



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

ESTUIOS DE LA IONIZACIÓN DE ÁTOMOS Y
AGREGADOS MOLECULARES CON
RADIACIÓN SINCROTRÓNICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

LINA MARIETH HOYOS CAMPO

DIRECTOR DE TESIS: DR. Antonio Marcelo Juárez Reyes

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. Jaime de Urquijo

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: DR. Remigio Cabrera





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.

ESTUDIOS DE LA IONIZACIÓN DE ÁTOMOS Y
AGREGADOS MOLECULARES CON RADIACIÓN
SINCROTRÓNICA

LINA MARIETH HOYOS CAMPO

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título
de maestría en ciencias físicas.

POSGRADO EN CIENCIAS FISICAS
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

2010

ESTUDIOS DE LA IONIZACIÓN DE ÁTOMOS Y
AGREGADOS MOLECULARES CON RADIACIÓN
SINCROTRÓNICA

LINA MARIETH HOYOS CAMPO

Director

Dr. ANTONIO MARCELO JUAREZ REYES

Comite tutorial

Dr. ANTONIO MARCELO JUAREZ REYES

Dr. REMIGIO CABRERA

Dr. JAIME DE URQUIJO

POSGRADO EN CIENCIAS FISICAS

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

México Octubre 2010

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados experimentales relacionados con el estudio de procesos de fotoionización en fase gaseosa. El primer estudio, relacionado a procesos simultáneos de ionización-excitación en helio, fue realizado en la estación de la fuente de luz de sincrotrón “*Advance Light Source*” (ALS) en Berkeley, Estados Unidos . En particular, en este primer estudio se realizaron mediciones de distribuciones angulares de fotoelectrones generados en procesos simultáneos de ionización/excitación que dan lugar a estados denominados “satélite”. Los estados satélites observados son estados excitados iónicos con números cuánticos principales n desde 2 hasta 6. Concretamente, se midió el parámetro de asimetría, beta, de las distribuciones angulares de los fotoelectrones. Las mediciones fueron hechas con fotones de energías apenas superiores al valor umbral de cada satélite ($N = 1 : 24,5$ eV, $N = 2 : 65,4$ eV, $N = 3 : 72,9$ eV, $N = 4 : 75,6$ eV, $N = 5 : 76,8$ eV, $N = 6 : 77,5$ eV) obteniéndose fotoelectrones con muy bajas energías cinéticas. Para hacer estas mediciones se empleó un espectrómetro sensible a la posición, que permite la implementación de la técnica conocida como Mapeo de velocidades por Imágenes, *VMI* y los resultados obtenidos fueron comparados con las mediciones experimentales y valores teóricos reportados previamente por otros autores.

El segundo estudio fue realizado en la estación experimental “Gas Phase Photoemission beamline” de la fuente de luz sincrotrón de tercera generación *Elettra* ubicado en Basovizza, Italia. Se presenta un diseño experimental novedoso que permite combinar la ablación láser y radiación sincrotrón y, de esta manera, realizar estudios de agregados moleculares neutros de la muestra ablacionada. Para

esto se utilizó un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo junto con un láser de Nd:YAG y una muestra sólida de Azufre, S. El proceso de ablación, combinado con un sistema pulsado de campos permitió crear diferentes agregados moleculares *clusters* de S_n ($n = 1 - 8$) los cuales fueron ionizados con energías correspondientes a su banda de valencia y a sus capas internas ($S\ 2p$). Con esto fue posible mostrar la viabilidad de realizar experimentos que combinen la ablación láser con radiación sincrotrón, abriendo nuevas posibilidades en la investigación de especies neutras presentes en *clusters* de distintas especies. En particular, la posibilidad de generar clusters a partir de un sólido permite una gama más amplia de opciones, comparado con las técnicas establecidas de generación de clusters usando haces supersónicos.

Agradecimientos

El trabajo presentado en esta tesis fué apoyado por distintos organismos en distintas partes de su desarrollo. La autora de esta tesis agradece el apoyo del proyecto CN-08 055 del programa UC-Mexus CONACYT para participar en los experimentos en Berkeley, California. Asimismo, agradece el apoyo del *International Center of Theoretical Physics Abdus Salam* por el apoyo otorgado para participar en los experimentos en Trieste, Italia. Finalmente, agradece la beca otorgada por el proyecto DGAPA-PAPIIT IN113910 que le permitió realizar la escritura de este trabajo.

Índice general

1. Introducción	1
2. Conceptos fundamentales	4
2.1. Conceptos fundamentales de fotoionización	4
2.2. Ionización directa	5
2.3. Ionización de capas internas (inner shell)	6
2.4. Procesos de correlación electrónica	8
2.5. Conceptos fundamentales de distribuciones angulares	11
2.6. Formalismo de transferencia de momento angular	13
2.7. Conceptos fundamentales de ablación laser	16
3. Conceptos experimentales	19
3.1. Conceptos fundamentales de las fuentes de luz de sincrotrón	19
3.2. Principios físicos generales de la luz sincrotrón	20
3.3. Propiedades generales de las fuentes de tercera generación	23
3.4. Dispositivos magnéticos: Imanes de curvatura, onduladores y wigglers	25
3.5. Sincrotrones ALS y Elettra	30
3.6. Resolución espectral de las fuentes	32
3.7. Láser pulsado de Nd:YAG	34

3.8. Principios fundamentales de láseres de 4 niveles	34
3.9. Q-switching	35
3.10. Características del láser empleado en estudios de ablación	37
3.11. Espectrómetro de masas por tiempo de vuelo	37
3.12. Conversores de tiempo a dígitos	41
3.13. Sistema de sincronía de pulsos	41
3.14. Detección por Placas de Microcanal	43
3.15. Detección sensible a la posición	44
3.16. Sistema de haces supersónico	46
3.17. Skimmer	47
4. Resultados	48
4.1. Mediciones de fotoionización de agregados moleculares de Azufre, S	48
4.2. Fotoionización en la banda de valencia y en capas atómicas internas de Azufre, S	51
4.3. Dependencia de la fotoionización como función de la masa de los clusters de S	53
4.4. Medicion de parámetros de asimetría en satélites de Helio	54
5. Conclusiones	59
Bibliografía	61

Introducción

Con el desarrollo, en la década de 1980, de las fuentes de radiación de sincrotrón en experimentos con átomos, moléculas y clusters se abrió una nueva posibilidad para llevar a cabo, de manera detallada, estudios de la dinámica y de la estructura interna de diversas especies atómicas y moleculares. Este tipo de radiación se caracteriza por ser la fuente más intensa en un rango electromagnético amplio, que va del infrarrojo a los rayos X. Debido a la alta intensidad de estas fuentes, y a la relativa sencillez con la que es posible seleccionar la longitud de onda de salida, estas fuentes permiten realizar experimentos que en el pasado eran muy difíciles de implementar, presentaban una pobre razón de señal a ruido o que no eran posibles técnicamente.

El estudio de la correlación electrónica en átomos es un caso claro de los experimentos que tenían un alto grado de dificultad en el pasado y que son posibles ahora, en virtud de las fuentes de luz de sincrotrón. Esto es por que, debido a que estos procesos tienen una sección eficaz total muy baja [1], requieren de una fuente intensa de luz para poder ser cuantificados de manera precisa. Estos estudios son de gran importancia en varias áreas de la física ya que ayudan a comprender a fondo el comportamiento interno de los átomos y proporcionan una base sólida para estudiar fenómenos de correlación más complejos [2], como los que dan origen a la superconductividad, por ejemplo. El sistema más simple donde ocurren estos procesos de correlación es el átomo de Helio y debido a su simplicidad es el sistema de estudio por excelencia tanto experimental como teóricamente. Esto ha llevado a que el Helio sea el átomo con el cual se realizan mediciones que permitan conocer, mediante procesos

1. Introducción

de fotoionización, la información relacionada con la correlación angular y radial de los fotoelectrones eyectados. Este tipo de estudios están enfocados al análisis, desde el punto de vista fundamental, de las propiedades dinámicas de los átomos.

Otra de las aplicaciones de la radiación de sincrotrón es su enfoque en materiales o compuestos que tengan un potencial impacto tecnológico. Una aplicación importante es la investigación con *clusters* [3], [4]. Esto ha generado gran interés debido a que los clusters representan el estado intermedio entre especies aisladas y el estado sólido. Sin embargo, a la fecha la mayoría de las investigaciones realizadas con clusters utilizando radiación sincrotrón se han enfocado al estudio de estos en substratos, es decir, como depósito en superficies. Solo pocos estudios han tratado con las propiedades estructurales y de fotoionización como entidades libres en forma gaseosa. Una de las ventajas de estudiar clusters en su fase gaseosa es que se pueden utilizar técnicas experimentales de espectroscopia de átomos y moléculas ya ampliamente conocidas.

En este trabajo se desarrolló una técnica novedosa para estudiar neutros de clusteres en estado gaseoso producidos por medio de ablación. Se realizó un estudio sistemático de la evolución de las especies neutras dentro de la pluma de plasma y se estudió las propiedades mismas de estos agregados, sobre todo con relación a la ionización de capas internas. Estos estudios son los primeros de su tipo utilizando radiación sincrotrón. El estudio a fondo de los resultados obtenidos mediante esta técnica va más allá del alcance del presente trabajo, el cual estuvo enfocado al desarrollo del dispositivo experimental. A continuación se presentan dos estudios realizados utilizando radiación sincrotrón, para esto primero se discutirá en el capítulo 2 acerca de los conceptos físicos fundamentales necesarios para el entendimiento de estos experimentos tales como los procesos de ionización directa y de capas internas, así como la correlación electrónica y ablación láser. Luego en el capítulo 3 se hablará acerca de la instrumentación utilizada de tal forma que el lector pueda familiarizarse con el diseño experimental utilizado, en esta sección se hablará acerca de las propiedades y el proceso de generación de la luz de sincrotrón, también acerca de los espectrómetros de masa por tiempo de vuelo, detectores sensibles a la posición, las características del laser empleado en este estudio, entre otros. En el cuarto capítulo se

1. Introducción

mostrarán los resultados obtenidos tales como la dependencia de la fotoionización como función de la masa de los clusters de Azufre, S, y los resultados obtenidos de la medición de parámetros de asimetría en satélites de Helio entre otros más. Por último en el capítulo 5 las conclusiones de este trabajo.

Conceptos fundamentales

2.1. Conceptos fundamentales de fotoionización

La interacción de fotones con átomos, moléculas y agregados moleculares (*clusters*) ha sido de gran importancia, en los últimos años, para obtener información acerca de la estructura de la materia. Específicamente, el uso de la fotoionización ha servido para conocer valores de energía de iones, átomos y moléculas en estado base y excitados, así como la dinámica de acoplamiento entre las variables electrónicas y nucleares en moléculas, entre otras propiedades. En este proceso, un fotón de energía $h\nu$ incide en un átomo o molécula transfiriendo energía hacia uno o más electrones. Si la energía del fotón es mayor que la energía de enlace del sistema, los electrones pueden ser eyectados con una energía cinética igual a la energía del fotón incidente menos la energía de enlace al átomo. Estos electrones eyectados reciben el nombre de fotoelectrones.

En los procesos de fotoionización que involucran sistemas con más de un electrón se ha observado [5] que las interacciones entre varios electrones (o correlación electrónica) juegan un papel importante a la hora de describir los parámetros de fotoionización que pueden obtenerse experimentalmente, tales como la sección transversal o la distribución angular [5]. Debido a esta correlación de los electrones varios procesos pueden llevarse a cabo durante la fotoionización dependiendo de la energía del fotón y del átomo o molécula a analizar.

2.2. Ionización directa

El proceso de ionización directa para diferentes valores de energía posee una forma característica aun para diferentes átomos. La forma característica de la sección transversal, para sistemas atómicos, se muestra en la figura 2.1.

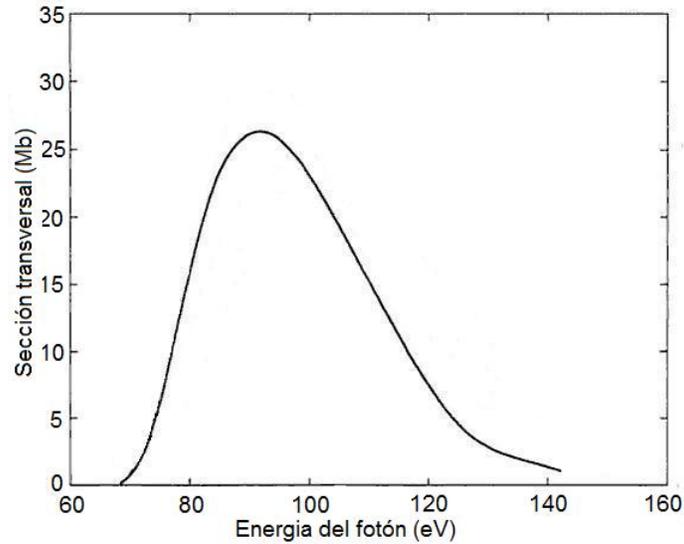


Figura 2.1: Sección transversal de fotoionización como función de la energía del fotón para el átomo de Xenon. Figura adaptada de ref. [5].

En la aproximación dipolar, la cual resulta excelente para estudiar el proceso de ionización a bajas energías, la sección transversal para una transición inducida por un rayo de fotones sin polarización desde el estado inicial $|i\rangle$ al estado final $|f\rangle$ está dada por [5]:

$$\sigma_{if} = \frac{4\pi^2\alpha a_o^2}{3g_i}(h\nu) |M_{if}|^2 \quad (2.1)$$

donde α es la constante de estructura fina, a_o es el radio de Bohr, g_i es el peso estadístico del estado inicial y $|M_{if}|^2 = \sum_{ij} \left| \langle f | \sum_j \vec{r}_j | i \rangle \right|^2$ con \vec{r}_j la coordenada de posición del j -ésimo electrón. Es importante notar que el estado final $|f\rangle$ es un estado continuo, es decir, sus eigenvalores son un conjunto continuo de valores. El análisis de la emisión electrónica puede revelar los procesos energéticamente

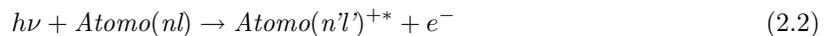
permitidos que conectan el estado inicial i del átomo con el estado iónico final f y sus propiedades dinámicas.

2.3. Ionización de capas internas (inner shell)

La fotoionización de capas internas difiere de la fotoionización de capas externas (outer shell) en que el proceso sufrido por el átomo o molécula ionizada es considerablemente más complicado ya que remover un electrón de una capa interna cambia el potencial de todos los electrones en esa capa y en todas las capas externas a esa.

Uno de los modelos teóricos que describe el proceso anterior es la teoría de “*shake up*”. En este modelo un cambio abrupto del potencial atómico durante la salida del fotoelectrón de una capa interna del átomo, genera una perturbación en el potencial global del átomo que puede estimular a uno de los electrones restantes, con lo cual pueden ser promovidos a un estado o nivel excitado [1].

Por conservación de la energía, el fotoelectrón deberá ceder parte de su energía cinética para que se pueda realizar la transición *shake up*. Esto se refleja en el espectro de fotoelectrones pudiéndose observar un pico de alta intensidad (el cual corresponde al fotoelectrón) acompañado por un pico de menor intensidad ubicado a una energía de enlace mayor (o energía cinética menor), ver figura 2.2. Este último es llamado pico de shake up o satellite [6]. Es decir que cuando un fotón de cierta energía interactúa con un átomo causando la ionización de uno de los electrones puede ocurrir que de manera simultánea otro de los electrones sea promovido a un orbital desocupado conduciendo al ion a un estado excitado



donde $Atomo^{+*}$ se refiere al ion resultante de la fotoionización. En este caso, el estudio del fotoelectrón resultante permite conocer acerca de la correlación electrónica (ver sección 2.4), brindando así una forma de conocer los procesos internos sufridos por el átomo durante la ionización.

Estos picos representan un gran reto en el área de espectroscopia. Esto es debido a que, teórica-

2. Conceptos fundamentales

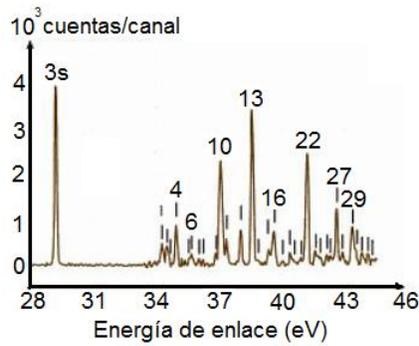


Figura 2.2: Espectro de fotoelectrones de satélite de 3s en Argón. El primer pico corresponde al fotoelectrón, los demás picos de menor intensidad corresponden a satélites, identificados por su número cuántico principal. Figura adaptada de ref. [7].

mente, es posible obtener una descripción precisa solo mediante métodos analíticos ya que el espectro refleja interacciones complejas como lo son la correlación electrónica y la re acomodación electrónica, así como las interacciones de configuración del estado inicial y final.

Otro de los procesos surgidos en la ionización de capas internas ocurre cuando un electrón de una capa interna es promovido hacia un estado excitado mediante radiación, el hueco creado en la capa interna puede ser llenado con un electrón de un estado de mayor energía E_i . La energía $\Delta E = E_i - E_k$ liberada durante la transición del electrón desde el nivel i hasta el nivel k puede ser transmitida directamente a otro electrón e_2 del átomo debido a interacciones entre los electrones.

Si la energía de enlace E_B de e_2 es menor que ΔE entonces el electrón podrá dejar el átomo lo cual significa que se genera una autoionización la cual es llamada efecto Auger (ver figura 2.3). La energía cinética del electrón Auger expulsado es:

$$E_{cinetica} = E_i - E_k - E_B \quad (2.3)$$

La medición de esta energía cinética permite determinar el estado atómico cuando el electrón fue ionizado.

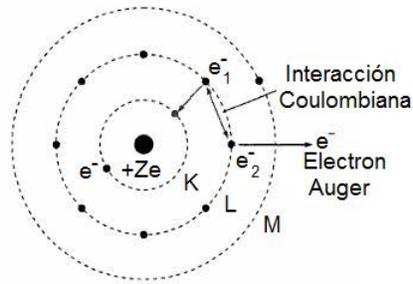


Figura 2.3: El efecto Auger. El electrón e_1 de la capa L decae hacia una vacancia en la capa K y transfiere su energía al electrón e_2 el cual deja el átomo. Figura tomada de ref. [8].

2.4. Procesos de correlación electrónica

La correlación electrónica juega un papel importante en los procesos de ionización atómica o molecular ya que este fenómeno influye de manera directa en los valores que se obtienen de distribuciones angulares en fotoelectrones (ver siguiente sección).

Uno de los primeros análisis de este proceso para energías umbral de ionización de átomos fue realizado por Wannier [9]. En este análisis, Wannier propone que el estudio de ionización a energías umbral puede realizarse de una manera semiclásica sin necesidad de buscar una solución completamente cuántica del problema. Es importante hacer notar que la región de energía cercana al umbral presenta efectos fuertes de correlación y, por ende, esta es la región de estudio por excelencia si se desea profundizar en el estudio de la correlación electrónica. Esto es posible considerando que cerca del umbral de ionización el parámetro importante que permite describir el escape de los electrones es la energía en exceso E por encima del valor umbral. Wannier presenta argumentos que permiten considerar que todos los detalles previos al escape del electrón o los electrones, no son relevantes para obtener la dependencia de la sección transversal σ con la energía. Es decir, que es posible determinar el comportamiento a largo alcance de $\sigma(E)$ sin necesidad de conocer la dinámica de correlación de los electrones en la zona de reacción o zona previa al escape del electrón (ver figura 2.4) la cual es la más complicada del problema. Para definir con claridad las distintas regiones del problema, Wannier definió 3 regiones de energía, en

2. Conceptos fundamentales

la que operan mecanismos físicos distintos. En la figura 2.4, el valor de radio c separa la región en la que la energía cinética es esencialmente igual a la energía total del sistema (zona libre) de una región interna en que la energía cinética “cancela” la energía potencial.

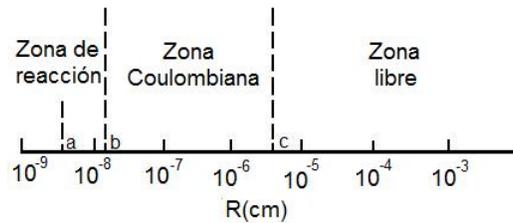


Figura 2.4: Figura cualitativa de la división en zonas en términos de la distancia R (A R se le llama ahora, en textos relacionados con el tema, el hi-pe-radio), donde $R = (r_1^2 + r_2^2)^{\frac{1}{2}}$, r_1 y r_2 son los radios de los electrones 1 y 2, respectivamente, a es el radio de Bohr. Figura tomada de ref. [9].

Para describir el movimiento de dos electrones atraídos por el núcleo es necesario utilizar seis coordenadas. Se pueden escoger tres coordenadas como los ángulos de Euler para describir la rotación y otras tres que describan la traslación. Estas últimas pueden ser la distancia r_1 y r_2 de cada electrón al núcleo y el ángulo entre ellos θ_{12} . Es posible reemplazar r_1 y r_2 bajo las siguientes relaciones:

- $R = (r_1^2 + r_2^2)^{\frac{1}{2}}$
- $\alpha = \tan^{-1}(r_2/r_1)$
- $\theta_{12} = \cos^{-1}(\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2)$

El rango de variación de los ángulos es $0 \leq \alpha \leq \pi/2$ y $0 \leq \theta_{12} \leq 2\pi$. La motivación para la escogencia de estas coordenadas es el hecho de que R no involucra la descripción de la correlación entre los electrones de manera directa.

En las zonas externas (R cada vez mayor), el movimiento de los electrones es esencialmente clásico. Para justificar esto es posible hacer un sencillo análisis de la longitud de onda de deBroglie de los

2. Conceptos fundamentales

electrones en estas zonas. Si se desprecia la interacción entre los dos electrones, la ionización requiere que la energía cinética sea mayor que el negativo de la energía potencial, es decir:

$$\frac{1}{2}m\nu^2 \geq Ze^2/R \quad (2.4)$$

donde Z se refiere al numero atómico, e a la carga del electrón, m a su masa y ν a la velocidad. Esta ultima relación establece una constricción en la longitud de onda de de Broglie de los electrones λ de la siguiente forma:

$$2\pi\lambda/R \leq (a/ZR)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

fuera de la zona de reacción, el lado derecho de la relación anterior es pequeño. Es decir que pueden construirse paquetes de onda de dimensiones pequeñas, comparadas con el tamaño del átomo y, por ende, la mecánica clásica puede ser utilizada.

El potencial experimentado por los dos electrones a un radio R fijo puede expresarse como:

$$V = (1/R) \left[-\frac{Z}{\cos\alpha} - \frac{Z}{\sen\alpha} + \frac{1}{(1 - \sen 2\alpha \cos\theta_{12})^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (2.6)$$

este potencial presenta la forma mostrada en la figura 2.5. Basado en la forma de este potencial una de las conclusiones más importantes de la teoría de Wannier es que en la ionización de dos electrones, es posible que ocurra un efecto de apantallamiento por parte de uno de los electrones involucrados en el proceso, generando con esto un escape fallido de los dos electrones y como resultado la ionización de un solo electrón.

Este efecto de apantallamiento puede producirse cuando uno de los electrones se encuentra más cerca del ion apantallando el campo iónico. Como resultado el electrón mas alejado toma más de la energía disponible para la ionización a expensas del electrón mas cercano al ion. A un valor fijo de R , los puntos $\alpha = 0$ y $\alpha = \pi/2$ corresponden al momento en que ocurre este apantallamiento, es decir que uno u otro de los electrones se encuentra mas cerca al ion. Por otro lado $\alpha = \pi/4$, $\theta_{12} = \pi$ corresponde

2. Conceptos fundamentales

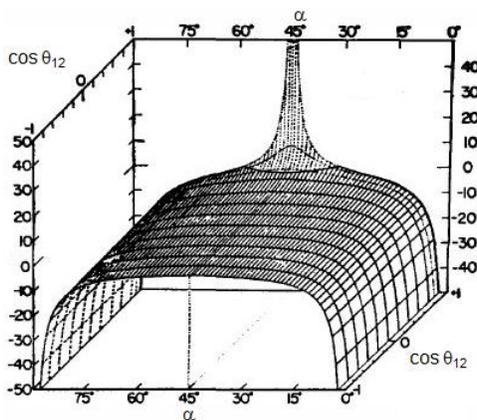


Figura 2.5: Potencial experimentado por los dos electrones a un radio fijo R . Figura tomada de ref [10].

a la ionización de ambos electrones siempre y cuando estos se encuentren a la misma distancia del ion ($r_1 = r_2$). Es decir que durante la ionización de dos electrones, la división de energía entre ellos describe su apantallamiento mutuo que a la vez conduce a la ionización sencilla o doble, según la región de potencial en la que ocurra el proceso de fotoionización. Esto significa que a menos que los dos electrones mantengan distancias iguales del ion, el apantallamiento generara inevitablemente la ionización de un único electrón. Es decir que, la correlación radial asociada a este apantallamiento actúa como un efecto de largo alcance que suprime la doble ionización. Este breve resumen del proceso de fotoionización nos proporciona una idea sencilla del proceso complejo de la generación de un ión en estado excitado. Estos estados, producidos en procesos simultáneos de ionización/excitación reciben el nombre de estados “satélite”.

2.5. Conceptos fundamentales de distribuciones angulares

La distribución angular diferencial de fotoelectrones producida por la ionización de una muestra atómica o molecular usando radiación linealmente polarizada puede ser escrita, en la aproximación dipolar, como:

2. Conceptos fundamentales

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{\sigma}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta}{4} 3(p\cos 2\theta + 1)\right] \quad (2.7)$$

donde σ es la sección transversal total de fotoionización, θ es el ángulo de eyección medido con respecto al eje de polarización del fotón incidente, p es la polarización y β es el parámetro de asimetría. Éste parámetro contiene información acerca de la dinámica de los electrones y la anisotropía del potencial presentes en el proceso de fotoionización y se expresa como [11]:

$$\beta = \frac{l(l-1)\sigma_{l-1}^2 + (l+1)(l+2)\sigma_{l+1}^2 - 6l(l+1)\sigma_{l+1}\sigma_{l-1}\cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})}{(2l+1)[l\sigma_{l-1}^2 + (l+1)\sigma_{l+1}^2]} \quad (2.8)$$

donde δ_l es el corrimiento de fase de la l -ésima onda parcial y $\sigma_{l\pm 1}$ se refiere a los elementos de la matriz radial dipolar. La ecuación 2.8 aplica tanto para sistemas con un electrón así como para átomos de muchos electrones.

La sección transversal total, σ , determina la probabilidad global del proceso de ionización. Asimismo, la sección transversal diferencial $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ es una medida de la probabilidad de que el proceso de emisión de un electrón ocurra en un ángulo sólido específico. Dado que es una probabilidad, debe ser un número mayor que cero para cualquier valor de θ , entonces los valores posibles de β se encuentran en el rango $-1 \leq \beta \leq 2$. Los distintos valores que se obtienen de β dependen en general del sistema en consideración y de la energía del electrón y determinan la forma característica de la distribución angular de los fotoelectrones bajo el siguiente esquema [12] (ver figura 2.6):

- $\beta = 2$ ($\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \cos^2(\theta)$) el fotoelectrón es eyectado preferencialmente a lo largo de la dirección de polarización del fotón incidente.
- $\beta = -1$ ($\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \sin^2(\theta)$) significa que el fotoelectrón es eyectado preferencialmente en un plano perpendicular a la dirección de polarización.
- $\beta = 0$ ($\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma/4\pi$) significa que el fotoelectrón es eyectado isotrópicamente.

Adicionalmente a esto, si el fotoelectrón removido proviene del orbital s entonces la onda parcial saliente será solo de carácter p ($l=1$). Sin embargo, si en el proceso de ionización la composición de

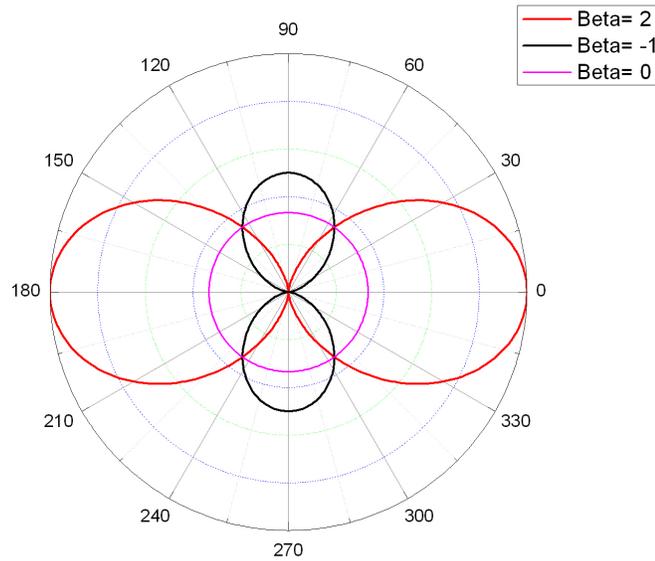


Figura 2.6: Dependencia de la sección transversal diferencial con el ángulo θ para tres valores del parámetro de asimetría, β .

ondas parciales del fotoelectrón contiene contribuciones de carácter p , d o de mayor orden, entonces la forma de la anisotropía dependerá de la interferencia entre éstas ondas parciales, así como de las interacciones relativistas, obteniéndose así valores de β menores o iguales que 2, según sea el caso.

2.6. Formalismo de transferencia de momento angular

Existen distintos métodos que permiten predecir los valores de β cuando se asume que sólo unos pocos valores de ondas parciales con valor l contribuyen en el proceso de fotoionización. Uno de estos métodos es el de transferencia de momento angular propuesto por *Dill* y *Fano* en 1972 [13], [14]. Consideremos un átomo (o molécula) que se encuentra en un estado inicial definido por $At(L_o, S_o, J_o, \pi_o)$ siendo L_o su momento angular orbital, S_o su momento angular de espín, J_o su momento angular total y π_o su paridad. En procesos de fotoionización de bajas energías ($\hbar\omega \leq 100eV$) en donde la aproximación

2. Conceptos fundamentales

dipolar se aplica y el fotón incidente γ imparte un momento angular $J_\gamma = 1$ y paridad $\pi_\gamma = -1$ al átomo, es posible describir el proceso de fotoionización como sigue

$$At(L_o, S_o, J_o, \pi_o) + \gamma(j_\gamma = 1, \pi_\gamma = -1) \rightarrow At^+(L_c, S_c, J_c, \pi_c) + e^-(l, s, j, \pi_e = (-1)^l) \quad (2.9)$$

donde $At^+(L_c, S_c, J_c, \pi_c)$ se refiere al estado final del ion y $e^-(l, s, j, \pi_e = (-1)^l)$ el estado del fotoelectrón.

La transferencia de momento angular \vec{J}_t de un proceso como el 2.9 está dada por

$$\vec{J}_t \equiv \vec{J}_\gamma - \vec{I} = \vec{J}_c + \vec{s} - \vec{J}_o \quad (2.10)$$

Los posibles valores de \vec{J}_t son aquellos permitidos por la conservación del momento angular total \vec{J} y la paridad π

$$\vec{J} = \vec{J}_o - \vec{J}_\gamma = \vec{J}_c + \vec{s} - \vec{I}, \quad (2.11)$$

$$\pi = \pi_o \pi_\gamma = \pi_c \pi_e \quad (2.12)$$

esta última, en la aproximación dipolar se reduce a:

$$\pi = -\pi_o = (-1)^l \pi_c \quad (2.13)$$

Para cualquier proceso de ionización existe un rango de valores permitidos para J_t siendo la dinámica de ionización quien determina las contribuciones relativas de cada uno de estos valores. (Ver ecuación 2.10). Utilizando estos valores permitidos, en ciertos casos, es posible determinar un valor de parámetro de asimetría para cada valor de J_t en función de si el cambio de paridad del átomo o molécula es $\pm(-1)^{J_t}$. Valores de J_t para los que $\pi_o \pi_c = (-1)^{J_t}$ se llaman favorecidos por la paridad, mientras que los valores de J_t para los que $\pi_o \pi_c = -(-1)^{J_t}$ son llamados desfavorecidos por la paridad. Para un valor de j_t favorecido por la paridad, la sección transversal y el parámetro de asimetría pueden ser escritos en términos de las amplitudes de dispersión $S_l(j_t) = S_{j_t \pm 1} = S_\pm(j_t)$ como [15]:

2. Conceptos fundamentales

$$\beta_{fav}(j_t) = \frac{(j_t + 2)|S_+(j_t)|^2 + (j_t - 1)|S_-(j_t)|^2 - 3[j_t(j_t + 1)]^{1/2}[S_+(j_t)S_-(j_t) + \dots]}{(2j_t + 1)(|S_+(j_t)|^2 + |S_-(j_t)|^2)} \quad (2.14)$$

$$\sigma_{fav}(j_t) = \frac{(2j_t + 1)}{2L_o + 1} [|S_+(j_t)|^2 + |S_-(j_t)|^2] \quad (2.15)$$

y cuando j_t es desfavorecido por la paridad se tiene:

$$\beta_{desfav}(j_t) = -1 \quad (2.16)$$

$$\sigma_{desfav}(j_t) = \frac{(2j_t + 1)}{2L_o + 1} |S_o(j_t)|^2 \quad (2.17)$$

Cuando existen varios valores de j_t permitidos, entonces el parámetro de asimetría es el promedio de los valores de beta de cada uno de ellos, pesados por las secciones totales de cada proceso:

$$\beta = \frac{\sum_{J_t} \sigma(J_t) \beta(J_t)}{\sum_{J_t} \sigma(J_t)} \quad (2.18)$$

donde $\beta(J_t)$ y $\sigma(J_t)$ son el parámetro de asimetría y la sección transversal de fotoionización para los valores dados de J_t .

Para un valor desfavorecido de J_t se obtiene que $\beta = -1$ y la distribución angular es independiente de la energía. Por otro lado si el valor de J_t es favorecido por la paridad, entonces en general β será dependiente de la energía. Debido a que el momento angular orbital del fotoelectrón posee dos posibles valores en esta clase de procesos dado por $l = J_t \pm 1$ y la interferencia entre las amplitudes de dispersión para estos dos valores de l causa que $\beta(J_t)$ varíe con la energía. En el caso especial en que $J_t = 0$ entonces $l = 1$ y $\beta(J_t = 0) = 2$, pero en todos los demás casos $\beta(J_t)$ será dependiente de la energía.

2.7. Conceptos fundamentales de ablación laser

Al irradiar una superficie con una fuente de luz laser de alta intensidad se genera una eyección de partículas que se alejan rápidamente de la superficie formando una nube de material ablacionado. Esta nube consiste, usualmente, de átomos neutros en estado basal o excitados, así como iones y electrones. Esta nube en expansión generada por la ablación de un material suele denominarse pluma, independientemente de si la nube es o no visible. Es importante conocer los distintos parámetros físicos en la pluma tales como su distribución de masas, la velocidad de los iones y átomos neutros, así como su distribución angular. Esto se debe a que, en varias aplicaciones tecnológicas como la producción de películas delgadas mediante deposición con láseres pulsados, es fundamental conocer estos parámetros [16]. La ablación laser depende de las propiedades térmicas y físicas de la superficie escogida como blanco, además de los parámetros que caracterizan la luz láser utilizada. El modelo físico de este proceso es muy complejo, debido a que involucra el estudio de la interacción de luz con mallas cristalinas, el estudio del plasma dependiente del tiempo que se genera, así como la descripción hidrodinámica del proceso de expansión de la pluma, entre otros procesos.

La distribución angular de las partículas eyectadas puede ser aproximada por [17], [18]:

$$Y(\theta) = A \cos^p(\theta) \tag{2.19}$$

donde A es una constante que depende del flujo de radiación integrado en el tiempo o fluencia del láser y p depende de las propiedades particulares de la “nube” de plasma. Una gran cantidad de datos experimentales han sido ajustados a la ecuación 2.19 con una buena concordancia para muchos experimentos de ablación láser con radiación UV, visible o IR [17].

En el análisis del proceso de ablación laser es de gran utilidad considerar el límite adiabático, el cual consiste en suponer que la absorción de la luz laser, el calentamiento del blanco, la vaporización y la formación del plasma ocurren en una escala temporal mucho más rápida que la expansión del material ablacionado [17]. Bajo estas condiciones el proceso de ablación puede ser dividido en 2 etapas. En la primera etapa la luz laser incide en el sólido generándose un alto calentamiento de la zona irradiada y

2. Conceptos fundamentales

posteriormente su evaporación y formación del plasma. En la segunda etapa la nube de vapor generada en la ablación realiza un proceso de expansión. Como en realidad el calentamiento y la expansión de la pluma suceden casi simultáneamente, la simplificación obtenida con la aproximación adiabática desacopla estos dos procesos. Esto significa que se considera que la energía depositada por el pulso láser es primero convertida en energía interna del blanco y de la nube de vapor y, subsecuentemente, se convierte en energía cinética de las partículas que componen la nube en expansión [17].

En la pluma, la luz láser es absorbida principalmente mediante dos procesos, inverse bremsstrahlung (IB) y fotoionización. Los demás mecanismos de absorción (por ejemplo absorción por resonancia) tienen una sección transversal muy pequeña dada la intensidad del laser utilizado y por eso se consideran menos influyentes o importantes. El proceso IB involucra la absorción de fotones por parte de los electrones libres los cuales son acelerados durante sus colisiones con átomos neutros y ionizados. La sección transversal de IB debido a colisiones de los electrones con neutros es usualmente uno o dos órdenes de magnitud más pequeña que la sección transversal debida a colisiones electrón-ion cuando la densidad del ion es alta. Sin embargo, la interacción electrón neutro puede ser de importancia en vapores poco ionizados. El proceso IB es menos eficiente en longitudes de onda correspondientes al ultravioleta que en el visible e infrarrojo, sin embargo, el coeficiente de absorción de IB depende del grado de ionización vapor/plasma y de la efectividad del proceso de evaporación la cual depende a su vez de las propiedades térmicas del blanco y de la interacción del láser con las especies evaporadas.

Para el proceso de ablación láser en el rango del ultravioleta y visible, la absorción de fotones mediante la fotoionización directa es mucho más eficiente que por IB, en este caso la energía del fotón es comparable a la energía de ionización de los átomos excitados que son producidos en la pluma mediante colisiones electrón-átomo.

Existen en la literatura muchas técnicas experimentales que han sido utilizadas para explorar la pluma creada en el proceso de ablación, una de ellas utiliza las partículas cargadas presentes en la pluma para analizar los fenómenos involucrados en el proceso de ablación laser. La producción de

2. Conceptos fundamentales

estas especies cargadas está determinada por las interacciones láser-sólido y láser-pluma, además de la potencia del láser. Esto debido a que, para potencias cercanas al umbral de ablación, los procesos electrónicos están presentes en mayor medida, mientras que a potencias del láser mayores los procesos principales son la fotodisociación, la recombinación electrón-átomo y procesos térmicos. Entre las técnicas más utilizadas para el análisis de partículas cargadas se encuentran el análisis de la energía electrostática y las mediciones que utilizan el conteo de las especies cargadas. La espectroscopia de masas es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de los componentes cargados de la pluma. Específicamente la espectroscopia de masas por tiempo de vuelo permite el análisis e identificación de la energía y la masa de cada especie de manera simultánea permitiendo así obtener un seguimiento paso a paso de las especies presentes en la pluma.

Conceptos experimentales

3.1. Conceptos fundamentales de las fuentes de luz de sincrotrón

La radiación electromagnética es una de las herramientas fundamentales utilizadas para explorar el mundo desde el punto de vista físico.

El sincrotrón es una fuente de luz de gran intensidad y que genera un rango amplio de frecuencias, que van de las microondas a los rayos X. El sincrotrón es un tipo específico de acelerador de partículas. En este acelerador la trayectoria de las partículas es cíclica o cerrada y se logra empleando imanes deflectores que constriñen la trayectoria de las partículas cargadas, usualmente electrones. Simultáneamente, un campo eléctrico oscilante, en el rango de radiofrecuencia, se encarga de acelerar a estas partículas. Debido a la aceleración radial que sufren los electrones al atravesar los imanes de deflexión, éstos generan radiación electromagnética. Cuando las partículas viajan a velocidades cercanas a la velocidad de la luz, el patrón de radiación está limitado espacialmente a un cono pequeño. A este tipo de luz se le conoce como radiación sincrotrón. El término sincrotrón, además de los antecedentes históricos, se refiere a la sincronía que se debe lograr entre el campo de radiofrecuencia y el periodo de circulación de los electrones. Debido a que los electrones ganan masa debido a efectos relativistas y pierden energía debido a la radiación de luz, la sincronía del campo de radiofrecuencia debe considerar estos efectos. Esta luz posee una gran variedad de aplicaciones, por ejemplo, permite analizar las propiedades físicas

3. Conceptos experimentales

y químicas de materiales o sistemas biológicos así como también identificar estructuras a nivel atómico o también en la fabricación de dispositivos microscópicos. Esto es posible gracias a que la luz sincrotrón es una excelente fuente de rayos X y luz ultravioleta con propiedades únicas tales como alta brillantez, una alta intensidad, alto nivel de polarización, entre otros. En la sección siguiente se abundará en los aspectos físicos y propiedades de la luz sincrotrón.

3.2. Principios físicos generales de la luz sincrotrón

Es ampliamente conocido que una partícula cargada genera un campo eléctrico en el espacio que la rodea. Además de esta propiedad, uno de los resultados generales de las ecuaciones de Maxwell es que si la carga es acelerada entonces emitirá radiación electromagnética. Este importante hecho es la base de la existencia de la radiación sincrotrón, ya que ésta es generada cuando los electrones o partículas cargadas circulando en el sincrotrón son aceleradas por la acción de un campo magnético producido por imanes ubicados a lo largo de su trayectoria. Esta aceleración se debe a que el campo magnético genera cambios en la dirección de la velocidad de los electrones, lo cual implica una aceleración y por ende estas partículas emiten radiación electromagnética. El confinamiento que sufren los electrones se origina a partir de la fuerza de Lorentz:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (3.1)$$

El patrón de radiación de estas partículas, a velocidades clásicas, corresponde al patrón de radiación dipolar convencional [19]. Sin embargo, en el caso del sincrotrón, este patrón de radiación debe tomar en consideración las transformaciones espaciales de Lorentz, lo que da lugar a un patrón en forma de “lápiz”, es decir, altamente direccional y altamente colimado, ver figura 3.1.

Unas de las características principales de la radiación sincrotrón es su alta brillantez, alta potencia y alto nivel de polarización. La alta brillantez se obtiene cuando la radiación es emitida de una fuente con un área de emisión y una dispersión angular también pequeñas. La brillantez es una medida de

3. Conceptos experimentales

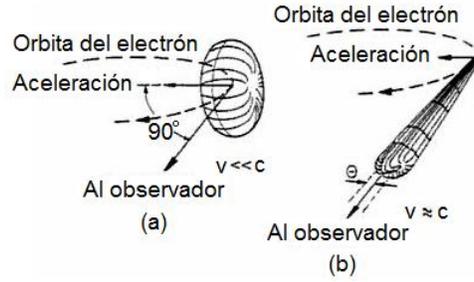


Figura 3.1: Patrón de emisión de un electrón circulando con velocidad v . (a) $v/c \ll 1$, (b) $v/c \approx 1$. Figura tomada de ref. [20].

la concentración de la radiación y aumenta a medida que la divergencia y el tamaño del rayo de luz disminuyen. La brillantez de una fuente es por definición [21] proporcional a la potencia emitida F e inversamente proporcional al tamaño de la fuente en la dirección vertical σ_z y horizontal σ_y y a la dispersión angular en las mismas direcciones, $\delta\theta_z$, $\delta\theta_y$:

$$Brillo = Constante * \frac{F}{\sigma_z \sigma_y \delta\theta_z \delta\theta_y} \quad (3.2)$$

La ecuación anterior muestra que el brillo aumenta si se aumenta la potencia de la fuente o si se disminuye el tamaño de la fuente o su dispersión angular.

Otra de las propiedades importantes que caracterizan la luz sincrotrón es la polarización lineal de la radiación, la cual es una medida de la alineación del vector del campo eléctrico de la radiación.

Para electrones moviéndose en una órbita horizontal en un sincrotrón, la radiación en el centro del rayo emitido tiene una polarización perfectamente lineal, mientras que la radiación en la parte superior e inferior del rayo posee cierto grado de polarización elíptica. Sean I_h e I_v las intensidades de las componentes horizontal y vertical de la radiación linealmente polarizada en una dirección a un ángulo vertical Ψ desde el plano de la órbita:

$$I_h(\Psi) = A_\lambda (1 + X^2)^2 K_{\frac{2}{3}}^2(\xi) \quad (3.3)$$

3. Conceptos experimentales

$$I_v(\Psi) = A_\lambda(1 + X^2)X^2 K_{\frac{1}{3}}^2(\xi) \quad (3.4)$$

donde A_λ es un factor independiente de Ψ , $X = E\Psi/mc^2$, $\xi = \lambda(1 + X^2)^{\frac{3}{2}}/2\lambda$ y $K_{\frac{1}{3}}^2(\xi)$ y $K_{\frac{2}{3}}^2(\xi)$ son las funciones de Bessel modificadas de segundo orden.

El grado de polarización P se define como [22]:

$$P = \frac{I_h - I_v}{I_h + I_v} \quad (3.5)$$

Las características de la polarización pueden ser entendidas cualitativamente considerando la trayectoria del electrón desde el punto de vista de un observador. Si el observador se encuentra en el plano del eje horizontal ($\psi = 0$), el observador obtendrá radiación linealmente polarizada (ver figura 3.2). Ahora, si el observador se ubica en la parte superior del eje horizontal ($\Psi > 0$) vera una combinación de polarización lineal y circular y a medida que Ψ aumente, la polarización se hará cada vez mas circular. Si se observa por debajo del eje horizontal ($\Psi < 0$), de nuevo se obtendrá una combinación de polarización lineal y circular, pero esta vez la polarización circular habrá cambiado de sentido.

Por último la alta potencia P de la radiación sincrotrón está dada por:

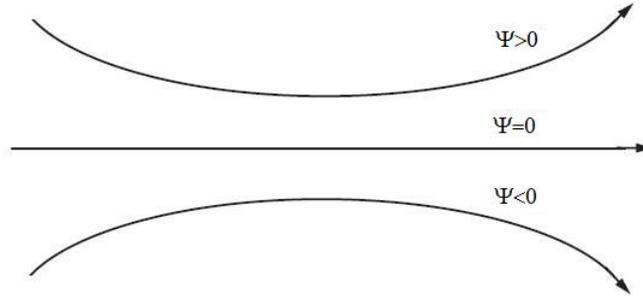


Figura 3.2: Representación exagerada de la trayectoria de un electrón vista por un observador. Esta figura ilustra el principio físico que da lugar a luz de distintas polarizaciones según la posición relativa del observador. Figura tomada de ref. [23].

$$P = \text{Constante} * \gamma^2 B^2 \quad (3.6)$$

3. Conceptos experimentales

donde $\gamma = 1/\sqrt{1 - \frac{\nu^2}{c^2}}$ siendo ν la velocidad de los electrones y c la velocidad de la luz. B es el campo magnético aplicado. Para un campo magnético constante, la potencia emitida será proporcional al cuadrado del factor γ . Por ende, si γ es grande (velocidades cercanas a la velocidad de la luz) significara que cada electrón emitirá una gran cantidad de luz y entonces la potencia total (la cual es la suma de la radiación emitida por todos los electrones) será una gran cantidad de radiación o alta potencia.

3.3. Propiedades generales de las fuentes de tercera generación

La evolución de las fuentes de radiación sincrotrón a lo largo de los años ha sido clasificada dependiendo de su capacidad y finalidad principal. La clasificación más sencilla distingue 3 generaciones de fuentes sincrotrón, que se discutirán a continuación.

Los sincrotrones de primera generación operaban parcialmente para investigaciones donde se hacía uso de la radiación sincrotrón de manera parasítica. En estas fuentes, las investigaciones principales tenían como objeto el estudio de las colisiones a altas energías y los proyectos que hacían uso de la radiación sincrotrón eran considerados como proyectos adjuntos a una investigación o programa principal. Las fuentes de segunda generación fueron construidas para hacer uso explícito de la radiación sincrotrón. Sin embargo, su desventaja consistía en que no fueron diseñadas para brindar una alta brillantez ni poseían muchas secciones rectas que brindaran la posibilidad de colocar dispositivos de inserción. Finalmente las fuentes de tercera generación son de dedicación exclusiva para la generación de radiación sincrotrón y están diseñadas para obtener una baja emitancia (alta brillantez) y además poseen muchas secciones rectas. En estas secciones rectas se pueden colocar elementos de inserción que, por efectos de interferencia constructiva, permiten generar una muy alta brillantez, mayor coherencia espacial del haz, y mejores propiedades de polarización. En la siguiente sección se darán más detalles de estos elementos de inserción.

3. Conceptos experimentales

Las componentes principales de los sincrotrones son, en términos generales: el sistema de inyección de electrones, el anillo de almacenamiento principal, los dispositivos magnéticos o de inserción (imanes de curvatura, wigglers y onduladores), la línea de luz o “beamline” por último la estación experimental. El sistema inyector se compone de una fuente de alta intensidad de electrones, generados por emisión termiónica, un acelerador lineal (LINAC) y un pequeño sincrotrón de refuerzo, llamado “booster”. El objetivo principal de este sistema inyector es pre acelerar los electrones a velocidades relativistas para que luego éstas sean inyectadas en el anillo de almacenamiento. El anillo de almacenamiento consiste de una cámara de acero inoxidable la cual debe estar mantenida a un vacío del orden de 10^{-10} Torr. Este nivel de vacío es necesario para evitar que los electrones colisionen con átomos y/o moléculas presentes en la cámara de vacío lo cual generaría una pérdida de electrones en el anillo. Una vez inyectados, los electrones son mantenidos en circulación alrededor del anillo de almacenamiento gracias al uso de imanes de curvatura o “*bending magnets*” colocados a lo largo del anillo y cuya acción se basa completamente en la fuerza de Lorentz (3.1). Mientras los electrones están circulando en el anillo, son forzados a emitir radiación electromagnética (principalmente rayos X y luz ultravioleta) mediante dispositivos magnéticos llamados “*wigglers*” o “*onduladores*”. Estos sistemas, que consisten en un arreglo periódico de imanes, se encargan de mover los electrones en forma oscilatoria formando así un pequeño rayo de luz mucho más brillante que las fuentes convencionales de rayos X y que la luz que emana de un bending magnet simple. Este rayo de luz es dirigido hacia la línea de luz o “beamline” la cual se encarga de transferir la luz generada hacia la estación experimental. Estas líneas de luz están ubicadas a lo largo de trayectorias tangentes al anillo de almacenamiento. Una vez la luz es transportada hacia la estación experimental, la luz que proviene del ondulador, a pesar de estar parcialmente monocromatizada debido a efectos de interferencia todavía tiene una composición espectral de varias frecuencias. Antes del uso de la luz en los experimentos, la luz proveniente del ondulador se dispersa usando monocromadores esféricos. Estos sistemas, además de proporcionar la frecuencia deseada al usuario, enfocan la luz al punto donde se realiza el experimento.

3.4. Dispositivos magnéticos: Imanes de curvatura, onduladores y wigglers

Los imanes de curvatura han sido utilizados desde los primeros días de los sincrotrones, su función principal es la de mantener los electrones circulando en orbitas cerradas alrededor del anillo de almacenamiento. La trayectoria de un electrón circulando alrededor de un anillo circular a una velocidad relativista (ver figura 3.3) equivale, para un observador a nivel del plano de la órbita, a una carga oscilando armónicamente a lo largo de una línea recta. La trayectoria circular es en realidad un polígono con vértices en el sitio donde se ha colocado los imanes de deflexión. Se representa de manera circular por simplicidad.

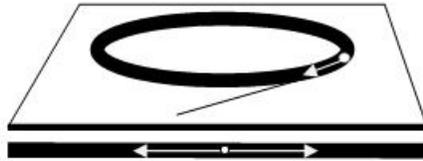


Figura 3.3: Arriba: Electrón circulando alrededor del anillo y bajo la acción de los imanes de curvatura. Abajo: Trayectoria seguida por el electrón visto desde el plano del anillo. Figura tomada de ref. [21].

Esta carga oscilante emitirá radiación electromagnética cuya frecuencia y longitud de onda estarán determinadas por la frecuencia de oscilación de la carga. La velocidad angular de un electrón recorriendo una trayectoria circular en el marco de referencia del electrón está dada por [21]:

$$\omega_e = \frac{\gamma e B}{m} \quad (3.7)$$

utilizando la ecuación anterior es posible obtener una expresión para la longitud de onda en el marco de referencia del electrón:

$$\lambda_e = \frac{2\pi m_0 c}{\gamma e B} \quad (3.8)$$

3. Conceptos experimentales

Para conocer el valor de la longitud de onda vista desde el marco de referencia del laboratorio es necesario tomar en cuenta el corrimiento Doppler el cual hace que la longitud de onda medida en este marco de referencia sea menor por aproximadamente un factor de 2γ [21]:

$$\lambda_L = \frac{2\pi m_0 c}{2\gamma^2 e B} \quad (3.9)$$

pero esta longitud de onda λ_L no es la única emitida, si no que corresponde a la de mayor intensidad de una banda de emisión de ancho $\Delta\lambda_L$.

Como la radiación solo puede ser detectada cuando el electrón pasa enfrente de la estación experimental entonces para un observador en el sistema de referencia del laboratorio, el pulso emitido por los electrones circulantes es muy corto, del orden de picosegundos. Esta corta duración del pulso de radiación afecta de manera significativa el ancho de banda de la longitud de onda ya que a un pulso de duración Δt le corresponde un ancho de banda de frecuencia $\Delta\nu$ cuya relación está dada por:

$$\Delta t \Delta\nu \approx \frac{1}{2\pi} \quad (3.10)$$

lo cual muestra que, si el intervalo de tiempo es muy pequeño, entonces el correspondiente ancho de banda de la frecuencia será grande. Entonces, una de las características de la radiación emitida al utilizar imanes de curvatura es el amplio espectro de banda que se obtiene, el cual típicamente cubre desde la región del infrarrojo hasta los rayos X. Este amplio espectro de banda está compuesto por distintos armónicos discretos múltiplos de la frecuencia electrónica y generados por el movimiento de los electrones a través de su trayectoria. Dado que el haz de los electrones en un sincrotrón se compone de muchos electrones en trayectorias distintas, el resultado es un “continuo” de frecuencias.

La distribución angular de la radiación emitida por los electrones moviéndose a través de un imán de curvatura en una trayectoria circular en el plano horizontal está dada por [24]:

$$\frac{d^2 S}{d\theta d\Psi} = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \gamma^2 \frac{\Delta\omega}{\omega} \frac{I}{e} y^2 (1 + X^2)^2 [K_{\frac{2}{3}}^2(\xi) + \frac{X^2}{1 + X^2} K_{\frac{1}{3}}^2(\xi)] \quad (3.11)$$

3. Conceptos experimentales

donde S es el numero de fotones por segundo, θ es el ángulo de observación en el plano horizontal, Ψ es el ángulo de observación en el plano vertical, α es la constante de estructura fina, γ es la energía del electrón, ω es la frecuencia angular del fotón, I es la corriente del haz, e es la carga del electrón, $y = \frac{\omega}{\omega_c}$ donde ω_c es la frecuencia critica, $X = \gamma\Psi$, $\xi = \frac{y(1+X^2)^{\frac{3}{2}}}{2}$, $K_{\frac{2}{3}}^2(\xi)$ y $K_{\frac{1}{3}}^2(\xi)$ se refiere a las funciones de Bessel modificadas de segunda clase.

En la dirección horizontal ($\Psi = 0$) la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{d^2 S}{d\theta d\Psi_{\Psi=0}} = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \gamma^2 \frac{\Delta\omega}{\omega} \frac{I}{e} H_2(y) \quad (3.12)$$

donde $H_2(y)$ se expresa como:

$$H_2(y) = y^2 K_{\frac{2}{3}}^2(y/2) \quad (3.13)$$

y cuya grafica en función de $y = \epsilon/\epsilon_c$ (donde ϵ es la energía del fotón y ϵ_c se refiere a la energía critica) se muestra en la figura 3.4.

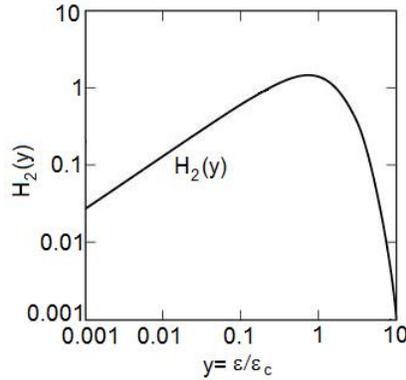


Figura 3.4: Distribución angular de la radiación como función de y . Figura adaptada de ref. [24].

Otros dispositivos magnéticos utilizados en sincrotrones de tercera generación son los onduladores y los “wiggler”. Lo interesante de estos dispositivos es que en vez de utilizar un solo imán para de-

3. Conceptos experimentales

flectar a los electrones y así generar un solo rayo de luz, se utilizan un conjunto de imanes de forma periódica para realizar la deflexión y así cada deflexión añade intensidad al rayo de luz resultante. Estos dispositivos se ubican en las secciones rectas del anillo formando un arreglo de imanes ubicados en la parte superior y otros en la parte inferior del camino seguido por los electrones (ver figura 3.5). Cuando los electrones o partículas cargadas pasan a través del campo magnético alternante generado por este arreglo, las deflexiones producidas por el campo generan una radiación sincrotrón intensa.

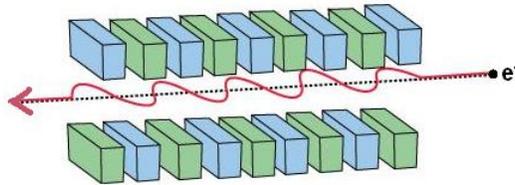


Figura 3.5: Figura esquemática de un undulador. Un arreglo periódico de imanes que causan desviaciones en la trayectoria seguida por el electrón. Figura adaptada de ref. [25].

Un parámetro muy importante que caracteriza el movimiento del electrón a lo largo del anillo de almacenamiento es el parámetro de deflexión K dado por:

$$K = \frac{eB_o\lambda_u}{2\pi mc} = 0,934\lambda_u[cm]B_o[T] \quad (3.14)$$

donde B_o es la amplitud del campo magnético y λ_u el periodo. Cuando $K \leq 1$, la radiación proveniente de varios periodos de oscilación puede presentar una fuerte interferencia, en este caso se tendría un undulador. Si $K \gg 1$ los efectos de interferencia son menos importantes y entonces se estaría en el régimen de wiggler.

La potencia total emitida por un undulador o un wiggler está dada por [24]:

$$P = \frac{N}{6} Z_o I e \frac{2\pi c}{\lambda_u} \gamma^2 K^2 \quad (3.15)$$

donde Z_o es la impedancia del vacío ($Z_o = 377ohms$) y N es el número de periodos.

3. Conceptos experimentales

En un wiggler los electrones sufren una desviación de su trayectoria mayor que en el ondulator debido a que el campo aplicado es mayor ($K \gg 1$) y la radiación resultante es incoherente. Para un ángulo horizontal θ la energía crítica ϵ_c está dada por:

$$\epsilon_c(\theta) = \epsilon_{cmax} \sqrt{1 - (\theta/\delta)^2} \quad (3.16)$$

donde $\epsilon_{cmax} = 0,665E^2[GeV]B_o[T]$.

Cuando el ángulo de observación en el plano vertical Ψ es igual a cero ($\Psi = 0$) la radiación emitida es linealmente polarizada. A medida que Ψ aumenta la dirección de la polarización cambia, pero debido a que la polarización elíptica de la mitad del periodo del movimiento se combina con la polarización elíptica (de sentido de rotación opuesta) de la otra mitad, la polarización se mantiene lineal.

Para pequeñas desviaciones de la trayectoria de los electrones, la magnitud del campo magnético es menor ($K \leq 1$) y se entra al régimen de ondulator. La radiación interfiere coherentemente produciendo un delgado pico en la longitud de onda fundamental ($n = 1$) dada por:

$$\lambda_1 = \frac{1 + \frac{K^2}{2}}{2\gamma^2} \lambda_u \quad (3.17)$$

A medida que la magnitud del campo magnético va aumentando (y también el valor de K) las desviaciones de la trayectoria seguida por los electrones se hacen mayores y la longitud de onda fundamental dada por la ecuación 3.17 va aumentando. Al mismo tiempo, el pico de intensidad de la luz emitida se va desplazando desde la longitud de onda fundamental ($n = 1$) hacia armónicos mayores (Ver figura 3.6).

A medida que el campo magnético aumenta y las ondulaciones se vuelven mayores se da un cambio desde el régimen de ondulator ($K \leq 1$) hacia el régimen de wiggler ($K > 1$).

La potencia total emitida por un wiggler es mayor que la emitida por un ondulator, sin embargo este último posee una potencia espectral mayor, es decir, emite una cantidad mayor de energía en una banda mucho más estrecha de frecuencias lo cual convierte al ondulator en una herramienta poderosa en experimentos que requieran altas energías en longitudes de onda determinadas.

3. Conceptos experimentales

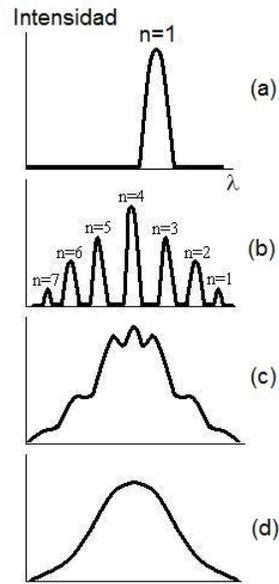


Figura 3.6: Comparación entre la radiación emitida por los distintos dispositivos magnéticos. (a) Un ondulator con un campo magnético débil emite un delgado pico en la longitud de onda fundamental ($n = 1$). (b) A medida que el campo aumenta, la longitud de onda fundamental se desplaza hacia longitudes de onda mayores y se emite en armónicos más altos. (c) Para campos mayores los picos individuales se amplían. (d) Caso límite, se pasa al régimen de wiggler con un solo pico ancho. Figura adaptada de ref. [21].

3.5. Sincrotrones ALS y Elettra

Las principales características de las fuentes de radiación sincrotrón utilizadas en el presente trabajo serán descritas a continuación. El sincrotrón “The Advanced Light Source”(ALS) está ubicado en el Lawrence Berkeley National Laboratory en Berkeley, California, Estados Unidos. Es un sincrotrón de tercera generación de 196.8 metros de circunferencia el cual se encuentra en funcionamiento desde 1993. Produce radiación sincrotrón en la región del ultravioleta extremo y rayos X suaves y la energía de los electrones circulando en el anillo de almacenamiento puede variarse entre 1.5 y 1.9 GeV.

El anillo de almacenamiento es aproximadamente circular y está compuesto de 12 secciones en forma de arco de aproximadamente 10 metros de largo. Estas secciones semicirculares están unidas mediante 12 secciones rectas de aproximadamente 6 metros de largo.

3. Conceptos experimentales



Figura 3.7: Fotografía aérea del Advanced Light Source (ALS) en Berkeley, California.

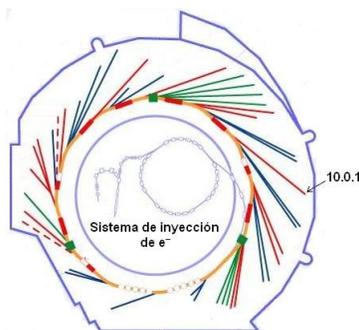


Figura 3.8: Esquema del anillo de almacenamiento y las estaciones de trabajo en el ALS. La estación experimental utilizada para la realización de este trabajo fue la 10.0.1 llamada High-Resolution Atomic, Molecular, and Optical Physics.

En las secciones semicirculares hay ubicados imanes de curvatura de alta precisión encargados de desviar los electrones para que estos puedan circular por el anillo. A lo largo de las secciones rectas se encuentran ubicados los onduladores y wiggler los cuales son la base esencial para obtener un luz sincrotrón aproximadamente 100 veces más brillante que las fuentes convencionales o tubos de rayos X.

Elettra es un sincrotrón de tercera generación ubicado en Basovizza, un pueblo al nor-este de Italia, en la provincia de Trieste. Está equipado para generar radiación sincrotrón en el rango espectral de ultravioleta a rayos X suaves. La energía que alcanzan los electrones circulando en el anillo de almacenamiento oscila entre 2.0 a 2.4 GeV y posee 24 estaciones experimentales. La estación experimental en la cual se realizó el presente trabajo fue “Gas Phase Photoemission beamline”

3. Conceptos experimentales

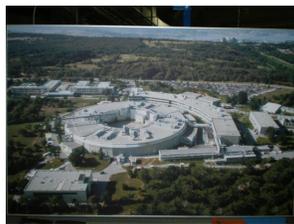


Figura 3.9: Fotografía aérea del sincrotrón Elettra en Basovizza, Italia.

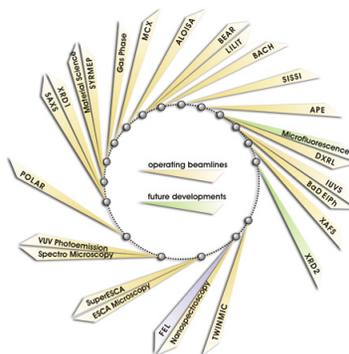


Figura 3.10: Esquema del anillo de almacenamiento y estaciones de trabajo en Elettra.

El anillo de almacenamiento está conformado por 12 partes iguales la cuales conforman un anillo de 260 metros de circunferencia.

3.6. Resolución espectral de las fuentes

En la mayor parte de los estudios en los que se utiliza radiación sincrotrón muchas veces es necesario obtener fotones de una energía específica. Por esto, si se tiene radiación sincrotrón proveniente de imanes de curvatura los fotones deben ser ‘seleccionados’ del amplio espectro de radiación. A pesar de que el ancho de banda que emiten los onduladores es angosto, muchas veces es necesario que sea más angosto aún. Para llevar a cabo este proceso de selección de una energía específica se utiliza un monocromador óptico o de cristal optimizado en los rangos del ultravioleta, rayos X suaves o rayos X

3. Conceptos experimentales

duros, según corresponda.

Existen dos clases de monocromadores de luz en el rango del VUV (vacuum ultraviolet) y de los rayos X, unos son basados en rejillas de difracción y los otros son basados en cristales. Los basados en rejillas de difracción operan muy bien en la región de longitudes de onda grandes del VUV y rayos X suaves, mientras que los basados en cristales son utilizados en la región de longitudes de onda pequeñas de los rayos X suaves.

Una rejilla de difracción es una superficie con un número grande de rendijas de iguales tamaños y situadas a la misma distancia una de otra. El proceso de monocromatización filtra una estrecha banda de longitudes de onda cuyo ancho $\Delta\lambda$ es llamado la resolución absoluta del monocromador. La calidad del monocromador aumenta a medida que $\Delta\lambda$ disminuye, sin embargo, el parámetro utilizado para caracterizar el desempeño de un monocromador es su poder espectral de resolución. Éste parámetro proporciona una medida de su habilidad para separar líneas espectrales adyacentes de longitud de onda media λ . La resolución espectral se expresa usualmente como [21]:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN(\text{sen}\theta_i + \text{sen}\theta_d) \quad (3.18)$$

donde θ_i y θ_d son los ángulos de incidencia y difracción respectivamente, m corresponde al orden de difracción y es un número entero y N es el número total de líneas de la rejilla de difracción. Existen diferentes diseños de monocromadores de rejillas de difracción, uno de ellos son los monocromadores esféricos. La configuración más utilizada en los monocromadores esféricos consiste en un elemento de entrada compuesto por espejos encargados de enfocar en las direcciones vertical y horizontal respectivamente, (Ver figura 3.11). El espejo vertical enfoca la luz hasta una rendija de entrada. La luz luego pasa por la rejilla de difracción hacia la rendija de salida donde luego es enfocada de nuevo por los espejos vertical y horizontal. Los monocromadores están diseñados en base a una combinación particular de rejilla de difracción y rendijas de tal forma que se obtenga un alto poder de resolución. En general la radiación incidente es enfocada hacia una rendija de entrada la cual se convierte en una fuente, luego la radiación se propaga de tal forma que el área iluminada de la rejilla de difracción sea

3. Conceptos experimentales

grande y así aumentar el poder de resolución de acuerdo con la ecuación 3.18. El poder espectral de resolución obtenido en las mediciones realizadas fue mayor a 10.000 con una resolución entre 1 y 2,5 meV .

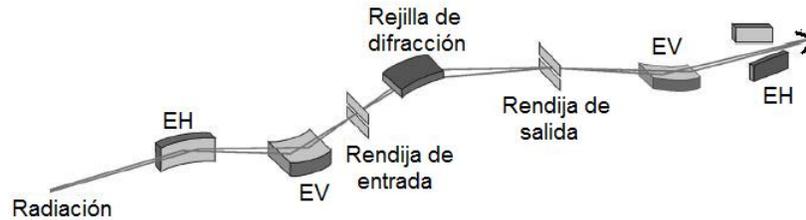


Figura 3.11: Elementos ópticos de un monocromador esférico. EH: Espejo horizontal, EV: Espejo vertical.

3.7. Láser pulsado de Nd:YAG

Los estudios de ablación presentados en este trabajo fueron llevados a cabo con un láser de Neodimio-YAG. En esta sección revisaremos los conceptos fundamentales asociados a este instrumento. El material activo de este laser es el Neodimio tres veces ionizado Nd^{3+} y un cristal de YAG (el cual es el acrónimo para “Yttrium aluminium garnet”) $Y_3Al_5O_{12}$ [26]. Estos láseres son de cuatro niveles y emiten luz a temperatura ambiente con una longitud de onda de 1064 nm, es decir, en la parte infrarroja del espectro electromagnético y pueden operar en modo continuo o modo pulsado. Para operar en el modo pulsado, estos sistemas hacen uso de un obturador electro-óptico llamado Q-switch. El proceso de Q Switching se presentará con mayor detalle en la sección 3.9.

3.8. Principios fundamentales de láseres de 4 niveles

En un laser de cuatro niveles con energías E_1 , E_2 , E_3 y E_4 y poblaciones N_1 , N_2 , N_3 y N_4 respectivamente, los átomos son bombeados desde el nivel 1 (estado base) hasta el nivel 4, luego decaen rápidamente hacia el nivel 3. Si el tiempo de transición desde el nivel 3 al 2 (T_{32}) es mucho

3. Conceptos experimentales

mayor que el tiempo de transición de 4 a 3 (T_{43}) entonces habrá una acumulación de población en el nivel 3 (el cual es el nivel superior del láser) la cual podrá pasar al nivel 2 (nivel inferior del láser) mediante emisión estimulada y por último decaerá rápidamente desde el nivel 2 hasta el estado base. El motivo por el cual los decaimientos desde el nivel 4 al 3 y del 2 al 1 deben de ser rápidos (ver figura

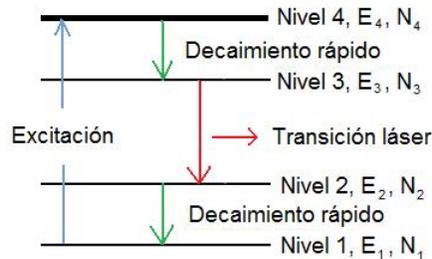


Figura 3.12: Inversión de población en un láser de 4 niveles.

3.12) es que al ser así el número de población en los niveles 4 y 2 serán despreciables con respecto al nivel 3.

Esto asegurará que exista una inversión de población entre el nivel 3 con respecto al nivel 2 y, por ende, la posibilidad de la generación de luz láser con energía $(E_3 - E_2)$. Debido a que en los láseres de cuatro niveles un número relativamente menor de átomos deben ser excitados al nivel superior del láser para que exista una inversión de población, los láseres de cuatro niveles son mucho más eficientes y prácticos que los de tres niveles (Ver figura 3.13).

3.9. Q-switching

La técnica de Q-switching permite la generación de pulsos de láser de corta duración (desde pocos nanosegundos hasta algunas décimas de ns) con un alto poder (desde pocos MW hasta décimas de MW) [26], por eso es muy utilizado en aplicaciones que requieran pulsos láser de nanosegundos con una alta intensidad. El principio básico de esta técnica se basa en obtener una inversión de población mucho mayor que lo usual en la cavidad láser lo cual se logra introduciendo un atenuador en la cavidad del

3. Conceptos experimentales

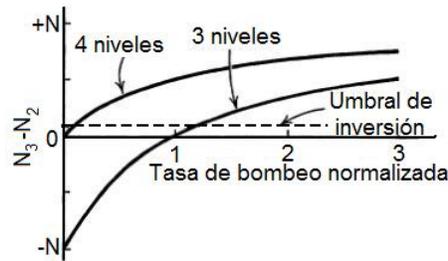


Figura 3.13: Inversión de población Vs tasa de bombeo normalizada para láseres idealizados de tres y cuatro niveles. Figura adaptada de referencia [27]

láser, este atenuador puede ser un dispositivo mecánico como un obturador o algún tipo de modulador electroóptico como las celdas pockels.

La generación de un pulso comienza induciendo un nivel alto de pérdidas en el resonador. Luego, se introduce y acumula energía en el medio activo, mediante el mecanismo de bombeo, que se realiza usualmente usando lámparas de centelleo en el rango espectral del UV. Cuando el medio activo alcanza una alta inversión de población, se reducen las pérdidas en el medio de forma abrupta, esto se consigue cambiando el estado del obturador de alto a bajo nivel de pérdidas. Como resultado se obtiene un pulso láser muy corto e intenso.

Existen varios métodos mediante los cuales se realiza el proceso de Q switching. Uno de ellos hace uso del efecto Pockels el cual produce una birrefringencia en un medio óptico mediante un campo eléctrico variable o constante. Una celda Pockels consiste en un cristal electroóptico no lineal en el que al aplicar un voltaje dc se induce un cambio en el índice de refracción. Esta birrefringencia inducida es proporcional al voltaje aplicado. El obturador electro-óptico o Q-switch es insertado en la cavidad láser para propiciar una inversión de población ya que evita las pérdidas por emisión estimulada. Esto se logra colocando al obturador en un modo de polarización perpendicular a un polarizador presente en la cavidad. Cuando la inversión de población alcanza un valor óptimo, el obturador puede cambiar su estado de polarización, por efecto de un campo eléctrico, a un estado paralelo con respecto al

3. Conceptos experimentales

polarizador. Esto induce un crecimiento rápido de la emisión estimulada, y una emisión súbita de la energía acumulada en el sistema. Esto implica que en el modo de altas pérdidas la polarización del obturador es perpendicular al polarizador. En la de baja pérdida ambos son paralelos.

3.10. Características del láser empleado en estudios de ablación

El láser utilizado fue un láser comercial Quantel de Nd:YAG con un módulo de segundo armónico. El láser genera pulsos de fotones de 10 ns con una longitud de onda de 532 nm, una energía de 6.7 mJ por pulso y una tasa de repetición de 10 Hz [28].

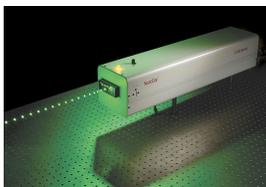


Figura 3.14: Imagen de un láser de Nd:YAG

3.11. Espectrómetro de masas por tiempo de vuelo

Los espectrómetros de masas por tiempo de vuelo (TOFms, por sus siglas en inglés, que corresponden a *Time of Flight mass spectrometer*) son instrumentos que permiten obtener el espectro de masas de iones acelerados por un campo eléctrico conocido. La idea general es hacer uso de la dependencia que existe entre el tiempo que le toma a un ion llegar a un detector y su relación carga-masa, para un voltaje de aceleración dado. Comparados con otro tipo de espectrómetros de masa, los TOFms proporcionan algunas ventajas como por ejemplo que todo el espectro de masas es obtenido simultáneamente en cada ciclo lo cual hace que la determinación de las masas sea rápida. Así mismo, el rango de masas

3. Conceptos experimentales

que se puede medir es amplio. A pesar de esto, los TOFms que se construyeron inicialmente presentaban una desventaja y era que la resolución de las mediciones de las masas era muy pequeña, lo cual era un serio obstáculo para la mayoría de sus aplicaciones. Para entender la forma en la que esta desventaja fue resuelta, primero es necesario conocer de manera general el espectrómetro. El espectrómetro consiste de tres partes fundamentales, la primera es la región de creación y aceleración de los iones, la segunda es el tubo de vuelo y la tercera es el detector. La creación de los iones puede hacerse de diferentes formas, por ejemplo mediante bombardeo de electrones, utilizando un laser pulsado o bien usando luz sincrotrón, como en el caso del presente trabajo. Los iones son creados entre dos placas metálicas que reciben el nombre de placa repulsora y rejilla de extracción. Una vez que los iones son creados se produce, con una fuente pulsada de alto voltaje, un campo eléctrico homogéneo generando una diferencia de potencial entre la placa repulsora y la rejilla de extracción.

Este campo se encarga de acelerar los iones hacia la rejilla de extracción permitiéndoles el paso hacia otra región con un campo eléctrico mayor que el anterior lo cual acelera los iones para luego ser pasados hacia el tubo de vuelo. El tubo de vuelo es una región libre de campo eléctrico que se encuentra entre la región de creación y aceleración de los iones y el detector. Si dos iones son creados al mismo tiempo en un campo electrostático homogéneo, pero separados una cierta distancia, luego de dejar la región de aceleración sus energías cinéticas serán un poco diferentes.

Entonces, al entrar al tubo de vuelo llegará un momento en el que el ion de mayor energía (ion 1, quien empezó su recorrido en X_1) pasará al ion de menor energía (ion 2 con posición inicial X_2). Éste punto es llamado la región o espacio focal E_f (Ver figura 3.15).

Wiley y McLaren [30] notaron que al tener dos regiones de aceleración llamadas de extracción y de aceleración, además de una escogencia adecuada de sus posiciones y de los valores de los campos eléctricos, es posible obtener una resolución de masas mucho mejor. Esto es debido a que con dos regiones de aceleración el espacio focal puede ser movido a distancias relativamente lejanas de la fuente de iones lo cual mejora drásticamente la resolución de las masas. La relación de Wiley y McLaren se

3. Conceptos experimentales

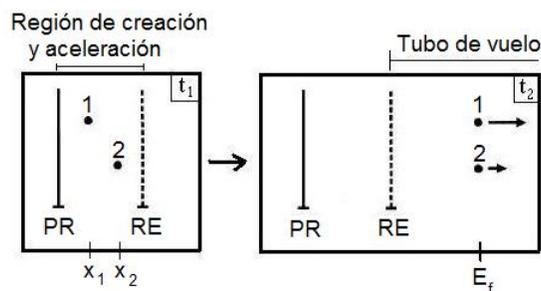


Figura 3.15: Recorrido de dos iones creados al mismo tiempo y con una separación entre ellos. PR: Placa repulsora, RE: Rejilla de extracción, E_f : Espacio focal, $t_1 < t_2$. Figura adaptada de [29].

expresa como:

$$D = 2s_o k^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{d}{s_o} \left(\frac{1}{k + k^{\frac{1}{2}}} \right) \right) \quad (3.19)$$

donde D es la distancia entre la placa 3 y el detector (ver figura 3.16), $2s_o$ es la distancia entre las placas 1 y 2, $k = (V_s + 2V_d)/V_s$, d es la distancia entre las placas 2 y 3, V_s es el voltaje entre las placas 1 y 2, y V_d es el voltaje entre las placas 2 y 3.

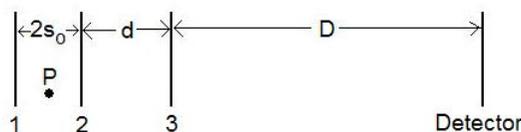


Figura 3.16: Figura esquemática de la distancia y ubicación de las placas en un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo en términos de la relación de Wiley McLaren (ecuación 3.19). El punto P se refiere a la zona de creación de los iones.

Esta condición de Wiley McLaren es ahora utilizada en todos los espectrómetros de masa por tiempo de vuelo.

3. Conceptos experimentales

En un tubo de tiempo de vuelo la relación entre la resolución de la masa $\frac{\Delta m}{m}$ y el tiempo es:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{2\Delta t}{t} \quad (3.20)$$

donde Δt es el ancho temporal de los iones en el detector y t es el tiempo que el toma al ion llegar al detector. Esta última relación muestra que la resolución de las masas mejora a medida que el tiempo de vuelo t se hace cada vez mayor. Es decir que si el espacio focal es movido a una distancia relativamente lejana se obtendrá un tiempo de vuelo t mayor lo cual mejorará la resolución de las masas.

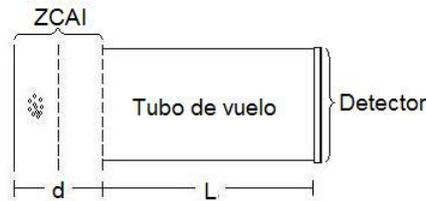


Figura 3.17: Esquema del espectrómetro de masas, ZCAI: Zona de creación y aceleración de los iones.

La forma en la que es posible conocer las masas de los iones depende de la relación que existe entre el tiempo de llegada de los iones al detector y su relación carga-masa de la siguiente forma [31]:

$$t = \left(\frac{2md}{eE} \right)^{\frac{1}{2}} + L \left(\frac{m}{2eV} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.21)$$

donde m es la masa del ion, e es su carga, d es la distancia de la región de aceleración (ver figura 3.17), E es el campo eléctrico aplicado, L es la longitud del tubo de vuelo y V es el potencial de aceleración. Esta última relación muestra que el tiempo de vuelo de los iones es proporcional a la raíz cuadrada de la masa del ion y, por ende, el espectro del tiempo de vuelo puede ser transformado en un espectro de masas, empleando la instrumentación adecuada.

3.12. Conversores de tiempo a dígitos

Los conversores de tiempo a digital (TDC) tienen aplicaciones en una gran cantidad de sistemas, por ejemplo en experimentos de física de altas energías o en detectores de partículas por tiempo de vuelo. La función principal de los TDC es medir intervalos de tiempo entre señales captadas por diferentes detectores y la conversión de estos tiempos a dígitos, que pueden ser almacenados en la memoria de una computadora. Los parámetros más importantes de estos instrumentos son a) su resolución temporal la cual indica la precisión en las medidas de intervalos de tiempo y b) su “tiempo muerto.” entre múltiples señales lo cual determina su capacidad de medir intervalos de tiempo cortos de manera secuencial [32]. En los experimentos en los cuales se utiliza el tiempo de vuelo como parámetro a medir es necesario contar con detectores lo suficientemente rápidos y con una electrónica de alta precisión que permita diferenciar entre eventos casi simultáneos. Los espectrómetros por tiempo de vuelo utilizados en la actualidad en experimentos de física de partículas así como en análisis de materiales, requieren conversores de tiempo a digital con una resolución por debajo de 1 ns así como un “tiempo muerto” bajo [33]. Un conversor de tiempo a dígitos es básicamente un contador. Funciona contando el tiempo entre pulsos o impactos sucesivos. El TDC cuenta el tiempo entre un pulso inicial el cual establece un tiempo $t = 0$ y cada uno de los eventos siguientes. Este proceso es repetido durante el tiempo de adquisición de datos. La lista de tiempos resultante es guardada de manera temporal para luego ser enviada a una memoria de computadora para su posterior análisis.

3.13. Sistema de sincronía de pulsos

El sistema de detección de iones empleado en este trabajo no discrimina entre los iones que son producidos directamente del proceso de ablación y los que son ionizados por la radiación sincrotrón. Dado que en este trabajo estamos interesados en detectar los iones producidos a partir de partículas neutras fue preciso emplear un sistema de sincronía de pulsos con el fin de obtener en el detector solo los iones producidos por la radiación sincrotrón.

3. Conceptos experimentales

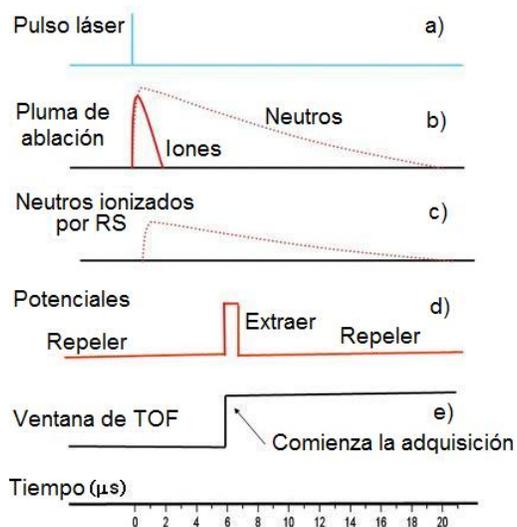


Figura 3.18: Esquema de la sincronía de tiempos para la detección de clústeres neutros fotoionizados por la radiación sincrotrón. RS: Radiación sincrotrón.

Para esto, inicialmente la placa repulsora del TOFms es puesta a un voltaje negativo (más negativo que la placa aceleradora) para así extraer de la región de interacción los iones producidos durante la ablación. Debido a que la radiación sincrotrón actúa como una fuente continua de radiación, los clústeres neutros son ionizados continuamente (ver figura 3.18c). Esto significa que aunque la duración de la pluma de ablación puede ser de unos cuantos μs (ver figura 3.18b), los iones podrán llegar al detector a cualquier tiempo, con lo que se obtendría un espectro de masas por tiempo de vuelo inutilizable. Para resolver este inconveniente fue necesario coleccionar las especies ionizadas en un modo pulsado. Esto se logró generando un cambio en el voltaje de la placa repulsora a un potencial positivo durante 1 o 2 μs (ver figura 3.18d). Se logró que este cambio de voltaje estuviera sincronizado con la ablación láser usando el pulso de un fotodiodo que detecta la reflexión de la luz láser y desencadena la colección de iones. De esta forma fue posible coleccionar los clústeres neutros que fueron fotoionizados por la radiación sincrotrón.

3.14. Detección por Placas de Microcanal

El sistema de detección empleado en el espectrómetro de masas por tiempo de vuelo usado en este trabajo consistió en un sistema de placas de micro-canal (MCP por sus siglas en ingles, correspondientes a Multichannel Plates). Los MCP son detectores de partículas compuestos de una gran cantidad de pequeños tubos multiplicadores de electrones. Típicamente cada tubo posee un diámetro de $10\mu m$, una longitud de aproximadamente 1 mm y una distancia de separación entre los tubos un poco mayor que sus diámetros. Macroscópicamente hablando los MCP son discos delgados de unos pocos centímetros de diámetro y típicamente con un grosor de 1 mm. La parte interna de los channels es conductora y posee un recubrimiento de dióxido de silicio (SiO_2) el cual posee un elevado coeficiente de emisión de electrones secundarios bajo el bombardeo con partículas neutras, tales como los fotones o partículas cargadas, tales como los electrones [34].

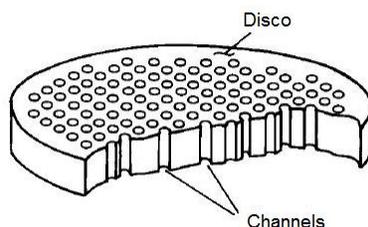


Figura 3.19: Esquema de un Microchannel Plate. Figura tomada de ref [34].

La idea principal de los MCP es lograr la amplificación de una señal de entrada en varios órdenes de magnitud. Para esto los channels son colocados con una inclinación de cinco o diez grados con respecto a la normal del disco y bajo la acción de un fuerte campo eléctrico. Al llegar una partícula a uno de los channels esta chocará con su pared y este impacto generará la emisión de un electrón secundario. Debido al campo eléctrico presente, el electrón secundario tendrá una energía cinética cada vez mayor y lo suficientemente alta como para liberar mas electrones cuando choque de nuevo con la pared. De esta forma se obtendrá una cascada de electrones propagándose a lo largo del channel con lo cual se logra una amplificación de la señal original (Ver figura 3.20) y así podrá ser detectada a la salida del

3. Conceptos experimentales

channel con ayuda de diversos instrumentos tales como preamplificadores rápidos, discriminadores de fracción constante, etc.

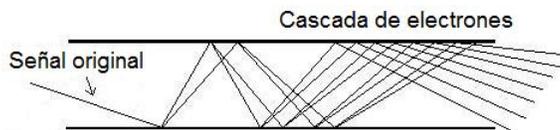


Figura 3.20: Esquema de la cascada de electrones propagándose a lo largo de un channel

Aparte de las características ya mencionadas, los MCP también son capaces de responder adecuadamente cuando un gran número de partículas impactan en él de manera simultánea. Además son una herramienta perfecta para detectar partículas cargadas, especialmente si es necesario obtener información acerca de la posición y tiempo de llegada de las mismas.

3.15. Detección sensible a la posición

Existen diferentes formas de obtener información acerca de la posición de las partículas que impactan en el MCP, una de ellas es utilizando una cámara CCD la cual se encarga de grabar las imágenes generadas en una pantalla de fosforo colocada a la salida de la señal amplificada (parte trasera del MCP). Sin embargo mediante el uso de esta técnica no es posible obtener información acerca del tiempo de llegada de partículas casi simultáneas debido a la baja frecuencia de lectura de la imagen, aun en las cámaras CCD mas rápidas [35].

Una forma de obtener información simultánea acerca de la posición y tiempo de llegada de las partículas es reemplazando la pantalla de fosforo y la cámara CCD por un sistema de línea de retraso (delay line) o detector sensible a la posición el cual consiste en una serie de hilos o delgados cables colocados de manera paralela a lo largo de ciertas direcciones en el plano de detección. Existen distintos diseños de delay-line y uno de ellos permite determinar de manera inambigua la posición y tiempo de llegada de al menos dos partículas simultáneas. Este diseño recibe el nombre de ánodo hexagonal o Hexanode.

3. Conceptos experimentales

El Hexanode consiste en una serie de delgados cables los cuales se ubican a lo largo de tres direcciones específicas llamadas “x”, “y” y “z”, entre las cuales existe un ángulo de 60° (Ver figura 3.21). Por cada cable con una polaridad dada, existe un cable muy cercano con polaridad opuesta.

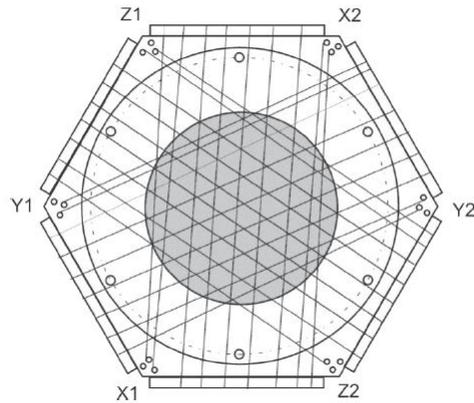


Figura 3.21: Esquema de un Hexanode, tomado de ref [35].

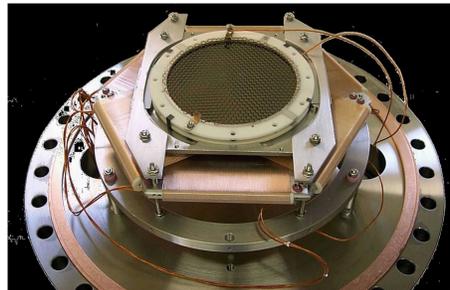


Figura 3.22: Fotografía del Hexanode empleado en este trabajo.

La idea en la que se basan estos sistemas consiste en utilizar el retraso que la señal experimental mientras se propaga por los cables. Al llegar una señal a uno de los cables del delay-line, esta se propagará en ambas direcciones del cable y hacia sus extremos donde será colectada para su posterior procesamiento. Con una correspondencia dada entre el lugar de llegada de la señal y su retardo de propagación, es posible determinar su posición midiendo el periodo de tiempo que le toma a la señal

3. Conceptos experimentales

llegar a los extremos del cable de transmisión. Esto es posible ya que el tiempo de recorrido total del alambre es bien conocido, pues se conoce la longitud del alambrito y la velocidad de propagación del pulso eléctrico. La medición del tiempo que toma a cada pulso es registrado por un sistema de conversión tiempo digital, TDC. Un programa escrito ex-profeso convierte los registros de tiempo a registros de posición de impacto de las partículas, para su posterior procesamiento.

3.16. Sistema de haces supersónico

En estudios de espectroscopia molecular el uso de láseres y haces moleculares han permitido el entendimiento de muchos fenómenos físicos. Para la generación de un haz molecular se emplea la expansión adiabática de un gas a través de un orificio de constricción, llamado “Nozzle”, hacia la región de vacío en la que se realiza el experimento. Inicialmente, el gas se encuentra a una temperatura T_o y presión P_o y la presión en la región donde se ha hecho vacío es mantenida con ayuda de bombas a una presión P_b (Ver figura 3.23). El gas se acelera debido a la diferencia de presión ($P_o - P_b$) y, a medida que la velocidad media del gas se hace mayor su entalpía disminuye y su temperatura decrece. Esto significa que la función del sistema de haces moleculares es convertir la energía térmica de un gas en energía cinética. El aumento de velocidad que sufre el gas en su recorrido a lo largo de este sistema viene acompañado por una disminución de su presión y temperatura (por conservación de energía). Es decir que en este proceso de expansión se convierte un gas con alta presión y alta temperatura, en un gas de baja presión y temperatura. Si la tasa de presión P_o/P_b es mayor que dos, la expansión es llamada supersónica. Esto significa que el número Mach M (el cual es igual a la tasa de la velocidad media del gas y la velocidad del sonido) es mayor que uno.

El diámetro del nozzle juega un papel muy importante en el proceso de enfriamiento del haz debido a que el grado de enfriamiento dependerá del número de colisiones durante la expansión. El enfriamiento del haz proveniente del nozzle aumenta proporcionalmente con la presión P_o e inversamente proporcional con el diámetro del nozzle d .

3. Conceptos experimentales

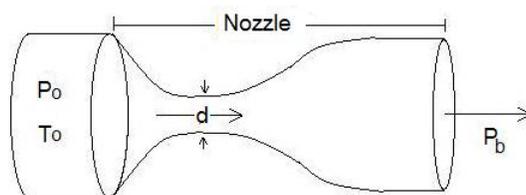


Figura 3.23: Esquema de un sistema de haces moleculares

3.17. Skimmer

Los “skimmer” son boquillas colimadoras que son utilizados para colimar haces moleculares de velocidades supersónicas, es decir que una vez se obtiene un haz molecular supersónico con ayuda del nozzle, este haz se hace incidir en un skimmer para su colimación. Los skimmer son construídos usualmente de Níquel o de Cobre con un perfil usualmente hiperbólico, dependiendo de los requerimientos del experimento. En experimentos que no son sensibles a los campos magnéticos se suele utilizar el Níquel debido a su dureza y mayor pulidez. El Cobre, sin embargo, posee una conductividad térmica mayor y no es ferromagnético. Los skimmer de Níquel y de Cobre pueden ser suplidos con Oro o Rodio para añadir así más resistencia a la corrosión.

Para obtener una colimación mayor es necesario que la distancia entre el skimmer y el nozzle sea pequeña, aproximadamente de 9 a 25 mm.

Resultados

4.1. Mediciones de fotoionización de agregados moleculares de Azufre, S

El interés en el estudio de los agregados moleculares se debe al hecho de que estos se encuentran en el intermedio entre una especie aislada (ya sea átomos o moléculas) y el estado sólido. Además, por ser estos una base de materiales con propiedades nuevos en el área de la nanotecnología. El estudio sistemático de las propiedades de los agregados, como función de su tamaño permite el entendimiento de las diferencias y las similitudes ópticas, magnéticas y dinámicas entre un átomo y un sólido, de manera sistemática.

Una de las formas de realizar este estudio sistemático de estos materiales es utilizando la fotoionización. Para realizar mediciones de fotoionización de agregados moleculares en fase gaseosa es posible combinar dos poderosas herramientas, la radiación sincrotrón ofrecida por los sincrotrones de tercera generación y la creación de clústeres mediante ablación láser. La ventaja de utilizar especies sólidas ablacionadas reside en la gran diversidad de muestras en estado gaseoso que pueden ser analizadas en comparación con las obtenidas mediante calentamiento de muestras sólidas en hornos o en haces supersónicos, por ejemplo.

Adicionalmente, el estudio de la pluma de un plasma ablacionado con láser es un tema relevante por sí mismo. Aunque existen varios estudios sobre la evolución espacio temporal de los iones primarios

4. Resultados

generados en una pluma de ablación, poco se conoce sobre la correspondiente evolución de los sólidos. El trabajo que se realizó en el sincrotrón de Elettra tuvo, como primer objetivo, realizar un estudio sistemático de la evolución de las especies neutras dentro de la pluma de plasma. Un segundo objetivo consistió en el estudio de las propiedades mismas de estos agregados, sobre todo con relación a la ionización de capas internas.

El arreglo experimental utilizado en los estudios de fotoionización de clústers empleado en este trabajo se muestra en la figura 4.1. Este arreglo consiste en una cámara de vacío en donde es colocada la muestra, un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo (TOFms), bombas y medidores de vacío y varios puertos libres para la entrada de la luz láser y la radiación sincrotrón. Adicionalmente a esto se empleó la electrónica de pulsado y detección descritos con mayor detalle en la sección 3.13.

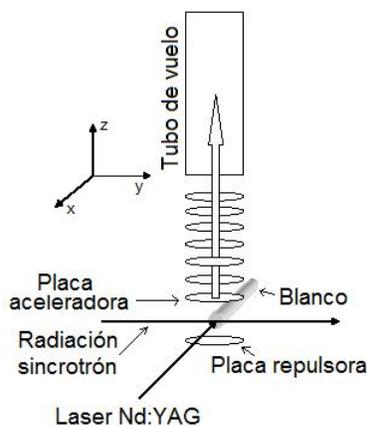


Figura 4.1: Esquema del arreglo experimental utilizado.

Cualquier muestra sólida y plana puede ser utilizada como blanco de ablación láser. Las muestras son colocadas en un soporte metálico y giratorio conectado a un portaobjetos con un movimiento traslacional en las tres dimensiones. Esto con el propósito de poder posicionar y alinear la muestra en caso de ser esto requerido. El blanco es colocado entre las placas colectoras del TOFms y cerca a la región de interacción la cual es definida por el cruce perpendicular de la radiación sincrotrón con el centro de las placas. Esta región a su vez es la región de extracción del TOFms. El portaobjetos

4. Resultados

y el soporte metálico fueron diseñados de tal forma que pudieran ser desacoplados de la cámara de vacío principal y realizarles un vacío de forma independiente. De esta forma el reemplazo de la muestra puede ser realizado sin necesidad de afectar el vacío de la cámara principal. Para pegar la muestra al soporte, se utilizó cinta de carbono.

En la cámara principal y opuesto a la entrada de la muestra existe una ventana a través de la cual el pulso láser es enviado para así realizar la ablación. El láser pulsado utilizado fue un láser comercial de Nd:YAG, el cual fue enfocado convenientemente de tal forma que su fluencia fuera la necesaria para ablacionar el blanco. Los pulsos del láser fueron enfocados por lentes con una distancia focal de 60 *cm*. Ubicando el blanco fuera de foco fue posible obtener una tasa de ablación moderada que facilitara la extracción de los iones y neutros. La fluencia utilizada fue de 1 J/cm^2 y la superficie del blanco irradiada fue de alrededor de 0,01 mm^2 .

El TOFms fue acomodado y optimizado para la extracción de iones positivos en experimentos de ablación. Su longitud total es de 70 *cm*. La región de extracción del TOFms consiste en dos placas circulares con un diámetro externo de 80 *mm* y con un hueco en el centro de diámetro 15 *mm*. Los potenciales utilizados para la recolección de los iones positivos fueron de +200 *V* en la placa repulsora y -200 *V* en la placa aceleradora. Luego de la región de extracción se encuentra la región de aceleración. Esta consiste de seis placas circulares separadas entre ellas 1 *cm* y con un hueco en el centro de 35 *mm*. Estas seis placas están conectadas por una cadena de resistencias de tal forma que el campo creado pudiera variar suavemente desde -300 *V* (en la placa mas externa) hasta -1500 *V*. El tubo de vuelo del TOFms fue conectado a un voltaje de -1600 *V* y los datos recolectados fueron enviados a un conversor de tiempo a digital de ocho canales, con resolución de $\frac{1}{2}$ ns y tiempo muerto de 500 picosegundos para su almacenamiento y posterior análisis.

La cámara de vacío principal fue diseñada para ser colocada en la estación experimental de foto-emisión en fase gaseosa del Laboratorio de Radiación de Sincrotrón Elettra ubicado en Italia. Esta cámara debía estar muy bien alineada con la estación de tal forma que la radiación sincrotrón cruzara la pluma de ablación justo en el centro de la placas de extracción del TOFms. La radiación sincrotrón

4. Resultados

y la expansión de la pluma son perpendiculares y a su vez normales al eje del TOFms. La alineación del blanco, el láser, la pluma, la radiación sincrotrón y el eje del TOFms era crucial para la optimización de la eficiencia de la ionización y recolección de datos.

Se utilizaron dos bombas de vacío turbo de 300 l/s cada una, además un medidor de vacío del tipo Bayer Alpert para controlar y monitorear el vacío obtenido. Las presiones utilizadas estuvieron por debajo de los 10^{-6} mbar para así asegurar un correcto funcionamiento del TOFms y además un funcionamiento seguro del sincrotrón.

Tal y como se menciona en la sección 3.13, debido a que el sistema de detección de iones no discrimina entre los iones que son producidos directamente del proceso de ablación y lo que son ionizados por la radiación sincrotrón fue necesario utilizar un sistema de sincronía de pulsos. Este sistema consistió en variar el voltaje de las placas del TOFms durante ciertos periodos de tiempo, sección 3.13. Como el tiempo de recolección de clústeres fotoionizados por pulso fue corto (1 o 2 μ s), el número de iones promedio recolectados fue de 0,5 iones por pulso, por lo que fue necesario tiempos de adquisición de 5 a 10 minutos para así poder obtener un buen espectro de masas.

4.2. Fotoionización en la banda de valencia y en capas atómicas internas de Azufre, S

Los estudios de la fotoionización de las capas internas de clusters son muy útiles para brindar información acerca de su comportamiento en función de la masa del cluster. Esto debido a que, en procesos de fotoionización, el campo medio experimentado por un átomo perteneciente a un cluster puede cambiar la sección transversal así como la posición de sus niveles de energía. Estas variaciones pueden estar relacionadas con la geometría y arreglo de los átomos del cluster. A la fecha, la mayoría de los estudios de clusters utilizando radiación sincrotrón se han enfocado en su forma sólida, es decir, al ser depositados en una superficie. En esos estudios, los clusters han sido usualmente creados mediante técnicas que limitan la posibilidad de crear de clusters de distintas de distintos tamaños de manera

4. Resultados

selectiva. Pocos estudios han analizado sus propiedades como entidades libres en su forma gaseosa. Hasta donde la revisión bibliográfica que se consultó nos permite saber, los resultados de ionización de clusters en plumas de ablación que se presentan en este trabajo son los primeros de su tipo.

En la figura 4.2 se muestra el espectro de masas de clusters de S_n ($n = 1-8$) ionizados por radiación sincrotrón. La ionización se realizó tanto en la banda de valencia (utilizando radiación de 21,2 eV) como en las capas internas (utilizando radiación de 172 eV). La asignación de las masas fue realizada mediante cálculos hechos con un programa de cálculo de campos electrostáticos llamado SIMION, teniendo en cuenta los potenciales de las placas de extracción junto con la geometría y tamaño del TOFms. Los espectros obtenidos permitieron identificar los diferentes clusters presentes en la muestra ablacionada. Las diferencias en la distribución de los clusters de los espectros de la figura 4.2 se debe a los diferentes mecanismos de fragmentación presentes en la región de valencia y en las capas internas.

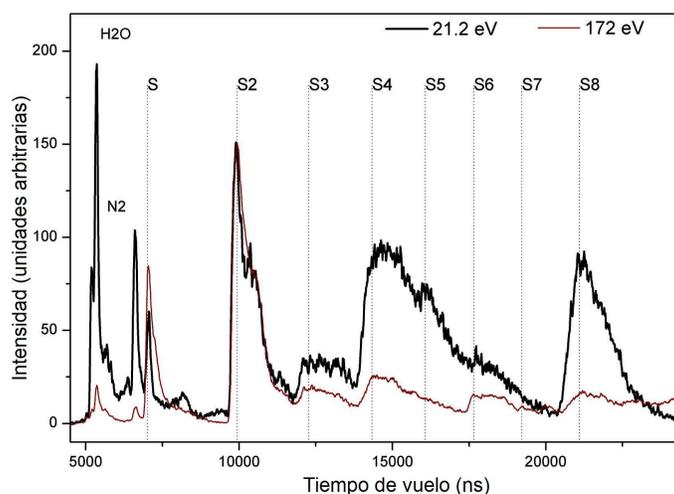


Figura 4.2: Espectro de masas de clusters de S ionizados con fotones de energías 21,2 eV (línea delgada) y 172 eV (línea gruesa).

El espectro de masas a energías correspondientes a las capas internas fue adquirido con la intención de investigar el comportamiento de los iones de los clusters detectados como función de la energía de excitación. Para esto se realizaron mediciones utilizando fotones de energías desde 160 eV hasta 175 eV cada 0,25 eV. La resolución en la energía fue de 0,2 eV.

4.3. Dependencia de la fotoionización como función de la masa de los clusters de S

Es posible conocer la dependencia de la fotoionización de los clusters utilizando la información mostrada en la figura 4.2. Esto es posible una vez se han identificado los diferentes clústeres (S , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 y S_8). Los espectros de masa de cada uno de ellos fueron integrados y luego graficados en función de la energía de excitación. Estos resultados se muestran en la figura 4.3.

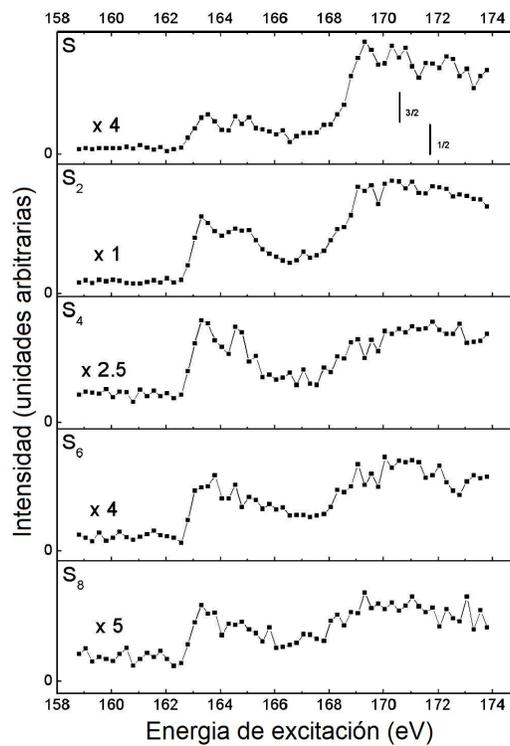


Figura 4.3: Dependencia de la fotoionización de las capas atómicas internas ($S2p$) como función de la masa. Todos los espectros fueron escalados con respecto al más intenso, (S_2).

La región de energía mostrada en la figura 4.3 puede ser dividida en tres partes. La primera corresponde a la región por debajo de los 162,5 eV en donde solo se presenta la ionización de la banda de valencia. La segunda región corresponde a energías desde 162,5 eV hasta 170,5 eV en donde

4. Resultados

electrones de las capas internas $S 2p$ pueden ser excitados hacia orbitales desocupados. Estos estados excitados decaen típicamente mediante decaimiento Auger 2.3. La tercera región corresponde a energías por encima de 170,5 eV. La explicación a detalle de la variación de la dependencia de la sección eficaz como función del tamaño de los clusters es un trabajo en proceso. Sin embargo, el enfoque y objetivos principales de esta tesis se enfocaron en el desarrollo experimental. Por lo anterior, la explicación de las características espectrales observadas en el espectro de la figura 4.3 van más allá del alcance de este trabajo. Sin embargo, el lector interesado puede revisar estudios semejantes en trabajos previos en CdS [36].

4.4. Medicion de parámetros de asimetría en satélites de Helio

Debido a que el Helio posee solo dos electrones, esto lo convierte en un excelente sistema para el estudio de ionización y excitación de sus electrones de forma simultánea debido a la absorción de fotones de energías específicas (estado satélite).

La investigación presentada en este documento fue realizada en la estación (10.0.1) del Advance Light Source (ALS) en Berkeley, Estados Unidos. Se realizó un estudio de estados satélite de fotoelectrones para estados finales del ion con numero cuántico principal n desde 2 hasta 6. Las mediciones fueron hechas con fotones de energías cercanas al valor umbral de cada satélite obteniéndose fotoelectrones con muy bajas energías cinéticas.

Los valores umbrales de energía del Helio utilizados desde $n= 1$ hasta $n= 6$ se listan en la tabla 4.4. Se utilizo un “velocity map imaging spectrometer”(VMI) el cual permite la detección de electrones e iones producidos en el mismo proceso de fotoionización.

La región de interacción es definida por el cruce perpendicular del chorro de gas producido por un nozzle y la radiación sincrotrón. En un VMI los electrones e iones creados en la zona de interacción son extraídos utilizando una serie de lentes electrostáticos (ver figura 4.4). Los iones son extraídos en dirección opuesta a los electrones y ambos a su vez en dirección perpendicular a la radiación. Los voltajes de de las lentes son escogidos de tal forma que las partículas con igual energía cinética e igual

4. Resultados

n	Energía (eV)
1	24.587
2	65.400
3	72.955
4	75.606
5	76.829
6	77.492

Tabla 4.1: Valores umbrales de energía para Helio. El número n denota el número cuántico principal del electrón residual” que queda ligado al ión después del proceso de ionización.

dirección de emisión impacten en el detector en la misma posición independientemente de su distancia inicial al detector.

Los fotoelectrones son detectados por un detector sensible a la posición ubicado al final del tubo de vuelo. Los iones son detectados en coincidencia por un detector por placas de microcanal (MCP) y son usados como el inicio del tiempo de vuelo de los electrones. Esta técnica de coincidencia permite diferenciar de manera efectiva los fotoelectrones y el “ruido de fondo”. El evento de coincidencia entre un electrón y un ion consiste en un total de ocho señales. Una señal de temporización del detector de electrones, una señal de temporización del detector de iones y seis señales del detector sensible a la posición (dos por cada cable del delay line).

Las ocho señales son amplificadas e introducidas en un conversor de tiempo a digital de ocho canales. Este conversor marca Roentdek posee un tiempo de resolución de $0,5 \text{ ns}$ y permite hasta 16 impactos por canal. Para cada evento todos los datos del conversor de tiempo a digital son almacenados en un archivo para luego analizar los datos evento por evento.

El “beam line” utilizado cuenta con un monocromador esférico lo cual permitió un haz de fotones altamente colimado y enfocado en un punto de $200 \mu\text{m}$ de diámetro en el centro de la región de

4. Resultados

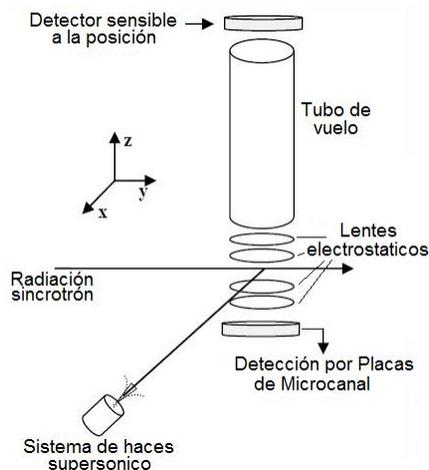


Figura 4.4: Esquema del arreglo experimental utilizado.

interacción. La resolución fue seleccionada al valor deseado (típicamente 1 o 2 meV) ajustando el ancho de las rendijas de entrada y salida del monocromador.

El parámetro de asimetría fue calculado para cada energía cinética realizando una integración radial de su correspondiente imagen en 2D obtenida en el detector sensible a la posición (ver figura 4.5). Luego de esto se ajustó la expresión 2.7 a la curva resultante de la integración tal y como se muestra en la figura 4.6.

Los valores obtenidos del parámetro de asimetría de Helio para diferentes energías en exceso del electrón (25, 50, 100, 150 y 250 meV) como función del número cuántico principal n (desde $n=2$ hasta $n=6$) se muestran en la figura 4.7. Las barras de error de los datos mostrados son mas pequeñas que los símbolos utilizados. Estos datos son comparados con los valores experimentales obtenidos por *Heimann et al.* [1] y son representados por los círculos blancos y los triángulos. Sus mediciones fueron realizadas para energías en exceso del electrón de 600 meV y 1100 meV. Las estrellas representan los valores de β calculados teóricamente por Greene [37]. En la figura 4.7 es posible observar como nuestros datos y los de los demás autores muestran una tendencia decreciente en los valores de beta a medida que el valor del numero cuántico principal aumenta. Este disminución progresiva de beta muestra claramente

4. Resultados

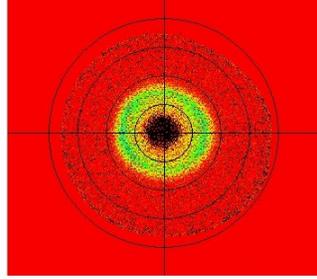


Figura 4.5: Imagen en $2D$ obtenida en el detector sensible a la posición para $n = 2$ con una energía en exceso de 100meV y luego de ser ionizado por fotones con energía de $65,400\text{ eV}$.

el hecho de que a medida que se alcanzan mayores estados satélites existe un aumento del nivel de anisotropía del potencial efectivo ejercido sobre el fotoelectrón. Esta anisotropía es producida por la contribución de un potencial no central del segundo electrón excitado.

Los valores de beta calculados por Greene concuerdan mejor a medida que n se hace mayor. Estos valores fueron calculados teniendo en cuenta la interferencia coherente de las transiciones favorecidas por la paridad además de las contribuciones de las transiciones desfavorecidas por la paridad [37].

Por otro lado, algunos de los valores de Heimann concuerdan de manera aproximada con los nuestros, pero es necesario tener en cuenta que lo grande de las incertidumbres de sus datos hace mas difícil realizar una comparación que permita determinar la dependencia de los valores de beta como función la energía en exceso del electrón para un n dado. Los datos que se presentan en esta sección son los primeros que se toman a energías de unos cuantos meV arriba del umbral y son los únicos de su tipo, de acuerdo a la búsqueda bibliográfica que se realizó.

4. Resultados

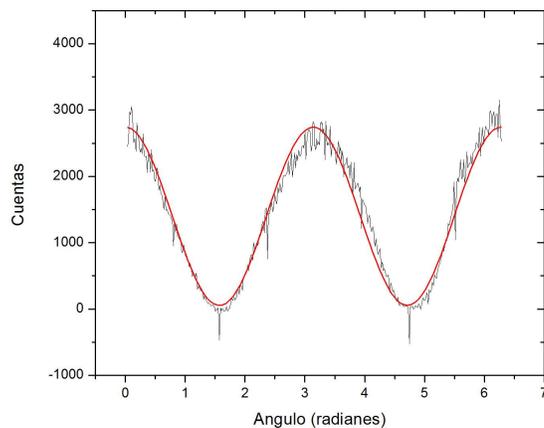


Figura 4.6: Imagen de los datos obtenidos luego de realizar la integración radial y el ajuste a la ecuación 2.7 (línea roja).

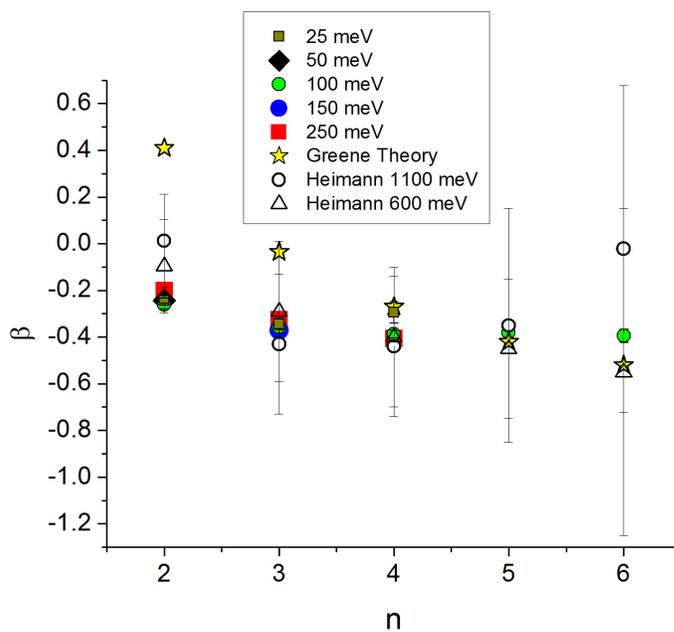


Figura 4.7: Parámetro de asimetría para satélites de Helio en función del número cuántico principal n . Las estrellas muestran los cálculos de Green [37], los círculos blancos (1100 meV) y los triángulos (600 meV) representan las mediciones realizadas por Heinmann et al [1].

Conclusiones

En el presente trabajo fue posible conocer las ventajas que presenta el uso de la radiación sincrotrón en estudios de átomos, moléculas y clusters. Esto combinado con instrumentos de última tecnología hizo posible obtener información novedosa tales como mediciones a muy bajas energías o el análisis de clusters ionizados.

El entendimiento de la relación existente entre los electrones de un átomo o molécula es posible utilizando una de las herramientas más valiosas a nivel atómico o molecular: la ionización. Sea ionización de capas de valencia o de capas internas, es posible conocer y entender un poco más acerca de los procesos sufridos por los electrones ligados al átomo y qué papel juega la correlación durante el proceso de ionización.

Para el estudio de átomos se realizó un montaje experimental que combina varios instrumentos de última tecnología tales como el “Velocity Map Imaging”, un detector sensible a la posición y un conversor de tiempo a digital, entre otros. Este arreglo experimental permitió realizar un análisis de la distribución angular y obtener así los valores del parámetro de asimetría en átomos de Helio para fotoelectrones de muy baja energía. Estos valores fueron comparados con resultados teóricos y experimentales previos, mostrando la concordancia de nuestros valores con la teoría de transferencia de momento angular y anisotropía del potencial atómico. Los datos que se presentaron en la sección 4.4 son los primeros que se toman a energías de unos cuantos meV arriba del umbral, convirtiendo este análisis de distribución angular de fotoelectrones en una referencia para posteriores análisis.

Bibliografía

Adicional a esto, el uso de la radiación de sincrotrón también permitió analizar la ionización de clusters en plumas de ablación. Para esto se realizó un montaje experimental novedoso que permitió combinar la ablación láser y radiación sincrotrón. Se utilizó un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo junto con un láser de Nd:YAG, una muestra sólida de S y radiación sincrotrón. Se crearon clusters de S los cuales fueron ionizados con energías correspondientes a su banda de valencia y a sus capas internas (S $2p$). Con estos datos fue posible identificar los diferentes clusters producidos en el proceso de ablación. Con esto se logró obtener la dependencia de la fotoionización como función de la masa de los clusters de S. El diseño del aparato es flexible a la utilización de otras técnicas espectroscópicas utilizando por ejemplo detectores de fotones y electrones. Esta técnica experimental abre un mundo de posibilidades para el estudio de clusters utilizando una técnica sencilla y de bajo costo. Además permite la investigación de clusters de otras especies de interés científico y/o tecnológico.

Bibliografía

- [1] P. A. Heinmman, U. Becker, et al, Phys. Rev. A *34*, 3782(1996).
- [2] P A. Rahman, M. K. Sanyal, Phys. Rev. B., *76*, 045110(2007).
- [3] E. Ruhl, Int. J. Mass Spectrom. *229*, 117(2003).
- [4] O. Bjorneholm, G. ohrwall, M. Tchapyguine, Nucl. Instrum. Meth. A *601*, 161(2009).
- [5] Uwe Becker, D. Shirley, *VUV and soft X-ray photoionization*, Plenum Press (1996).
- [6] Kurt W. Kolasinski *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*, John Wiley and Sons(2008).
- [7] Gordon W. F. Drake *Springer handbook of atomic, molecular, and optical physics*, Springer (2006).
- [8] Wolfgang Demtroder *Atoms, molecules and photons: an introduction to atomic, molecular, and quantum physics*, Springer (2006).
- [9] Gregory Wannier, Phys. Rev., *90*, (1953).
- [10] A. R. P. Rau, Physics Reports, *110*, 369(1984).
- [11] J. Cooper, R. N. Zare, J. Chem. Phys., *48*, (1968).
- [12] Helene Lefebvre-Brion, Robert W. Field, *The spectra and dynamics of diatomic molecules*, Elsevier Academic Press (2004).

Bibliografia

- [13] U. Fano, D. Dill, Phys. Rev A, *6*, 185(1972).
- [14] D. Dill, U. Fano, Phys. Rev Lett, *29*, 1203(1972).
- [15] Steven Manson, Anthony Starace, Rev. Mod. Phys, *54*, 2(1982).
- [16] D. Chrisey, G. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley, New York (1994).
- [17] S. Amoruso, R. Bruzzese, et al., J. Phys. B., *32*, (1999).
- [18] Kools J. C. S., Baller T. S., et al., J. Appl Phys., *71*, 4547 (1992).
- [19] David Attwood, *Soft x-rays and extreme ultraviolet radiation*, Cambridge University Press (1999).
- [20] Volker Schmidt, *Electron spectrometry of atoms using synchrotron radiation*, Cambridge University Press (1997).
- [21] Giorgio Margaritondo, *Elements of Synchrotron Light*, Oxford University Press (2002).
- [22] David H. Templeton, Lieselotte K. Templeton, J. Appl. Cryst., *21*, 151(1988).
- [23] James A. Clarke, *The Science and Technology of Undulators and Wigglers*, Oxford University Press (2004).
- [24] Thompson, Vaughan, et al, *X-Ray Data Booklet*, Center for X-Ray optics and Advanced Light Source (ALS) (2009).
- [25] Diamond Light Source National Synchrotron Facility, web site:
<http://www.diamond.ac.uk/Home/About.html>.
- [26] Orazio Svelto, *Principles of Lasers*, Plenum Press (1989).
- [27] Anthony Siegman, *Lasers*, University Science Books (1986).
- [28] J. Alvarez Ruiz, A. Casu, et al, Nuclear Inst. and Methods in Physics B, *268*, 425 (2010).
- [29] C. Weickhardt, F. Moritz, J. Grotemeyer, Mass Spectrometry Review, *15*, 139 (1996).

Bibliografia

- [30] Christian Weickhardt, Friedrich Moritz, Jurgen Grotemeyer, *Mass Spectrometry Reviews*, **15**, 139-162 (1996).
- [31] John Inner Centre, International centre of excellence in plant science and microbiology, web site: <http://www.jic.ac.uk>.
- [32] Multi-Channel Time Digitizing Systems, Alex Kirichenko, Saad Sarwana, Deep Gupta, Irwin Rochwarger y Oleg Mukhanov, web site: <http://www.hypres.com/download/kirichenkoASC03.pdf>.
- [33] Microelectronics Design Lab, School of Electrical and Electronic Engineering, The University of Manchester, web site: <http://personalpages.manchester.ac.uk/staff/p.dudek/>.
- [34] F. B. Dunning, Randall G. Hulet *Atomic, Molecular, and Optical Physics: Charged Particles*, Vol. 29A, Academic Press (1995).
- [35] O. Jagutzi, A. Cerezo, et al, *IEEE Trans. Nucl Sci*, **49**, 5 (2002).
- [36] M. Troparevsky, J. Chelikowsky, *J. Chem. Phys.* **114**, 943 (2001).
- [37] C. H. Green, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 869 (1980).