



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

IDENTIFICACIÓN DE LOS FRAGMENTOS
DE LA REACCIÓN $H^+ + CCl_4$ A 3, 5 Y 7 keV

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

PRESENTA:

SANDRA LAPARRA MIRANDA



TUTORA
DRA. BEATRIZ ELIZABETH FUENTES
MADARIAGA

CIUDAD DE MÉXICO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno

Laparra
Miranda
Sandra
57384613
Universidad Nacional Autónoma de
México
Facultad de Ciencias
Física
311243563

2. Datos del tutor

Dra
Beatriz Elizabeth
Fuentes
Madariaga

3. Datos del sinodal 1

Dr
Horacio
Martínez
Valencia

4. Datos del sinodal 2

Dr
Oscar Genaro
De Lucio
Morales

5. Datos del sinodal 3

Dr
Luis
Rodríguez
Fernández

6. Datos del sinodal 4

Dr
Juan
López
Patiño

7. Datos del trabajo escrito

Identificación de fragmentos de la reacción
 $H^+ + CCl_4$ a 3, 5 y 7 keV
91 p
2019

*A mis padres con cariño:
Fernando y Sara*

Agradecimientos

A la Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga, por aportar sus conocimientos y enseñanza, así como también, haberme apoyado y guiado en la elaboración del presente trabajo.

A la Dra. Jannet Rodríguez Legorreta, agradezco su apoyo en el laboratorio, por la instrucción en la operación del acelerador y de esta manera mejorar los resultados obtenidos en la práctica.

Al Dr. Juan López Patiño, por su valiosa aportación personal de conceptos y sugerencias técnicas operacionales.

A la M. en I. Dalila Martínez Molina agradezco su apoyo y su valiosa colaboración en la asistencia técnica del acelerador.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM-DGAPA, por el apoyo económico otorgado a través del programa de apoyo a proyectos de investigación PAPIIT: IN115718.

Resumen

En el presente trabajo se midieron las secciones transversales relacionadas con la formación de iones positivos de la molécula CCl_4 (tetracloruro de carbono), siendo estos iones generados en colisiones entre protones y la molécula CCl_4 , dentro del régimen de colisiones simples, con energías de 3, 5 y 7 keV; para llevar a cabo estas colisiones se utilizó un acelerador lineal a bajas energías, el cual opera con un sistema conocido como *técnica de espectrometría de masas*, que actuó sobre los fragmentos iónicos del CCl_4 y de esta forma se dirigen hacia un detector por medio del uso de la *técnica de tiempo de vuelo*.

Se obtuvieron espectros en función de parámetros tales como la energía del haz de protones y la presión del gas CCl_4 . Dichos espectros se analizaron para calcular las secciones transversales asociadas a cada uno de los iones de la molécula CCl_4 , los cuales se identificaron previamente por medio de una calibración.

Los resultados que se obtuvieron mostraron que los procesos que más predominaron fueron las reacciones disociativas, por ello se identificaron siete iones positivos de la molécula CCl_4 : CCl_3^+ , CCl_2^+ , CCl^+ , Cl_2^+ , Cl^+ , C^+ y CCl_3^{2+} .

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	II
1. Introducción	1
2. Marco teórico	5
2.1. Colisiones	5
2.1.1. Colisiones elásticas e inelásticas	6
2.2. Reacciones	6
2.2.1. Ionización	7
2.2.2. Transferencia de carga	8
2.2.3. Captura electrónica simple	9
2.2.4. Disociación	9
2.3. Secciones transversales	10
2.4. Espectrometría de masas	11
2.5. Cálculo de secciones transversales	12
2.5.1. Aproximaciones para bajas energías	13

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	IV
3. Molécula CCl₄	15
3.1. Propiedades físicas y químicas	15
3.2. Generación y usos	16
3.3. Afectaciones al medio ambiente	17
3.4. Afectaciones a la capa de Ozono	18
4. Dispositivo experimental	21
4.1. El acelerador	22
4.1.1. Fuente de iones	23
4.1.2. Aceleración, enfoque y selección de iones	24
4.1.3. Línea del acelerador	30
4.1.4. Cámara de reacción	31
4.1.4.1. Sistema de tiempo de vuelo	32
4.2. Análisis de los fragmentos	34
4.2.1. Iones rápidos	35
4.2.2. Iones lentos: Espectros de tiempo de vuelo	36
4.3. Optimización de los espectros	39
4.3.1. Determinación del tiempo de vuelo	40
4.4. Componentes adicionales del acelerador	42
4.4.1. Sistema de vacío	42
4.4.2. Sistema de enfriamiento	44
4.4.3. Sistema de inyección	44
4.4.4. Sistema de detección	45
4.5. Preparación del CCl ₄	47
5. Condiciones experimentales	49

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	V
5.1. Adquisición de datos	51
5.2. Parámetros característicos	54
6. Resultados y análisis	56
7. Conclusiones	66
A. Calibración	68
B. Pruebas preliminares	70
B.1. Voltaje de enfoque	70
B.2. Voltaje aplicado a las placas deflectoras de 10 grados	71
B.3. Filtro de velocidades	72
B.4. Caja de Faraday	74
B.5. Región de colisión simple	75
Bibliografía	77

Capítulo 1

Introducción

Los grandes avances en la investigación acerca de la estructura de la materia han sido de gran trascendencia no solo desde el punto de vista de la física atómica y molecular fundamental, sino también en varios campos de la física aplicada, la química y aplicaciones en diferentes áreas, cuyos fundamentos se apoyan en el estudio de la interacción entre partículas en muy diversos procesos, tales como la ionización de moléculas por impacto electrónico, fotónico o térmico [1].

Los equipos de investigación que han contribuido en este estudio, tales como el acelerador lineal de partículas a bajas energías que operan con la *técnica de espectrometría de masas* (TOF, por sus siglas en inglés), hacen posible que se lleven a cabo procesos como la generación y aceleración de iones para hacerlos colisionar con blancos específicos, en función de varios parámetros, los cuales se interpretan a través del cálculo de sus secciones transversales asociadas a la ionización de moléculas por diferentes tipos de impacto [2]. Dentro de este contexto, la investigación de la presente tesis forma parte del estudio de las

secciones transversales de ionización y de ionización disociativa en colisiones de protones sobre blancos gaseosos.

La motivación de este trabajo de investigación surge de la necesidad de estudiar las interacciones que ocurren en colisiones con protones a bajas energías y la molécula CCl_4 , para poder comprender y modelar los efectos de ionización de CCl_4 que se llevan a cabo en la atmósfera. El fenómeno de ionización por el impacto de iones positivos ha tenido amplia aceptación en la investigación teórica, como uno de los fenómenos básicos de colisión, así como también en numerosas aplicaciones [3]. Por ello se tuvo el interés de utilizar protones en la ionización de CCl_4 para llevar a cabo el propósito de esta investigación.

El estudio de la existencia de CCl_4 en la atmósfera se ha convertido en un tema de investigación muy importante, debido a que en un considerable número de investigaciones se ha reportado que el CCl_4 es un gas causante del efecto invernadero y su ionización está destruyendo la capa de ozono [4]. El tetracloruro de carbono (CCl_4) es un gas nocivo, un compuesto químico sintético, organoclorado, no inflamable, que se ha utilizado ampliamente en muchas aplicaciones industriales, como extintores de incendios, agente de limpieza, productor de refrigerantes, gas de alimentación para descargas de procesamiento de plasma y gas de grabado reactivo para obleas de silicio en la fabricación de dispositivos microelectrónicos. Los desechos de estas aplicaciones creadas por las industrias se liberan a la atmósfera, donde forman contaminantes peligrosos con una larga vida de residencia en la atmósfera, los cuales se pueden descomponer en la estratosfera a través de rayos UV para producir átomos de cloro que causan la destrucción de la capa de ozono [5]. Actualmente se ha hecho un esfuerzo global para reducir, controlar y eventualmente prohibir la producción y el consumo de CCl_4 en las industrias. Es por este motivo que la investigación sobre las reacciones que ocurren con el CCl_4 en la atmósfera se ha convertido en un tema relevante cuyo objetivo es conocer su estructura y los tipos de iones en los cuales se

disocia [6].

Es de esta forma en la que se desarrolló el siguiente trabajo, con el propósito de presentar las mediciones de las secciones transversales correspondientes a la formación de iones positivos de la molécula CCl_4 , generados por impacto de protones con energías de 3, 5 y 7 keV. Para llevar a cabo este experimento se utilizó un acelerador lineal a baja energía que funciona por medio de la *técnica de espectrometría de masas* con el sistema de detección *tiempo de vuelo*.

La organización de los temas a exponer en el presente trabajo se llevó a cabo de la siguiente forma. Se inicia con la introducción en el capítulo uno. En el segundo capítulo se explica la teoría referente a las colisiones entre iones y gases moleculares y los tipos de reacciones que ocurren durante el proceso al igual que el concepto de secciones transversales y la descripción de algunos métodos que se emplean para calcularlas. En el tercer capítulo se aborda información general a cerca de la molécula CCl_4 como: composición química, propiedades y afectaciones tanto a la atmósfera como a la salud que provienen de su fragmentación iónica. En el capítulo cuarto se expone de qué forma se llevó a cabo el desarrollo experimental.

En el capítulo quinto se muestran las condiciones experimentales que se llevaron a cabo durante el experimento para poder obtener los resultados. Por último, en el capítulo sexto se presentan los resultados y sus respectivas discusiones junto con la comparación correspondiente a cada uno de ellos con los reportes de otras investigaciones; posteriormente se finaliza con las conclusiones en el capítulo siete. Al final de los capítulos se anexan los apéndices A y B, por lo que en el primero se describe la calibración que se utilizó para identificar a los fragmentos de la molécula CCl_4 , mientras que en el segundo apéndice se discuten las pruebas preliminares que se hicieron para llevar a cabo la caracterización de

los componentes del acelerador en función de las mediciones de los parámetros que se usaron para la ejecución de cada uno de ellos.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Colisiones

Descripción de una colisión

Las colisiones que pueden tener lugar entre cualquier tipo de partículas se producen por la interacción entre dos sistemas aislados, los cuales se conocen como proyectil y blanco¹; el primero de ellos es acelerado respecto a un sistema de referencia fijo, mientras que la velocidad del segundo es despreciable con respecto al primero. El resultado que se obtiene de la colisión es la creación de fragmentos correspondientes a cada uno de ellos, cambios en sus estructuras atómicas o moleculares y en ocasiones se producen algunos subsistemas derivados.

Al final del proceso de interacción, los sistemas se separan nuevamente, por lo que se

¹El tipo de partículas que caracterizan a los sistemas respectivamente, a los cuales se hace referencia son: el proyectil corresponde a un haz iónico u atómico, mientras que el blanco un gas atómico o molecular.

generarán mediciones apropiadas para determinar la formación de fragmentos e interpretar los efectos de su interacción [7,8].

2.1.1. Colisiones elásticas e inelásticas

Las colisiones se pueden clasificar en dos tipos distintos de acuerdo con los intercambios de energía que aparecen entre las partículas que colisionan. En una colisión elástica, la energía interna de las partículas no cambia, mientras que en una colisión inelástica se genera un cambio en la energía interna de las partículas; en ambos procesos no hay alteraciones en sus estructuras [9].

2.2. Reacciones

Es el proceso en el cual las partículas que interactúan cambian su estructura atómica o molecular y cuyo resultado es la formación de productos. Otro cambio importante que también experimentan las partículas durante la reacción, corresponde al cambio en su energía interna ΔE , el cual se define mediante la siguiente relación:

$$\Delta E = I(A^{m+}) - E_i + I(B^{n+}) - E_j \quad (2.1)$$

donde $I(A^{m+})$ e $I(B^{n+})$ corresponden a las energías de ionización de ambas partículas, mientras que $E_{i,j}$ son las energías internas respectivas de cada partícula que adquieren después de la colisión [10]. Las reacciones que tienen como reactivos iones y moléculas que se llevan a cabo con mayor frecuencia, corresponden a *ionización simple y múltiple*, *transferencia de carga*, *captura electrónica* y *disociación* [1,10].

2.2.1. Ionización

Este fenómeno se produce siempre que el átomo o molécula (blanco) pierde uno o más de sus electrones por medio de su interacción con el haz iónico o atómico (proyectil) [1]. Esta reacción puede ocurrir en diferentes formas, las cuales se explican a continuación:

Ionización directa:

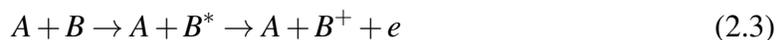
La ionización ocurre y no tiene lugar otro evento intermedio; este tipo de reacción se representa por la siguiente relación:



Los reactivos de la reacción (Ec. 2.2) corresponden a una partícula neutra del blanco B y una partícula del haz A , los cuales interaccionan para dar como productos una partícula del blanco B que queda cargada positivamente con carga $+qe$, debido a que pierde q electrones. Es relevante el caso donde $q = 1$, la cual se conoce como *ionización simple directa*, mientras que cuando la partícula del blanco B pierde más de un electrón entonces la reacción se conoce como *ionización múltiple directa* [1].

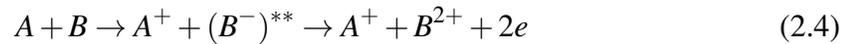
Ionización indirecta:

En este tipo de reacción se llevan a cabo procesos internos antes de que ocurra la ionización de la partícula del blanco B , tales como el estado excitado inestable B^* en el que queda el blanco cuando el proyectil se impacta con él. Posteriormente B^* tiende a regresar a su estado base haciendo posible que se desprenda un electrón [10],

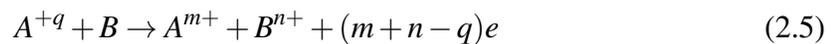


Ionización por captura electrónica o recombinación resonante:

Otro proceso intermedio que también ocurre previo a la ionización del blanco B , consiste en que un electrón del haz A es capturado por una partícula del blanco B dejándolo en un nivel de energía doblemente excitado inestable $(B^-)^{**}$ generando así la posibilidad de que emita dos electrones [10],

**2.2.2. Transferencia de carga**

Es un tipo de reacción que ocurre cuando un electrón pasa de una partícula a la otra durante el proceso de interacción. Las condiciones cinemáticas que se requieren para que se lleve a cabo la reacción adecuadamente son las que permitan que el proyectil sea lento y de esta forma la velocidad de colisión relativa sea del orden de la velocidad orbital de los electrones externos del blanco. Por lo que se crea una molécula transitoria durante la colisión, generada a partir del proceso de captura electrónica que ocurre entre las partículas del proyectil A y el blanco B por medio de una transición electrónica. Otros parámetros que también están presentes en el proceso de esta reacción son, la energía de incidencia y la carga del proyectil A y el número de electrones disponibles en cada una de las partículas interactuantes [10]. En la (Ec. 2.5) se muestra cómo se lleva a cabo la reacción,



Al inicio del proceso el blanco B es neutro mientras que la partícula del haz A tiene un exceso de carga $+qe$; después ocurre la reacción provocando un cambio en el estado de

carga en ambas partículas; la partícula del haz A (proyectil) queda con carga $+me$ mientras que el blanco B con carga $+ne$ [10,11].

2.2.3. Captura electrónica simple

Este tipo de reacción es un caso particular de la reacción *Transferencia de carga*, en la cual se lleva a cabo el intercambio de un electrón entre las partículas que interactúan [11],



2.2.4. Disociación

Es otro tipo de reacción relevante en el que se llevan a cabo varios procesos simultáneamente durante la colisión; por lo tanto, uno de los procesos genera la fragmentación de la molécula (blanco) por el impacto de un haz atómico o iónico (proyectil) y simultáneamente ocurren otros de los procesos anteriormente explicados [12]. En la siguiente relación (Ec. 2.7) se muestra este tipo de reacción en su forma más sencilla, en la cual una molécula BC que se fragmenta por la interacción con un haz A dando como productos B y C ,



Otra reacción que esquematizaría este fenómeno sería la siguiente,



donde la molécula BC se fragmenta por el impacto del haz iónico A , en B y C y en el proceso se ioniza uno de los elementos de la molécula en B^+ .

Durante el proceso de colisión pueden llegar a efectuarse cualquiera de las reacciones anteriormente descritas y su existencia depende del estado inicial de las partículas del haz, ya que por debajo de los 50 keV la reacción dominante es la *captura electrónica* debido a que el tiempo de interacción es mayor, mientras que por arriba de esa energía la reacción que más ocurre es la ionización directa; en este tipo de reacciones se producen iones excitados cuando la diferencia entre la afinidad electrónica del ion incidente y el potencial de ionización del blanco es grande. El proceso disociativo se lleva a cabo cuando la energía de excitación generada por la perturbación del proyectil es mayor que la energía de disociación del blanco, lo que da lugar a que exista la posibilidad de que varios electrones sean removidos de su posición original, de tal forma que la molécula se vuelve inestable y en consecuencia decaerá en varios fragmentos [14,15].

2.3. Secciones transversales

La sección transversal es el área efectiva que presenta un blanco a un proyectil para que ocurra una reacción y generalmente depende de la velocidad de la partícula incidente, debido a que una partícula de rápido movimiento, interactúa con el blanco durante un intervalo de tiempo más corto que una partícula lenta. Existen dos tipos de secciones transversales, el primero corresponde a la sección transversal para que ocurra una reacción particular y se conoce como *sección transversal parcial*, mientras que el segundo conocido como *sección transversal total* es la suma de todas esas secciones transversales parciales. Los parámetros de colisión están distribuidos al azar y por ello se analizan las interacciones

estadísticamente [16].

2.4. Espectrometría de masas

El origen de la técnica de *espectrometría de masas* (MS por sus siglas en inglés) se debió a los trabajos experimentales de J. J. Thomson, quien construyó el primer instrumento conocido como *Espectrógrafo de parábola* para separar los iones por medio de su relación *masa-carga* (m/z), en su intento por comprender las descargas eléctricas en los gases [13]. El principio básico de esta técnica consiste en descomponer compuestos orgánicos e inorgánicos, en componentes más elementales; una vez formados se separan por su relación *masa-carga* (m/z), mediante la aplicación de campos electromagnéticos para ser detectados cualitativamente y cuantitativamente por sus respectivos valores de (m/z) e intensidad. Posteriormente los fragmentos elementales son analizados para obtener información relevante acerca de la sustancia de interés y de algún tipo de interacción que haya ocurrido durante el proceso [2].

Las características de funcionamiento de la *espectrometría de masas* han sido de gran utilidad desde su descubrimiento, en diferentes áreas de la física atómica y molecular, la química, la biología, la bioquímica, la medicina y ciencias de la atmósfera, debido a las diversas aplicaciones que se han llevado a cabo en estas ciencias; por citar algunos ejemplos como: la determinación del genoma humano, caracterización de polímeros, control de contaminantes en la atmósfera, caracterización de proteínas, exploración espacial y estudios orgánicos para la investigación biomédica [2].

Uno de los sistemas de detección más relevantes con el cual funciona la MS para detectar fragmentos particulares que resultaron posterior a su aplicación en una sustancia,

corresponde a la *técnica de tiempo de vuelo* (TOF por sus siglas en inglés), la cual consiste en aplicar un campo eléctrico sobre los fragmentos iónicos del blanco, y así adquieran una energía cinética para que puedan llegar al detector. En consecuencia, el tiempo que les toma en llegar está en función de su masa. Debido a su hallazgo en 1946 por W. E. Stephens, fue posible medir simultáneamente las probabilidades de distintos grados de ionización, dando un peso relativo a cada uno de los fragmentos iónicos [18]. En la presente investigación se hizo uso de este sistema de detección por lo que se explicará con más detalle en el capítulo 4.

2.5. Cálculo de secciones transversales

En las colisiones que se efectúan entre haces atómicos o iónicos y blancos moleculares ocurren varios procesos durante y posterior a su interacción, en consecuencia hace que el problema sea complejo y en la mayoría de los casos no se puede resolver en forma exacta y en su lugar se realizan aproximaciones [7]. En fenómenos como éste existe discrepancia entre ciertos modelos teóricos en comparación con los resultados experimentales, la cual proviene de la complejidad matemática de la propia teoría de colisiones que resulta por interpretar la naturaleza misma de la estructura atómica y molecular. Por ello se vuelve más complicado realizar aproximaciones que incluyan a todos los parámetros involucrados durante el proceso de interacción, lo que ocasiona que los modelos no se ajusten perfectamente a las mediciones. Es importante mencionar que las aproximaciones varían de acuerdo a la situación experimental de que se trate. Por otra parte, el grado de ajuste del modelo a utilizar dependerá de las partículas interactuantes y de las condiciones particulares del proceso, considerando que en todos los casos la diferencia más relevante se deberá a la energía de incidencia del proyectil [19].

2.5.1. Aproximaciones para bajas energías

En el régimen de bajas energías la velocidad del proyectil es menor o igual, en comparación con el orden de magnitud de la velocidad de los electrones orbitales externos, por lo que se propone una molécula transitoria formada por el haz y el blanco durante la interacción, de tal manera que solo se tiene un sistema cuya función de onda es una superposición de ondas de los elementos que la componen; por consiguiente, se resuelve la ecuación de Schrödinger, cuya simplificación proviene de considerar que las partículas incidentes no se deflecan; y mediante un principio variacional se determinan los coeficientes de expansión [9]. Dentro de este régimen se emplean otras aproximaciones para el cálculo de las secciones transversales y su estudio es importante para el presente trabajo, ya que es en esta región donde se llevaron a cabo las pruebas experimentales. A continuación se describen los criterios que se emplean en el cálculo de las secciones transversales para bajas energías.

Criterio de las variables reducidas

Esta aproximación hace uso de parámetros conocidos como *variables reducidas*, las cuales son de gran utilidad cuando se trabaja dentro del régimen clásico y semiclásico [20]; para el cálculo de las secciones transversales se emplean de la siguiente forma: Sea $\sigma(\theta, E)$, la sección transversal diferencial que depende tanto del ángulo de dispersión θ como de la energía E , entonces se definen las variables reducidas para esta función como,

$$\tau = E\theta \quad \text{y} \quad \rho = \theta \sin \theta \sigma(\theta, E) \quad (2.9)$$

donde τ , se conoce como ángulo reducido; a primera aproximación es una función que depende únicamente del parámetro de impacto b de la colisión, y es a partir de este valor

y con los resultados experimentales que es posible evaluar el potencial intermolecular.

Criterio del parámetro de impacto

En este tratamiento se utiliza el *parámetro de impacto* b , el cual propone al núcleo como una partícula clásica y hace uso de la teoría de perturbaciones cuánticas para analizar las transiciones electrónicas; este criterio no considera un efecto de la interacción sobre la velocidad relativa de las partículas, esto es que la velocidad permanece constante durante la colisión, en consecuencia las partículas no se deflectan después de que ocurren las colisiones [20, 21].

Capítulo 3

Molécula CCl_4

3.1. Propiedades físicas y químicas

El tetracloruro de carbono es un compuesto químico sintético, organo clorado cuyas características son: es un líquido transparente, incoloro, no inflamable y es estable a temperaturas y presiones normales. Es un compuesto relativamente no polar que es ligeramente soluble en agua, en alcohol y acetona y miscible en benceno, cloroformo y éter. El tetracloruro de carbono puede ser bastante estable en ciertas condiciones ambientales. Se requieren aproximadamente 70000 años para que la mitad de una cantidad dada de CCl_4 se descomponga en agua. El tetracloruro de carbono tiene una alta presión de vapor de 115.2 mm Hg a 25°C y su densidad es 1.59g / ml a 4°C [22, 23].

3.2. Generación y usos

La síntesis de tetracloruro de carbono CCL_4 a partir de cloroformo y cloro fue reportada por primera vez por Regnault en 1839 [24]. Se ha sugerido que el tetracloruro de carbono se puede formar en la troposfera por las reacciones fotoquímicas inducidas por el sol de los alquenos clorados (Singh et al., 1975). Sin embargo, hasta ahora esta reacción solo se ha demostrado en el laboratorio y, aunque pudiera ocurrir en la naturaleza, no es seguro que sea una fuente importante de tetracloruro de carbono ambiental. Por otra parte, el tetracloruro de carbono se ha detectado en gases de emisión volcánica (Isidorov et al., 1990). Sin embargo varios estudios han demostrado que los niveles atmosféricos globales de tetracloruro de carbono pueden explicarse solo por fuentes antropogénicas (Singh et al., 1976) [22].

La producción de tetracloruro de carbono comenzó alrededor de 1907 en los Estados Unidos. Se produce industrialmente por cloración de metano, metanol, disulfuro de carbono, propano, 1,2-dicloroetano e hidrocarburos superiores y también se produce como un subproducto durante la producción de compuestos como el cloruro de vinilo y el percloroestileno [25].

La producción mundial de tetracloruro de carbono osciló entre 850 y 960 toneladas en los años 1980-1988. Desde 1990 la producción de tetracloruro de carbono ha disminuido. El Protocolo de Montreal de 1990 y sus modificaciones posteriores establecieron la eliminación en 1996 de la producción y el uso de tetracloruro de carbono y de clorofluorocarbonos (CFC) por parte de los principales países fabricantes [26].

La toxicidad crónica asociada con el tetracloruro de carbono llevó a su reemplazo con solventes menos dañinos (Singh, 1976). Sin embargo, con el consumo creciente de clo-

rofluorocarbonos (CFC) en la década de 1950, el tetracloruro de carbono se convirtió en una materia prima importante en la producción de CFC-11 y CFC-12 (Simmonds et al., 1998) [27]. El tetracloruro de carbono se usó originalmente como fumigante, extintor de incendios y predominantemente como reactivo de limpieza o disolvente industrial. Actualmente, el uso principal de CCL_4 es en la producción de clorofluorocarbonos, que se utilizan como refrigerantes, extintor de incendios, semiconductores y aditivos de gasolina y disolventes; tiene una variedad de usos menores, incluidos los solventes en la limpieza de metales y en la fabricación de pinturas y plásticos [28].

3.3. Afectaciones al medio ambiente

La presencia de CCL_4 en aguas superficiales se produce principalmente como resultado de actividades industriales y agrícolas, aunque algunas pueden alcanzar aguas superficiales a través de la lluvia. Debido a que su densidad es mayor que la densidad del agua, el CCL_4 forma grandes derrames en el agua que pueden asentarse antes de ser totalmente dispersadas, emulsionadas o volatilizadas. La volatilización es el principal proceso de transporte para la eliminación de CCL_4 de los sistemas acuáticos. Una vez en la troposfera, el CCL_4 permanece estable; exhibe una velocidad de reacción extremadamente lenta con los radicales hidroxilo presentes en la troposfera. Por otra parte, el tetracloruro de carbono se difunde a la estratosfera o se transporta a la tierra durante el período de precipitación. Una vez en la estratosfera, el CCL_4 se degrada con la exposición a una luz ultravioleta de longitud de onda más corta [23, 29].

Esta es también una fuente de contaminación del suelo. El aire es el medio donde en la mayor concentración de CCL_4 se puede encontrar en el medio ambiente, siendo la fuente

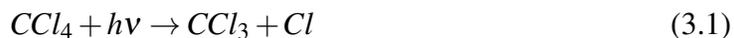
principal la emisión industrial. Una vez en el ambiente, el CCL_4 es relativamente estable. Su vida media para la descomposición hidrolítica en el agua se estima en 70 000 años. Sin embargo, la alta estabilidad en el agua tiene poca importancia práctica, ya que CCL_4 se vaporiza fácilmente al aire. Se estima que la vida útil de CCL_4 en la atmósfera es del orden de 30-100 años [27].

La presencia de CCL_4 en el medio ambiente es motivo de preocupación por dos razones: la primera se debe a que el CCL_4 puede plantear un problema de salud a través de la exposición directa en el aire, el agua, los alimentos y el suelo, ya que en particular se ha descubierto que el tetracloruro de carbono es dañino para la salud humana, un potencial carcinógeno humano; también se ha demostrado que afecta el sistema nervioso central, inhibe la función del hígado y los riñones, lo que condujo a una disminución de estos usos. Sin embargo, esto no tuvo efecto en la mayor aplicación industrial de tetracloruro de carbono en el siglo XX, su uso como materia prima en la producción de triclorofluorometano (CFC-11) y diclorodifluorometano (CFC-12), que se comercializaron en la década de 1930 como no inflamable y refrigerantes no tóxicos. La segunda razón se debe a que se ha encontrado que CCL_4 también puede contribuir a reacciones fotoquímicas que destruyen el ozono en la estratosfera. Si esto ocurriera, podría causar un aumento en la incidencia de cánceres de piel y cánceres en animales, afectar los ecosistemas terrestres y acuáticos y provocar cambios climáticos [23, 28].

3.4. Afectaciones a la capa de Ozono

Se considera que el tetracloruro de carbono en la estratosfera es una fuente potencial de cloro a través de la fotodisociación que puede tener el potencial de catalizar la destrucción

de la capa de ozono aproximadamente tan fuerte como el CFC-11 y el CFC-12. Después de una mezcla troposférica relativamente rápida con otros metanos halogenados, hay una entrada relativamente lenta de CCL_4 en la estratosfera, seguida de un ascenso aleatorio a altitudes (> 25 km) donde la radiación ultravioleta solar UV fotodisocia el CCL_4 , lo que da lugar a la generación de cloro [29]. En otras investigaciones llevadas a cabo por Edwards et al. (1982) estimaron una vida útil en la troposfera debido a una fotólisis del orden de 500 años. Sin embargo, el principal proceso de degradación del tetracloruro de carbono se produce en la estratosfera, donde se disocia mediante la radiación UV de onda corta (190–220 nm) para formar el radical triclorometilo y los átomos de cloro. Simmonds et al. (1983) estimaron una vida media de 18 a 80 años para este proceso de fotodisociación [22, 29]. El mecanismo principal para la disociación de tetracloruro de carbono es a través de la destrucción fotoquímica, y tales reacciones se muestran en las siguientes ecuaciones Ec. 3.1 y Ec. 3.2 [24, 31],



Una vez libres en la estratosfera, los átomos de cloro pueden catalizar la recombinación de O_3 y el oxígeno atómico. Las ecuaciones de esta reacción son [30]:



donde cada cloro es responsable de la destrucción de miles de moléculas de ozono. A partir de las reacciones de la Ec. 3.3 y Ec. 3.4 se puede mostrar que los átomos de cloro en el tetracloruro de carbono interactúan con el oxígeno o el ozono para producir ClO (Singh et al., 1975). De esta forma los átomos de cloro y los ClO atacan el ozono circundante en

una reacción en la que actúan como catalizadores hasta que son eliminados por alguna otra reacción química (Isaksen y Stordal, 1981; Rowland, 1985; Ember et al., 1986) [22].

Capítulo 4

Dispositivo experimental

El desarrollo experimental de la presente investigación consistió en generar protones (H^+) para hacerlos colisionar con gas CCl_4 , mediante el uso de un acelerador lineal a bajas energías (1 keV a 10 keV) diseñado para acelerar iones positivos; para ello el experimento estuvo conformado de varias etapas, las cuales se llevaron a cabo desde la generación de iones hasta la adquisición de datos correspondientes a la medición de las secciones transversales. A continuación se describen cada una de las partes que conforman al acelerador así como sus dispositivos complementarios, los cuales están involucrados con su funcionamiento; posteriormente se describirá la preparación de la muestra CCl_4 y por último se explicará la forma en que fueron analizados los fragmentos.

4.1. El acelerador

El acelerador está conformado principalmente por dos elementos: un *cañón de iones* tipo Colutron, modelo G1 y una *cámara de reacción*, los cuales están integrados a su vez por otros dispositivos respectivamente. El primero de ellos contiene a la fuente de iones, un conjunto de lentes electrostáticas y el filtro de velocidades, mientras que el segundo corresponde a la zona donde se introduce el blanco para que posteriormente se lleven a cabo las colisiones.

En la operación del acelerador se efectúan varios procesos empezando por la generación del haz iónico hasta la región donde se impactará con el blanco, por lo que el orden en el que se llevan a cabo es el siguiente: primero se generan los iones, después son acelerados y enfocados y por último se realiza la selección del tipo específico de iones para efectuar las colisiones. A lo largo de este proceso se usan nueve parámetros experimentales para la generación y estabilización del haz, y los cuales pueden variar en función de la energía de aceleración.

Por otra parte, el acelerador cuenta con dos sistemas de detección: el primero es empleado para la selección y el conteo de los fragmentos derivados del haz y el segundo se utiliza para realizar el análisis de los iones positivos provenientes de la ionización del blanco. Otros componentes adicionales del acelerador están destinados a la regulación y monitoreo de la presión en cada una de sus elementos; también es importante mencionar que cuenta con un sistema de vacío, el cual es monitoreado durante el experimento.

4.1.1. Fuente de iones

Es una fuente cuyo arreglo electrostático hace posible la generación de iones (proyectiles) al provocar una descarga en arco mediante la introducción de una mezcla de gases H_2 y Ar y para ello se requiere de una serie de procesos llevados a cabo por cada uno de sus componentes, los cuales se muestran en la Fig. 4.1.

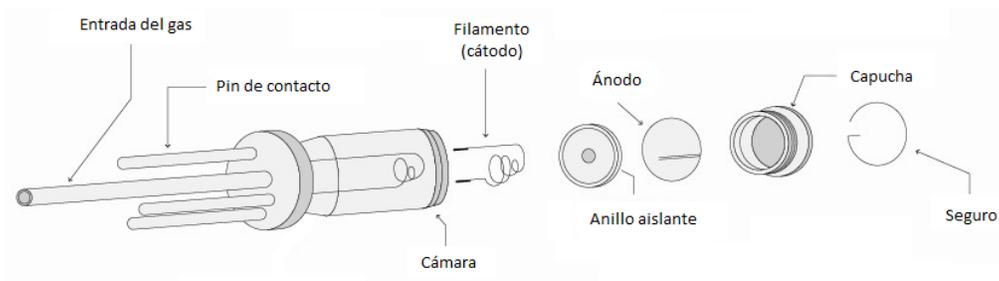


Figura 4.1: Fuente de iones Colutron Modelo Q-101.

El proceso para generar los iones inicia al efectuar la descarga y para ello se requiere aplicar una diferencia de potencial de aproximadamente 15 V para generar una corriente continua de hasta 10 A, a un filamento de tungsteno (cátodo) para provocar la emisión de termoelectrones ¹; dicho filamento está colocado en un recipiente de nitrato de boro. Una vez formados los termoelectrones son acelerados hacia un ánodo (pequeño disco metálico de 1.7 mm de diámetro) por medio de la aplicación de un voltaje de alrededor de 80 V [32].

Posteriormente se introduce la mezcla ² de gases H_2 y Ar en la fuente de tal forma que los electrones se impactarán con las moléculas de la mezcla, dando como resultado la

¹Cuando la corriente de 10 A interacciona con los átomos del filamento provoca la emisión de fotones y electrones (termoelectrones) en todas direcciones.

²Se utilizan dos válvulas de zafiro para controlar la cantidad de mezcla, la cual se monitorea con un medidor de presión (termocupla).

generación de distintos tipos de iones como: H^+ , H_2^+ , H_3^+ y Ar^+ ; dichos iones producen una corriente de descarga del plasma que resulta de este proceso y tiene un valor cercano a los 300 mA. Es importante mencionar que es necesario el uso del Ar para lograr una descarga intensa y de esta forma se pueda generar el plasma.

4.1.2. Aceleración, enfoque y selección de iones

La siguiente etapa consiste en extraer, acelerar y enfocar los iones formados por la fuente ³ a partir de un arreglo de *lentes Einzel*; dicho arreglo está formado por tres discos metálicos paralelos y verticales con orificios concéntricos alineados sobre el mismo eje, para permitir el paso del haz. Haciendo una analogía con las lentes ópticas que pueden dar dirección y enfoque a los rayos de luz incidentes en ellas, de la misma forma se puede hacer con campos electrostáticos generados en placas metálicas que influyen en las trayectorias de las partículas cargadas [33]. En este contexto, las lentes Einzel sirven como un arreglo de lentes electrostáticas que permiten manipular la dirección del haz iónico.

Los tres discos metálicos del arreglo de Einzel funcionan de la siguiente forma: el primer disco acelera a los iones con energías entre 1 kV y 10 kV ⁴ con respecto al ánodo, según con la energía que se elija; mientras que el segundo disco funciona como lente de enfoque para los iones y lo lleva a cabo con un voltaje de aproximadamente dos terceras partes del voltaje de aceleración V_a , y su función es confinar el haz que inicialmente tiende a dispersarse. Al tercer disco se le aplica el mismo voltaje que se usa en el primero para mantener la aceleración de los iones [32]. En la siguiente Fig.4.2 se muestra un diagrama de las lentes de Einzel:

³Los iones producidos en la fuente pasan por el orificio del ánodo hacia la parte interna del cañón y posteriormente son acelerados.

⁴El voltaje aplicado al primer disco ayuda a arrancar de la fuente los iones positivos.

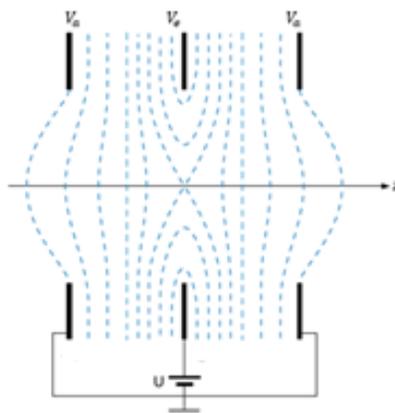


Figura 4.2: Diagrama que muestra las Lentes de Einzel, donde el electrodo central redirecciona a las partículas evitando así su dispersión al aplicarle un voltaje V_e .

Posteriormente se realiza la selección de protones, debido a que se encuentran inmersos entre todos los tipos de iones creados en la fuente y esto se hace con la ayuda de un *filtro de velocidades tipo Wien*, el cual está formado por un par de electroimanes que generan un campo magnético vertical de magnitud B y un par de placas electrostáticas verticales que crean un campo eléctrico horizontal E , de tal forma que los campos B y E son ortogonales a la dirección de incidencia del haz. Se aplican corrientes i_m a los electroimanes y así se forma un campo magnético B en la región formada por ellos, con dirección vertical que va de un electroimán al otro. En esa misma región están las placas paralelas electrostáticas, a las cuales se les aplica un voltaje V_f , de tal forma que generan un campo eléctrico uniforme E que es perpendicular tanto al campo magnético B como a la dirección del haz.

Después de que los iones pasan por el arreglo Einzel su trayecto continúa en el filtro de velocidades, en el cual atraviesan la región de los campos por ello sienten la fuerza eléctrica y magnética simultáneamente; ambas fuerzas son direccionalmente opuestas y se

deben a la Fuerza de Lorentz,

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (4.1)$$

Para el caso donde la fuerza neta que actúa sobre los iones se anula dando como resultado que los iones no se desvíen y sigan su trayectoria, y para que esto ocurra su rapidez v tiene que cumplir con la siguiente relación,

$$v = \frac{E}{B} \quad (4.2)$$

Por otra parte, existirán iones cuya velocidad v no cumpla con la relación anterior lo que provocará que se desvíen y en consecuencia se perderán e impactarán con las paredes del acelerador. La relación de la Ec. 4.2 se cumple si la razón E/B permanece constante en la región central del filtro; esto es posible experimentalmente debido al diseño de los electroimanes y las placas electrostáticas, los cuales siguen una dependencia espacial durante el proceso de selección. Por otra parte se requiere de una expresión que permita identificar directamente el tipo de ion que cumple con la relación E/B y que esté en términos de parámetros que se pueden medir experimentalmente, por lo que una forma de hacerlo es obtener una relación a partir de su velocidad v , la cual estaría en términos de la razón *masa-carga* del ion, la cual se explica a continuación.

Se aplica el principio de conservación de energía en las partículas del haz, esto es

$$\frac{1}{2}mv^2 = qV_a \quad (4.3)$$

donde V_a es el voltaje de aceleración, m la masa y q la carga del ion. Para que no exista

deflexión, la velocidad v debe ser igual a E/B por lo que al sustituirla en la Ec. 4.3 resulta,

$$\frac{1}{2}m \left(\frac{E}{B} \right)^2 = qV_a$$

Despejando la masa se obtiene la relación

$$m = 2qV_a \left(\frac{B}{E} \right)^2, \quad (4.4)$$

la cual es una expresión que relaciona a la masa de los iones con los campos eléctrico y magnético del filtro de velocidades. Dado que los valores de los campos E y B son parámetros indirectos del equipo experimental, es necesario ponerlos en términos de parámetros experimentales que los generan y que a su vez se pueden medir, por lo que en una primera aproximación en las placas paralelas se supone un campo eléctrico constante, entonces

$$V_f = Ed \quad (4.5)$$

Donde V_f es el voltaje aplicado en las placas el cual toma valores de hasta 300 V y d es la separación entre ellas con un valor de 1.78 cm [34]. Por otra parte, de igual forma en primera aproximación, se considera el campo magnético generado por los electroimanes dentro de la región lineal, esto es

$$B = ki_m \quad (4.6)$$

donde i_m es la corriente que circula dentro de los electroimanes y k una constante. Ahora es posible reescribir la Ec. 4.4 en términos de los parámetros que se pueden medir experimentalmente, i_m , V_f y V_a , por lo tanto

$$m = 2qV_a \left(\frac{dki_m}{V_f} \right)^2, \quad (4.7)$$

En esta relación se cuenta con parámetros que se pueden medir durante el experimento y es partir de esta relación que se puede caracterizar el tipo de haz a elegir; en el caso de esta investigación se requieren protones para efectuar las colisiones, por lo que su caracterización se explica en la Apéndice B.3. En las siguientes figuras (Fig. 4.3, Fig. 4.4, Fig.4.5) se muestra esquemáticamente el montaje experimental de los componentes descritos anteriormente, los cuales constituyen al primer elemento del acelerador (Cañón de iones Colutron modelo G-1).

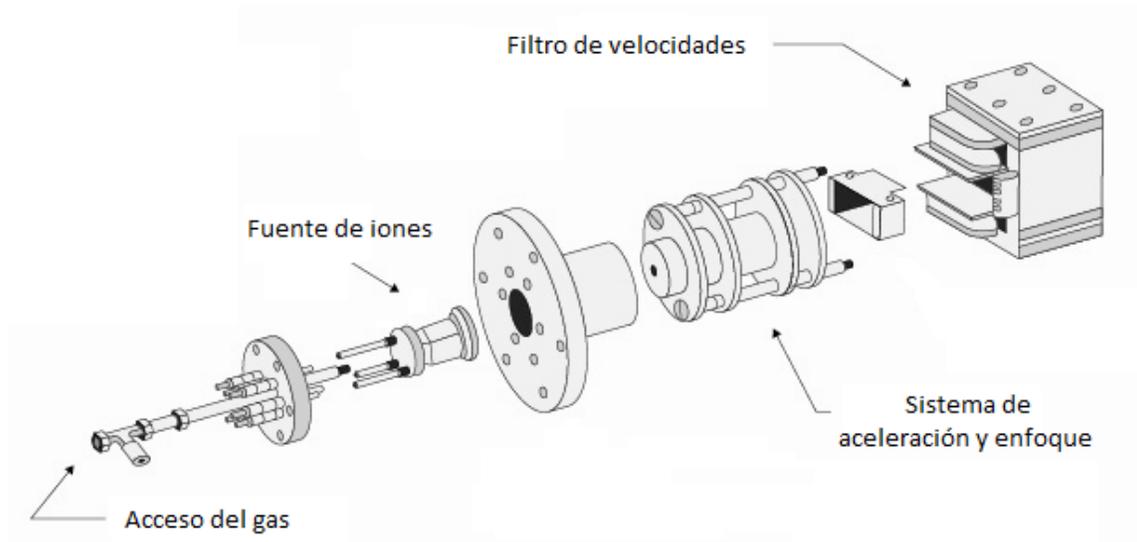


Figura 4.3: Diagrama del Cañón de iones Colutron Modelo G-1.

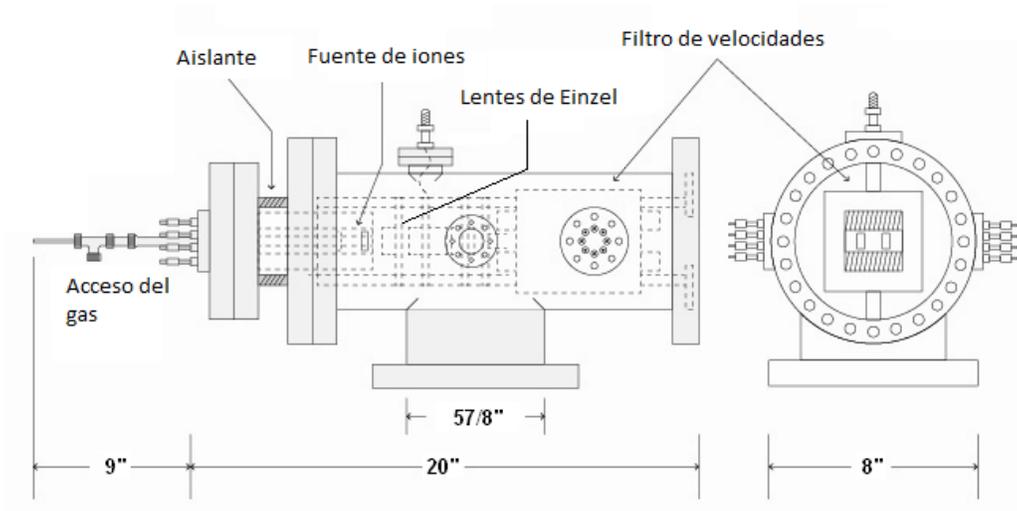


Figura 4.4: Esquema que muestra a los componentes del cañón.

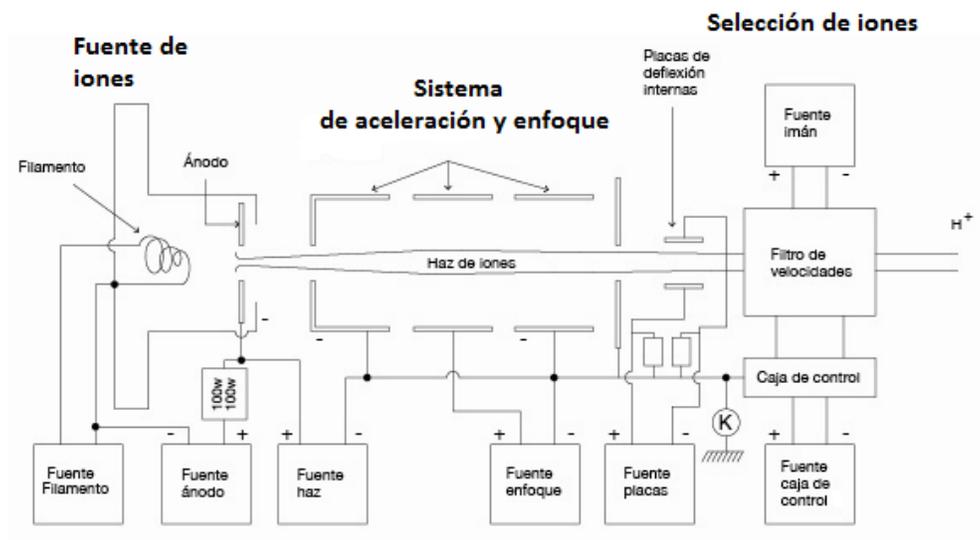


Figura 4.5: Diagrama de conexiones para los procesos: Fuente de iones, Sistema de aceleración y enfoque y Selección de iones.

4.1.3. Línea del acelerador

Es el lugar por donde pasan los protones (proyectiles) cuando salen del filtro de velocidades y llegan hasta la cámara de reacción pasando por varios procesos. Está formada por un tubo circular recto horizontal de acero inoxidable cuyo diámetro es de 5 cm y cuenta con un codo de diez grados de inclinación unido a él, en el cual se deflecan los protones hacia la cámara de reacción. Por lo que su longitud total de la línea es alrededor de 77 cm de largo [35].

El codo de diez grados impide que los fotones, generados en la fuente, alcancen la zona de reacción e interaccionen con las partículas del blanco provocando afectaciones en los resultados de la detección. Dentro del codo se encuentran insertadas un par de placas metálicas curvas paralelas colocadas verticalmente, las cuales tienen la forma de dos secciones cilíndricas concéntricas con un dobléz de diez grados (Fig. 4.6), ahí mismo se crea un campo eléctrico que desvía a los protones hacia la cámara de reacción. Estas placas operan con un voltaje cercano a 120 V por cada 1 kV de V_a [36].

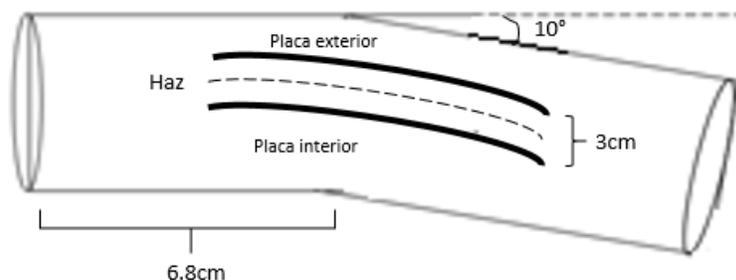


Figura 4.6: Diagrama para el codo de diez grados.

La línea de aceleración también cuenta con dispositivos adicionales para complementar su funcionamiento, los cuales son: una *válvula* que sirve para separar la región del cañón

con la zona de la cámara de reacción; a través de una *lámina de cobre* (bandera) se mide la corriente del haz de iones; y dos colimadores ⁵ cuya función es confinar el haz de protones; son dos discos circulares concéntricos con aperturas de 2 mm cada uno y separados aproximadamente 43 cm antes de ingresar en la zona de interacción. En total, los iones viajan aproximadamente 130 cm desde su creación hasta la región donde se lleva a cabo la colisión [36].

4.1.4. Cámara de reacción

La cámara de reacción corresponde a la zona de interacción donde se llevan a cabo las colisiones entre el haz de iones y el blanco. El gas (blanco) a estudiar es introducido en la cámara y ahí mismo se encuentra un arreglo de placas electrostáticas conocido como *sistema de tiempo de vuelo*; En la siguiente Fig. 4.7 se muestra un diagrama donde aparecen todos los componentes que conforman a la cámara.

El blanco se introduce en la región de interacción de la cámara por la parte superior y en dirección vertical, por medio de un flujo generado por la diferencia de presiones entre el tanque que contiene al gas y el interior del acelerador; por otra parte la inyección del gas se realiza con el empleo de una pequeña aguja hipodérmica metálica, de aproximadamente 2 mm de diámetro colocada cerca de 3 mm arriba de la línea trazada por el haz de protones; cuando el gas ingresa a la región de interacción su cantidad es controlada mediante una válvula de alta resolución y monitoreada por un medidor de presión de cátodo frío (PTR-225); dicha válvula se abre de manera que se logren tener presiones menores de 1×10^{-5} Torr dentro de la cámara; es necesario conservar estas cantidades de presión

⁵Es importante mencionar que es necesario colimar el haz para que su intensidad en toda la trayectoria hacia la zona de interacción sea la misma y para disminuir la dispersión del haz debida al efecto de la densidad de espacio-carga [17].

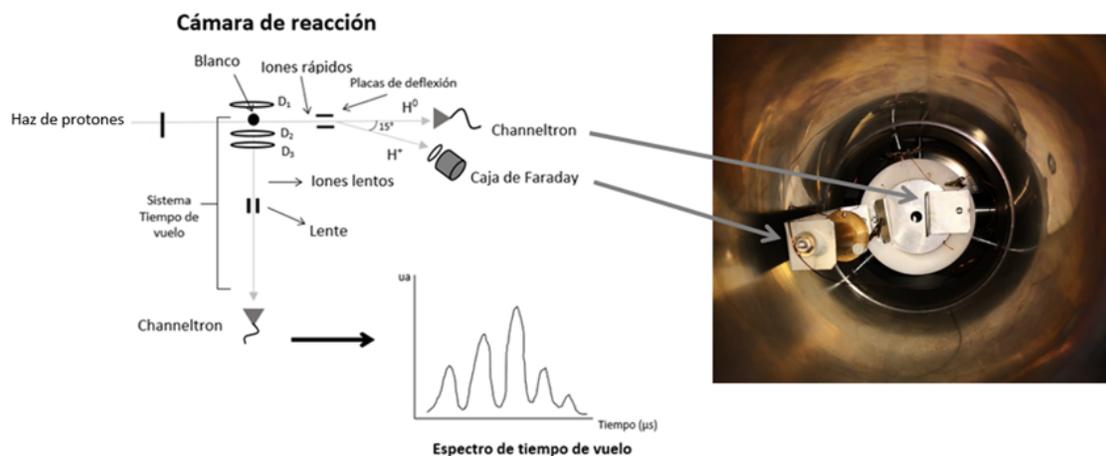


Figura 4.7: Cámara de reacción.

durante las colisiones, debido a que estas se efectúan en el régimen de colisión simple. Otra observación que se hace antes de introducir el gas a la región de interacción, es que la presión base se encuentra alrededor de 9×10^{-7} Torr y 2×10^{-6} Torr [36].

4.1.4.1. Sistema de tiempo de vuelo

Es un sistema utilizado para la detección de los fragmentos del blanco que resultan después de que ocurre la colisión. Está formado por un arreglo de tres discos electrostáticos concéntricos con 7 cm de diámetro cada uno, cuya función es acelerar a los iones derivados de la fragmentación del blanco en dirección ortogonal al haz de protones hacia una de las zonas de detección y de esta forma es posible obtener los *espectros de tiempo de vuelo*.

El sistema de tiempo de vuelo está constituido de la siguiente forma: el arreglo se ubica dentro de la cámara de reacción, la cual está conectada a un tubo de enfoque que contiene un lente cilíndrico hueco; por otra parte, los tres discos y la lente están colocados horizontal

y ortogonal a la dirección del haz de protones. Los discos uno y dos están separados 2 cm de tal forma que entre ellos se encuentra la zona de interacción; mientras que el disco tres está separado 1cm con respecto al disco dos. La función principal de los discos dos y tres es que actúan como lentes de confinamiento. En las aperturas de los discos se encuentra una retícula cuadrícula de cobre cuya función es homogeneizar el campo eléctrico.

Para realizar las pruebas por medio de este sistema, se aplica un voltaje pulsado en el disco uno para acelerar a los fragmentos del blanco, mientras que en los discos dos y tres al igual que la lente se les aplica un voltaje continuo ⁶. En la siguiente Fig. 4.8 se muestra un esquema que representa la descripción de este sistema.

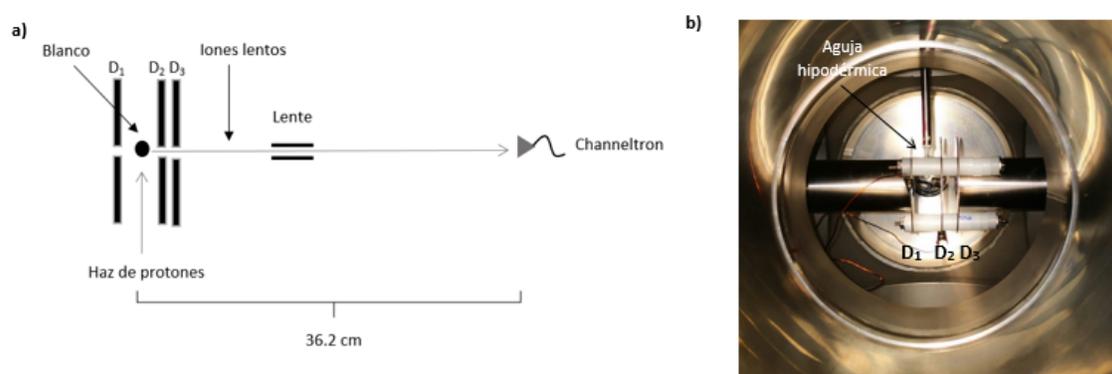


Figura 4.8: En el inciso a) se muestra un diagrama del Sistema de tiempo de vuelo, mientras que en el inciso b) se muestra el arreglo de los tres discos que se encuentran dentro de la cámara de reacción.

En la Fig.4.9 se muestra en un esquema de los componentes del acelerador, desde la fuente de iones hasta la zona de interacción (cámara de reacción).

⁶El voltaje pulsado toma valores hasta 1500 V, mientras que el voltaje continuo varía su valor con el propósito de obtener una señal lo más nítida posible [35].

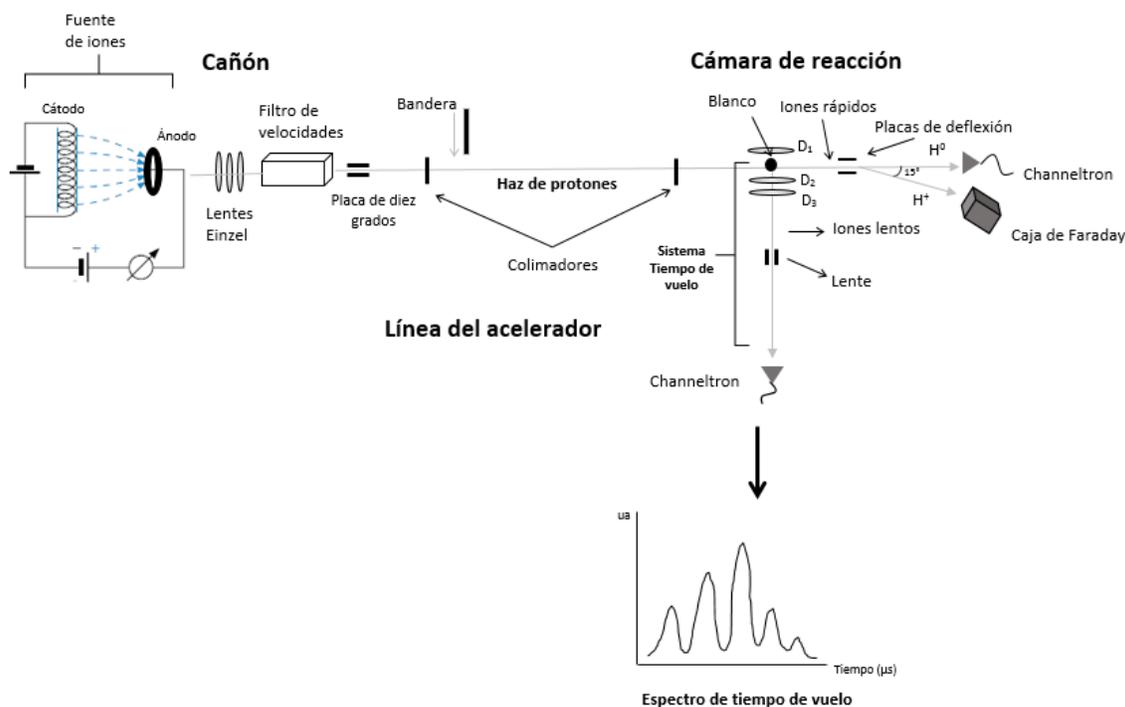


Figura 4.9: En la figura se muestra un esquema de todas las partes que componen al acelerador.

4.2. Análisis de los fragmentos

Cuando se están llevando a cabo las colisiones ocurren diferentes interacciones, en consecuencia se producen distintas especies de partículas, por lo que resulta conveniente agruparlas de acuerdo a la característica que presenten. Se tienen principalmente tres grupos de partículas en el experimento: *fotones* que resultan de las transiciones en los diferentes niveles electrónicos de las moléculas del gas (blanco); los *iones rápidos* corresponden a los fragmentos resultantes del haz de protones (proyectil); y los *iones lentos* creados a partir de la fragmentación del blanco. Cabe señalar que esta clasificación hecha para iones rápidos y lentos proviene del hecho de que los primeros quedan prácticamente con la mis-

ma velocidad del haz de protones, mientras que los segundos permanecen como residuales en la zona de interacción. En la Fig. 4.10 se muestran las trayectorias de los fragmentos que resultan después de que se efectúa la colisión así como la distinción que se hace para clasificarlos en lentos y rápidos:

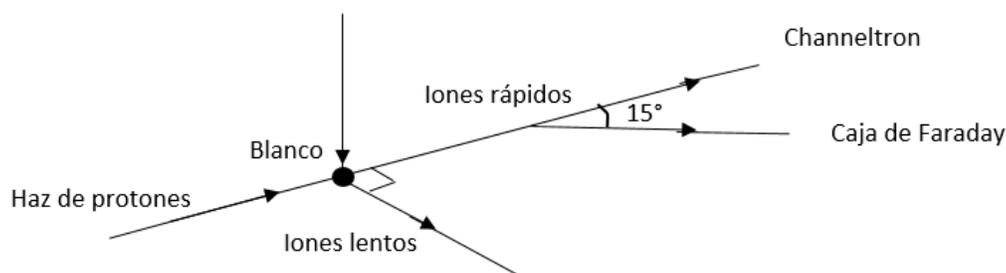


Figura 4.10: *Trayectorias de los fragmentos que resultan después de la colisión.*

4.2.1. Iones rápidos

Los iones rápidos corresponden a dos tipos de partículas formadas a partir del haz de protones ⁷, siendo estos: H^+ y H^0 . Durante la interacción los iones H^+ conservan su estado de carga eléctrica, mientras que los H^0 se forman por captura electrónica, esto es cuando los protones capturan un electrón del blanco generando así que se neutralicen. Con ayuda de un detector multiplicador de electrones (CEM, por sus siglas en inglés) se monitorean las partículas neutras cuando estas salen de la zona de interacción. Posteriormente el detector genera una corriente eléctrica cada vez que una o varias partículas H^0 inciden sobre él (a este efecto se le conoce como cascada electrónica), de tal forma que es posible la realización del conteo del número de partículas H^0 por unidad de tiempo que resultan

⁷No se incluyen los iones H^- , los cuales resultan del proceso de captura electrónica doble, debido a que con el régimen de energías utilizado en este experimento no es posible que se lleve a cabo su formación [37].

de las colisiones. En el caso de los iones H^+ son monitoreados con una caja de Faraday, en la que se mide la corriente absoluta debida a los H^+ y para ello se cuenta con un par de placas verticales paralelas para que el haz de H^+ se desvíe hacia el centro que de la caja; la ubicación de la caja se encuentra después de las placas y su eje forma un ángulo cercano a los quince grados con respecto al eje del haz incidente. En el caso de protones se debe aplicar un voltaje de deflexión V_d aproximadamente de 230 V por cada 1 keV de energía para maximizar la corriente registrada en la caja [36].

4.2.2. Iones lentos: Espectros de tiempo de vuelo

Los iones lentos quedan prácticamente en reposo después de que se llevan a cabo las colisiones por ello son acelerados transversalmente, tanto a la dirección del haz incidente como a la dirección del flujo del blanco, hacia un detector CEM que está conectado a una tarjeta espectrométrica multicanal modelo MCS-32, la cual realiza escaneos utilizando hasta 64000 canales con aperturas mínimas temporales de 100 ns cada uno [38].

El siguiente paso es realizar las pruebas y para ello se empieza por aplicar un voltaje pulsado V_1 en el disco uno, mientras que para los discos dos y tres así como la lente se les aplica un voltaje continuo V_2 , V_3 y V_L ⁸ respectivamente.

La razón de aplicar un voltaje pulsado en el disco uno proviene de garantizar que el instante en el cual se generan los fragmentos del blanco coincida con el instante en que se efectúa la detección, por el contrario existiría un posible desfasamiento entre los tiempos de vuelo reales de los fragmentos y los registrados en la tarjeta multicanal; otra razón más sería que para obtener los espectros de tiempo de vuelo, se requiere separar los fragmen-

⁸Se ha observado en varias pruebas experimentales que la resolución del espectro es bastante sensible al valor de V_L [36].

tos de acuerdo a su razón masa-carga m/q y para ello se necesita acelerarlos durante un intervalo de tiempo temporal corto t_0 , el cual es diferente al tiempo T en que tardan en ser detectados. Cabe señalar que el tiempo T corresponde al tiempo en que tardan los iones en hacer el recorrido desde su formación hasta la incidencia con el detector y se conoce como *tiempo de vuelo*.

Por otra parte, el voltaje V_1 se sincroniza con el inicio de adquisición de la tarjeta multi-canal, en consecuencia el tiempo de detección coincidirá con el tiempo real T en el que los iones llegan al detector desde el momento de su formación. El voltaje V_1 que se aplica a los fragmentos del blanco es el mismo para todos ellos y la aceleración que adquieran debido a ese potencial será diferente de acuerdo a su especie m/q y por consiguiente su tiempo de vuelo T también cambiará; los resultados que se obtienen son señales bien definidas en canales específicos y de esta forma se forma un espectro. Los iones generados durante el tiempo t_0 serán registrados, por lo que a partir de ese momento y hasta la formación de un nuevo pulso se llevará a cabo otro registro y así sucesivamente; cuando no hay pulso los residuos de las colisiones se dispersarán aleatoriamente y por ello no habrá un conteo de ellos. Se utiliza una fuente pulsadora (DEI PVX-4140) para generar el voltaje pulsado, ya que transforma un voltaje continuo en una señal cuadrada. Con la ayuda de un generador de funciones (Keithley LXI-3390) se pueden controlar las características de la señal cuadrada. En la Fig. 4.11 se muestra cómo se llevan a cabo estas conexiones:

Dado que los iones más pesados tardan un tiempo mayor en ser detectados que los iones ligeros, en consecuencia se observará un comportamiento espectral en las gráficas donde cada uno de sus componentes (picos) está asociado a un tipo particular de iones cuya intensidad (área bajo la curva) está relacionada directamente con la cantidad de iones correspondientes a cada especie.

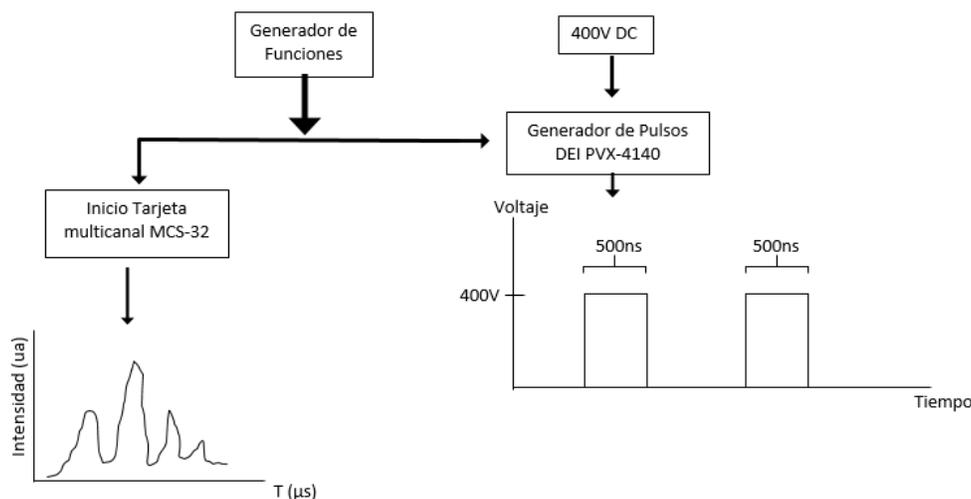


Figura 4.11: En la figura se muestra un diagrama de la sincronización del pulso por medio de un Generador de funciones.

Para obtener los espectros mediante la técnica de tiempo de vuelo (TOF) se utilizan ocho parámetros, de los cuales cuatro están relacionados con la ubicación de los máximos cuyos valores utilizados en el presente trabajo fueron los siguientes: la intensidad de voltaje pulsado V_1 tuvo un valor de 400 V, la duración del pulso $t_0 = 500$ ns con una frecuencia de 2000 Hz y el voltaje aplicado al lente V_L menor a 20 V. Por otro lado es importante mencionar que en todos los casos se observó que el tiempo en que tardan en llegar los fragmentos es menor de $60 \mu s$. Los valores de estos parámetros se iban variando conforme se obtuviera el mejor espectro posible. La adquisición de datos para la obtención de los espectros tuvo una duración cercana a los 100 s para cada energía, por lo que en ese tiempo se realizan 500 000 escaneos en la tarjeta multicanal.

Posteriormente se realiza la identificación de los fragmentos, lo que conduce a encontrar la relación explícita entre m/q asociada a cada una de las partículas y su tiempo de vuelo T y para ello se llevó a cabo un procedimiento, el cual consistió en realizar un cálculo

directo al considerar la situación física del problema.

Se realizó la identificación de los diferentes fragmentos del gas bajo estudio CCl_4 de acuerdo a su espectro mediante una calibración (Apéndice A). Posteriormente se evaluó el área bajo la curva de cada uno de los máximos por cada espectro obtenido ⁹. El área obtenida para cada uno de los fragmentos fue dividida entre la corriente del haz i y la presión P medida durante la toma de datos, este cálculo fue hecho para cada una de las energías para la colisión; por lo que estos resultados fueron proporcionales a la *sección transversal relativa* asociada con la formación de los fragmentos del gas CCl_4 .

4.3. Optimización de los espectros

La última etapa del experimento consistió en la obtención de los espectros de tiempo de vuelo así como la definición de los mismos y para ello se utilizaron ocho parámetros: la corriente del haz i_e , la presión P , el número de escaneos, el tamaño de cada canal, la magnitud del voltaje V_1 cuyas características se modifican mediante su duración t_0 y su frecuencia ν , y el voltaje del lente V_L ,

Se tomaron espectros para un conjunto de parámetros cuyos valores fueron determinados a partir del espectro mejor definido y este procedimiento se repitió en cada una de las pruebas. Cabe señalar que algunos de los ocho parámetros fueron los mismos en todas las pruebas, siendo estos: $V_1 = 400$ V, $t_0 = 500$ ns y $\nu = 2000$ Hz.

Posteriormente se realiza la identificación de los iones del blanco creados en la colisión a partir de los espectros y para ello se busca relacionar la lectura en tiempo de vuelo T

⁹En el presente experimento se obtuvieron tres espectros para las energías de 3, 5 y 7keV.

registrada en las gráficas de los espectros, con la masa m del ion generador de ese máximo mediante una expresión que relacione a la masa del ion con su tiempo de vuelo T , la determinación de dicha expresión se explica en la siguiente subsección.

4.3.1. Determinación del tiempo de vuelo

De acuerdo con los parámetros utilizados directamente en el sistema tiempo de vuelo es posible obtener una relación entre la masa de los iones del blanco m con su tiempo de vuelo T ; siendo estos el voltaje de aceleración aplicado a los iones del blanco V_1 , el tiempo de duración del pulso t_0 y los parámetros determinados por la geometría de este sistema: la separación $2d$ entre los discos uno y dos y la distancia total L recorrida por los iones desde la zona de reacción hasta el detector, ya que estos parámetros intervinieron en la formación del espectro.

Para encontrar la relación $m(T)$ es necesario aplicar la ecuación de movimiento para una partícula de masa m y carga q , la cual se encuentra confinada en una región que está entre dos electrodos separados por una distancia $2d$ y a los cuales se les aplica un voltaje V_1 ; dadas estas condiciones se puede obtener la distancia recorrida por la partícula $x(t)$ para cualquier tiempo t . Se considera que el campo eléctrico generado por el voltaje V_1 entre los electrodos es uniforme, por tanto el movimiento de la partícula que se encuentra inicialmente en esa región es uniforme acelerado, esto es

$$0 \leq t \leq t_0 \Rightarrow x(t) = \frac{1}{2}at^2 \quad (4.8)$$

hasta que alcanza una velocidad terminal v debido a que sale de esa región, por consiguiente la partícula deja de sentir la presencia del campo y adquiere un movimiento rectilíneo

uniforme,

$$t_0 \leq t \Rightarrow x(t) = -\frac{1}{2}at_0^2 + at_0t \quad (4.9)$$

donde a es la aceleración debida a la fuerza eléctrica que se le aplica a la partícula, por tanto su valor es $a = qV_1/2dm$.

Para calcular $x(t)$ es necesario considerar que el voltaje V_1 aplicado a los electrodos es un voltaje pulsado y debido a ello ocurren dos comportamientos distintos: en el primero, la partícula recorre una distancia mayor a d antes de haber transcurrido un tiempo t_0 , o equivalentemente, la partícula sale de la región de aceleración antes de terminar el pulso y lo hace en un tiempo de vuelo T ; por lo que se tendría la relación de la Ec. 4.8 en la cual se evalúan todos los parámetros para conocer la dependencia del tiempo de vuelo T con respecto a (m/q) ,

$$T = \sqrt{\frac{4dLm}{V_1 q}} \quad (4.10)$$

mientras que en el segundo comportamiento, el pulso termina antes de que la partícula salga de la región en la cual se genera el campo eléctrico, por lo que se tiene el caso de la Ec. 4.9, esto es

$$T = \frac{2dLm}{V_1 t_0 q} + \frac{t_0}{2} \quad (4.11)$$

de esta relación el tiempo T presenta una dependencia lineal con respecto a m/q . Se lleva a cabo una estimación para los parámetros utilizados durante las pruebas para saber el tipo de comportamiento que se presentará a lo largo del proceso del sistema de tiempo de vuelo, por lo que de esta estimación se tiene que: para el voltaje $V_1 = 400$ V con $t_0 = 500$ ns y $v = 2000$ Hz se tendrán masas de los iones formados por la fragmentación del CCl_4 entre 1 uma y 154 uma. Así se llega a la conclusión de que el tiempo de vuelo de los iones estará dentro del régimen lineal donde el tiempo es proporcional a la masa de los iones de

acuerdo con la relación de la Ec. 4.11.

4.4. Componentes adicionales del acelerador

4.4.1. Sistema de vacío

En todos los procesos que se llevan a cabo en las partes que componen al acelerador es necesario un sistema de vacío para garantizar que el haz (proyectil) este realmente definido en el momento de las interacciones, esto es que el haz pueda llegar íntegro hasta la región de interacción sin que se efectúen choques contra otro tipo de partículas y para ello se requiere que el camino libre medio de los iones sea mayor que su recorrido total. En general, cuando una partícula viaja a través de un gas, el camino libre medio es inversamente proporcional a la densidad de dicho gas; por lo que al considerar el tratamiento desarrollado por Loschmidt, el cual considera a la molécula del gas como una esfera dura de radio r aunado a la corrección dada por Maxwell, se tiene la siguiente relación [39],

$$l = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 n} \quad (4.12)$$

donde l denota el camino libre medio y n corresponde a la densidad. Por otra parte se puede reescribir la Ec. 4.12 en términos de parámetros que se puedan medir como la temperatura T y la presión P , por lo tanto

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi P d^2} \quad (4.13)$$

donde d es el diámetro de la molécula del gas, T es la temperatura, P es la presión y k es la constante de Boltzmann. A partir de la relación de la Ec. 4.13 se tiene que para que l sea suficientemente grande comparado con el recorrido de los protones es necesario obtener

presiones muy bajas.

El sistema de vacío empleado en el acelerador consta de cuatro bombas de vacío: dos bombas mecánicas SD-201 y dos turbomoleculares, con las cuales se alcanza una presión de hasta 3×10^{-6} Torr. Al considerar que el experimento se realiza a temperatura ambiente y que el diámetro de las moléculas de aire es de $3,7 \times 10^{-10}$ m, se obtiene que l tiene un valor aproximadamente de 17 m, por lo que este valor garantiza que el haz de protones llegue íntegro hasta la zona de interacción [39].

Las bombas mecánicas sirven para alcanzar el vacío primario y a su vez dan paso a las bombas turbomoleculares para que generen el alto vacío¹⁰. El sistema de vacío inicia con la operación de las dos bombas mecánicas para llevar el vacío desde la presión atmosférica hasta un valor aproximado de 20 mTorr de tal forma que dan paso a que entran en funcionamiento las bombas turbomoleculares y así se lleguen a generar vacíos del orden de 10^{-6} Torr. Los complementos de este sistema son tres medidores de presión: un termopar y dos de ionización Bayard-Alpert o de cátodo caliente, los cuales sirven para verificar que en todo momento el vacío sea el adecuado a lo largo de todo el acelerador. El medidor termopar registra presiones desde 1 Torr hasta 1 mTorr y sus funciones consisten en medir el vacío primario y en monitorear la entrada de los gases ionizados. Los dos medidores de cátodo caliente están colocados de la siguiente forma: uno en el cañón y el otro en la cámara de reacción; los dos medidores permiten obtener mediciones en un intervalo de 10^{-3} Torr a 10^{-10} Torr; ambos medidores cuentan con un filamento de iridio por el cual se hace pasar una corriente de tal forma que la emisión electrónica generada en el filamento ioniza las moléculas del aire, las cuales son atraídas por un colector de iones en forma de alambre fino, por lo que la medida de la corriente en el colector es un cuantificador del

¹⁰Los valores para el vacío suelen ser de tres tipos: el bajo vacío o vacío primario (10^{-1} Torr a 10^{-3} Torr), el alto vacío o vacío secundario (10^{-3} Torr a 10^{-6} Torr) y el vacío ultra alto (presiones menores a 10^{-6} Torr) [40].

vacío.

4.4.2. Sistema de enfriamiento

El sistema de enfriamiento se utiliza para evitar que la fuente de iones se sobrecaliente y en consecuencia el filamento se rompa. Para ello el sistema cuenta con una bomba que circula constantemente agua fría al disco de enfriamiento, el cual rodea a la fuente por dentro del cañón por lo que al circular el agua le va extrayendo calor de forma continua al filamento. Para enfriar el agua se utiliza un refrigerador tipo Schiller elaborado con base en una hielera que sirve como contenedor en el mismo laboratorio y se encuentra ajustado a una temperatura promedio de 4.8 °C.

4.4.3. Sistema de inyección

Se emplean dos sistemas de inyección: el primero es para la fuente de iones, mientras que el segundo para la cámara de reacción. El primer sistema de inyección sirve para controlar el suministro de los gases que producen el haz proyectil Ar y H_2 que ingresa en la fuente, debido a que los tanques que los contienen respectivamente están sometidos a una alta presión; el sistema está compuesto por varias válvulas reguladoras, las cuales funcionan en el siguiente orden: las válvulas primarias sirven para regular el gas que sale directamente de los tanques de almacenamiento, le siguen otro par de válvulas para tener una capacidad de inyección mucho más fina y de esta forma se logra un control del orden de miliTorr en la inyección del gas; después se encuentran las válvulas secundarias cuya conexión entre ellas y con la fuente es mediante una cruz de acero inoxidable. En la Fig.4.12 se muestra un diagrama del primer sistema de inyección.

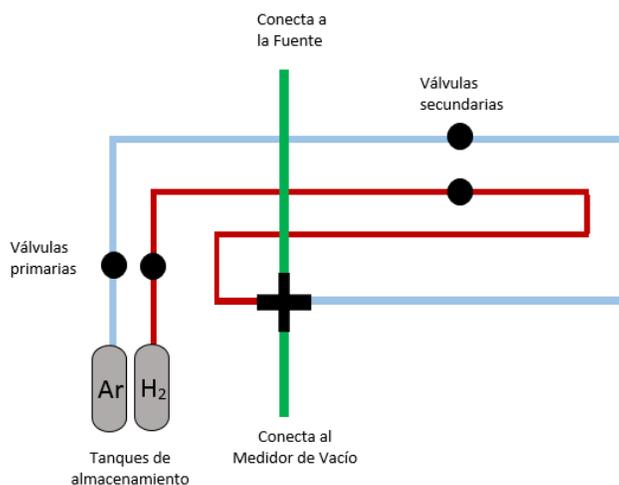


Figura 4.12: En la figura se muestra un diagrama del Sistema de inyección.

El segundo sistema de inyección se utiliza para controlar el suministro del gas (blanco) que entra en la cámara de reacción; el sistema cuenta con una aguja hipodérmica metálica de aproximadamente 2 mm de diámetro colocada cerca de 3 mm arriba de la línea trazada por el haz proyectil. El control de la cantidad del gas se introduce por medio de una válvula y se monitorea en un medidor de presión de cátodo frío PTR-225.

4.4.4. Sistema de detección

El acelerador cuenta con un detector Channeltron modelo 4870 y funciona como un multiplicador de electrones (CEM); está formado por un tubo de vidrio con aproximadamente un 1mm de diámetro interno y dependiendo del modelo su diámetro externo mide 2, 3 o 6 mm [41]. Se aplica un voltaje positivo de hasta 1000 V a las placas deflectoras que se encuentran alrededor del Channeltron y al mismo tiempo se induce un voltaje negativo en el cono con valores entre 2000 V y 3000 V para lograr que los iones positivos sean

atraídos a la zona del cono e incidan en la parte interna del CEM.

Una vez que el ion incide sobre la superficie interior del tubo que está recubierto de un material semiconductor, se desprenden de dos a tres electrones, a los cuales se les conoce como *electrones secundarios*, y son acelerados dentro del tubo mediante un voltaje positivo de tal forma que vuelven a chocar y en consecuencia se producen más electrones en un efecto de cascada logrando así que se lleguen a arrancar hasta 10^8 electrones por cada ion incidente [35]. La corriente de iones que cae dentro del detector se amplifica de forma exponencial dando como resultado una señal de salida más intensa, la cual se pasa a un preamplificador Ortec modelo VT-120 de respuesta rápida para la adquisición de una señal pulsada con pulsos del orden de microsegundos. En la siguiente Fig. 4.13 se muestra un esquema del detector Channeltron. La función del preamplificador consiste en recoger

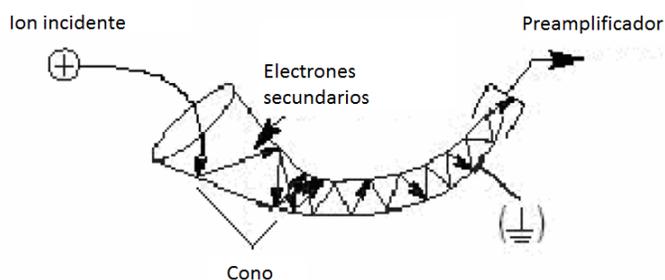


Figura 4.13: Esquema del detector Channeltron modelo 4870.

la señal del detector y llevarla a la computadora por medio de una tarjeta multicanal, la cual es una tarjeta de registro modelo MCS-32 utilizada para la adquisición de datos y junto a ella está un pulsador de alto voltaje que coordina la adquisición de datos obtenidos. La tarjeta MCS-32 recibe la señal y elabora un conteo de los fragmentos dependiendo de la intensidad de la misma señal como función del tiempo.

Para la adquisición de datos la tarjeta contiene 64000 canales con aperturas mínimas

temporales de 100 ns cada uno [38], bajo estas condiciones se lleva a cabo la espectrometría de masas al agrupar el conteo de iones adquiridos en función del tiempo en que son detectados (tiempo de vuelo T), de tal forma que se elaboran histogramas en donde cada punto corresponde a un tiempo de vuelo T específico; a estas gráficas se les conoce como espectros de tiempo de vuelo y son desarrollados en una computadora.

4.5. Preparación del CCl_4

Para llevar a cabo las colisiones se requiere que la muestra CCl_4 (blanco), que inicialmente se encuentra en estado líquido dentro de un tubo, esté en estado gaseoso; para ello el tubo que contiene a la muestra es conectado a la aguja hipodérmica y posteriormente la muestra se calienta por medio de un cinta térmica, la cual se enrolla al tubo y se alimenta con una corriente que proviene de un variac al aplicar un voltaje de 30 V (Fig.4.14), de esta forma se logra que la muestra se evapore con una temperatura de 50°C .

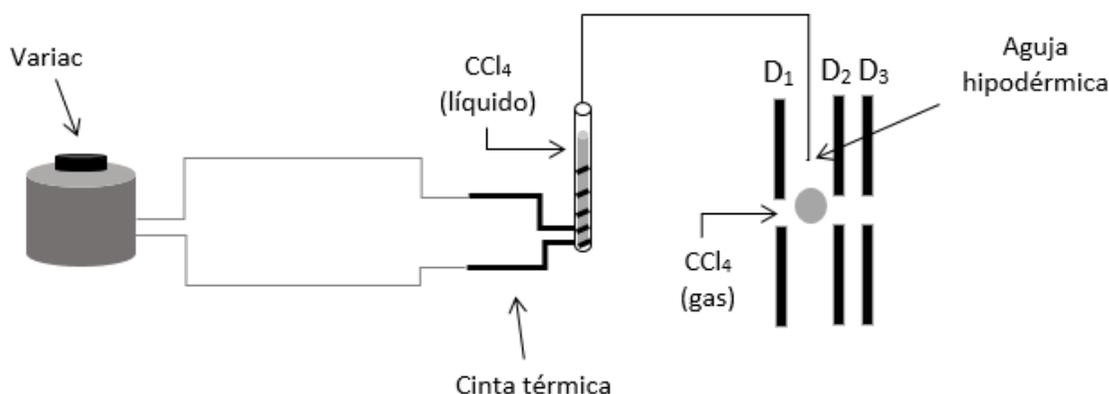


Figura 4.14: Se muestran los dispositivos experimentales utilizados para la preparación del CCl_4 .

Es importante mencionar las medidas de seguridad que se deben tener en cuenta para la preparación del CCl_4 , debido a que es una sustancia nociva para la salud, y las cuales son: usar guantes y traje de protección; pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria [42].

Capítulo 5

Condiciones experimentales

Para llevar a cabo la medición de las secciones transversales asociadas a la fragmentación de la molécula CCl_4 por impacto de protones se realizaron las pruebas experimentales con voltajes de aceleración de 3, 5 y 7 keV respectivamente. El procedimiento que se siguió para realizar el experimento fue de la siguiente forma: en general para todas las pruebas se comienza con la generación de un alto vacío con valores de presión entre $2\mu\text{Torr}$ y $4\mu\text{Torr}$, los cuales se miden en la zona del cañón; posteriormente se hace circular una corriente continua a través del filamento y de forma gradual se aumenta la corriente hasta llegar aproximadamente a los 11 V y 14 A. Una vez establecidas estas condiciones, se introducen los gases de H_2 y Ar al interior de la fuente generándose así una mezcla cuya composición es de 50% H_2 (40 mTorr) y 50% Ar (40 mTorr) y se aplica un voltaje alrededor de los 90 V en el ánodo de la fuente para producir una descarga en arco de aproximadamente 140 mA. El paso que sigue consiste en acelerar a los iones mediante la aplicación de un voltaje de aceleración V_a con valores de 3, 5 y 7 kV respectivamente para cada prueba; cabe señalar que las pruebas se inician aplicando un voltaje de aceleración

de 5 kV, ya que para esta energía los parámetros tienen una buena definición.

Después se ajustan los valores de los demás parámetros empezando por el voltaje de enfoque V_e , el voltaje de diez grados V_{10} , el voltaje del filtro V_f y la corriente del electroimán i_m y de esta forma se logra obtener una corriente de protones máxima y estable, la cual se monitorea con ayuda de la bandera; posteriormente se levanta la bandera para que el haz llegue hacia la cámara de reacción, una vez ahí se vuelven a ajustar los parámetros hasta detectar los iones en la caja de Faraday, en la cual se genera una corriente que es monitoreada durante la prueba con la ayuda de un electrómetro.

En la siguiente etapa del experimento se lleva a cabo el ingreso del gas CCl_4 en la cámara de reacción, cuya cantidad suministrada se regula mediante una válvula de dosimetría y a la vez se monitorea con la ayuda de un medidor de presión de cátodo frío (PTR-225). Es importante mencionar que la presión dentro de la cámara de reacción cambia a partir de la presión base del orden de 10^{-6} Torr hasta 10^{-5} Torr cuando ingresa el gas y así se asegura que las colisiones se efectúan en el régimen de colisión simple.

Posteriormente se ajustan las características del voltaje aplicado al disco uno V_1 del sistema de tiempo de vuelo, para que en todas las pruebas se mantenga en un valor de 400V con una frecuencia de 2000 Hz y una duración de 500 ns en cada pulso; por otra parte los discos dos y tres se mantienen aterrizados y el voltaje V_L aplicado a la lente está entre los 10 V y 20 V. Una vez que se establecen los parámetros en el sistema de tiempo de vuelo, se realiza la detección de los fragmentos con ayuda de un multiplicador de electrones Channeltron cuya señal de salida se amplifica y se envía a la tarjeta multicanal MCS-32, a la cual se ajustan sus parámetros de tal forma que son abiertos 1000 canales de adquisición con una apertura temporal de 100 ns cada uno y así se registran todos los fragmentos generados. Para la adquisición de datos se sincroniza el inicio de la tarjeta con el inicio

de los pulsos de voltaje V_1 , en consecuencia el canal de adquisición respectivo muestra directamente el tiempo real que tarda el ion correspondiente desde su formación hasta la incidencia en el detector; este proceso se repite durante 500 000 veces asegurando con ello un número suficiente de conteos por tanto cada registro tiene una duración de 100 s tiempo en el cual se genera el espectro debido a los fragmentos del CCl_4 . Al concluir el proceso se cierra el paso del gas CCl_4 hasta recuperar nuevamente la presión base y se repite la prueba con las mismas condiciones experimentales para obtener un espectro debido a las partículas residuales, ya que posteriormente será necesario realizar la sustracción al espectro del gas CCl_4 . Al finalizar ambas pruebas se registran sus espectros y se continúa con otra prueba llevada a cabo con el mismo procedimiento.

Una vez que se obtienen los espectros, se analizan en un programa llamado Peak-Fit, en el cual se realizan los respectivos ajustes gaussianos para cada uno de los máximos registrados en el espectro y de esta forma es posible evaluar el área debajo de la curva subtendida por cada máximo. En la siguiente Sección 5.1 se explica con más detalle el procedimiento que se llevó a cabo para realizar este análisis.

5.1. Adquisición de datos

El procedimiento que se llevó a cabo para determinar las secciones transversales asociadas a la formación de iones positivos generados por la fragmentación del blanco, consiste en evaluar las áreas debajo de cada uno de los picos correspondientes en los espectros de tiempo de vuelo de la siguiente forma: dadas las condiciones experimentales en una prueba se inicia el proceso permitiendo el paso del blanco hacia el interior de la cámara de reacción, en consecuencia la presión aumenta dentro de cámara respecto la presión base

o residual P_r hasta un cierto valor P al mismo tiempo se están efectuando las colisiones, debido a ello es necesario esperar a que el sistema alcance el equilibrio para realizar los escaneos.

Cuando la corriente i registrada en la caja de Faraday así como la presión P alcanzan el equilibrio, se inicia el registro para generar un espectro de tiempo de vuelo; dicho espectro presentará los picos asociados a cada una de las especies de iones derivados de la fragmentación del blanco, por lo que al hacer el análisis se tiene que cada uno de los máximos X^+ subtiende una curva que determina a su vez un área característica $A(X^+)$, la cual corresponde a la suma del área del blanco A_B más la asociada a alguno de los residuos contaminantes A_r que lleguen a quedar dentro de la cámara, esto es,

$$A = A_B + A_r$$

Para obtener el área debida únicamente al blanco se tiene que realizar el siguiente procedimiento: una vez terminado el registro del espectro, se cierra la válvula del gas hasta volver a tener la presión residual P_r y se espera a que esta presión junto con la corriente residual i_r alcancen el equilibrio y de esta forma se obtiene un segundo espectro cuyos máximos subtenderán una curva que determinará a su vez el área residual A_r .

Posteriormente se realiza la sustracción de áreas para determinar el valor del área debida al blanco y para ello se define el área efectiva o *sección transversal relativa* $A_\sigma(X^+)$ que proviene de la sustracción de A_r a partir de normalizar A_B con respecto a la corriente i y a la presión P , obteniéndose así la siguiente relación,

$$A_\sigma = \frac{A/i - A_r/i_r}{P - P_r} \quad (5.1)$$

donde las presiones P y P_r son medidas dentro de la cámara, las corrientes i e i_r se generan en la caja de Faraday y a su vez son monitoreadas con ayuda de un electrómetro y las áreas A y A_r determinadas por medio de ajustes gaussianos asociados a la curva generada por el ion X^+ , siendo estos ajustes obtenidos con ayuda del programa Peak-Fit. Es importante mencionar que la evaluación de las áreas efectivas se lleva a cabo para cada uno de los máximos de una curva perteneciente a un espectro de tiempo de vuelo generado a partir de una energía de interacción.

Cálculo de Incertidumbres

Las incertidumbres asociadas a las mediciones de las secciones relativas δA_σ se calculan al propagar las incertezas de los parámetros implicados en el proceso de interacción y los cuales están relacionados a partir de la Ec. 5.1 [43]. Por lo que para realizar el cálculo de dicha incertidumbre es necesario hacer las siguientes observaciones. La primera de ellas es que se mencionó anteriormente, que cada sección relativa A_σ depende de seis parámetros independientes: P , P_r , i , i_r , A y A_r , los cuales tienen asociada una incertidumbre respectivamente. La segunda observación que se hace es en las corrientes i e i_r , ya que en general sus valores no cambian cuando se lleva a cabo el ingreso del gas (blanco) dado que la corriente es lo suficientemente estable y por ello su valor se preserva durante la toma del espectro. Al considerar la segunda observación la Ec. 5.1 se simplifica de la siguiente forma,

$$A_\sigma = \frac{A - A_r}{i(P - P_r)} \quad (5.2)$$

Al evaluar δA_σ se obtiene,

$$\delta A_\sigma = \frac{\delta(A - A_r)}{i(P - P_r)} + \frac{(A - A_r)\delta(i(P - P_r))}{(i(P - P_r))^2} \quad (5.3)$$

A partir de la cual es posible reescribirla de forma relativa, esto es

$$\frac{\delta A_{\sigma}}{A_{\sigma}} = \frac{\delta(A - A_r)}{A - A_r} + \frac{\delta(P - P_r)}{P - P_r} + \frac{\delta i}{i} \quad (5.4)$$

donde la incertidumbre δA_{σ} es debida a la contribución de los parámetros A , P e i los cuales intervienen en la formación de los espectros de tiempo de vuelo. Dicha ecuación engloba las incertidumbres asociadas a la generación de los espectros. Debido a que $A \gg A_r$ y $\delta A \gg \delta A_r$ es posible hacer otra simplificación a la Ec. 5.4, esto es

$$\frac{\delta A_{\sigma}}{A_{\sigma}} = \frac{\delta A}{A} + \frac{\delta P - \delta P_r}{P - P_r} + \frac{\delta i}{i} \quad (5.5)$$

en la cual, los valores de las incertidumbres δA , δP y δi se determinan de la siguiente forma: el valor de δA se obtiene de forma directa debido al ajuste gaussiano de los máximos realizado con la ayuda del programa Peak-Fit; el valor de δP se determina a partir de la precisión del medidor cuyo valor es del 4% considerado para presiones de 1×10^{-6} Torr a 1×10^{-5} Torr [44]; y el valor de δi tiene valores cercanos al 1% para energías mayores a 5 keV, pero en ocasiones puede llegar al 5% para energías menores a 5 keV, a su vez estos valores dependen de la estabilidad del haz que se tenga en cada energía [36]. Por lo tanto, el valor de la incertidumbre relativa $\delta A_{\sigma}/A_{\sigma}$ toma valores entre 8% y 9%.

5.2. Parámetros característicos

A continuación se muestran en la Tabla 5.1 los valores de los parámetros que se utilizaron durante la realización de las pruebas para obtener las secciones transversales asociadas a la fragmentación de la molécula CCl_4 :

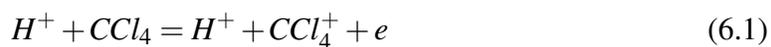
	Parámetros	Valores
Presión base	Cañón	2 μ Torr a 6 μ Torr
	Cámara de reacción	3 μ Torr a 5 μ Torr
Generación del haz	Presión de A_r	40 mTorr
	Presión de H_2	40 mTorr
	Voltaje del filamento	10 V a 12 V
	Corriente del filamento	10 A a 15 A
	Voltaje del ánodo	90 V
	Corriente de descarga	140 mA
Intensidad y selección del haz	Voltaje de enfoque V_e :	
	$V_e(3\text{ kV})$	2411 V
	$V_e(5\text{ kV})$	4346 V
	$V_e(7\text{ kV})$	6001 V
	Voltaje de diez grados V_{10} :	
	$V_{10}(3\text{ kV})$	465 V
	$V_{10}(5\text{ kV})$	695 V
	$V_{10}(7\text{ kV})$	1005 V
	Voltaje del filtro V_f	130 V
	Corriente del electroimán i_m	0.12 A
Espectro de tiempo de vuelo	Voltaje de aceleración de los fragmentos V_1	400 V
	Voltaje del lente V_L	10 V a 20 V
	Duración del pulso t_0	500 ns
	Frecuencia del pulso ν	2000 Hz
	Presión del blanco P	18 μ Torr a 23 μ Torr
Tarjeta multicanal	Número de canales	1000
	Apertura del canal	100 ns
	Número de repeticiones	500 000
Detección	Voltaje del Channeltron	-2600 V
	Voltaje de deflexión V_d :	
	$V_d(3\text{ kV})$	1180 V
	$V_d(5\text{ kV})$	1800 V
	$V_d(7\text{ kV})$	2540 V
	Intensidad de protones (bandera) i_e	2×10^{-8} A a 6×10^{-8} A
Intensidad de protones (caja de Faraday) i	2×10^{-8} A a 6×10^{-8} A	

Tabla 5.1: Condiciones experimentales.

Capítulo 6

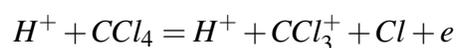
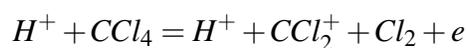
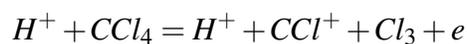
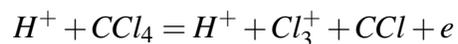
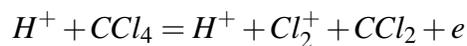
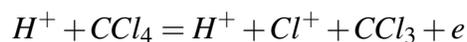
Resultados y análisis

Las posibles reacciones involucradas en la interacción entre H^+ y CCl_4 se explican en el siguiente orden. Por una parte se encuentran los procesos *No disociativos*: ionización y captura electrónica simple, los cuales generan la formación del ion CCl_4^+ , esto es

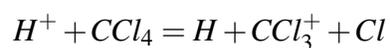
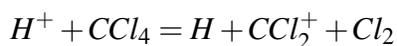
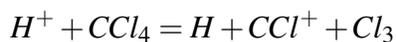
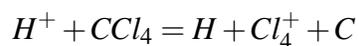
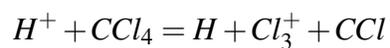
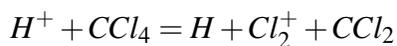
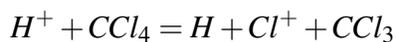
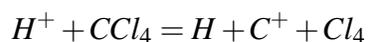


Mientras que las reacciones restantes corresponden a las reacciones disociativas de ionización y de captura electrónica, ambas dan como resultado la formación de los iones: C^+ , Cl^+ , Cl_2^+ , Cl_3^+ , Cl_4^+ , CCl^+ , CCl_2^+ , y CCl_3^+ ; dichas reacciones se describen a continuación: Ionización disociativa: proceso en el cual ocurre la disociación del blanco y a la vez se ionizan sus fragmentos.

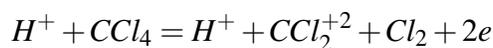
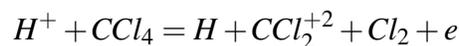




Captura electrónica disociativa: proceso en el que se efectúa la disociación del blanco y además ocurre la captura de un electrón por parte del haz.



También pueden efectuarse otros procesos disociativos junto con transferencia de carga ionizante y doble ionización, por ejemplo



donde el fragmento generado a partir de ambas reacciones es el ion CCl_2^{+2} . En las siguientes gráficas (Fig. 6.1, Fig. 6.2, Fig. 6.3), se muestran los espectros de tiempo de vuelo, en los cuales se observan los diferentes fragmentos producidos en las colisiones $H^+ + CCl_4$ efectuadas con energías de interacción de 3, 5 y 7 keV respectivamente.

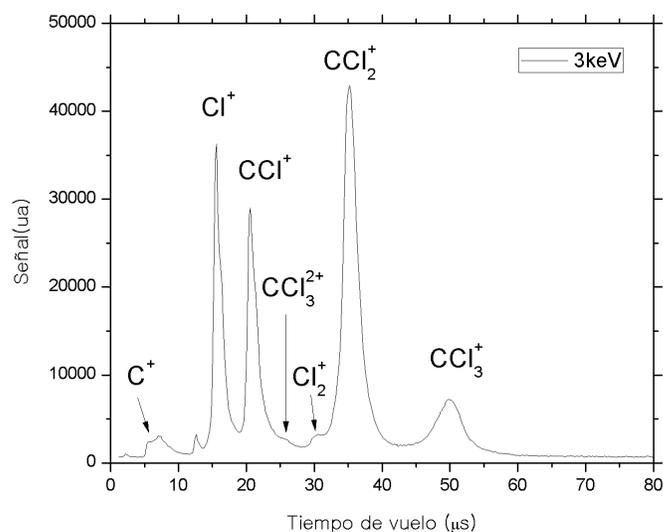


Figura 6.1: Espectro de tiempo de vuelo de la reacción $H^+ + CCl_4$ a 3 keV. (ua = unidades arbitrarias)

A partir de las espectros se observa la formación de siete iones generados por la fragmentación del gas CCl_4 y cuya identificación de cada uno de ellos se muestra en el Apéndice

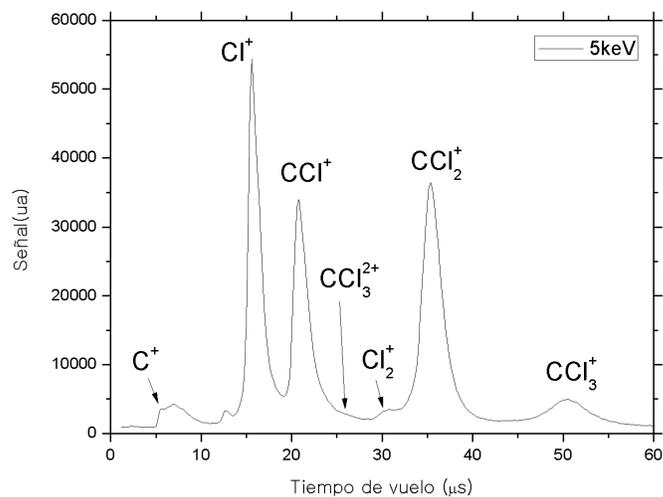


Figura 6.2: Espectro de tiempo de vuelo de la reacción $H^+ + CCl_4$ a 5 keV.

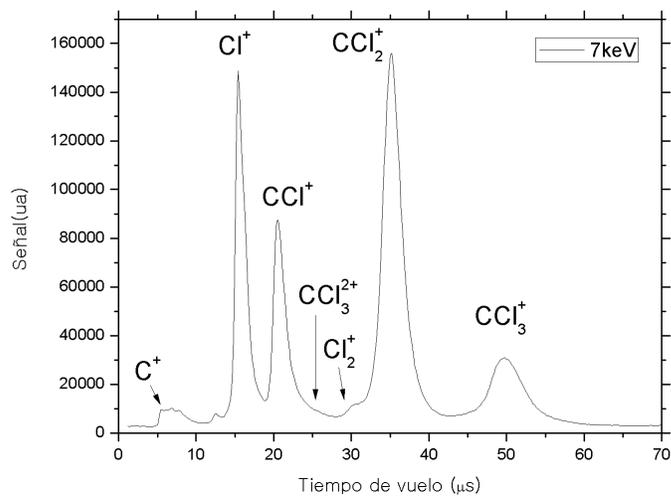


Figura 6.3: Espectro de tiempo de vuelo de la reacción $H^+ + CCl_4$ a 7 keV.

ce A, por lo tanto los iones fueron: C^+ , Cl^+ , CCl^+ , CCl_3^{2+} , Cl_2^+ , CCl_2^+ y CCl_3^+ . Por otra parte no se observa la presencia del ion CCl_4^+ en ninguno de los tres espectros, y esto es debido a que se forma en la zona de interacción pero no logra salir debido a que se disocia muy rápido [45], por tanto para que se produzca la excitación de la molécula es necesario aplicar una energía de aceleración al haz incidente de aproximadamente 11.5 eV [46]. Kime et al. [47] han sugerido que el CCl_4^+ es inestable y se disocia en $CCl_3^+ + Cl$; mientras que en otra investigación obtienen resultados en los que el ion CCl_4^+ se disocia en $CCl_2^+ + Cl_2$ [48]. En estas investigaciones utilizan haces de electrones para fragmentar a la molécula CCl_4 y fueron utilizadas como modelos para poder interpretar la ausencia del ion CCl_4^+ en los espectros obtenidos en el presente trabajo, debido a la falta de información que existe en interacciones de protones con algunos gases en particular con CCl_4 .

Con los fragmentos iónicos que sí están presentes en los espectros, como ya se habían mencionado antes (Fig. 6.1, 6.2 y 6.3), son formados a partir de interacciones disociativas, en las cuales además de la fragmentación de la molécula CCl_4 pueden ocurrir tanto los procesos de ionización como los de captura electrónica; por lo que se pueden hacer las siguientes observaciones: el ion CCl_2^+ (100%) es el fragmento dominante, le continúan los demás iones en un 84.20% de Cl^+ , 67.21% de CCl^+ , 17% de CCl_3^+ , 7% de C_2^+ , 6.50% de C^+ y 4.82% de CCl_3^{2+} .

Debido al arreglo experimental con el que cuenta el dispositivo experimental, no es posible diferenciar entre los canales que generan a un ion determinado, en consecuencia no se puede precisar la contribución de cada una de las interacciones de forma independiente. Sin embargo, es posible cuantificar la cantidad relativa de cada uno de los diferentes tipos de iones creados a partir de la fragmentación del CCl_4 . Por consiguiente solo se pueden obtener las secciones transversales asociadas a la formación de los distintos iones que corresponden a la suma de al menos dos tipos de canales; por ejemplo, en el caso del

ion Cl^+ , la sección transversal $\sigma(Cl^+)$ corresponde a la suma del proceso de ionización $H^+ + CCl_4 = H^+ + Cl^+ + CCl_3 + e$ más el proceso de captura electrónica $H^+ + CCl_4 = H + Cl^+ + CCl_3$, ya que dadas las condiciones del arreglo experimental no es posible obtenerlas por separado.

Las secciones relativas $A_\sigma(X^+)$ se determinan a partir de dividir las áreas debajo de cada uno de los máximos X^+ con respecto a la corriente y a la presión registradas durante la adquisición de datos restando a su vez la señal residual (Ec. 5.1). Es importante mencionar que se tomaron en cuenta la presencia de los isótopos ^{35}Cl y ^{37}Cl en la determinación de las áreas características de cada máximo. Los resultados obtenidos para las áreas totales A y residuales A_r se muestran en las Tablas 6.1, 6.2 y 6.3, mientras que las áreas efectivas o secciones transversales relativas $A_\sigma(X^+)$ se presentan en la Tabla 6.4.

X^+	Tiempo de vuelo (T) (μs)	Área total (A) (± 0.02) ua	Área residual (A_r) (± 0.02) ua
C^+	5.8	122.18	1.42
Cl^+	15.6	2298.50	8.80
CCl^+	20.6	2185.00	7.32
CCl_3^{2+}	27.6	4.09	0.62
Cl_2^+	30.6	255.65	1.41
CCl_2^+	35.2	5014.00	213.65
CCl_3^+	49.8	1356.50	1.97

Tabla 6.1: Se muestran los valores de las áreas totales y residuales para la energía de $3keV$. (ua = unidades arbitrarias)

Las condiciones experimentales que se utilizaron durante la realización de cada espectro se mencionan a continuación: para el primer espectro (3 keV) se registraron valores de $P = (2,4 \pm 0,36) \times 10^{-5}$ Torr, $P_r = (3,0 \pm 0,4) \times 10^{-6}$ Torr e $i = (2,2 \pm 0,2) \times 10^{-8}$ A; mientras que para el segundo espectro (5 keV) se registraron los valores de $P = (2,05 \pm 0,36) \times 10^{-5}$ Torr, $P_r = (3,0 \pm 0,4) \times 10^{-6}$ Torr e $i = (3,0 \pm 0,2) \times 10^{-8}$ A; por último

X^+	Tiempo de vuelo (T) (μs)	Área total (A) (± 0.01) ua	Área residual (A_r) (± 0.01) ua
C^+	5.6	82.42	1.31
Cl^+	15.6	2420.50	67.75
CCl^+	20.0	1937.61	64.33
CCl_3^{2+}	28.4	2.86	0.16
Cl_2^+	30.8	206.02	6.78
CCl_2^+	35.4	2810.72	168.19
CCl_3^+	50.0	641.39	17.77

Tabla 6.2: Se muestran los valores de las áreas totales y residuales para la energía de 5keV.

X^+	Tiempo de vuelo (T) (μs)	Área total (A) (± 0.01) ua	Área residual (A_r) (± 0.01) ua
C^+	5.6	78.71	0.74
Cl^+	15.4	3472.33	122.37
CCl^+	20.6	2659.83	102.86
CCl_3^{2+}	27.4	1.73	0.28
Cl_2^+	30.4	359.67	1.06
CCl_2^+	35.2	7803.50	18.95
CCl_3^+	49.8	2356.67	12.19

Tabla 6.3: Se muestran los valores de las áreas totales y residuales para la energía de 7keV.

Tabla 6.4: Cálculo de las Áreas efectivas $A_\sigma(X^+)$ para la interacción $H^+ + CCl_4$. Las incertidumbres son ± 0.08 ua, ± 0.09 ua, ± 0.08 ua, ± 0.08 ua, ± 0.08 ua, ± 0.08 ua y ± 0.08 ua respectivamente.

Energía (keV)	$A_\sigma(C^+)$ (ua)	$A_\sigma(Cl^+)$ (ua)	$A_\sigma(CCl^+)$ (ua)	$A_\sigma(CCl_3^{2+})$ (ua)	$A_\sigma(Cl_2^+)$ (ua)	$A_\sigma(CCl_2^+)$ (ua)	$A_\sigma(CCl_3^+)$ (ua)
3	5.75	109.03	103.70	0.17	12.11	228.59	64.50
5	4.92	142.59	113.53	0.16	12.08	160.15	37.80
7	4.46	191.43	146.11	0.08	20.49	444.83	133.97

el tercer espectro (7 keV) se registraron valores de $P = (2,2 \pm 0,36) \times 10^{-5}$ Torr, $P_r = (4,5 \pm 0,4) \times 10^{-6}$ Torr e $i = (5,5 \pm 0,2) \times 10^{-8}$ A. Cabe señalar que para las tres pruebas la corriente i_r en general no cambió considerablemente con respecto a la corriente i , por lo tanto se tomó $i = i_r$.

Como se puede observar en la Tabla 6.4, en todo el intervalo de energías existe el mismo predominio en la formación de los iones, por lo que $A_\sigma(CCl_3^{2+}) < A_\sigma(C^+) < A_\sigma(Cl_2^+) < A_\sigma(CCl_3^+) < A_\sigma(CCl^+) < A_\sigma(Cl^+) < A_\sigma(CCl_2^+)$. Con la finalidad de conocer el comportamiento de las secciones transversales relativas asociadas a la formación de los fragmentos se realizó una gráfica (Fig. 6.4) donde se muestran las secciones relativas en función de las energías de aceleración y a partir de ella se observa la presencia de oscilaciones a lo largo de todo el intervalo energético. Iniciando con la sección transversal relativa del ion CCl_2^+ que comienza a crecer a los 3 keV, luego decrece en 5 keV y nuevamente creciente en 7 keV. Las siguientes secciones transversales corresponden a los iones Cl^+ y CCl^+ , primero decrecen a los 3 keV, luego aumentan en 5 keV y 7 keV; la sección del ion CCl_3^+ primero es creciente a los 3 keV, luego decreciente en 5 keV y nuevamente creciente en 7 keV. Finalmente las secciones restantes de los iones Cl_2^+ , C^+ y CCl_3^{2+} mantienen su intensidad a lo largo de las tres energías. Los resultados obtenidos son comparados con investigaciones llevadas a cabo con el uso de haces de electrones, debido a la falta de información tanto teórica como experimental en interacciones particulares de protones con la molécula CCl_4 . Sin embargo, los resultados no son en general los mismos, pero pueden ser usados como modelos para poder interpretar los procesos.

Para llevar a cabo esta comparación es necesaria que exista una equivalencia entre interacciones de protones y electrones para ello se realiza tomando como referencia el *tiempo de interacción*, esto es de acuerdo a su velocidad, ya que en la Sección 2.3 se mencionó que las secciones transversales dependen en general de la velocidad de las partículas in-

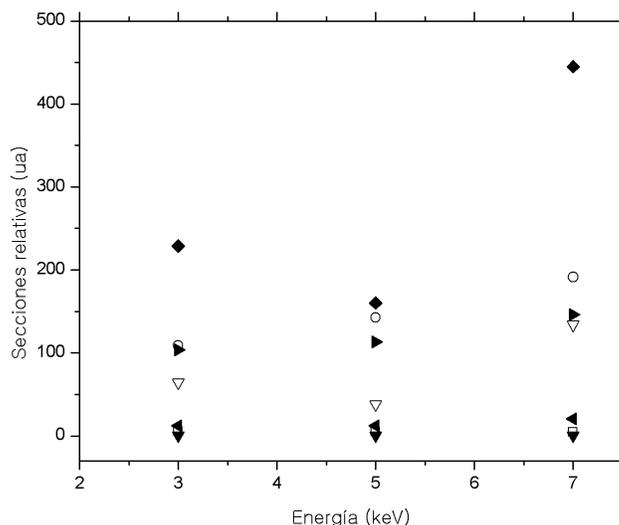


Figura 6.4: Secciones transversales relativas a 3, 5 y 7 keV. $\blacklozenge A_{\sigma}(CCl_2^+)$, $\circ A_{\sigma}(Cl^+)$, $\blacktriangleright A_{\sigma}(CCl^+)$, $\nabla A_{\sigma}(CCl_3^+)$, $\blacktriangleleft A_{\sigma}(Cl_2^+)$, $\square A_{\sigma}(C^+)$, $\blacktriangledown A_{\sigma}(CCl_3^{2+})$.

cidentes; esto conduce a considerar condiciones cinemáticas entre ambos haces, y para ello se requiere de un factor de proporcionalidad que relacione la equivalencia entre la energía cinética de los protones y la de los electrones bajo la condición de que su velocidad sea la misma. Dicho factor se determina a partir de las masas de los haces, esto es $m_p/m_e = 1832$ y de esta forma es posible la comparación entre ambos haces, entonces las energías de aceleración para protones utilizadas en este experimento de 3 keV, 5 keV y 7 keV corresponden a 1.6 eV, 2.7 eV y 3.8 eV para el caso de electrones respectivamente.

En una investigación realizada por Lindsay et al [49] abordan interacciones de $e + CCl_4$ y miden las secciones transversales asociadas a la producción de iones positivos en el intervalo entre 15 eV y 1000 eV mediante un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Sus resultados muestran que para ese intervalo de energías las secciones obedecen la

relación $\sigma(CCl_3^+) < \sigma(CCl_2^+) < \sigma(CCl^+) < \sigma(Cl^+) < \sigma(C^+) < \sigma(Cl_2^+) < \sigma(CCl_3^{2+})$, sin embargo al compararlos con las presentes mediciones no se obtuvo la misma relación y esto se debe a que los fragmentos CCl_3^+ dominan los espectros a energías más bajas, mientras que los fragmentos Cl^+ dominan los espectros a energías mayores seguido por los otros fragmentos [49], tales como el ion CCl_2^+ el cual resultó ser el fragmento más dominante en los resultados de la presente investigación, debido a que para que se lleve a cabo su formación, la molécula CCl_4 se tiene que fragmentar en más elementos y para ello se requieren energías de aceleración altas.

El ion CCl_3^{2+} presenta un comportamiento diferente a los anteriores, debido a que su formación es tan escasa que no se alcanza a percibir su presencia en los espectros, ya que se requieren energías de aceleración menores y este comportamiento concuerda con algunas investigaciones elaboradas previamente por diversos grupos de trabajo [46, 49, 51].

Capítulo 7

Conclusiones

Las secciones transversales de ionización y captura de electrones disociativos se midieron para el impacto de protones en CCl_4 a energías de 3, 5 y 7 keV, las cuales se lograron al encontrar los valores óptimos de operación de los principales elementos del acelerador lineal a bajas energías. A partir de las condiciones adecuadas las mediciones se llevaron a cabo dentro del régimen de colisión simple mediante el empleo de la técnica de espectrometría de masas de tiempo de vuelo.

A partir de las interacciones estudiadas se obtuvieron los espectros de tiempo de vuelo donde se observa la presencia de siete iones formados a partir del blanco: C^+ , Cl^+ , CCl^+ , Cl_2^+ , CCl_2^+ y CCl_3^+ .

El ion CCl_2^+ es el fragmento dominante respecto al resto de los iones, manteniendo el mismo predominio entre los diferentes canales asociados a la generación de los mismos. Sin embargo, los iones presentaron oscilaciones en las tres energías sin afectar dicha condición.

La presencia del ion CCl_3^{2+} en los espectros de tiempo de vuelo se da en las tres energías a pesar de que su formación es tan escasa que no se alcanza a percibir en los espectros.

Se lograron obtener secciones transversales relativas cuyos valores se encuentran dentro de las incertidumbres esperadas, sin embargo no fue posible compararlas con los espectros de otras investigaciones debido a que se llevaron a cabo en diferentes intervalos de energía de aceleración. En consecuencia, no se tienen las mismas medidas de las secciones transversales asociadas con la fragmentación de la molécula CCl_4 , aunque los resultados del presente trabajo aportan otras medidas diferentes por el hecho de haber utilizado otro tipo de partículas incidentes en particular haces de protones.

Apéndice A

Calibración

Se identificaron los fragmentos presentes en los espectros de tiempo de vuelo para las energías de 3, 5 y 7 keV, mediante una calibración realizada con un ajuste lineal. En la subsección 4.3.1 se explicó que el tiempo de vuelo de los iones está dentro del régimen lineal donde el tiempo es directamente proporcional a la masa de los iones de acuerdo con la relación de la Ec. 4.11. Para determinar dicho ajuste se tomaron aquellos puntos que cumplieran con la relación de la Ec. 4.11 o equivalentemente que su comportamiento fuera lineal; por lo que se obtuvo el siguiente ajuste lineal,

$$m(T) = (2,38 \pm 0,07)T - (2,26 \pm 2,17) \quad (\text{A.1})$$

En la Fig. A.1 se muestra la gráfica que presenta el ajuste de la Ec. A.1. Posteriormente se evalúan los tiempos de vuelo pertenecientes al espectro de 3 keV en la ecuación Ec. A.1 de ajuste para obtener el valor de las masas correspondientes a cada tipo de ion y los cuales se muestran en la Tabla A.1. Este procedimiento se efectúa para los espectros restantes de

las energías 5 y 7 keV.

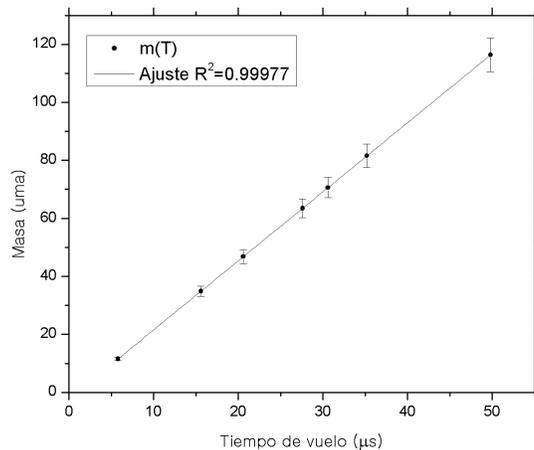


Figura A.1: Se muestra el ajuste lineal de los puntos seleccionados a 3 keV.

X^+	T (μs)	m (u)
C^+	5.8	11.558
Cl^+	15.6	34.897
CCl^+	20.6	46.805
CCl_3^{2+}	27.6	63.475
Cl_2^+	30.6	70.620
CCl_2^+	35.2	81.575
CCl_3^+	49.8	116.346

Tabla A.1: Se muestran las masas de los iones y es a partir de estos valores que se pueden identificar.

Apéndice B

Pruebas preliminares

En este capítulo se describe a cada uno de los parámetros utilizados durante la realización de las pruebas experimentales y a su vez se dan a conocer sus valores óptimos que maximizan la resolución de los resultados, los cuales fueron consultados previamente en la referencia 36.

B.1. Voltaje de enfoque

El voltaje de enfoque V_e se aplica al electrodo central de las lentes de Einzel (Fig. 4.2), y su efecto redirecciona a las partículas del haz que inicialmente tiendan a dispersarse. La verificación del voltaje V_e se realizó con la ayuda de una *bandera* que se ubica en la línea del acelerador y cuya posición es transversal a la dirección del haz, la cual consiste de una lámina rectangular de cobre de 8 cm de largo por 2 cm de ancho, de tal forma que el impacto de los iones sobre la bandera genera una corriente i_e que se registra en un

electrómetro analógico (Keithley 610-CR) y así se logra el monitoreo continuo del haz. Una vez que la corriente registrada es la adecuada, se retira la bandera para permitir el paso de los iones hacia la cámara de reacción.

El procedimiento que se llevó a cabo para la optimización del voltaje V_e fue el siguiente: primero se selecciona un voltaje de aceleración V_a fijo, posteriormente se varía el voltaje V_e hasta obtener una corriente i_e con intensidad máxima cuyo valor se encuentre en el intervalo 1×10^{-7} A a 4×10^{-6} A, de esta forma se logra aumentar el número de iones incidentes dentro de la zona de interacción.

B.2. Voltaje aplicado a las placas deflectoras de 10 grados

El voltaje de los diez grados V_{10} es otro parámetro que influye en la intensidad del haz y corresponde al voltaje aplicado a las placas de diez grados que se encuentran en la línea del acelerador. Al aplicar el voltaje V_{10} es necesario optimizar su valor para lograr que el haz pierda el menor número de protones a lo largo de su trayecto cuando se dirige hacia la cámara de reacción, y para ello se realizó el siguiente procedimiento: se comienza por seleccionar un voltaje de aceleración V_a constante, posteriormente se aplica a las placas deflectoras alrededor de 157 ± 4 V por cada 1 kV de voltaje de aceleración y a la vez se monitorea que la corriente registrada en la bandera i_e permanezca alrededor del intervalo de corrientes obtenidas en la optimización del voltaje de enfoque V_e .

B.3. Filtro de velocidades

Caracterización del haz

El siguiente paso consiste en garantizar que el haz esté compuesto únicamente de protones y para ello se hace uso del filtro de velocidades. El procedimiento a seguir de acuerdo con la forma en la que opera el filtro fue la siguiente: primero se aplica un voltaje V_f a las placas electrostáticas verticales paralelas y al mismo tiempo se hace circular una corriente eléctrica i_m por el electroimán, de tal forma que se proporciona el campo eléctrico E y el campo magnético B requeridos para seleccionar el tipo de ion de interés. Las consideraciones que se tomaron en cuenta previas a la caracterización del haz fueron las siguientes: el campo eléctrico E generado por las placas se considera uniforme en la región central del filtro, zona en la cual se espera que pase el haz; por otra parte el campo magnético B en esa misma región se toma dentro del régimen lineal, donde la intensidad del campo es proporcional a la corriente.

El procedimiento para la caracterización del haz se llevó a cabo de la siguiente forma. Se empieza por seleccionar un voltaje de aceleración específico V_a así como un voltaje en el filtro V_f (ambos son valores fijos) por lo que para este experimento se tomaron valores de 5 kV y 150 V respectivamente; posteriormente se realiza el registro de la corriente de los iones incidentes en la bandera i_e en función de la corriente aplicada al electroimán i_m , la cual se hace variar entre 0 A y 3 A. De esta forma se obtuvo una gráfica que se muestra en la Fig.B.1.

El haz de protones

Para conocer el parámetro de la corriente i_m que caracterice al haz de protones se evalúan en la Ec. 4.7 todos los parámetros así como las constantes cuyos valores son conocidos, los

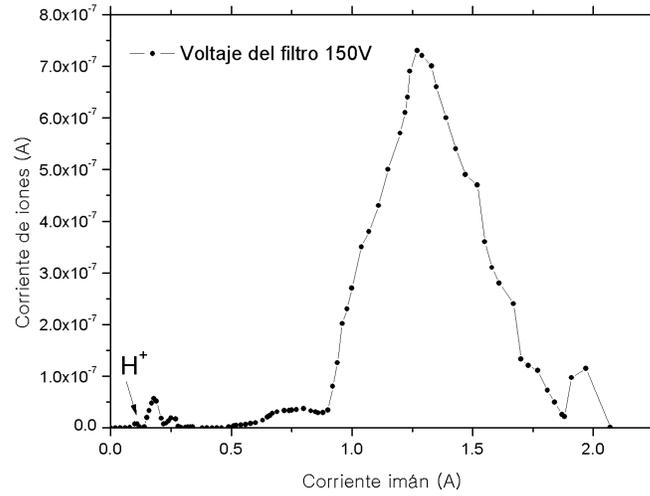


Figura B.1: Se muestra la gráfica de la corriente i_e en función de la corriente del electroimán i_m .

cuales son: $V_a = (5000 \pm 0,5) V$, $V_f = (150 \pm 0,5) V$, $d = (1,78 \pm 0,05) cm$ y $k = (3,544 \pm 0,225) \times 10^{-2} T/A$, donde el valor de la constante k relaciona la corriente inducida en el electroimán con el campo magnético generado en la zona central del filtro de velocidades [35]. Después de evaluar las corrientes i_m junto con los otros parámetros en la Ec. 4.7, se obtuvieron las masas asociadas a cada una de ellas y en las cuales se halló una masa cuyo valor se acercara a la masa de los protones. Por lo tanto se encontró en $i_m = (0,24 \pm 0,005) A$ que los iones seleccionados tienen una masa con un valor de

$$m = (1,63 \pm 0,06) \times 10^{-27} kg$$

el cual es cercano a la masa de los protones reportado en la literatura como $1,67 \times 10^{-27} kg$ y cuya incertidumbre relativa es del 2.4%, por lo tanto se verifica que el haz está compuesto de protones.

B.4. Caja de Faraday

Una vez que se logra obtener una corriente óptima, estable y cuya composición sea únicamente de protones, se requiere que el haz atraviese toda la línea del acelerador para que de esta forma llegue a la cámara de reacción y así se efectúen las colisiones. Es necesario monitorear a dicha corriente durante las pruebas, debido a que su intensidad afecta el conteo de los fragmentos formados durante las colisiones, y para ello se utiliza la *caja de Faraday*. El acelerador cuenta con una caja que posee geometría cilíndrica, con una apertura de incidencia de los iones de aproximadamente 2 cm de diámetro, y cuya función es medir la corriente absoluta generada por el haz, esto es se logra debido a que el electrodo (disco de cobre) que sirve como detector se encuentra rodeado de un electrodo cilíndrico, al cual se le aplica un voltaje negativo de -150 V y de esta forma se evita la pérdida de electrones debida al propio impacto de los iones.

La caja está colocada formando un ángulo de inclinación de aproximadamente quince grados con respecto a la trayectoria de incidencia de los protones, para separar a las partículas neutras de las cargadas en la región posterior a la zona de reacción. Por otra parte para que los iones incidan dentro de la caja y su corriente sea registrada, es necesario desviarlos y para ello se aplica un voltaje de deflexión V_d a un par de placas electrostáticas verticales, las cuales se encuentran antes de la caja. Cabe señalar que el voltaje aplicado V_d depende de la velocidad de los iones y en consecuencia de su energía. Por lo que, el valor del voltaje V_d que se requiere para registrar una incidencia óptima de protones sobre la caja de Faraday es de aproximadamente 230 V por cada 1 kV de V_a ¹.

¹En este intervalo de voltajes V_d la corriente se mantiene cerca de 4×10^{-8} A esto es, que inciden alrededor de 2×10^{11} protones por segundo

B.5. Región de colisión simple

Las mediciones de las secciones transversales se efectúan una vez que se define el valor de la presión P , ya que es a partir de este parámetro que se mide la cantidad de partículas del blanco que ingresan a la cámara de reacción, de tal forma que esta presión asegure un número suficiente de moléculas del blanco para obtener así una definición óptima en los espectros de tiempo de vuelo, al considerar en todo momento que las colisiones ocurran dentro del *régimen de colisión simple*. En la gráfica de la Fig. B.2 se pueden observar los valores de la presión P para los cuales, las colisiones se efectúan dentro del régimen de colisión simple.

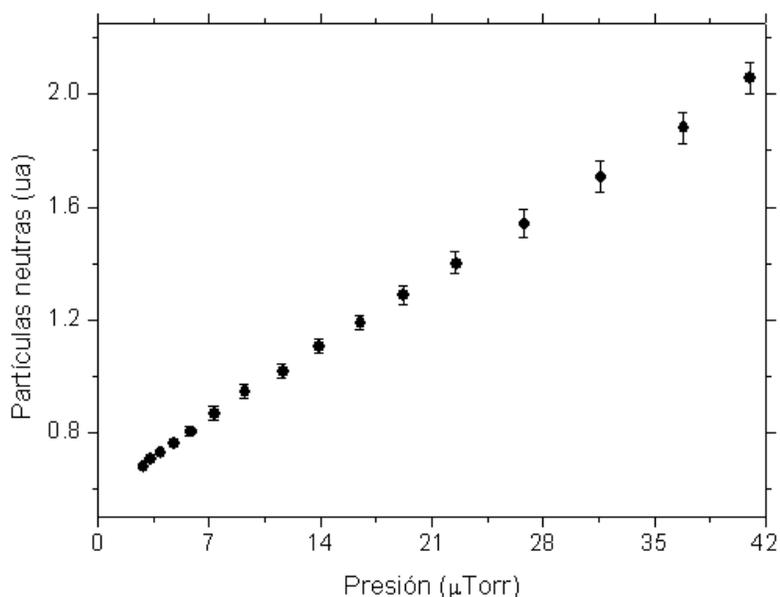


Figura B.2: *Región de colisión simple en colisiones de $H^+ + CO_2$ a 5 keV [36].*

Para que las colisiones se efectúen dentro del régimen de colisión simple es necesario tomar la presión P dentro del régimen lineal, donde las fracciones de las partículas F_i

resultantes del proceso de colisión son proporcionales a la presión P del blanco y para ello su valor debe encontrarse por debajo de 3×10^{-5} Torr como se muestra en la Fig. B.2. Resulta ser conveniente tomar presiones alrededor de 1×10^{-5} Torr al momento de llevarse a cabo las mediciones de las secciones transversales, ya que con estas presiones se logra una resolución óptima en los espectros.

Bibliografía

- [1] Deepak M., *Physics of Ion Impact Phenomena*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1991.
- [2] Edmond de Hoffmann and Vincent S., *Mass Spectrometry. Principles and Applications*, 3rd ed, John Wiley and Sons, Chichester, England.
- [3] Rudd M. E., DuBois R. D., Toburen L. H., Ratcliffe C. A. and Goffe T. V., *Cross Sections for Ionization of Gases by 5-4000-keV Protons and for Capture by 5-150-keV Protons*, Phys. Rev. A **28** 6, pp. 3244-3257, 1983.
- [4] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*, Wiley Inc., 1998.
- [5] Allen N. D. C., Bernath P. F., Boone C. D., Chipperfield M. P., Fu D., Manney G. L., et al., *Global carbon tetrachloride distributions obtained from the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE)*, Atmos Chem Phys, pp.139-149, 2009.
- [6] Grace H. Ho, *Absolute photoabsorption cross section of CCl₄ in the energy range 6-250eV*, Chem Phys, pp.101-111, 1997.
- [7] A. D. González, D. Fregenal, S. Suárez, *Colisiones ión-átomo: una oportunidad para*

- estudiar fenómenos dinámicos complejos*, Phys. B 31, L257 (1998).
- [8] Marvin L. G. and Kennet M. W., *Collision Theory*, John Wiley and Sons, Chicago USA, 1967.
- [9] Massey H. S., *Collisions Between Atoms and Molecules at Ordinary Temperatures*, University College, London, 1949.
- [10] Hasted J. B., *Physics of Atomic Collisions*, second edition, Butterworth and Co. Ltd., 1972.
- [11] Boris M. S., *Physics of Atoms and Ions*, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- [12] Loucas G. C. and James K. O., *Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases*, Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- [13] Jürgen H. Gross, *Mass Spectrometry*, 3rd ed, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004.
- [14] Stier P. M. and Barnett C. F., *Charge Exchange Cross Sections of Hydrogen Ions in Gases*, Phys. Rev. **103** 4, pp.896-907, 1956.
- [15] Hasted B. and Lee A. R., *The Near adiabatic Criterion in Charge Transfer Collisions*, Proc. Phys. Soc. **79**, pp.702-709, 1962.
- [16] H. C. Straub, P. Renault, B. G. Lindsay, K. A. Smith and R. F. Stebbings, *Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H₂, N₂ and O₂ from threshold to 1000eV*, Phys. Rev. A **54**, pp.2146-2153, 1996.
- [17] González M. O., Gleason C. e Hinojosa G., *Principios fundamentales, técnicas de medición y análisis de datos en un acelerador de iones*, Rev. Méx. Fís. E **54** 2,

- pp.104-119, 2008.
- [18] Boesl U., *Time-of-flight Mass Spectrometry: Introduction to the basics*, Rev **36**, pp.86-109, 2017.
- [19] Massey H. S. and Gilbody H. B., *Electronic and Ionic Impact Phenomena Volume IV, Recombination and Fast Collisions of Heavy Particles*, second edition, Oxford University Press, 1974.
- [20] Smith F. T., Marchi R. P. and Dedrick K. G., *Impact Expansions in Classical and Semiclassical Scattering*, Phys. Rev. **150** 1, pp.79-91, 1966.
- [21] Bates D. R. and McCarroll R., *Electron Capture in Slow Collisions* Proc. Phys. Soc. A., **245** 1241, pp.175-183, 1958.
- [22] J. de Fouw., *Carbon Tetrachloride*, World Health Organization Geneva, pp. 6-172, 1999.
- [23] U.S. Environmental Protection Agency, *Health assessment document for carbon tetrachloride*, EPA-600/8-82-001F, 1984.
- [24] B. A. Thrush, *The Chemistry of the Stratosphere*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **296**, 149-160, 1980.
- [25] Hanwant Bir Singh, Douglas P. Fowler and Thomas O. Peyton, *Atmospheric Carbon Tetrachloride: Another Man-Made Pollutant*, American Association for the Advancement of Science, A **192** 4245, pp.1231-1234, 1976.
- [26] Q. Liang, P. A. Newman and S. Reimann, SPARC Report on the Mystery of Carbon Tetrachloride, SPARC Report No.7, WCRP-13/2016.

- [27] P. Chipperfield M., L. Qing, R. Matthew, H. Ryan, A. Montzka Stephen et al.: *Model sensitivity studies of the decrease in atmospheric carbon tetrachloride*, Atmos. Chem. Phys., **16**, pp.15741-15754, 2016.
- [28] J. J. Harrison, D. Boone Christopher and F. Bernath Peter, *New and improved infrared absorption cross sections and ACE-FTS retrievals of carbon tetrachloride (CCl₄)*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **186**, pp.139-149, 2017.
- [29] Grace H. Ho, *Absolute photoabsorption cross section of CCl₄ in the energy range 6-250eV*, Chem. Phys., **226**, pp. 101-111, 1998.
- [30] Cicerone R. J., Stolarski, R. S. and Walter S., *Stratospheric ozone destruction by man-made chlorofluoromethanes*, Journal Science, **185**, pp. 1165-1167, 1974.
- [31] Harrison J. J. et al.: *Phosgene in the Upper Troposphere and Lower Stratosphere: A Marker for Product Gas Injection Due to Chlorine-Containing Very Short Lived Substances*, Geophysical Research, **46**, pp. 1032-1039, 2018.
- [32] Colutron Research Corporation, *Manual de operación para el cañón modelo G-1 y G-2*, 2008.
- [33] Hemenway C. L., Henry W. R. and Caulton M., *Física electrónica*, Ed. Limusa, México, 1976.
- [34] Colutron Velocity Filters Models 300, 600 and 600-B, *Manual de operación para el filtro de velocidades modelo 300*, 2008.
- [35] López Patiño J., *Detección de los Fragmentos del Blanco en la Colisión de Protones a Bajas Energías en Aire*, Tesis de Maestría, México D.F., 2011.

- [36] López Patiño J., *Procesos disociativos en colisiones de protones a bajas energías en gases atmosféricos*, Tesis de Doctorado, México D.F., 2016.
- [37] Fogel I. M. and Mitin R. V., *Formation of Negative Hydrogen Ions by Collision of Protons with Gas Molecules*, Soviet Phys. J., 3, pp.334-339, 1956.
- [38] MCS-pci, *Hardware and Software User's Manual*, Advanced Measurement Technology, Inc., pp.1-6, 2004.
- [39] Delcroix J. L., *Introducción a la Teoría de los Gases Ionizados*, Ed. Alambra S.A., primera edición española, Madrid, 1968.
- [40] AVS, *Science and Technology of Materials, Interfaces and Processing*, <http://www.aip.org/avsguide/refguide/workingpress.html>, 2019.
- [41] Channeltron, *Electron Multiplier Handbook for mass spectrometry applications*, pp.9-12, BURLE.
- [42] Ficha Internacional de Seguridad Química: *Tetracloruro de carbono*, <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/Oa100/nspn0024.pdf>, 2019.
- [43] Baird D. C., *Experimentación: Una Introducción a la Teoría de Mediciones y al Diseño de Experimentos*, segunda edición, Prentice-Hall, México, 1991.
- [44] Leybold, *Manual de Operación, PENNING Transmitter PTR-225, PTR-225-S y PTR-237*, Alemania, 2014.
- [45] H. Deutsch, K. Leither and T. D. Märk, *Unimolecular decay of CF_4^+ and CCl_4^+* , Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **67**, pp.191-197, 1985.

- [46] K. Leither, K. Stephan, E. Märk and T.D. Märk, *Absolute Partial and Total Electron Ionization Cross Sections for CCl₄ from Threshold up to 180eV*, Plasma Chem. and Plasma Proc. **4**, 4, pp. 235-249, 1984.
- [47] Y. J. Kime, D. C. Driscoll, P. A. Dowben, *The stability of the carbon tetrahalide ions*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **83**, 1987.
- [48] J. R. Bews and C. Glidewell, *Molecular fragmentations. Part IV: The mass spectral fragmentation of carbon tetrachloride*, J. Mol. Struct., **71**, pp.287-296, 1981.
- [49] B. G. Lindsay, K. F. McDonald, W. S. Yu, R. F. Stebbings and F. B. Yousif, *Electron-impact ionization of CCl₄ and CCl₂F₂*, J. Chem. Phys. **121**, pp.1350-1356, 2004.
- [50] A. C. F. Santos, J. B. Maciel and G. G. B. de Souza, *Valence and core level ionization of the CCl₄ molecule*, J. of Electron Spectrom. and Related Phenomena, pp.236-240, 2007.
- [51] B. Sierra, R. Martínez C. Redondo and F. Castaño, *Electron-impact dissociative ionisation of the CCl₄ molecule*, Int. J. Mass Spectrom. **246**, pp.105-112, 2005.