulos se combinan para formar uno solo. Este proceso se favorece cuando la energía del sistema es mínima, como se muestra a continuación por comparación entre la energía de superficie de un sólo cúmulo y la energía total de dos de ellos.

Para cúmulos, cuya forma aproximada es una semiesfera de radio R_1 , la energía total de superficie es, [14]

$$E_s = 2 \times 2\pi(R_1)^2\gamma, \quad (10)$$

donde γ es la tensión superficial entre los cúmulos y sus alrededores. El volumen de estos cúmulos juntos es $V = (2/3)\pi R_T^3$, mientras que el radio R_T es igual a $R_T = 2^{1/3}R_1$. De manera que la energía de superficie total para un cúmulo formado a partir de dos de ellos está dada como

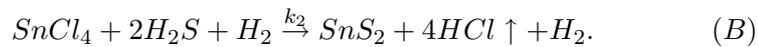
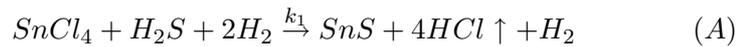
$$E_{sT} = 2\pi R_T^2\gamma = 2\pi(2^{1/3}R_1)^2\gamma. \quad (11)$$

De comparar las ecuaciones (3.10) y (3.11) se observa que la energía superficial total de un cúmulo formado a partir de dos de estos, es menor que la energía de superficie de un solo cúmulo, de manera que energéticamente se favorece la formación de un sólo cúmulo a partir de dos de ellos.

0.2 Sistema Experimental

Muchos de los avances en el campo del depósito de películas delgadas provienen más de la experimentación, que del modelaje teórico de dichos procesos. Es importante señalar que el desarrollo en la elaboración de este tipo de materiales se ha basado principalmente en la parte experimental, en la experiencia previa de los investigadores y el análisis teórico de las reacciones involucradas no se ha llevado a cabo de manera sistemática.

El objetivo de éste trabajo es estudiar las reacciones químicas involucradas en el depósito de películas de Sn_xS_y , en el contexto de la teoría cinética clásica. Las reacciones químicas que estudiamos se llevan a cabo a partir de la mezcla de gases precursores de $SnCl_4$ y H_2S diluidos con H_2 ; dependiendo de la cantidad de sustancia inicial de los reactivos y de los parámetros físicos involucrados en los procesos, se obtienen películas delgadas con diferentes características. Las reacciones químicas que ocurren, se pueden escribir de la siguiente manera:



donde k_1 y k_2 son las constantes de reacción que obtenemos. Para cada proceso (A) y (B), se calculará la constante de reacción k_{teo} con base en el modelo construido a partir de teoría cinética. Por otra lado, a partir de datos experimentales relacionados con dichas reacciones, tales como las concentraciones de los productos obtenidas a diferentes intervalos de tiempo, calculamos las constantes de reacción k_{exp} de (A) y (B). Las películas delgadas de Sn_xS_y fueron preparadas en el Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, por el Dr. A. Ortiz

Rebollo. Para ello, se usó una cámara de reacción con geometría cilíndrica formada por un cilindro de vidrio Pyrex y dos tapas de acero inoxidable de 16cm de diámetro y 2cm de espesor. Estas placas se colocan paralelamente la una a la otra, de modo que sirven como electrodos para generar el estado de plasma en las cuales se aplica una diferencia de potencial. La placa inferior está acoplada a una resistencia eléctrica a través de la cual se le suministra la energía térmica al substrato de vidrio Pyrex, que se encuentra sobre dicha placa. La temperatura de los substratos llega a ser de hasta 400°C y se mide con un termopar. La tasa de flujo de los gases precursores ($SnCl_4$ y H_2S) y del gas diluyente (H_2) se regula usando controladores de flujo másico. La presión de depósito se mide con un baratron. Los gases precursores entran por la parte superior de la cámara y se desplazan radialmente hacia el centro del sistema para ser evacuados de la cámara de reacción. Este tipo de reactores son conocidos como cámaras con flujo de simetría radial. En la figura 3.1, ilustramos el diseño de un reactor de éste tipo.

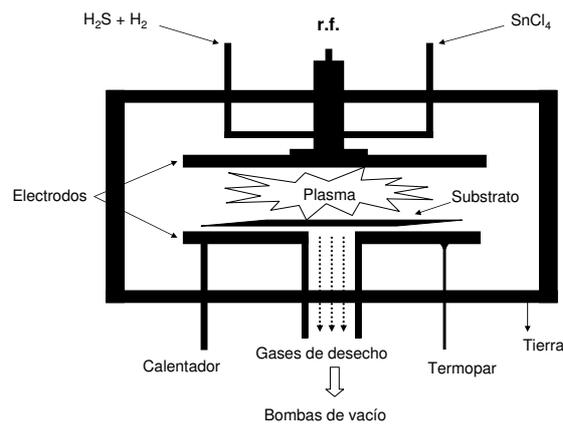


Figura 1: Cámara de reacción.

Los parámetros de los procesos PECVD para producir las películas delgadas de SnS y SnS_2 , están dados en la siguiente tabla.

Reacción	Temperatura del substrato ($^{\circ}C$)	Tasa de flujo de $SnCl_4$ (sccm)	Tasa de flujo de H_2S (sccm)	Tasa de flujo de H_2 (sccm)	Presión de depósito (mtorr)	Potencia del plasma (W)	Tiempo de depósito (minutos)
A	220	2	2	15	250	15	2.5-20.0
B	150	0.2	0.7	22	75	7	2.5-20.0

Tabla 1. Parámetros de depósito de los procesos PECVD, que generan plasmas de Sn_xS_y , los cuales fueron elaborados en el IIM, UNAM por el Dr. A. Ortiz Rebollo.

Es importante señalar que el crecimiento de las películas delgadas se determina esencialmente por el impacto de los electrones con los gases precursores, por lo que los procesos que se consideran más importantes para nuestro estudio, son las colisiones entre electrones y las partículas presentes que ocurren en la fase gaseosa. En un principio, los electrones libres presentes en la cámara de reacción son acelerados por la presencia de un campo eléctrico \mathbf{E} aplicado, una vez acelerados colisionan con las moléculas de los gases precursores de $SnCl_4$ y H_2S , generando así una serie de procesos que dan lugar al estado de plasma haciéndolo permanecer como tal, hasta que el campo eléctrico es retirado. Dentro del plasma generado, ocurren colisiones de dos tipos: 1) colisiones elásticas, en las cuales sólo existe intercambio de energía cinética entre las partículas que colisionan y 2) colisiones inelásticas, en las que además del intercambio de energía cinética, ocurren cambios en la energía interna de las partículas que colisionan.

Para describir la dinámica de las partículas que colisionan elásticamente considérense dos partículas con masas m_1 y m_2 , que se encuentran localizadas a las distancias r_1 y r_2 desde un origen en el sistema de referencia del laboratorio. De modo que, $\dot{\mathbf{r}}_1$ y $\dot{\mathbf{r}}_2$ son sus velocidades relativas a este origen. Para describir la interacción entre estas partículas se considera que el sistema inercial se encuentra moviéndose con el centro de masa. Entonces, si se denota la distancia al centro de masa como \mathbf{R} y la distancia entre las partículas como \mathbf{r} , se obtiene,

[17]

$$(m_1 + m_2)\mathbf{R} = m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1. \quad (12)$$

La velocidad del centro de masa está dada por $\dot{\mathbf{R}}$ y $\dot{\mathbf{r}}$ es la velocidad relativa. Por otra parte, se considera que la energía entre las partículas es básicamente cinética, de manera que $\dot{\mathbf{r}}_1$ y $\dot{\mathbf{r}}_2$ tienden a \mathbf{v}_1 y \mathbf{v}_2 antes de encontrarse y a \mathbf{v}'_1 y \mathbf{v}'_2 después de la colisión. La conservación del momento lineal de las partículas que colisionan está dada por la siguiente expresión

$$m_1\dot{\mathbf{r}}_1 + m_2\dot{\mathbf{r}}_2 = (m_1 + m_2)\dot{\mathbf{R}} = m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2 = m_1\mathbf{v}'_1 + m_2\mathbf{v}'_2. \quad (13)$$

Mientras que la conservación de energía está dada por

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}m_1\dot{\mathbf{r}}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{\mathbf{r}}_2^2 + U(r) &= \frac{1}{2}m_1\mathbf{v}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\mathbf{v}_2^2 = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2}\mu\mathbf{V}^2 \\ &= \frac{1}{2}m_1(\mathbf{v}'_1)^2 + \frac{1}{2}m_2(\mathbf{v}'_2)^2 = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2}\mu(\mathbf{V}')^2, \end{aligned} \quad (14)$$

donde las velocidades relativas se definen como:

$$\mathbf{V} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 \quad y \quad \mathbf{V}' = \mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1, \quad (15)$$

en tanto que μ es la masa reducida $1/\mu = (1/m_1) + (1/m_2)$. La energía del centro de masa permanece constante, de modo que el único efecto de la colisión elástica es el cambio en la dirección de la velocidad relativa, por lo que se cumple

$$|\mathbf{V}| = |\mathbf{V}'| = V, \quad (16)$$

lo que indica que la magnitud de la velocidad relativa no cambia debido a la colisión elástica. Asimismo, el momento lineal permanece constante durante la colisión y este es el momento del centro de masa. El cambio en el momento lineal de cada una de las partículas en términos de la masa reducida se escribe como sigue, [17]

$$\Delta\mathbf{p}_1 = m_1(\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_1) = \mu(\mathbf{V} - \mathbf{V}') = -\Delta\mathbf{p}_2. \quad (17)$$

Por otra parte, las colisiones entre partículas pueden ser descritas en términos de la sección transversal de colisión, siempre y cuando se conozca el potencial de interacción entre ellas.[18] Considérense dos partículas con masas m_1 y m_2 , cuyos vectores de posición están dados por \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 y sus velocidades son \mathbf{v}_1 y \mathbf{v}_2 respectivamente. Suponiendo que el sistema de referencia se encuentra fijo con respecto a la partícula 2, de modo que el movimiento de la partícula 1 relativo a la 2, está descrito por un vector de posición relativo $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ y una velocidad relativa $\mathbf{V} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$. En este sistema donde la partícula 2 se encuentra fija, hay un flujo F_1 de partículas tipo 1 por unidad de tiempo y de área, cuya velocidad relativa es igual a V , el cual incide con la partícula 2, como resultado de dicha colisión un número dn de partículas tipo 1 salen proyectadas por unidad de tiempo desde la partícula 2, con una velocidad final que se encuentra en el rango \mathbf{V}' y $\mathbf{V}' + d\mathbf{V}'$. El número dn es proporcional al flujo incidente F_1 y al ángulo sólido $d\Omega'$, el cual se ilustra en la figura 3.2, de manera que

$$dn = F_1 \sigma d\Omega', \quad (18)$$

donde el factor de proporcionalidad σ es la sección transversal de colisión para un ángulo sólido, que depende de la magnitud de la velocidad relativa V de la partícula incidente, así como de la dirección de $\hat{\mathbf{V}}'$ del flujo proyectado, relativa a la dirección \mathbf{V} del flujo incidente.

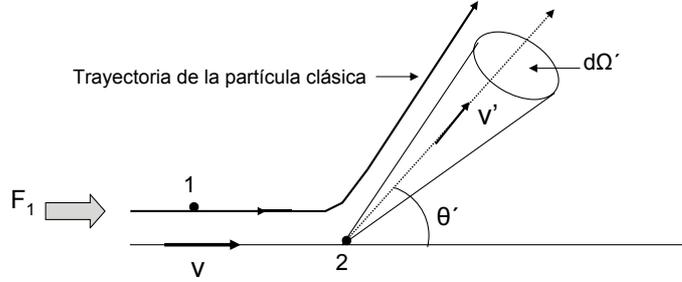


Figura 2: Partícula 1 proyectada, vista desde el sistema de referencia de la partícula 2 en reposo. Con $d\Omega'$, el ángulo sólido.

El número total de partículas n proyectado por unidad de tiempo en todas las direcciones se obtiene de integrar (3.18) sobre todos los ángulos sólidos, como se muestra a continuación

$$n = \int_{\Omega'} F_1 \sigma d\Omega' \equiv F_1 \sigma_0 \quad (19)$$

de modo que

$$\sigma_0(V) = \int_{\Omega'} \sigma(V, \hat{\mathbf{V}}') d\Omega' \quad (20)$$

donde $\sigma_0(V)$ es la sección transversal de colisión total. Si se considera que las partículas que colisionan son esferas duras de radios a_1 y a_2 , de manera que el potencial de interacción $V(R)$ entre éstas, es función de la distancia R que hay entre sus centros, tal que $V(R) = 0$ cuando $R > (a_1 + a_2)$ y $V(R) \rightarrow \infty$ cuando $R < (a_1 + a_2)$. Después de que las partículas colisionan entre sí éstas son proyectadas sólo si el parámetro de impacto b es tal que, $b < (a_1 + a_2)$, ver figura 3.3.

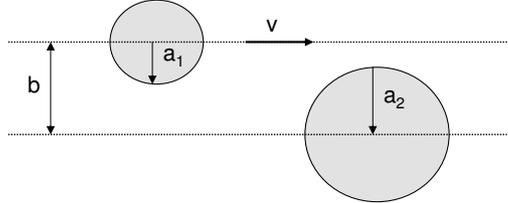


Figura 3: Proceso de colisión entre dos esferas duras de radio a_1 y a_2 . Con b el parámetro de impacto.

Entonces, del flujo de partículas F_1 , solo una fracción de partículas incidentes en el área circular $\pi(a_1 + a_2)^2$ será proyectada. De la ecuación (3.19) se sigue que la sección transversal de colisión total entre dos esferas duras está dada por

$$\sigma_0 = \frac{n}{F_1} = \pi(a_1 + a_2)^2. \quad (21)$$

Si las dos partículas son idénticas, entonces tenemos que

$$\sigma_0 = \pi d^2 \quad (22)$$

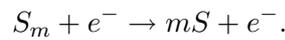
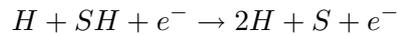
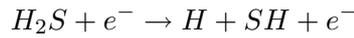
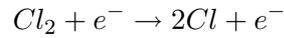
donde $d = 2a$, es el diámetro de una partícula esférica.[18]

Por otra parte, dentro del plasma también se llevan a cabo colisiones inelásticas, las cuales involucran la creación de nuevas partículas. En dichas colisiones se cumple la ley de conservación de momento, mientras que la energía cinética no se conserva, por lo que, de la ecuación (3.14) tenemos la siguiente expresión para la energía cinética K del sistema

$$K = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2}\mu\mathbf{V}'^2. \quad (23)$$

Para una colisión completamente inelástica el primer término del lado derecho de la ecuación permanece constante, mientras que el segundo término es igual a cero, por lo que las velocidades relativas después de la colisión serán igual a cero. Si las partículas que colisionan tienen la misma velocidad y permanecen juntas, entonces su velocidad debe coincidir con la del centro de masa.[19, 20]

Las colisiones inelásticas provocan la disociación de las moléculas precursoras. En particular, se sabe que en plasma generado para producir películas delgadas de Sn_xS_y ocurren las siguientes disociaciones



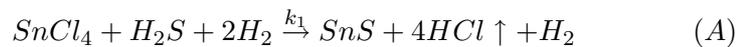
A partir de estas disociaciones y como proceso opuesto, ocurren las reacciones químicas (A) y (B) que ya se mencionaron.[2]

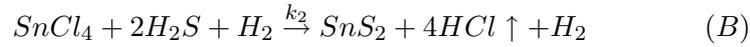
0.3 Planteamiento del Modelo.

El sistema físico que modelamos se encuentra contenido en un reactor de flujo de simetría radial, ilustrado en la figura 5, p.54. Los gases precursores de $SnCl_4$ y H_2S se inyectan en dicho reactor, y son succionados a través del plato inferior del mismo, por medio de bombas de vacío. En un inicio, los electrones libres, provenientes de la radiación de fondo, que se encuentran en la cámara de reacción, son acelerados debido a que se aplica una diferencia de potencial alterno entre las placas metálicas del reactor, lo que da lugar a la creación de un campo eléctrico \mathbf{E} . La presencia constante de dicho campo eléctrico propicia que se lleven a cabo colisiones entre los electrones libres y las moléculas de los gases precursores que se inyectan a la cámara de reacción, provocando así un estado de plasma. Estas colisiones dan lugar, entre otros fenómenos, a los procesos inversos, que se enlistan a continuación:

1. Excitación-relajación
2. Ionización-recombinación
3. Disociación-reacciones químicas

La excitación y su proceso inverso, son responsables de la luminiscencia característica de los plasmas. A través de la ionización, se generan electrones libres, los cuales son acelerados por el campo eléctrico presente, provocando así que colisionen con las moléculas que se encuentran en el plasma, de esta manera, los electrones así generados son los responsables de sustentar el estado de plasma. Por otra parte, las colisiones inelásticas dan lugar a la disociación de los gases precursores, propiciando así que posteriormente se lleven a cabo reacciones químicas entre las especies químicamente activas, resultantes de dichas colisiones. Las reacciones químicas que nos interesan, las cuales dan lugar a los depósitos de SnS y SnS_2 son como ya se mencionó [2]





En esta tesis, modelamos específicamente la dinámica de los electrones libres que colisionan con las moléculas presentes en los plasmas, para dar lugar a (A) y (B). Consideramos que los electrones cumplen con la ecuación de evolución de Boltzmann:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \left(\frac{df}{dt} \right)_{col}, \quad (24)$$

donde el término colisional del lado derecho de la ecuación (3.24) lo igualamos a cero, ya que consideramos que la energía que pierden los electrones al colisionar, la recuperan al ser acelerados instantáneamente por el campo eléctrico aplicado. Para obtener la solución de la ecuación de Boltzmann, hacemos las siguientes consideraciones :

1. El grado de ionización es suficientemente pequeño como para despreciar las interacciones coulómbicas entre partículas
2. Se consideran los plasmas que estudiamos, como homogéneos e isotrópicos en presencia del campo eléctrico aplicado
3. La sección transversal de colisión, σ , que existe entre electrones y moléculas presentes en el plasma se aproxima por el área de un círculo, con radio r .

A partir de dichas consideraciones se obtiene como solución a la ecuación de Boltzmann, la función de distribución de Druyvesteyn,

$$f = C \exp - \left(\int_0^v \frac{6m^3 N^2 \sigma_e^2 v^3 dv}{e^2 E^2 M} \right), \quad (25)$$

la cual se dedujo en el capítulo dedicado a la teoría cinética. Esta solución es la función de distribución asociada a los electrones libres presentes en el plasma, los cuales se encuentran bajo la influencia del campo eléctrico, \mathbf{E} , aplicado .

El campo \mathbf{E} que aparece en la función de Druyvesteyn, ecuación (3.25), puede expresarse en función de la potencia W y el volumen del plasma V , la densidad numérica de electrones n , la masa m y la carga del electrón e , así como de la frecuencia de colisión de los electrones, γ , de modo que \mathbf{E} queda dado de la siguiente manera, [21-23]

$$\mathbf{E} = \sqrt{(Wm\gamma)(Vne^2)^{-1}}, \quad (26)$$

donde W , está dada en la tabla 1, mientras que m , V , y e se consideran constantes y n para un plasma frío es aproximadamente $1 \times 10^{17} m^{-3}$.

Para obtener las constantes de reacción teóricas k_{teO} de los procesos (A) y (B), se usa la siguiente ecuación:

$$k = \int [2E/m]^{1/2} \sigma(E) f(E) dE, \quad (27)$$

de donde las constantes de reacción están relacionadas con la energía del electrón E , la sección transversal de colisión $\sigma(E)$ y la función de distribución $f(E)$ de los electrones. Para calcular la constante de reacción teórica k_{teO} se combina la ecuación (3.27) escrita en términos de la energía promedio de los electrones $\langle E \rangle$ (ver apéndice A) y la ecuación (3.25) tomando en cuenta las consideraciones anteriores. Asimismo, se realiza el cálculo sustituyendo la energía del electrón E en la ecuación (3.27) por la energía de disociación E_d del gas precursor de

$SnCl_4$, dado que ésta energía es mayor con respecto a la del otro gas precursor (H_2S), aseguramos que la molécula de sulfuro de hidrógeno también estará disociada en el plasma.

Los resultados de los cálculos de las constantes de reacción k_{teo} , previamente descritos, se muestran a continuación.

Reacción	$k_{teo}/(\text{mol/s})$
A	1.08277E-8
B	7.69725E-9

Otra cantidad que se calcula a partir de las constantes de reacción k_{teo} obtenidas para (A) y (B) y de la función de distribución de Druyvesteyn, es la frecuencia total de colisiones γ , dada como:[6]

$$\gamma = k \cdot N, \quad (28)$$

donde k está dada por la la expresión (3.27), y N se refiere al número de moléculas por unidad de volumen presentes en el plasma.[21]

Como resultado de utilizar la función de Druyvesteyn para un gas débilmente ionizado, la densidad de electrones no afecta la energía promedio de los mismos.[6] La energía promedio del electrón, $\langle E \rangle_{teo}$, así como la frecuencia de colisión γ_{teo} , obtenidas a partir de los cálculos anteriormente descritos, se muestran a continuación:

Reacción	$\gamma_{teo}/(\text{molécula/s})$
A	2.77526E9
B	8.32578E8

Cinética Química

0.1 Generalidades de la Cinética Química.

La cinética química estudia sistemas químicos, cuya composición cambia con el tiempo. Estos cambios pueden realizarse en la fase gaseosa, líquida o sólida de una sustancia. Una reacción que ocurre en una sola fase se conoce como reacción homogénea, mientras que una que ocurre en una interfase entre dos fases se conoce como reacción heterogénea.[24] Las reacciones químicas fueron estudiadas con detalle al final del siglo XVIII, cuando el concepto de átomos y moléculas todavía no existía. Una de las primeras reacciones químicas, que fue estudiada por Lavoisier en 1789, [25] consistía en oxidar una película delgada de estaño para obtener una de SnO_2 . Durante la reacción observó que el volumen de la película cambiaba, así como su masa, entonces Lavoisier diseñó un experimento en el cual, dicha oxidación se realizaba en un matraz sellado, cuya masa no cambiaba en el tiempo, a partir de lo cual demostró por primera vez que la masa se conserva durante las reacciones químicas, asimismo, se dió cuenta de que una cantidad fija de aire reaccionaba con otra cantidad fija de la película delgada, lo cual dió lugar a la ley de las proporciones fijas, la cual establece que los reactivos químicos reaccionan en proporciones fijas durante las reacciones químicas. Finalmente, Lavoisier encontró que sólo una parte de aire era reactivo, por lo que propuso que el aire estaba compuesto de diferentes elementos, a saber, los elementos reactivos y los no reactivos. Posteriormente Lavoisier y Priestley, [25] discutieron los resultados del experimento de Priestley, en el que descubrió el ‘aire desflogistado’, el cual era liberado al calentar óxido de mercurio. De manera que, con base en sus ideas previas Lavoisier reconoce el ‘aire desflogistado’ como el elemento reactivo en el aire, al cual denominó oxígeno. Este trabajo lo llevó a pensar que todas las mezclas

y compuestos químicos están formados de componentes fundamentales llamados elementos. A partir de esta idea, Lavoisier demostró que las reacciones ocurren cuando los elementos se mueven de un compuesto químico a otro, entonces, propuso que las moléculas reaccionan en proporciones fijas, de manera que, dada una reacción entre A y B , uno puede definir los coeficientes α_1 y α_2 , de modo que durante la reacción, α_1 moléculas de A reaccionan siempre con α_2 moléculas de B para dar lugar a α_3 moléculas de C y α_4 de D , tal que:[25]



Dicho estudio de las proporciones fundamentales fue llamado, estequiometría. Lavoisier también definió el coeficiente estequiométrico β_n para una molécula n que participa en una reacción química, como el número de moléculas de n producidas cuando se lleva a cabo la reacción. Más adelante, en 1805 Dalton, [25] extendió las ideas preestablecidas con el desarrollo de su teoría atómica, en la cual mostró que el número de cada tipo de átomos se conservaba durante las reacciones químicas. En 1818 Thénard, [25] se interesó en la conversión de peróxido de hidrógeno en vinagre, por lo que estudió dicha reacción y midió su velocidad. A pesar de que Thénard no cuantificó sus resultados, su trabajo mostró por primera vez que la velocidad de las reacciones varía con la concentración de sus reactivos. Entre 1860 y 1880, otras leyes de las velocidades de reacción fueron propuestas, pero es hasta 1884, que en sus 'Etudes de Dynamique Chemie' Van't Hoff, [25] cuantificó sus ideas sobre las velocidades de reacción. Para entonces, la gente había estado estudiando el comportamiento de las velocidades de reacción, utilizando para ello todo tipo de reactores, por lo que Van't Hoff propuso que, para entender las reacciones químicas se debería ignorar en el análisis de éstas, los efectos del tamaño del reactor, más importante sería considerar cómo varía la velocidad por unidad de volumen, de una reacción a otra. Entonces definió la velocidad de reacción r_A de una molécula A , como la velocidad de producción de A por unidad de volumen y tiempo, donde A es la cantidad de sustancia. Van't Hoff mostró que si una reacción se realizaba, en un matraz cerrado y se mezclaban perfectamente los reactivos, era posible determinar r_A , midiendo cómo cambiaba la concentración de A , C_A , como función del tiempo, lo que se

expresa matemáticamente como:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt}. \quad (2)$$

Esta ecuación es válida solo cuando la reacción se lleva a cabo uniformemente sobre todo el volumen del reactor. Para reacciones que ocurren sobre la superficie del reactor resulta más útil definir la velocidad de reacción, como la velocidad por unidad de superficie y tiempo. Por otra parte, Van't Hoff definió r_1 como la velocidad de reacción 1, de la siguiente manera

$$r_1 = \frac{1}{\beta_a} r_A, \quad (3)$$

donde r_A es la velocidad de formación de A durante la reacción 1 y β_A es el coeficiente estequiométrico de A . También, se dió cuenta de que las velocidades de reacción varían con algunos parámetros, tales como, la temperatura, la presencia de disolventes o de catalizadores. Sin embargo, pensó que si se fijaba la temperatura y la concentración del solvente, se podría escribir una ecuación de velocidad como función de la concentración de todas las especies en el reactor, a la que llamó ecuación de velocidad. El trabajo realizado por Van't Hoff fue de gran relevancia e impulsó a otros científicos de la época a realizar investigaciones en la misma dirección. Uno de ellos fue Friedrich Wilhelm Ostwald, [25] quien midió varias velocidades de reacción en solución, a partir de lo cual, obtuvo la siguiente expresión para una gran cantidad de datos experimentales

$$r_A = -k_n(C_A)^n, \quad (4)$$

donde n es una constante fija, a la que posteriormente llamó orden de la reacción y k_n la constante de reacción. Esta relación entre la velocidad y las concentraciones de los reactivos se conoce como ecuación de velocidad. La reacciones que obedecen dicha ecuación con: $n = 1$

son llamadas reacciones de primer orden, $n = 2$ reacciones de segundo orden, mientras que para $n = 3$ son de tercer orden.

Investigaciones recientes muestran que la ecuación de velocidad (4.3), que Van't Hoff planteó como función de las concentraciones, es en general, adecuada para un gran número de reacciones, asimismo, se sabe que ésta depende de la temperatura, presión y composición, a excepción de algunos casos poco usuales, especialmente cuando los datos cinéticos se toman para un intervalo amplio de concentraciones. Cabe mencionar que dicha ecuación solo es válida en los casos que participa solo un reactivo.[25]

Los cambios químicos que ocurren en cualquier reacción pueden ser representados por una ecuación estequiométrica del tipo:



donde a y b denotan la cantidad de sustancia de los reactivos A y B que reaccionan para dar lugar a la cantidad de sustancia c y d de los productos C y D . De manera que la velocidad de reacción, R , para (4.1) la representaremos como:

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}. \quad (6)$$

Si se escribe la velocidad de formación de los productos C y D , entonces dicha ecuación quedaría expresada con un signo positivo. En general, la velocidad de reacción puede expresarse como una función f de la concentración de los reactivos:

$$R = f([A][B]). \quad (7)$$

En particular, la dependencia funcional más común está dada por:

$$R \propto [A]^m[B]^n, \quad (8)$$

donde los exponentes m y n pueden ser enteros, fracciones o negativos. Esta proporcionalidad puede convertirse en una igualdad si se agrega una constante de proporcionalidad k , de modo que:

$$R = k[A]^m[B]^n, \quad (9)$$

ecuación que, como vimos anteriormente, fue definida por primera vez por Van't Hoff. En esta ecuación, m se refiere al orden de reacción con respecto al reactivo A , mientras que n se refiere al orden de reacción de B . La constante de proporcionalidad k se conoce como constante de reacción. El orden de reacción total, p , se obtiene simplemente de sumar, $p = m + n$.

Como ya hemos mencionado, las velocidades de las reacciones químicas se han estudiado desde hace muchos años. En la actualidad estas velocidades pueden estudiarse a través de leyes de velocidad de reacción elementales, las cuales ya se han establecido. De manera que, si se considera el comportamiento de la concentración de reactivos en reacciones elementales con un orden de reacción simple, el comportamiento de las concentraciones como función del tiempo puede modelarse a través de las leyes de velocidad integrales, que se describen a continuación.

La ley de velocidad para una reacción de orden cero está dada como:

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k. \quad (10)$$

Las reacciones de orden cero son las más comunes entre las reacciones heterogéneas que se realizan en superficies, la constante de reacción en este caso es independiente de la concentración del reactivo. Integrando la ecuación (4.6) sobre los límites t_1 y t_2 y suponiendo que la concentración de A al tiempo $t_1 = 0$ es $[A]_0$ y al tiempo $t_2 = t$ es $[A]$, entonces se tiene que

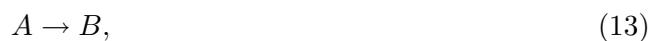
$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = - \int_{t_1=0}^{t_2=t} k dt. \quad (11)$$

De modo que la forma integrada de la expresión de la velocidad para una reacción de orden cero es

$$[A]_t = [A]_0 - kt. \quad (12)$$

Una gráfica de $[A]$ como función del tiempo, da lugar a una línea recta con intercepción en $[A]_0$ y pendiente igual a k .

Una reacción de primer orden, es aquella para la cual la velocidad de reacción depende solamente de la concentración de un reactivo. Este tipo de reacciones puede representarse como



de manera que, su velocidad de reacción puede escribirse como

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1, \quad (14)$$

el superíndice sobre la concentración de A , indica que la reacción es de primer orden en A , además, ya que sólo desaparece una molécula de A para producir una del producto B , entonces $a = 1$, por lo que la ecuación diferencial correspondiente toma la forma

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]. \quad (15)$$

Integrando dicha ecuación, considerando que al tiempo $t = 0$ el valor de A es $[A]_0$ y que al tiempo $t=t$ tenemos que $[A] = [A]_t$,

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt, \quad (16)$$

de donde se sigue que

$$\ln \left(\frac{[A]_t}{[A]_0} \right) = -kt. \quad (17)$$

Una gráfica de $\ln[A]_t$ como función de t , donde $[A]$ está normalizada para ser adimensional, da lugar a una línea recta con intercepción en $\ln[A]_0$ y pendiente igual a la constante de reacción k .

Por otra parte, se consideran reacciones de segundo orden, hay que tomar en cuenta dos casos. En el primero se considera una reacción entre dos especies idénticas, de modo que



En este caso la velocidad de reacción está dada como

$$R = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2. \quad (19)$$

En el segundo caso, la reacción ocurre entre dos especies diferentes, de manera que



En este caso la velocidad de reacción está dada por la siguiente expresión

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]. \quad (21)$$

Integrando la ecuación (4.19), considerando que al tiempo $t = 0$ el valor de A es $[A]_0$ y que al tiempo $t=t$ tenemos que $[A] = [A]_t$, se obtiene

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = 2k \int_0^t dt, \quad (22)$$

a partir de lo que se obtiene la siguiente expresión, que relaciona las concentraciones de A con la constante de reacción

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt. \quad (23)$$

Si ahora se grafica $1/[A]_t$ como función del tiempo, se obtiene una línea recta con pendiente igual a $2k$ e intercepción en $1/[A]_0$. Por otro lado, el resultado de integrar la ecuación (4.21), tomando en cuenta que al tiempo $t = 0$ el valor de A es $[A]_0$ y que al tiempo $t = t$ se tiene que $[A] = [A]_t$,

$$\frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \ln \left(\frac{[B]_0[A]_t}{[A]_0[B]_t} \right) = kt. \quad (24)$$

En este caso, los datos experimentales deben graficarse tomando el lado izquierdo de la ecuación $(1/[A]_0 - [B]_0) \ln ([B]_0[A]_t/[A]_0[B]_t)$, como función del tiempo.

Una expresión general de la velocidad de reacción para una reacción que involucra m componentes puede escribirse como el siguiente producto:

$$R = k \prod_{i=1}^m C_i^{m_i}, \quad (25)$$

con C_i la concentración de cada uno de los componentes de la reacción. Por otra parte, existen tres tipos posibles de reacciones de tercer orden, a saber: $3A \rightarrow$ productos; $2A + B \rightarrow$ productos y $A + B + C \rightarrow$ productos. Para el primer caso, se obtiene la siguiente ley de velocidad

$$R \equiv -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^3. \quad (26)$$

Para el segundo caso, la ley de velocidad está dada por

$$R \equiv -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B]. \quad (27)$$

Esta expresión puede integrarse para dos casos distintos: cuando la concentración de B es mucho mayor que la de A y la concentración de B no cambia apreciablemente durante la reacción y cuando las concentraciones iniciales de los reactivos A y B son iguales.

Por último, para reacciones de tercer orden, de la forma $A + B + C \rightarrow$ productos, la ley de velocidad es la siguiente:

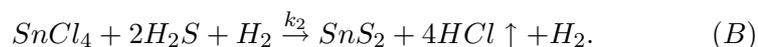
$$R = \frac{d[A]}{dt} = k[A][B][C]. \quad (28)$$

El orden de reacción más grande, hallado empíricamente, para reacciones químicas es el de tercer orden.[24, 26] La cinética de las reacciones mostradas en este apartado está basada en medidas experimentales.[27]

El estudio de la cinética de las reacciones (A) y (B) que se presentan en el siguiente apartado, se basa en las ecuaciones cinéticas desarrolladas en el presente capítulo.

Resultados y Discusión

Las reacciones químicas generadas a partir de la dinámica de los electrones libres, presentes en los plasmas obtenidos vía procesos PECVD, son las siguientes:



Las constantes de reacción y el orden de reacción de (A) y (B), [2] se obtienen, utilizando la ecuación cinética (4.12) presentada en el capítulo dedicado a la cinética química. Para ello, se realizaron depósitos de SnS y SnS_2 a diferentes tiempos en el laboratorio del IIM-UNAM. Las muestras obtenidas fueron facilitadas para realizar mediciones del ancho y largo de éstos depósitos, mientras que las medidas de espesor y tiempo de depósito, se registraron en el IIM. Dichas mediciones, así como los instrumentos utilizados para realizarlas y sus incertidumbres, las cuales fueron obtenidas de datos referidos en sus respectivos manuales de uso, se muestran en la tabla (2).

Medición	Instrumento	Incertidumbre asociada al instrumento
Espesor (cm)	perfilómetro	sin incertidumbre
Ancho (cm)	vernier	0.005 cm
Largo (cm)	vernier	0.005 cm
Tiempo(s)	cronómetro	0.005 cm

Tabla 2. Las mediciones que aquí se indican, fueron realizadas en el IIM, así como en el laboratorio de Física de la Facultad de Química, UNAM.

A partir de las mediciones realizadas, las cuales se enlistan en la Tabla 2, se calculó el volumen, la masa y posteriormente la cantidad de sustancia, así como las incertidumbres de dichas cantidades, para cada uno de los depósitos de SnS y SnS_2 . La cantidad de sustancia expresada en moles, obtenida a diferentes tiempos de depósito para cada una de las películas delgadas, así como sus incertidumbres se muestran en las Tablas 3 y 5. Las incertidumbres se obtuvieron de acuerdo a la ley de propagación de incertidumbre (ver apéndice B).[28]

Para obtener las constantes de reacción k_{exp} , se usa el método integral desarrollado en el capítulo 4, en el cual no es necesario conocer la concentración absoluta del (los) reactivo(s) A, basta con conocer la concentración relativa de A o alguna cantidad proporcional a la del (los) reactivo(s).[27] La cinética de las reacciones está gobernada en general por las ecuaciones 4.12, 4.17, 4.23 y 4.24, según el orden de reacción del proceso, el cual puede ser de orden cero, de primer orden o bien de segundo orden, según corresponda. De modo que, graficamos la cantidad de materia de los productos que se obtienen de (A) y (B) en función de los tiempos de depósito presentados en las tablas 3 y 5, de acuerdo a las ecuaciones cinéticas, 4.12, 4.17 y 4.23. Para cada gráfica se obtuvo un coeficiente de correlación R diferente.

Los coeficientes de correlación y las pendientes m, las cuales se asocian a la constante de reacción experimental k_{exp} , obtenidos de cada gráfica y para cada uno de los depósitos se muestran en las tablas 4 y 6.

Depósito	Cantidad de sustancia y sus incertidumbres/(mol)	Tiempo/(s)
SnS	2.214E-6(1.371E-8)	150
”	4.698E-6(2.687E-8)	300
”	8.516E-6(4.736E-8)	450
”	1.190E-5(6.568E-8)	600
”	1.522E-5(8.205E-8)	900
”	1.723E-5(9.890E-8)	1200

Tabla 3. Cantidad de sustancia medida a diferentes tiempos de depósito de SnS. A partir de estos datos se genera la gráfica que se presenta en la figura 8.

Gráfica	Pendiente	Coefficiente de correlación R
[SnS] vs. t	1.467E ⁻⁸	0.9724
ln [SnS] vs. t	0.002	0.8977
1/[SnS] vs. t	-300.810	-0.777

Tabla 4. Pendientes y coeficientes de correlación, obtenidos de graficar los datos de la tabla 3, de acuerdo a las ecuaciones cinéticas 4.12, 4.17 y 4.23, correspondientemente, para el depósito de SnS. El término [SnS] se refiere a la concentración expresada en moles, del producto SnS.

Gráfica para SnS

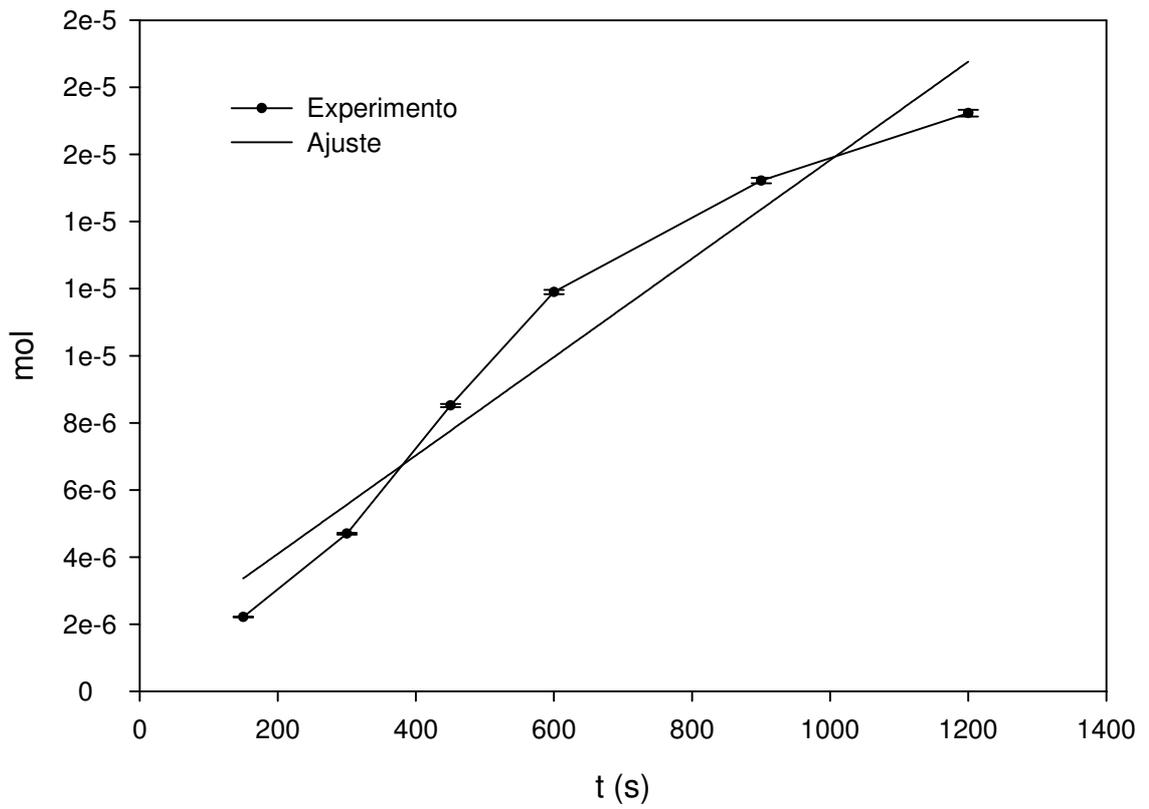


Figura 1: Gráfica que presenta el cambio de concentración de SnS a través del tiempo, de acuerdo con la ecuación (4.12). La pendiente de dicha función la identificamos con la constante de reacción ‘experimental’ k_{exp} correspondiente a la reacción (A).

Depósito	Cantidad de sustancia y sus incertidumbres/(mol)	Tiempo/(s)
SnS ₂	9.619E-7(6.006E-9)	150
”	1.932E-6(1.129E-8)	300
”	3.051E-6(1.801E-8)	450
”	5.110E-6(2.537E-8)	600
”	6.616E-6(3.776E-8)	900
”	8.920E-6(4.974E-8)	1200

Tabla 5. Cantidad de sustancia medida a diferentes tiempos de depósito de SnS₂. A partir de los datos de esta tabla se obtiene la gráfica presentada como figura 9.

Gráfica	Pendiente	Coefficiente de correlación R
[SnS ₂] vs. t	7.669E ⁻⁹	0.9936
ln [SnS ₂] vs. t	3.586E ⁻⁴	0.9414
1/[SnS ₂] vs. t	-731.52	-0.8164

Tabla 6. Pendientes y coeficientes de correlación, obtenidos de graficar los datos de la tabla 5, de acuerdo a las ecuaciones cinéticas 4.12, 4.17 y 4.23, correspondientemente, para el depósito de SnS₂. El término [SnS₂] se refiere a la concentración dada en moles, del producto SnS₂.

Gráfica para SnS_2

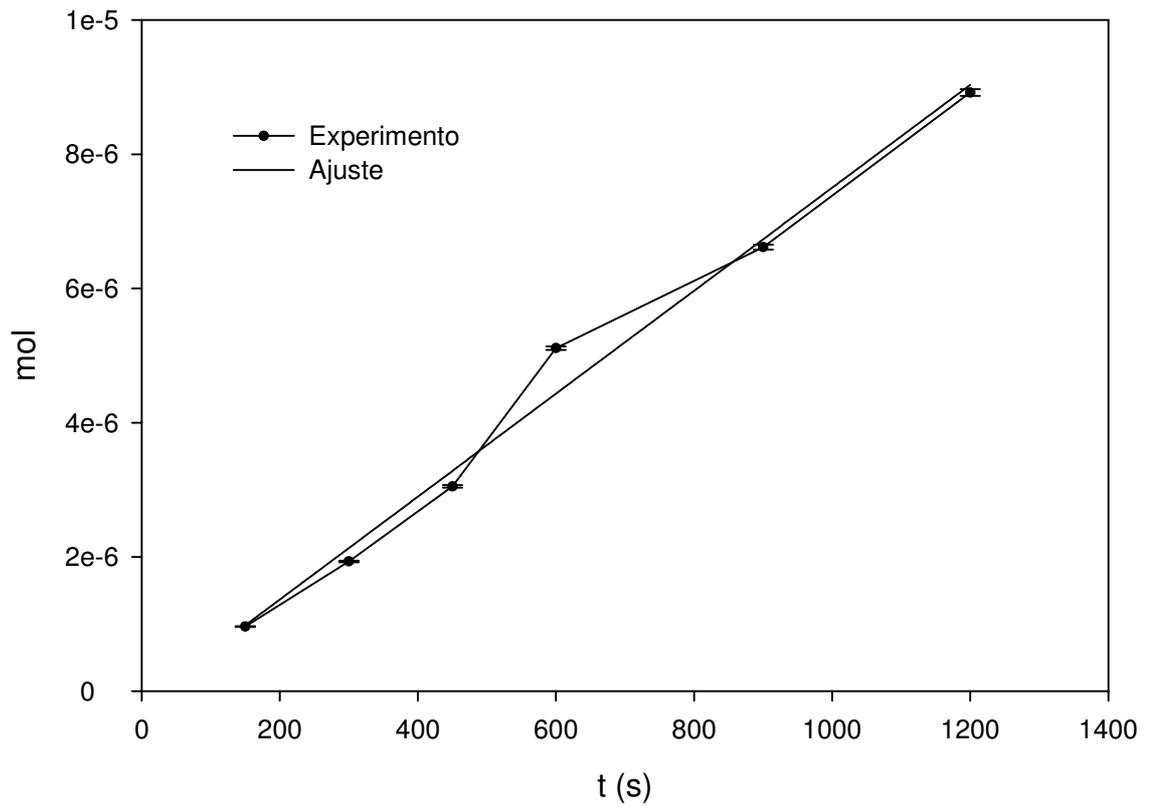


Figura 2: Gráfica que muestra el cambio de concentración de SnS_2 a través del tiempo, de acuerdo con la ecuación (4.12), cuya pendiente corresponde a la constante de reacción k_{exp} del proceso (B).

Con base en los coeficientes de correlación mostrados en las tablas 4 y 6, se concluye que los procesos (A) y (B) son de orden cero. Por otra parte, las constantes de reacción experimentales k_{exp} , de éstos procesos, las cuales corresponden a las pendientes que resultan de graficar $[Sn]$ y $[SnS_2]$ como función del tiempo de depósito, son iguales a $1.4668E^{-8}$ mol/s y $7.669E^{-9}$ mol/s, para cada caso. Las gráficas de donde se obtuvieron éstos valores de k_{exp} para (A) y (B) se muestran en las figuras 8 y 9.

Las constantes de reacción k_{exp} y k_{teo} obtenidas del modelo teórico presentado en la p.59, para los procesos (A) y (B), así como los resultados de los cálculos realizados, para obtener las frecuencias de colisión γ y las energías promedio $\langle E \rangle$ y sus respectivas incertidumbres se presentan en la tabla 7, (ver apéndice C). Para realizar dichos cálculos se utilizaron, las ecuaciones (3.21-3.23) presentadas en el apartado ‘planteamiento del modelo’, p.63.

Reacción	k_{teo} (mol/s)	k_{exp} (mol/s)	γ_{teo} (molécula/s)	γ_{exp} (molécula/s)
A	1.08277E-8	1.46678E-8 (2.3741E-9)	2.77526E9	3.76147E9 (6.084E8)
B	7.69725E-9	7.66888E-9 (1.9548E-10)	8.32578E8	8.29581E8 (2.114E7)

Tabla 7. Resultados obtenidos para las constantes de reacción y las frecuencias de colisión correspondientes a las reacciones (A) y (B). Las cantidades derivadas a partir del modelo teórico, presentan el subíndice, teo, mientras que las cantidades obtenidas con base en la cinética química de dichas reacciones presentan el subíndice, exp.

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 7, las constantes de reacción k_{teo} y las frecuencias de colisión γ_{teo} teóricas de los procesos (A) y (B), son del mismo orden de magnitud que las obtenidas a partir del estudio de la cinética química de (A) y (B). Lo que nos indica que, el modelo teórico utilizado es adecuado para modelar la dinámica de los electrones libres que originan los procesos (A) y (B).

Ésta comparación es plausible, a pesar de que en el primer caso, se calcularon las cantidades antes mencionadas, utilizando un método teórico y considerando a los electrones libres presentes en los plasmas generados, como el sistema físico a modelar. Mientras que, en el segundo caso, nuestros cálculos se desarrollan a partir de datos experimentales de cantidad de materia obtenidos como función del tiempo. Dicha comparación se considera adecuada, ya que la cantidad de materia que se mide en los depósitos de SnS y SnS_2 como función del tiempo, es función también de la dinámica de los electrones libres que se encuentran en los plasmas, debido a que éstos son los responsables de generar las moléculas químicamente activas en la fase gaseosa, que generan los depósitos de SnS y SnS_2 .

Por otra parte, también con base en los resultados obtenidos, el estudio de la cinética química de las reacciones (A) y (B) es adecuado como una primera aproximación. Ya que para estudiar la cinética química de (A) y (B) con mayor detalle, deben considerarse las reacciones heterogéneas que ocurren en el sustrato, a partir de las moléculas reactivas de la fase gaseosa. Sin embargo, de acuerdo con los observables del sistema experimental, el modelo teórico utilizado, así como el estudio de la cinética química aquí desarrollados, son adecuados para estudiar los procesos (A) y (B) que ocurren en los plasmas generados para dar lugar a depósitos de SnS y SnS_2 , a través del método PECVD.

Conclusiones

- La comparación entre los valores de las constantes k_{teo} y k_{exp} , permiten concluir que, el modelo teórico utilizado, aún cuando es muy sencillo y contiene hipótesis muy restrictivas, es una buena aproximación para describir la dinámica de los electrones libres, presentes en los plasmas que generan los depósitos de SnS y SnS_2 , a través de la técnica PECVD.
- Una contribución derivada de éste trabajo, es que algunos de los métodos de la Cinética Química, se incluyen en el área experimental de elaboración de películas delgadas, en dónde éste tipo de análisis no se había realizado antes.
- Para hacer más realista la descripción del sistema que en ésta tesis se estudia, es necesario considerar que las reacciones que se toman en cuenta, son heterogéneas. Las cuales se caracterizan por sus procesos de adsorción-desorción en la superficie, las reacciones que se llevan a cabo en ésta y la difusión a través de la misma.

Referencias

1. Boenig H.V.; *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology*, Ed. Technomic Publishing CO., INC., Pennsylvania, **1988**.
2. Sanchez A. J.; Ortiz A.; *Journal of the Electrochemical Society*. **2000**, 147, 3708.
3. Huheey J. E.; Keiter E. A.; Keiter R. L.; *Química Inorgánica*. 4ª ed., Oxford University Press, Harla México, México, **1977**.
4. Bowser J. R.; *Inorganic Chemistry*, Cole Publishing Company, California, **1993**.
5. Bittencourt J. A.; *Fundamentals of Plasma Physics*. 3ª ed., Springer, N. Y., **2004**.
6. Bell A. T.; *Technics and Applications of Plasma Chemistry*, John Wiley and Sons, N. Y., **1974**.
7. García-Colín L. S.; *Revista Mexicana de Física*. **1982**, 28, 121.
8. García-Colín L. S.; *Termodinámica Estadística*, Casa Abierta al Tiempo, México, **1995**.
9. García-Colín L. S.; *Introducción a la Termodinámica Clásica*. 4ª ed., Trillas, México, **1990**.
10. Huang K.; *Statistical Mechacnics*, J. Wiley, New York, **1987**.
11. Pulvirenti M.; *Communications in Mathematical Physics*. **1987**, 113, 79.
12. Liboff R. L.; *Kinetic Theory Classical, Quantum and Relativistic Descriptions*, Prentice Hall INC., New Jersey, **1990**.
13. Ortiz A.; Alonso J. C.; García M.; Toriz J.; *Semiconductors Science Technology*. **1996**, 11, 243.
14. Ning K. T.; Mayer J. W.; Feldman L. C.; *Electronic Thin Films Science*, Macmillan Publishing Company, N. Y., **1992**.
15. Feund L. B.; Suresh S.; *Thin Films Materials*, Cambridge University Press, **2003**.
16. Krishnamachari B.; McLean J.; Cooper B.; Sethna J.; *Physical Review B*. **1996** 54, 8899.
17. Heer C. V.; *Statistical Mechanics, Kinetic Theory and Stochastic Processes*, Academic Press, N. Y., **1972**.

18. Reif F.; *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, Mc Graw Hill, USA, **1965**.
19. Chow T. L.; *Classical Mechanics*, John Wiley and Sons, Inc., N. Y., **1995**.
20. Ohanian H. C.; *Physics*. 2^a ed. vol.1, Norton and Company, N. Y., **1989**.
21. Alonso J. C. Dióxido de Silicio Depositado a partir de una Nueva Mezcla de Gases, Tesis Doctoral, UNAM, **1991**.
22. Kushner M. J.; *J. Appl. Phys.*, 62, 2803, **1987**.
23. Mendoza L. G. Estudio de la Cinética de electrones y Química del Plasma de Diversas Descargas Usadas para Depositar SiO_2 a Bajas Temperaturas, Tesis de Licenciatura, UNAM, **1996**.
24. Steinfeld J. I.; Francisco J. S.; Hase W. L.; *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, New Jersey, **1989**.
25. Masel R. I.; *Chemical Kinetics and Catalysis*, Wiley Interscience, Illinois, **2001**.
26. Houston P. L.; *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*. 1^a ed., Mc Graw Hill, Singapore, **2001**.
27. Pilling M. J.; Seakins P. W.; *Reaction Kinetics*, Oxford Science Publications, Oxford, **1995**.
28. Miranda J. del C.; Evaluación de la Incertidumbre en Datos Experimentales, Manual de Laboratorio, Facultad de Química, UNAM.

Apéndice A

La Constante de Reacción k , Como Función de la Energía Promedio $\langle E \rangle$ de los Electrones

En el capítulo 2 se obtuvo la función de distribución de Druyvesteyn:

$$f_{Druy} = C \exp - \left[\frac{(mv^2/2)^2}{e^2 E^2 M / 6m_e N^2 \sigma_e^2} \right], \quad (\text{A.1})$$

la cual toma la forma de la distribución Maxwelliana, si se considera que:

$$(KT)^2 = \frac{e^2 E^2 M}{6m_e N^2 \sigma_e^2}, \quad (\text{A.2})$$

con lo que se obtiene que la ecuación A.1 toma la siguiente forma:

$$f_{Druy} = C \exp \left(\frac{mv^2/2)^2}{(KT)^2} \right). \quad (\text{A.3})$$

Normalizando la ecuación A.3, considerando que la energía de los electrones es sólo cinética, de manera que, $(1/2)mv^2 = E$ y reescribiendo en función de la temperatura del sistema, se obtiene la siguiente expresión:

$$f(E) = \frac{2(E)^{1/2}}{\Gamma(3/4)(KT)^{3/2}} \exp - \left(\frac{E^2}{(KT)^2} \right), \quad (\text{A.4})$$

donde se consideró que, $(1/2)mv^2 = E$. Por otra parte, la energía promedio de los electrones, $\langle E \rangle$, se obtiene de la siguiente expresión

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty E f(E) dE. \quad (\text{A.5})$$

Sustituyendo la ecuación (A.4), en la ecuación (A.5) se sigue:

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty \frac{E2(E)^{1/2}}{\Gamma(3/4)(KT)^{3/2}} \exp - \left(\frac{E^2}{(KT)^2} \right) dE. \quad (\text{A.6})$$

Integrando la ecuación (A.6), se obtiene la energía promedio de los electrones, $\langle E \rangle$, como función de la temperatura:

$$\langle E \rangle = 0.739640KT, \quad (\text{A.7})$$

de modo que sustituyendo la ecuación (A.7) y el valor de la función $\Gamma(3/4)$, en la ecuación (A.4), se obtiene la función de distribución de Druyvesteyn, expresada como función de la energía promedio de los electrones $\langle E \rangle$:

$$f(E) = 1.03826(E)^{1/2} \langle E \rangle^{-3/2} \exp \left(\frac{-(0.547)(E)^2}{\langle E \rangle^2} \right). \quad (\text{A.8})$$

Además, la constante de reacción k , se define como:

$$k = \int [2E/m]^{1/2} \sigma(E) f(E) dE, \quad (\text{A.9})$$

de manera que, sustituyendo la ecuación (A.8) en la ecuación (A.9) y suponiendo $\sigma(E) = cte.$, se obtiene:

$$k = \left[\frac{2}{m} \right]^{1/2} (1.03826) \sigma(E) \langle E \rangle^{-3/2} \int_{E_0}^{\infty} E \exp \left(-\frac{0.547 E^2}{\langle E \rangle^2} \right) dE. \quad (\text{A.10})$$

Sustituyendo la masa del electrón, m , por $m = 9.109E - 31 \text{Kg}$ e integrando la ecuación (A.10), se obtiene la constante de reacción k como función de la energía promedio de los electrones, $\langle E \rangle$, como:

$$k = 56.24 \times 10^6 \langle E \rangle^{1/2} \sigma \exp \left(\frac{-(0.547) E_0^2}{\langle E \rangle^2} \right). \quad (\text{A.11})$$

Para evaluar la ecuación (A.11), se supuso:

$$\sigma_{SnCl_4} = \text{el área de la molécula de } SnCl_4, \text{ de modo que } \sigma_{SnCl_4} = 4.2638E - 20 \text{ m}^2$$

$$E_0 = \text{Energía umbral de disociación de la molécula de } SnCl_4, E_0 = 1\,656\,000 \text{ J/mol.}$$

$\langle E \rangle = \text{Energía promedio de los electrones, } \langle E \rangle \approx 16\,560\,000 \text{ J/mol, la cual se consideró de un orden de magnitud mayor a la energía de disociación } E_u.$

Apéndice B

Incertidumbre de la Cantidad de Materia

A continuación se presenta el procedimiento para calcular la incertidumbre de la cantidad de materia en cada muestra de las películas de SnS y SnS_2 .

Se consideró que el volumen de la muestra tiene forma regular y es un prisma cuadrangular, de manera que su volumen, V , está dado por:

$$V = LA\epsilon, \tag{B.1}$$

donde V =volumen de la muestra, A =ancho del depósito medido, L =largo del depósito y ϵ =espesor del depósito medido.

De manera que, la incertidumbre del volumen en cada depósito, de acuerdo con la ley de propagación de incertidumbre, está dada por la siguiente expresión:

$$\delta V = \sqrt{(A\epsilon)^2(\delta L)^2 + (L\epsilon)^2(\delta A)^2}, \tag{B.2}$$

donde δL =incertidumbre del largo L del depósito y δA =incertidumbre del ancho del depósito.

Por otra parte, se considera que la densidad de masa ρ de los depósitos, es constante y se expresa como:

$$\rho = \frac{m}{v}, \quad (\text{B.3})$$

donde m =masa de la muestra. De manera que, la incertidumbre de la masa está dada por la siguiente expresión:

$$\delta m = \rho(\delta V), \quad (\text{B.4})$$

donde los valores de la densidad ρ para los depósitos son los siguientes: $\rho_{SnS} = 5.22 \text{ g/cm}^3$ ó $\rho_{SnS_2} = 4.5 \text{ g/cm}^3$; mientras que δV = incertidumbre del volumen obtenida de (B.2).

El número de moles como función de la masa molar η , se expresa como

$$n = \frac{m}{\eta}, \quad (\text{B.5})$$

de modo que, la incertidumbre de la cantidad de materia dada en moles δn es:

$$\delta n = \frac{1}{\eta}(\delta m), \quad (\text{B.6})$$

donde η = toma los siguientes valores para cada muestra: $\eta_{SnS} = 150.75 \text{ g/mol}$ ó $\eta_{SnS_2} = 182.81 \text{ g/mol}$, mientras que δm = incertidumbre de la masa calculada a partir de (B.4). Las incertidumbres obtenidas para el número de moles calculados a partir de (B.6) se incluyen en las tablas (3) y (4).

Apéndice C

Incertidumbres de las Cantidades: constante de reacción, k_{exp} , energía promedio del electrón, $\langle E \rangle$ y frecuencia de colisión, γ_{exp}

De acuerdo con el análisis de la cinética química, planteado en el capítulo 4, sabemos que la pendiente de las rectas mostradas en las figuras 8 y 9, corresponden a las constantes de reacción k_{teo} , de (A) y (B). Las pendientes, m , así como las ordenadas al origen, b , de dichas rectas, se calcularon con las siguientes expresiones:

$$m = \frac{N \sum_{i=1}^N X_i Y_i - \sum_{i=1}^N X_i \sum_{i=1}^N Y_i}{N \sum_{i=1}^N X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N X_i \right)^2} \quad (C.1)$$

y

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N X_i^2 \sum_{i=1}^N Y_i - \sum_{i=1}^N X_i \sum_{i=1}^N X_i Y_i}{N \sum_{i=1}^N X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N X_i \right)^2}, \quad (C.2)$$

donde N , es el número de parejas de datos experimentales, con (X_i, Y_i) las coordenadas del punto i , donde Y_i corresponde a la cantidad de materia expresada en moles graficados a los tiempos X_i , los cuales están dados en las tablas (3) y (4). Las incertidumbres S_m , de las pendientes se calcularon a partir de la siguiente ecuación:

$$S_m = S_y \sqrt{\frac{N}{N \sum_{i=1}^N X_i^2 - (\sum_{i=1}^N X_i)^2}}, \quad (\text{C.3})$$

donde S_y , se obtiene de la siguiente expresión

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - mX_i - b)^2}{N - 2}}, \quad (\text{C.4})$$

Los valores de S_m obtenidos para cada pendiente, corresponden a las incertidumbres de las constantes de reacción, δk_{exp} . Las incertidumbres de las constantes de reacción k_{exp} , de (A) y (B), se presentan en la tabla (7).

Por otra parte, la incertidumbre de la ordenada al origen expresada en la ecuación C.2, se obtiene a través de la siguiente expresión:

$$S_b = S_y \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N X_i^2}{N \sum_{i=1}^N X_i^2 - (\sum_{i=1}^N X_i)^2}} \quad (\text{C.5})$$

Los valores de las ordenadas al origen obtenidos para (A) y (B), así como sus respectivas incertidumbres, son los siguientes:

$$b_A = 1.1623E - 6 (1.5523E - 6) \text{ y } b_B = 1.695E - 7 (1.2782E - 7).$$

Por otra parte, la frecuencia de colisión se calcula a partir de la siguiente expresión: $\gamma = N \cdot k$, de modo que la incertidumbre de la frecuencia de colisión para cada uno de los depósitos, se calcula de acuerdo a la ley de propagación de incertidumbre, como:

$$\delta\gamma = N \cdot \delta k_{exp}, \quad (\text{C.6})$$

donde N =densidad del número de partículas; $N_{SnS} = 8.875 \times 10^{21}$ moléculas/m³ ó $N_{SnS_2} = 2.6625 \times 10^{21}$ moléculas/m³. Mientras que $\delta k_{exp} =$ incertidumbre de k_{exp} obtenida de (C.3). Las incertidumbres de las constantes de reacción, k_{exp} y de las frecuencias de colisión, γ_{exp} , que se calcularon para (A) y (B) se incluyen en la tabla (7).