



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y ÓPTICA DE LA
DESCARGA LUMINISCENTE DE UN PLASMA DE N₂O**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS (FISICA)

PRESENTA:

ROBERTO PÉREZ MARTÍNEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA

COMITÉ TUTORAL: DRA. BEATRIZ E. FUENTES MADARIAGA
DR. FERMÍN CASTILLO MEJÍA



posgrado en ciencias físicas
u n a m

MÉXICO, D.F.

2009



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.

"Cuantos hombres se precipitan hacia la luz, no para ver mejor sino para brillar."

Nietzsche

Esta tesis está dedicada a mi hijo José Carlos Pérez Muñoz, el más grande motor para seguir adelante, te amo.

INDICE

RESUMEN	5
INTRODUCCIÓN	6
CAPITULO I FUNDAMENTO TEÓRICO	8
1.1 Estados Estacionarios.....	8
1.2 Interacción de la radiación con la materia.....	14
1.3 Física de Plasmas.....	18
1.4 Neutralidad eléctrica en un Plasma.....	21
1.5 Teoría de Moléculas.....	23
1.5.1 La molécula de Hidrógeno, ideas de la teoría de enlace químico.....	27
1.5.2 Comparación de términos Moleculares con términos Atómicos.....	28
1.5.3 Notación Espectroscópica.....	30
CAPITULO II SISTEMA EXPERIMENTAL	32
2.1 Descripción del Experimento y Parámetros de Operación.....	32
2.2 Sistema de vacío.....	34
2.2.1 Bomba Mecánica.....	37
2.2.2 Bomba Turbomolecular.....	38
2.3 Electrodo.....	39
2.4 Efectos de la presión en el Plasma.....	42
2.5 Sistema Eléctrico.....	43
2.5.1 Efectos de la naturaleza del gas.....	43
2.6 Chispa negativa y el espacio oscuro de Faraday.....	45
2.6.1 La columna positiva.....	45
CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46

3.1 Caracterización eléctrica.....	46
3.2 Mediciones de emisión de espectro.....	47
3.3 Caracterización óptica.....	49
3.4 Discusión General.....	56
CAPITULO IV.....	61
4.1 Conclusiones.....	61
REFERENCIAS.....	64

RESUMEN

Este trabajo considera la caracterización eléctrica y óptica de la descarga luminiscente de un plasma de N_2O , en el modo anormal luminiscente usando espectroscópica óptica. La corriente de descarga total y el voltaje aplicado son medidos usando técnicas convencionales. La emisión espectroscópica óptica se utilizó para determinar las líneas principales de emisión de la descarga luminiscente del plasma de N_2O a presiones entre 0.5 y 4.0 Torr.

Se muestra que el intervalo de emisión de la descarga esta principalmente entre 300 – 400 nm. Las líneas de emisión a 315.98, 337.55, 354.20, 357.24, 380.09 y 391.42 nm correspondientes a las especies NO , O_2 , y O_2^+ son las líneas dominantes en la descarga luminiscente de plasma de N_2O . La intensidad de las líneas de emisión muestran un incremento lineal con la corriente de descarga hasta 0.6 A seguido una saturación a corrientes mayores.

Los objetivos específicos de este proyecto son:

El estudio experimental de caracterización de plasmas. En particular se estudiará el plasma de N_2O variando las siguientes condiciones:

- i) La presión de plasma de 0.5 a 5.0 Torr.
- ii) El voltaje aplicado a los electrodos (de 500 a 3000 volts).

INTRODUCCIÓN

El conocimiento de las interacciones electrón-molécula o ión-molécula son de vital importancia en muchas áreas de la tecnología moderna [23], [24], por ejemplo en las áreas energéticas, químicas, ingeniería eléctrica, vida y radiación, en las ciencias ambientales y atmosféricas. Junto al vapor de agua y al dióxido de carbono CO_2 , el óxido de nitrógeno (N_2O) es uno de los gases que se encuentran en el medio ambiente. La interacción entre electrones y las moléculas de N_2O ha sido estudiada por varios años y el interés en esta molécula se ha mantenido debido a la necesidad de conocer los valores de las secciones eficaces y de datos espectroscópicos que ayuden a explicar la posible importancia de este gas en varias situaciones atmosféricas [2]. Otro aspecto importante del N_2O es su uso en láseres, por lo que se tiene la necesidad de entender el mecanismo relevante que ocurre en el láser N_2O [3]; se conoce que se produce un amplio intervalo de fragmentación metaestable debido a la disociación de N_2O , [4], [5], esta puede ser una especie muy activa en cualquier situación de descarga.

En cuanto a las aplicaciones. El procesamiento de plasmas para la deposición de películas delgadas de silicio (Si) es una técnica importante, que se usa en la industria micro-electrónica. En muchos casos prácticos, la técnica de plasmas aumenta la deposición, lo cual es útil para la producción de películas delgadas, incluso, el uso óptimo de tales técnicas requieren un buen entendimiento de las propiedades físicas y químicas de la descarga de gas y de los procesos básicos. El gas N_2O fue escogido debido a que constituye la mayor componente de la mezcla N_2O/SiH_4 usada para depositar películas delgadas de SiO_2 [6], [7].

Por razones cinéticas y termodinámicas, las temperaturas altas en la atmósfera se deben a grandes concentraciones de NO [8]. La disociación de N_2O en las partes atmosféricas altas resultan en la producción de fragmentos de NO . En la atmósfera libre, el NO es oxidado a óxidos nítricos mayores tales como N_2O . En contacto con humedad, el N_2O forma ácido nítrico, el cual es nocivo para la salud humana y daña el medio ambiente. Es más, por exposición a los rayos solares, el óxido nítrico reacciona con componentes orgánicos volátiles gaseosos, mayormente hidrocarburos (HC), y forma smog primaveral, y también ozono.

Las técnicas de plasma son propuestas [9] para limpiar los gases de emisión de las plantas de generación eléctrica mediante la quema de carbón, para remover N_2O de las máquinas de diesel o para mejorar los valores de emisión que ocurren durante el limpiado y pintado de superficies. Dependiendo de las condiciones y requerimientos en cuestión, se han estudiado una variedad de descargas eléctricas con respecto a su habilidad para reducir contaminantes tóxicos tales como NO_x y SO_x o hidrocarburos [10].

Todas las técnicas de plasma tienen en común, proveer electrones, iones negativos y positivos, radicales libres, y otras especies atómicas o moleculares activas en el volumen de gas [25], [26], donde se busca una operación bajo presión atmosférica. Sin embargo, su influencia sobre la caracterización óptica de una descarga eléctrica luminiscente de plasma no ha sido todavía estudiada a presiones de pocos Torr.

En esta investigación presentamos los resultados sobre la caracterización eléctrica y óptica de la descarga luminiscente de un plasma de N_2O .

CAPÍTULO I

FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 ESTADOS ESTACIONARIOS

La existencia de los espectros de emisión y de absorción compuestos de frecuencias bien definidas o características fue un problema que intrigó a los físicos de fines del siglo XIX y de principios del XX. Para resolver este problema Niels Bohr (1885-1962) propuso una idea nueva y revolucionaria en 1913. Supongamos que un átomo que está en el estado de energía E absorbe radiación de frecuencia ν y, por tanto, pasa a otro estado de energía mayor E' . El cambio en la energía del átomo es $E' - E$. Por otro lado, la energía absorbida de la radiación en un solo proceso debe ser la de un fotón, $h\nu$. La conservación de la energía requiere que ambas cantidades sean iguales [11]. Así

$$E' - E = h\nu \quad \text{o} \quad \Delta E = h\nu \quad (1)$$

Esta expresión que se conoce como **fórmula de Bohr**. Del mismo modo, si el átomo pasa de un estado de energía E' a otro de menor energía E , la frecuencia de la radiación emitida debe estar dada por (1).

El hecho de que sólo ciertas frecuencias, $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$, son observadas en la absorción y en la emisión de radiación se puede explicar si se supone que la energía del átomo sólo puede tener ciertos valores E_1, E_2, E_3, \dots , hipótesis que se conoce como cuantización de la energía. Cada valor permitido de la energía se conoce como nivel de energía. Entonces, las únicas frecuencias posibles en la emisión o absorción de radiación son las correspondientes a las transiciones entre los niveles de energía permitidas; esto es,

$$\nu = (E' - E)/h \quad \text{o} \quad \Delta E/h = \nu \quad (2)$$

donde E y E' son las energías de los dos estados implicados. Por tanto, se puede decir que los espectros atómicos son una prueba indirecta de la cuantización de la energía y de la existencia de niveles de energía. La suposición de Bohr se puede plantear ahora como:

La energía de un sistema ligado de cargas –ya sea de un átomo, una molécula o un núcleo- puede tener sólo ciertos valores E_1, E_2, \dots ; esto significa que la energía está cuantizada. Los estados correspondientes a tales energías se conocen como estados estacionarios y los valores posibles de la energía, como niveles de energía.

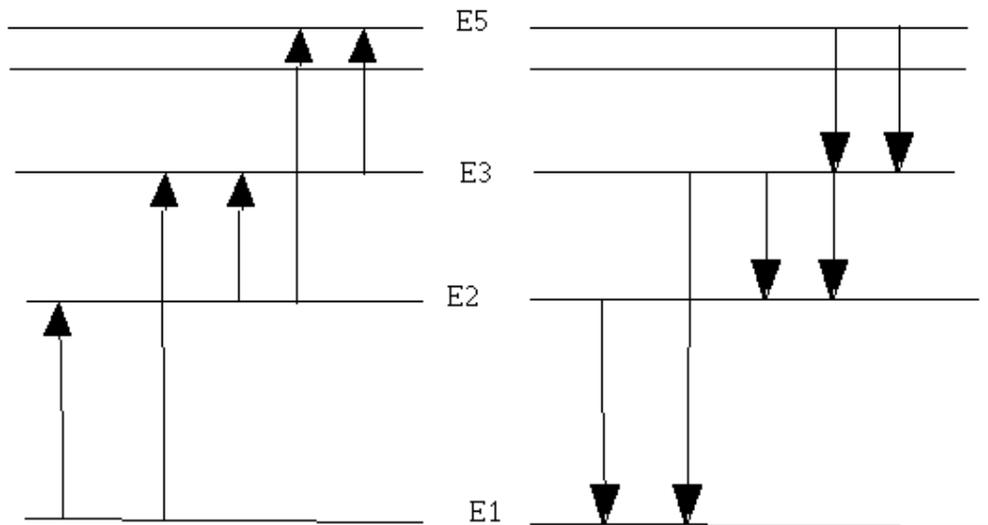
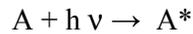
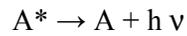


Figura 1.1 Transiciones entre estados estacionarios ($E_2 > E_1$).

La absorción de radiación electromagnética (o de cualquier otro tipo de energía) da como resultado una transición en un átomo, molécula o núcleo, de un **estado estacionario** a otro de mayor energía; la emisión de radiación electromagnética tiene como resultado el proceso inverso. La frecuencia de la radiación implicada en cualquiera de estos procesos está dada por la ecuación (2). En la Figura 1.1 se muestran algunas transiciones de absorción y emisión de manera esquemática. El proceso en el que un átomo que está en el estado fundamental (representado por A) absorbe un fotón y pasa a un estado excitado (A^*), se representa mediante



El proceso inverso, o sea, la emisión de un fotón por un átomo en un estado excitado, se puede expresar mediante



También se puede excitar un átomo a un estado estacionario de energía mayor mediante colisiones inelásticas. Por ejemplo, si algunos electrones rápidos pasan por un gas, muchos átomos de éste son excitados debido al efecto fotoeléctrico, esto es,



Los átomos excitados regresan al estado fundamental con la emisión de un fotón. Este es el principio sobre el cual funcionan las lámparas de mercurio y es también la razón de que una descarga eléctrica en un gas esté acompañada por emisión de luz, como en los relámpagos. Así pues, se puede establecer que

Cuando un sistema ligado de cargas (un átomo, una molécula, un sólido o un núcleo) absorbe o emite energía en forma de fotón, o en otra forma, pasa de un estado estacionario a otro.

La idea de los estados estacionarios plantea una seria dificultad con la teoría de Maxwell aplicada a los átomos. Cuando un electrón se mueve alrededor de un núcleo en un átomo, su movimiento tiene aceleración tangencial y centrípeta; es decir, su movimiento es acelerado. Por tanto, se podría pensar que el electrón estaría emitiendo energía de manera continua. En consecuencia, la energía del electrón disminuiría continuamente y su órbita se estaría reduciendo, lo que haría imposible la existencia de estados estacionarios. Sin embargo, no se ha observado esta contracción de la materia ni la radiación continua de energía asociada a ella. Como no se cumplen las predicciones de la electrodinámica formulada por Maxwell, se puede concluir que un electrón (o una partícula cargada) que se mueve en un estado estacionario está gobernado por principios

adicionales que aún no se han tomado en cuenta. Tales principios constituyen la rama de la física conocida como **Mecánica Cuántica**.

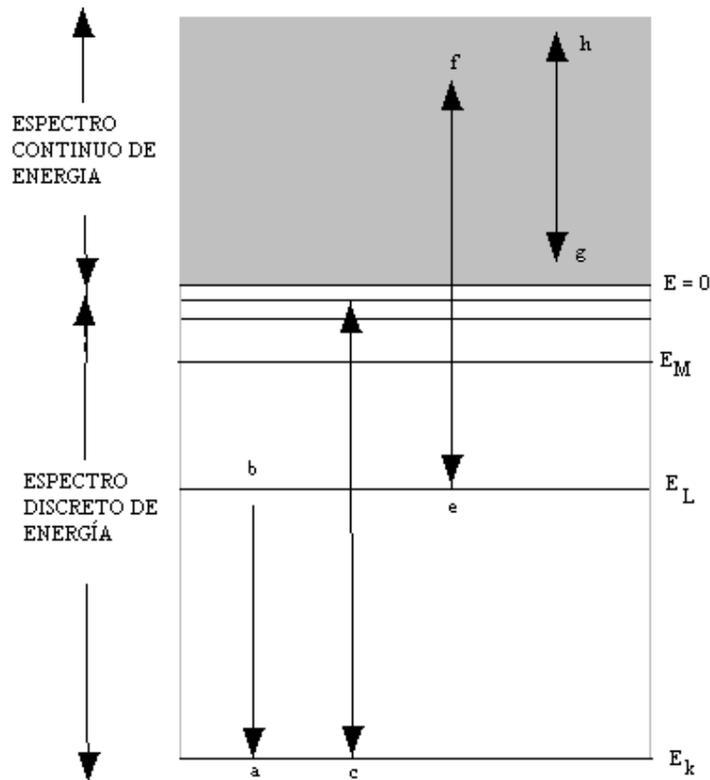


Figura 1.2 Espectros discreto y continuo de energía de un sistema protón-electrón. El espectro discreto corresponde a los estados estacionarios del átomo de hidrógeno.

En muchos casos, todos los valores de la energía en cierto intervalo de energías están permitidos y se tiene un espectro **continuo de energía**. Por ejemplo, si se considera el caso de un electrón y un protón y se toma el cero de energía cuando ambas partículas están en reposo y separadas por una distancia muy grande, entonces, todos los estados estacionarios discretos tienen energía negativa y corresponden a estados ligados en los que el electrón se mueve alrededor del protón formando un átomo de hidrógeno. La energía de tales estados sólo puede tener ciertos valores E_K, E_L, E_M, \dots , (Fig. 1.2) dados por la ecuación:

$$E = -2.177 \times 10^{-18} Z^2/n^2 = (-13.598 Z^2 / n^2) eV$$

Por lo que se dice que su energía está cuantizada. Por otro lado, los estados de energía positiva no están ligados y su energía no está cuantizada. Corresponden a la situación en la que un electrón es lanzado desde una distancia muy grande, con cierta energía cinética inicial, contra el protón; el electrón, después de pasar cerca del protón, es desviado de la dirección original de su movimiento y se aleja hasta el infinito sin la formación de un estado ligado, dando como resultado una dispersión. La energía del sistema, en este caso, está determinada por la energía cinética inicial del electrón, la cual se puede escoger arbitrariamente, y por tanto, no está cuantizada. Es posible que en el proceso el electrón emita un fotón, disminuyendo su energía. Si la energía del fotón no es muy grande, la energía del electrón sigue siendo positiva. Sin embargo, si la energía del fotón no es muy grande, el electrón puede ser capturado en uno de los niveles de energía negativa correspondiente a un átomo de hidrógeno.

Por tanto, las transiciones pueden ocurrir entre dos estados del espectro discreto de energía, como *ab* y *cd* en la Fig.1.2 entre un estado del espectro discreto y uno del continuo, como *ef*, o entre dos estados del espectro continuo, como *gh*.

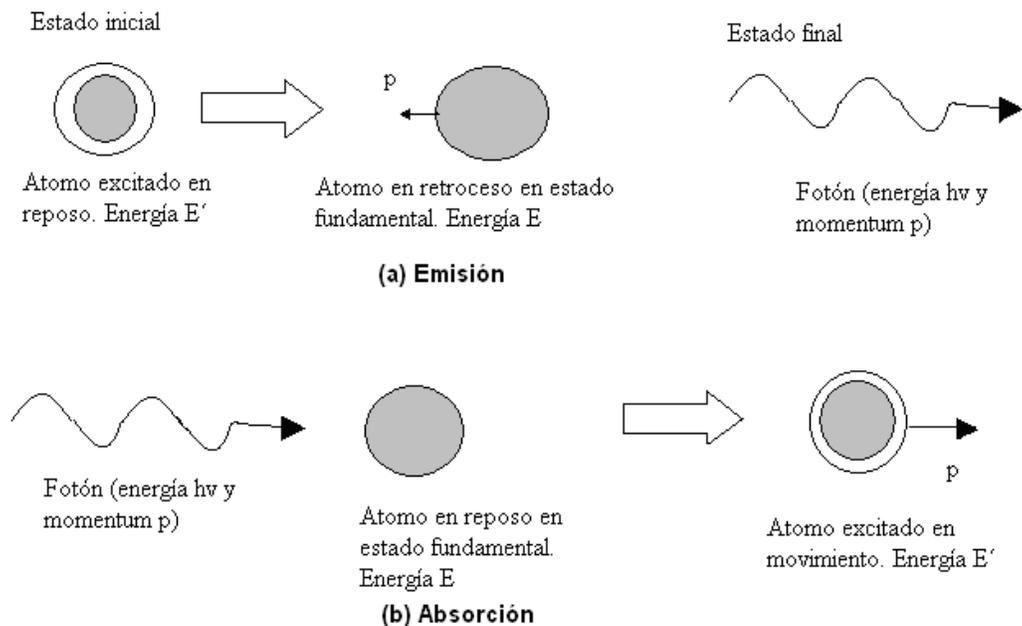


Figura 1.3 Efectos de retroceso en la emisión y absorción de la radiación.

Cuando un átomo que se encuentra en el estado excitado E' (Fig. 1.3(a)) y en reposo en el sistema L emite un fotón de energía $h\nu$, y momentum $p = h\nu/c$. La conservación del momentum requiere que el átomo retroceda con un momentum igual a p y, por

consiguiente con energía cinética $p^2/2m_{\text{átomo}}$. De aquí que para la emisión de radiación se tiene que:

$$E = h\nu + (\text{energía cinética de retroceso del átomo})$$

Por otro lado, si un átomo, en su estado fundamental E y en reposo en el sistema L (Fig. 3b) absorbe un fotón de energía $h\nu$ y momentum $p = h\nu/c$, el átomo no sólo es excitado al estado E' , sino que es puesto en movimiento con momentum p . Por tanto, en la absorción se tiene que:

$$h\nu = E + (\text{energía cinética de retroceso del átomo})$$

Se concluye entonces que la ecuación de Bohr, (1), debe corregirse pues en la emisión, la energía del fotón es menor (y en la absorción es mayor) que la diferencia de energías de los estados estacionarios implicados, en una cantidad igual a la energía de retroceso del sistema.

Lo mismo se aplica a las moléculas y núcleos. En general, la energía de retroceso es despreciable y se puede ignorar en muchos casos, especialmente en las transiciones atómicas y moleculares. Sin embargo, en las transiciones nucleares los efectos de retroceso son relativamente más importantes debido a la mayor energía de los fotones. Una manera de minimizar el efecto de retroceso es introducir el átomo en una red cristalina. La energía de retroceso es entonces $p^2/2m_{\text{cristal}}$ y, como m_{cristal} es muy grande, la energía de retroceso se hace muy pequeña y se puede ignorar.

Otro factor que afecta a la ecuación (2) es un efecto cuántico llamado ensanchamiento del nivel de energía. Este efecto está relacionado con lo que se conoce como probabilidad de transición de un nivel de energía a otro de menor energía. La consecuencia es que la energía de los estados estacionarios no está definida de manera precisa, sino que se extiende sobre un intervalo que va de $E-e$ hasta $E+e$ donde e es un muy pequeña en comparación con E , y es del orden de 10^{-7} eV para niveles de energía atómicos. El resultado es que la frecuencia de la transición entre dos niveles de energía no está bien definida y las líneas espectrales aparecen un poco borrosas en un espectro de alta resolución. Se dice que la línea espectral tiene un ancho natural, que se debe agregar al ensanchamiento Doppler.

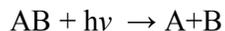
1.2 INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA

La interacción de la radiación con la materia es uno de los procesos fundamentales responsables de muchos de los fenómenos que ocurren en el universo [11]. Por ejemplo, la Tierra está sujeta a un flujo continuo de radiación electromagnética proveniente del Sol, que hace que la vida sea posible en la Tierra mediante el proceso de fotosíntesis. Este proceso consiste en la formación de nuevos componentes, principalmente carbohidratos, a partir de la síntesis de carbono y agua como resultado de la absorción de fotones. El compuesto llamado clorofila es de la mayor importancia en esta reacción. El proceso se puede expresar de manera simplificada como:



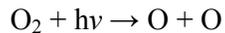
El número n de fotones implicados no es fijo; su energía se encuentra principalmente en la región visible del espectro. El proceso es mucho más complicado de lo que la ecuación anterior puede sugerir. La fotosíntesis es importante no sólo porque produce carbohidratos, que es la principal fuente de alimento (y por tanto de energía) de la mayoría de los organismos vivos, sino porque, al liberar oxígeno, controla la cantidad de este elemento en la atmósfera. El oxígeno, por otro lado, se consume rápidamente en los muchos procesos de oxidación que ocurren en la Tierra, como la combustión y la respiración. La fotosíntesis es sólo un ejemplo de muchas reacciones que se inician con la absorción de los fotones de una cierta energía; el estudio de tales reacciones se conoce como **fotoquímica**.

Otro proceso debido a la absorción de radiación es la disociación de una molécula por la absorción de un fotón, proceso conocido como fotodisociación. Esto es,

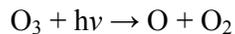


Una de tales reacciones, de gran importancia geofísica y biológica, es la disociación del oxígeno de la atmósfera mediante la absorción de radiación ultravioleta cuya longitud de onda está entre 160nm y 240 nm (es decir, fotones con energía entre 5.2 eV y 7.8 eV).

Se puede expresar este proceso mediante la ecuación.



El oxígeno atómico que se produce se combina con el oxígeno molecular para formar ozono, O_3 , que a su vez sufre disociación fotoquímica por la absorción de radiación ultravioleta cuya longitud de onda está entre 240nm y 360 nm (es decir, fotones de energía entre 5.2 eV y 3.4 eV). La reacción es:



Estas dos reacciones son sometidas a radiación ultravioleta tan intensamente que eliminan casi toda la radiación ultravioleta proveniente del Sol antes de que alcance la superficie terrestre. Si la radiación ultravioleta llegara a la superficie, destruiría muchos organismos mediante reacciones fotoquímicas con los componentes celulares, enzimas, etc. Esta es la razón por la cual es muy importante no destruir irreversiblemente la capa de ozono de la parte superior de la atmósfera.

El proceso fotográfico es una reacción fotoquímica. Debido a la acción de la radiación, las moléculas del bromuro de plata se descomponen y los átomos de plata forman la llamada imagen latente sobre una película sensible. En el proceso posterior, la película es tratada para fijar los iones de plata en ella y así formar una imagen permanente.

Cuando un fotón tiene energía suficiente, su absorción por un átomo o una molécula puede producir la expulsión de un electrón, lo que provoca la ionización del átomo o molécula. Se puede expresar el proceso como:



Este proceso, conocido como fotoionización, es el equivalente del efecto fotoeléctrico en metales. Por tal razón también se le llama efecto fotoeléctrico atómico.

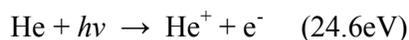
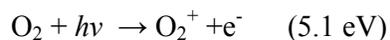
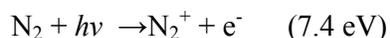
Como resultado de la fotoionización, cuando un haz de radiación X, ultravioleta o γ pasa a través de la materia, produce ionización a lo largo de su trayectoria. La medición de tal ionización es uno de los métodos para detectar radiación X y γ . La fotoionización se da, por ejemplo, cerca de la máquina de rayos X.

La energía necesaria para extraer un electrón de un átomo o molécula, denotada con I , se conoce como potencia de ionización. Entonces la energía cinética del fotoelectrón está dada por:

$$E_k = h\nu - I$$

(Al escribir esta ecuación, se ha despreciado la energía de retroceso del ión.) Para producir fotoionización, la energía del fotón debe ser igual o mayor que I . El valor de I depende del estado estacionario inicialmente ocupado por los elementos expulsados. Es igual en valor a la energía del enlace del electrón correspondiente al nivel de energía. Por ejemplo, si se va a expulsar un electrón del estado fundamental de un átomo de hidrógeno, la energía mínima del fotón debe ser de 13.6 eV. Pero si el electrón está en el primer estado excitado, sólo se necesitan 3.4 eV.

En la región superior de la atmósfera, conocida como ionosfera, la gran concentración de iones y electrones libres (alrededor de 10^{11} por m^3) se debe principalmente al efecto fotoeléctrico en átomos y moléculas producido por las radiaciones X y ultravioletas del Sol. Algunas de las reacciones que se dan con más frecuencia son

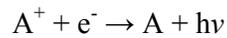


Las energías de ionización se dan en paréntesis. En la atmósfera ocurren muchas otras reacciones secundarias como resultados de tales ionizaciones.

La fotoionización y la fotodisociación tienen algunas aplicaciones biológicas importantes. Por ejemplo, los rayos X y γ se utilizan en el tratamiento del cáncer y para la esterilización de alimentos y bebidas dado que, por la ionización que generan estas radiaciones, producen daños en células y microorganismos. En consecuencia, la

exposición a fotones de alta energía (más de 5eV o 5.4×10^{16} Hz o longitud de onda menor que $\lambda = 5.5 \times 10^{-7}$ m) deben evitarse siempre que sea posible.

El proceso inverso a la fotoionización es la captura radiativa. En ella un electrón libre con energía cinética E_k es capturado por un ión y confinado en un estado ligado, y en este proceso se emite un fotón. Esto es:



Si despreciamos los efectos de retroceso, la energía del fotón es $h\nu = E_k + I$.

Si la energía de los fotones es lo suficientemente alta, estos pueden interactuar con los núcleos atómicos, dando como resultados reacciones fotonucleares. Por ejemplo, la fotodesintegración del deuterón, que es un sistema compuesto por un neutrón ligado a un protón ocurre según la ecuación $h\nu + d \rightarrow n + p$. Para que el proceso se lleve a cabo, el fotón debe tener una energía de al menos 2.224 MeV, que es la energía de enlace del deuterón.

Entre otros procesos que implican la interacción de la radiación electromagnética con la materia se tiene la dispersión de la radiación electromagnética con la materia; la dispersión (como la dispersión Compton) y la producción de pares que se pueden expresar como $h\nu \rightarrow e^+ + e^-$.

1.3 FÍSICA DE PLASMAS

Los gases altamente ionizados son buenos conductores de electricidad [12]. Las partículas cargadas de un gas ionizado interactúan con el campo electromagnético local; además, el movimiento organizado de estos portadores de carga (corrientes, fluctuaciones en la densidad de carga) pueden producir campos magnéticos y eléctricos. Cuando un gas ionizado está sometido a un campo eléctrico estático actúa como cualquier otro conductor; los portadores de carga de un gas se redistribuyen rápidamente de tal manera que la mayor parte del gas blindo o apantalla el campo. A las regiones relativamente libres de campo del gas donde las cargas espaciales positivas y negativas casi se equilibran, Langmuir [13] les dio el nombre de plasma, mientras que a los intervalos de carga espacial o alas de campo intenso sobre la frontera del plasma les dio el nombre de vainas.

En forma equivalente se puede decir: un gas ionizado que tiene un número suficientemente grande de partículas cargadas para blindarse a si mismo, electrostáticamente en una distancia pequeña, comparada con otras longitudes de interés físico, es un plasma. El interés más antiguo en plasmas fue en conexión con la electrónica gaseosa (descargas eléctricas a través de gases, arcos, flamas); el interés más reciente ha sido dirigido hacia problemas de astrofísica teórica, y al problema de frenamiento de iones en reactores termonucleares (fusión).

El área general de estudio que contiene la interacción de gases ionizados con campos electromagnéticos dependientes del tiempo se llama dinámica de plasmas. Para muchos de los problemas de esta área, y que además son los más importantes e interesantes, es imposible tratar un plasma adecuadamente con formulaciones puramente macroscópicas. En su lugar, es necesario utilizar lo que se conoce comúnmente como teoría cinética. Deben estudiarse los movimientos individuales de iones y electrones; sus colisiones con

Otras partículas deben tomarse en cuenta a través de la ecuación de transporte de Boltzmann. Por tanto, existe una formulación rigurosa para problemas de plasma, pero su resolución es extremadamente difícil en general, excepto para situaciones en que sea permisible despreciar algunos términos de la ecuación de Boltzmann. Sin embargo, hay

tres formulaciones aproximadas que proporcionan considerable conocimiento respecto a lo que está sucediendo dentro del plasma.

[12] El primero de estos métodos es la teoría de equilibrio, que se basa en la premisa de que las colisiones entre partículas cargadas son suficientes para mantener la conocida distribución de velocidades de Maxwell-Boltzman para partículas en el cuerpo del plasma:

$$N_j(v) dv_x dv_y dv_z = N_j \left(\frac{1}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

Donde N_{0j} es el número de partículas de tipo j por unidad de volumen en el plasma, v_x, v_y, v_z son las componentes de la velocidad, m_p es la masa de las partículas de tipo j y T es la temperatura absoluta. Las propiedades cinéticas y de transporte pueden entonces calcularse en función de esta distribución de velocidades.

El segundo método aproximado es la teoría orbital, que trata el movimiento de las partículas cargadas (iones y electrones) en campos eléctricos y magnéticos prescritos. Estos campos pueden ser funciones tanto de la posición como del tiempo. La teoría orbital es una buena aproximación para el movimiento de partículas en un plasma cuando las colisiones entre las partículas no juegan el papel dominante, esto es, cuando el camino libre medio para colisiones es grande comparado con las dimensiones características de la órbita. En estas condiciones, el efecto de las colisiones puede estudiarse como una perturbación, y el problema principal se centra alrededor de hacer al campo electromagnético “prescrito” autocompatible; en otras palabras, el campo prescrito debe ser la suma del campo externo y del campo producido por las partículas orbitales.

El tercer tratamiento aproximado es la formulación hidromagnética. Aquí se usan las ecuaciones electromagnéticas clásicas (ecuaciones de Maxwell) junto con las ecuaciones clásicas del movimiento de fluidos. Evidentemente, el tratamiento hidromagnético es sólo una descripción macroscópica del plasma; se vuelve una buena aproximación cuando el camino libre medio para colisiones es muy pequeño comparado con las distancias de interés físico en el sistema de plasmas.

El enfoque riguroso de la teoría cinética a los problemas del plasma está más allá del alcance de este trabajo. Por otra parte, muchas propiedades importantes de plasmas pueden exponerse con las aproximaciones esbozadas antes. Para simplificar, se supone que el plasma consiste en electrones (carga $-e$) y iones positivos cargados individualmente (carga $+e$); pueden estar presentes átomos neutros, pero se despreciaran complicaciones tales como colisiones ionizantes y recombinaciones de electrones y iones.

Por otra parte, se tratara el movimiento de las partículas individuales, y aquí se aplica la teoría orbital. Finalmente, se trataran algunos aspectos dinámicos del plasma, y se hará esto dentro del marco de referencia hidromagnético.

1.4 NEUTRALIDAD ELÉCTRICA EN UN PLASMA.

[12]Una de las propiedades más importantes de un plasma es su tendencia a permanecer eléctricamente neutro, esto es, su tendencia a equilibrar la carga espacial positiva y negativa en cada elemento de volumen macroscópico. Un ligero desequilibrio en las densidades de carga espacial da origen a fuerzas electrostáticas intensas que actúan, siempre que sea posible, en el sentido de restaurar la neutralidad. Por otra parte, si un plasma se somete deliberadamente a un campo eléctrico externo, las densidades de carga espacial se ajustarán de modo que la mayor parte del plasma se blinde del campo.

Considérese el siguiente ejemplo. Supóngase que una carga esférica $+Q$ se introduce en un plasma, sometiendo en esta forma al plasma a un campo eléctrico. Realmente, la carga $+Q$ se neutralizará gradualmente debido a que le están llegando continuamente partículas cargadas procedentes del plasma. Mientras tanto, los electrones sienten que es energéticamente favorable acercarse a la carga, mientras que los iones positivos tienden a alejarse. En condiciones de equilibrio, la probabilidad de encontrar una partícula cargada en una región particular de energía potencial W es proporcional al factor de Boltzmann, $\exp(-W/kT)$. Por tanto, la densidad de electrones N_e estará dada por:

$$N_e = N_o e^{\left(U - \frac{U_o}{kT} \right)} \quad (1.3)$$

donde U es el potencial local, U_0 es el potencial de referencia (potencial del plasma), T es la temperatura absoluta del plasma y k es la constante de Boltzmann. N_0 es la densidad electrónica en regiones en que $U = U_0$.

Si N_0 es también la densidad de iones positivos en regiones de potencial U_0 , entonces la densidad de iones positivos N_i estará dada por:

$$N_i = N_0 e^{\left(-e \left(U - \frac{U_0}{kT}\right)\right)} \quad (1.4)$$

El potencial U se obtiene de la solución de la ecuación de Poisson:

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r^2 U) = -\frac{N_i e - N_e e}{\epsilon_0} = \frac{2N_0 e \sinh\left(\frac{e(U-U_0)}{kT}\right)}{\epsilon_0} \quad (1.5a)$$

Esta ecuación diferencial es no lineal y, en consecuencia debe integrarse numéricamente. Por otra parte, una solución aproximada a (1.5a), que es rigurosa a altas temperaturas, es adecuada para nuestros propósitos.

Si $kT > eU$, entonces $\sinh(eU/kT) \approx (eU/kT)$, y

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r^2 U) = \frac{2N_0 e^2 (U - U_0)}{\epsilon_0 kT} \quad (1.5b)$$

la solución es:

$$U = U_0 + \frac{1}{4} \frac{Q e^{\left(-\frac{r}{h}\right)}}{\pi \epsilon_0 r} \quad (1.6)$$

Aquí r es la distancia desde la carga esférica $+Q$, y h , la *distancia de blindaje apantallamiento de Debye*, que está dada por:

$$h = \frac{1}{2} \sqrt{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T}{N_0 e^2}} \quad (1.7)$$

Por tanto la redistribución de electrones e iones en el gas es tal que deja fuera a Q completamente en una distancia de unos cuantos h.

Un gas ionizado se llama plasma si la longitud de Debye, h, es pequeña comparada con otras dimensiones físicas de interés. Esto no es una gran restricción mientras la ionización del gas sea apreciable; a $T = 2000^\circ \text{K}$, y $N_0 = 10^{18}$ electrones o iones/ m^3 , la longitud de Debye es 2.2×10^{-6} metros.

1.5 TEORÍA DE MOLÉCULAS

[22] En la teoría de moléculas se usa una aproximación adiabática. La función de onda del sistema se escribe de la forma:

$$\Psi_{\text{mol}} = \alpha_n(\mathbf{R}_i) \Psi_n(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i)$$

Podemos escribir las ecuaciones de las funciones α y Ψ :

$$\begin{aligned} [-(\hbar^2 / (8\pi^2 m)) \sum \nabla_k^2 + U(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i)] \Psi_n = E_n(\mathbf{R}_i) \Psi_n, \quad H_{\text{el}} \Psi_n = E_n \Psi_n, \\ (1.8) \end{aligned}$$

$$[-(\hbar^2 / (8\pi^2 M_1)) \nabla_1^2 - (\hbar^2 / (8\pi^2 M_2)) \nabla_2^2 + E_n(\mathbf{R}_j)] \alpha_n(\mathbf{R}_j) = E \alpha_n(\mathbf{R}_j) \quad (1.9)$$

La ecuación (1.8) describe el movimiento de los electrones para el núcleo en reposo. La cantidad $E_n(\mathbf{R}_i)$, define los niveles de energía para el sistema del núcleo en reposo, los cuales están a una distancia fija uno del otro. La energía E_n para una distancia fija entre los núcleos es llamado el término del electrón.

La ecuación de Schrödinger (1.9) describe el movimiento del núcleo. La cantidad $E_n(\mathbf{R}_j)$ en ella es la energía potencial del núcleo. De la ecuación (1.9) vemos que la energía total del núcleo E depende del estado del término del electrón.

El número de electrones en una molécula es siempre mayor que uno. Por lo tanto, la solución aproximada de la ecuación (1.8) se asocia con grandes dificultades matemáticas, que son insuperables en el caso de moléculas con muchos electrones. (Una excepción de esto es el ión H_2^+ para el cual existe una solución precisa de la ecuación de Schrödinger. Estamos forzados, sin tratar de resolver la ecuación (1.8) a encontrar las propiedades más generales de un sistema de electrones moviéndose en el campo de dos núcleos.

Para este propósito encontramos, como es usual, cantidades que conmuten con el hamiltoniano H_{el} , en otras palabras encontramos cantidades que simultáneamente tengan valores definidos en estados estacionarios del sistema. En contraste con el campo atómico, que posee simetría esférica, el campo de una molécula biatómica tiene simetría cilíndrica. El eje de simetría es la línea recta que une los dos núcleos, que será el eje z para nuestro desarrollo. La energía potencial de la interacción de los electrones con el núcleo, así como de la interacción entre ellos, no cambia mediante una rotación del ángulo ϕ con respecto al eje z. Entonces el hamiltoniano del sistema de electrones es:

$$H_{el} = -(\hbar^2 / (8\pi^2 m)) \sum_k \nabla_k^2 + U \quad (1.10)$$

El cual no depende del ángulo ϕ .

Entonces llegamos a la conclusión de que el componente del momento angular total de los electrones a lo largo del eje de la molécula se conserva. Despreciando la interacción débil spin-órbita, se puede asumir que el componente del momento angular orbital de los electrones en la dirección z también se conserva.

Los estados de los electrones se clasifican de acuerdo a los eigenvalores del operador L_z . Los eigenvalores de la componente z del momento angular orbital de los electrones se denotan por la letra Λ . Los estados con $\Lambda = 0, 1, 2$ se llaman Σ, Π, Δ , (En analogía con los estados S-, P- y D- de los átomos). El spin total de los electrones S también se conserva para un sistema de electrones en una molécula.

Todo el razonamiento acerca del spin total que se ocupa en la teoría de los átomos se aplica también para las moléculas.

Como en el caso de un átomo, la multiplicidad $2S+1$ del término de electrones en una molécula es indicada en la forma de superscript a la izquierda del número cuántico Λ , i.e. en la forma $^{2S+1}\Lambda$.

El hamiltoniano H_{el} no cambia bajo la reflexión de las coordenadas de los electrones en cualquier plano que pase a través del núcleo de la molécula (i.e. a través del eje z). En

otras palabras, el hamiltoniano conmuta con el operador de reflexión. El operador H_{el} y el operador de reflexión en un plano que pase a lo largo del eje de la molécula tienen eigenfunciones comunes.

Entonces los estados estacionarios pueden caracterizarse, en adición a los eigenvalores Λ , por los eigenvalores P_i del operador de reflexión., que toma los valores $P_i = +1, -1$. Sin embargo las cosas se complican por el hecho de que el operador del momento angular L_z no conmuta con el operador de reflexión. El operador de la componente z del momento angular tiene la siguiente forma:

$$L_z = -(i\hbar/2\pi) (d/dx) + (i\hbar/2\pi) (d/dy) \quad (1.11)$$

La coordenada x cambiará de signo mediante una reflexión en el plano zy , mientras que la coordenada y no. Se sigue directamente que los operadores P_i y L_z no conmutan. Entonces los términos moleculares no pueden caracterizarse simultáneamente por medio de las cantidades Λ y P_i , excepto para términos donde $L_z = 0$. En este último caso, estados con paridad $P_i = 1$ y $P_i = -1$, que se denotan por Σ^+ y Σ^- , son posibles.

Las funciones de onda correspondientes a estos estados cambian y no cambian de signo, respectivamente bajo la acción del operador P_i , correspondiente a la reflexión en un plano que pasa por el núcleo de la molécula.

Vamos a considerar el caso particular de una molécula con núcleos idénticos. Si se escoge que el origen esté en el punto medio entre los dos núcleos en el eje z , entonces el operador de inversión de las coordenadas del electrón (correspondiente a reemplazar todas las coordenadas del electrón por sus coordenadas inversas $r_i \rightarrow -r_i$) conmuta con el hamiltoniano H_{el} . Debido a que al mismo tiempo el operador P_i de reflexión de las coordenadas del electrón, en un plano que pasa por los núcleos de las moléculas, conmuta con H_{el} , el estado con $L = 0$ puede caracterizarse por tres eigenvalores $\Lambda = 0, P_i = 1$ y $P_i = -1$ y los eigenvalores del operador de inversión que tiene dos valores $+1$ y -1 denotados por las letras g (estado par) y u (estado impar). Estos índices se escriben como superscript a la derecha. Por ejemplo, $^1\Sigma_g^+$ corresponde al término cuyas funciones de onda es par y no cambia de signo bajo la acción de un operador de

reflexión en un plano que pase por el eje z; la componente z del momento angular es igual a cero. Sabemos que el operador de inversión conmuta con el operador L_z . Los estados Π y Λ también pueden ser ambos pares o impares. En otras palabras, los estados $\Pi_u, \Pi_g, \Lambda_u, \Lambda_g$, son posibles.

Si Λ es definida, entonces esto significa que el valor absoluto de la componente z del momento angular está definida. Debido a que la energía del sistema no depende de la orientación de la componente del momento angular con respecto al eje z, i.e. es la misma para $L_z = +\Lambda$ y $L_z = -\Lambda$, llegamos a la conclusión que cada término con L_z distinto de cero es degenerado 2 veces. Finalmente, apuntamos que la energía de los términos del electrón de la molécula es del mismo orden que la energía de los términos atómicos.

1.5.1 LA MOLÉCULA DE HIDROGENO. IDEAS DE LA TEORÍA DE ENLACE QUIMICO

La única molécula para la cual uno puede obtener una solución razonablemente acertada de la ecuación para el término electrónico es la molécula de hidrógeno. Este cálculo es de gran importancia teórica.

Si la energía es medida con respecto a la energía de los átomos separados en reposo, entonces los valores de energía de los términos del electrón de la molécula estable tienen valores negativos. La energía (negativa) de la molécula es una medida del enlace químico de los átomos constituyentes. Entonces el cálculo de los términos de los electrones de la molécula representa al mismo tiempo una teoría cuantitativa del enlace químico entre los átomos constituyentes.

El establecimiento de la naturaleza del enlace químico es uno de los resultados fundamentales de la mecánica cuántica.

Antes de la aparición de la mecánica cuántica no había conceptos sustentables de la naturaleza del enlace químico, en particular de la naturaleza de las moléculas homopolares. Las moléculas homopolares son moléculas formadas de átomos neutros. Por ejemplo, moléculas que contienen átomos idénticos son de este tipo.

La ecuación de Schrödinger para los términos del electrón de la molécula de hidrógeno es de la forma:

$$\begin{aligned} & [-(\hbar^2/ (8\pi^2m))\nabla_1^2 -(\hbar^2/ (8\pi^2m)) \nabla_2^2 + e^2/R - e^2/r_{a1} - e^2/r_{a2} - e^2/r_{b1} - e^2/r_{b2} + \\ & e^2/r_{12}] \psi = E\psi \end{aligned} \quad (1.12)$$

Aquí R es la distancia entre los núcleos de los átomos de hidrógeno; las cantidades r_{a1} , r_{a2} , r_{b1} , r_{b2} son respectivamente las distancias entre el núcleo a y el primer electrón, núcleo a y el segundo electrón, núcleo b y el primer electrón, núcleo b y el segundo electrón; y r_{12} es la distancia entre los electrones.

Si los átomos que forman la molécula están situados a una distancia infinitamente grande, entonces se puede decir que uno de los electrones, por ejemplo N_1 , estará ligado al núcleo a, y el otro electrón (N_2) al núcleo b.

Una solución exacta de la ecuación de Schrödinger (1.12) envuelve grandes dificultades matemáticas. Se puede resolver haciendo uso de la teoría de perturbaciones al escoger como función de onda para la aproximación de orden cero la función de onda de un sistema con núcleos infinitamente distantes. Para una distancia infinita entre los núcleos la función de onda de los dos electrones y dos núcleos tiene la forma:

$$\varphi_1^0 = \psi_a(r_{a1})\psi_b(r_{b2}) \quad (1.13)$$

1.5.2 COMPARACIÓN DE TERMINOS MOLECULARES CON TERMINOS ATÓMICOS

Los estados de una molécula formada de dos átomos pueden relacionarse a los estados de los átomos si el proceso de formación de la molécula es imaginado como un resultado de su aproximación infinitamente lenta uno al otro.

La componente del momento angular a lo largo del eje que une los dos núcleos se conserva en el curso del proceso. Por otro lado, la componente del momento angular total Λ a lo largo de este eje también se va a conservar para esta molécula. Podemos determinar los valores posibles de Λ , así como el número de estados de energía de la molécula formada.

Vamos a caracterizar a los átomos por su momento angular total L_1 y L_2 , respectivamente. Asumimos que $L_1 > L_2$. Las componentes del momento angular de los átomos pueden tomar, respectivamente los siguientes valores:

$$M_1 = L_1, L_1 - 1, L_1 - 2, \dots, -L_1,$$
$$M_2 = L_2, L_2 - 1, L_2 - 2, \dots, -L_2,$$

De acuerdo con la definición de la cantidad Λ , el valor máximo $\Lambda = L_1 + L_2$ es el único estado en el cual las componentes del momento angular de los átomos son iguales a $M_1 = L_1, M_2 = L_2$. El siguiente valor posible para Λ es igual a $\Lambda = L_1 + L_2 - 1$. Para este valor de Λ corresponden dos términos que se alcanzan respectivamente de dos estados; en el primero $M_1 = L_1, M_2 = L_2 - 1$, y en el segundo $M_1 = L_1 - 1, M_2 = L_2$. Análogamente, para el valor $\Lambda = L_1 + L_2 - 2$ corresponden tres términos que se alcanzan de los estados: $M_1 = L_1, M_2 = L_2 - 2, M_1 = L_1 - 1, M_2 = L_2 - 1, M_1 = L_1 - 2, M_2 = L_2$.

Los resultados obtenidos se expresan convenientemente en la siguiente tabla:

Para $\Lambda = L_1 + L_2$	1 término es posible,
Para $\Lambda = L_1 + L_2 - 1$	2 términos son posible,
Para $\Lambda = L_1 + L_2 - 2$	3 términos es posible,

•
•
•

Para $\Lambda = L_1 - L_2$ $2L_2 + 1$ términos son posibles.

Podemos ver por un calculo simple que el número de términos para $\Lambda < L_1 - L_2$ es igual a $2L_2 + 1$ y no depende de Λ . Al determinar todos los posibles estados de un sistema se debe tomar en cuenta el hecho de que cada nivel de energía con Λ distinto de cero es degenerado, debido a que la energía del sistema no puede depender de la orientación del momento angular en el espacio.

El término Σ requiere particular atención.

Una molécula puede estar en el estado Σ si $M_1 = -M_2$. Esta condición se satisface en L_2 casos donde tenemos para las componentes del momento angular $M_1 > 0$ y $M_2 < 0$ y también en L_2 casos donde $M_1 < 0$ y $M_2 > 0$. Además M_1 y M_2 pueden ser iguales a cero. Consecuentemente, en el estado Σ la molécula puede también estar formada por $2L_2 + 1$ estados de energía.

Los términos Σ se dividen en los términos Σ^+ y Σ^- , dependiendo de las propiedades de simetría del sistema. Las propiedades de simetría del sistema no cambian cuando los átomos se ponen a una distancia infinita entre ellos. Así las funciones de onda del sistema para los estados $|M_1| = |M_2|$ pueden escribirse en la forma de combinaciones simétricas o antisimétricas:

$$\Psi_S = \Psi_M^{(1)} \Psi_{-M}^{(2)} + \Psi_{-M}^{(1)} \Psi_M^{(2)}, \quad (1.14)$$

$$\Psi_A = \Psi_M^{(1)} \Psi_{-M}^{(2)} - \Psi_{-M}^{(1)} \Psi_M^{(2)}, \quad (1.15)$$

El estado Σ correspondiente a los valores $M_1 = M_2 = 0$ es determinado por el comportamiento de la función $\psi = \psi_0^{(1)} \psi_0^{(2)}$ bajo reflexión en un plano que junte los núcleos de los átomos. Dependiendo de las propiedades de las funciones de onda $\psi_0^{(1)}$ y $\psi_0^{(2)}$ se alcanzan los términos Σ^+ o Σ^- . Entonces en L_2 casos una molécula en el estado Σ^+ se forma, mientras que en otros L_2 casos una molécula en el estado Σ^- se forma.

1.5.3 NOTACIÓN ESPECTROSCÓPICA

Para explicar la notación espectroscópica usada en este trabajo nos basaremos en la Fig. 1.4, [27], donde se muestra el diagrama de los niveles de energía de una molécula diatómica con dos electrones, es decir, el hidrógeno molecular.

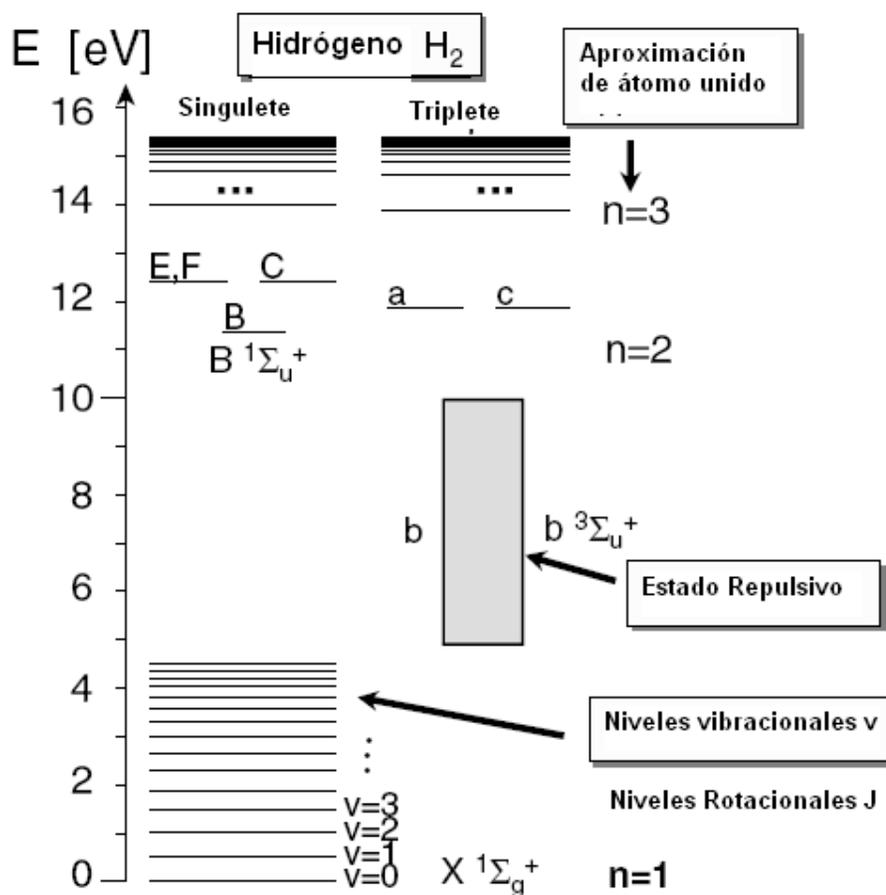


Figura 1.4 Ejemplo de un diagrama de niveles de energía de una molécula diatómica.

Los dos electrones causan una separación en un sistema de Singlete y de Triplete.

En las moléculas los niveles de energía son abreviados con letras mayúsculas y minúsculas, donde como regla X es el estado base.

Para estados excitados del Singlete se usan las letras B,C,E,F, indicando los distintos niveles de excitación del sistema, mientras que para el estado Triplete se usan las letras X, b, a, c, indicando los distintos niveles de excitación del sistema como se muestra en la Fig. 1.4. Debido a los grados de libertad adicionales, cada estado electrónico tiene

niveles vibracionales (número cuántico v) y cada nivel vibracional tiene niveles rotacionales (número cuántico J).

Los niveles vibracionales en el estado base se indican en la Fig. 1.4.

CAPÍTULO II

SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1 DESCRIPCIÓN DEL EXPERIMENTO Y PARÁMETROS DE OPERACIÓN.

El sistema experimental que desarrollé con la asesoría del Dr. Horacio Martínez en el laboratorio de Plasmas del Instituto de Ciencias Físicas en Cuernavaca Morelos; es el que se explica a continuación. Cabe mencionar que el diseño experimental y las mediciones las hice yo personalmente.

La cámara de producción de plasmas consiste de un sistema herméticamente cerrado conteniendo dos electrodos: un ánodo y un cátodo. Además, se tiene una ventana de cuarzo. El estudio de estos procesos, abarca dos aspectos:

- a) La presión del gas de trabajo entre 0.5 y 5.0 Torr.
- b) El voltaje aplicado a los electrodos usualmente está entre 500 y 3000 volts.

Un aspecto importante es la caracterización cuidadosa del gas. Para esto se necesita un vacío de 10^{-7} Torr o mejor, el cual se logra con una bomba mecánica y una turbomolecular. Después de alcanzar este vacío se aísla el sistema donde se encuentran los electrodos, por medio de una válvula. Posteriormente se introduce al sistema el gas mediante una válvula de flujo controlado a la presión establecida, la cual es medida con un Baratrón Capacitivo (ver Fig.2.1).

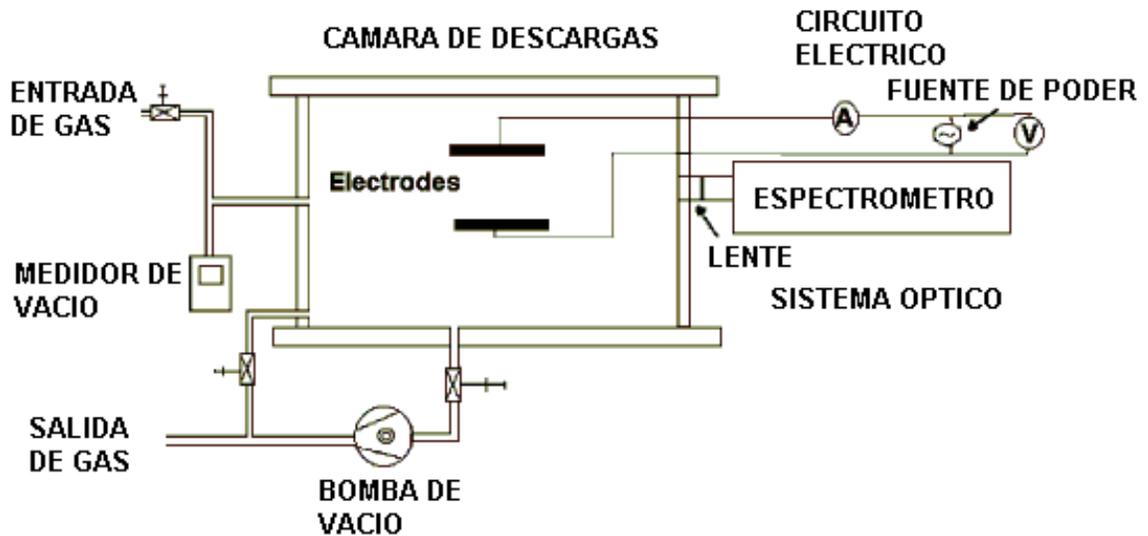


Figura 2.1. Esquema del aparato.

La presión del gas de trabajo es otro factor importante dado que de ésta dependen las especies iónicas generadas en la atmósfera del plasma, las cuales son aceleradas por el potencial aplicado a los electrodos. Se estudiará el efecto de la presión del gas en el plasma de N_2O . Para determinar las especies iónicas que se generan en el plasma y conocer el mecanismo responsable de la creación del plasma, se determinarán las intensidades relativas de estas especies iónicas por medio de un espectrómetro.

Como se mencionó anteriormente se realizará un estudio de los efectos producidos por las diferentes condiciones en la atmósfera, esto es, para cada valor de los parámetros: presión, temperatura y voltaje aplicado a los electrodos, se determinará la intensidad relativa de las especies iónicas formadas en el plasma. Para esto se realizarán alrededor de 100 experimentos.

El aparato de plasma pulsado se muestra en la Fig.2.1. Consiste de dos electrodos circulares planos de acero inoxidable, de 3 mm de ancho, 100 mm de diámetro y un espaciado de 20 mm y están posicionados en el centro de la cámara de descargas. El gas fue admitido a la cámara de descargas del mismo lado de las conexiones de la bomba de vacío y el sensor de presión (MKS, Tipo 270). Se instaló una ventana de cuarzo en el otro extremo por donde se monitorearon las especies activas generadas en la descarga luminiscente por el plasma mediante su emisión espectroscópica. El equipo

empleado fue un espectrómetro de alta resolución ($2400 \text{ líneas mm}^{-1}$) Modelo HR2000, manufacturado por Ocean Optics Inc, generando una dispersión lineal recíproca de 0.45 nm mm^{-1} . El espectro (200-425 nm) de la celda de emisión fue conducido a través de una fibra óptica conectada a un arreglo lineal CCD Sony ILX511. El arreglo lineal CCD Sony ILX511 tiene una respuesta espectral en el intervalo de 200-425 nm con eficiencia $> 30 \%$, con pasos de 0.05 nm. Las rejillas tienen un ancho de $10 \mu\text{m}$. Los datos fueron obtenidos en una sola acumulación con un tiempo de integración de 2.5 segundos, lo cual corresponde a 150 veces el periodo del pulso de voltaje. La descarga luminiscente fue concentrada en dirección paralela con respecto al plano de los electrodos. El arreglo de lentes y fibras ópticas es movable para poder enfocar diferentes puntos de la descarga del plasma entre los electrodos. El plasma pulsado fue producido en un ambiente de gas N_2O en una presión parcial entre 0.5 y 4.0 Torr. La fuente de voltaje fue mantenida entre 300 y 500 volts y en un intervalo de corriente de 0.1-0.8 A, el cual fue medido usando un multímetro digital Tektronics modelo DM2510. En el curso de las mediciones se utilizó un gas ultrapuro (Praxair 99.5%). Una presión base de 2.7×10^{-7} Torr se mantuvo en la cámara de descargas usando una bomba mecánica y purgada con el gas de trabajo a una presión de 1.0 Torr. Posteriormente la cámara fue llenada con el gas de trabajo a la presión de trabajo requerida.

2.2 SISTEMA DE VACÍO

Una cuestión fundamental en los experimentos de descargas de gases atómicos o moleculares es el vacío o presión del gas residual a través del cual se desplazan las partículas en la zona de descarga. La idea básica de contar con un buen sistema de vacío es garantizar que el sistema de descargas mantenga su identidad desde que éste se produce al inicio de la descarga hasta que llega a un equilibrio, en donde se lleva a cabo las interacciones del gas que se desea estudiar, y posteriormente, desde que se generan los productos hasta que estos son detectados. Para lograr esto, es necesario contar con un sistema de vacío que mantenga la presión en el interior de la cámara lo suficientemente baja, como para que el gas residual no afecte a las medidas y los productos producidos en la descarga no se vean contaminados por el gas residual. Esto lleva a requerir que el gas residual tengan un camino libre medio λ mucho mayor a la longitud que hay desde el lugar donde se produce la descarga hasta el punto donde se

encuentra el gas que se desea analizar. Para determinar la presión de operación se hace uso de la ecuación del camino libre medio del haz

$$\lambda = (\sigma N)^{-1}$$

Donde N es el número de partículas por unidad de volumen del gas residual y σ la sección transversal de colisión del proyectil con dicho gas. Típicamente estas secciones son del orden de 10^{-16} a 10^{-15} cm^2 y el camino libre medio es del orden de 10 veces mayor a las dimensiones de la cámara cuando la presión del gas residual es de 1.0×10^{-7} Torr. Esta presión es fácilmente alcanzada con el sistema de vacío que se encuentra en el laboratorio. Dicho sistema está compuesto por una bomba mecánica y una bomba turbomolecular.

Consideremos ahora el tipo de interacciones que se pueden presentar.

Antes de que el átomo emita dos o más fotones y regrese al estado base, otro electrón colisiona con el y eventualmente un tercero, y entonces se lleva a cabo la ionización. Este tipo de ionización es llamada ionización de paso y, es posible solo cuando la densidad del haz de electrones es grande y el átomo tiene estados excitados metaestables cuya vida media es mucho mayor que los estados excitados.

Por otro lado, cuando el electrón colisiona con un átomo excitado, el producto de la colisión puede ser un átomo y un electrón de alta velocidad cuya energía es ahora tan alta que puede causar ionización por la colisión con otro átomo. Finalmente, cuando dos átomos excitados colisionan uno contra otro, la energía potencial cambia debido a la ionización de uno de ellos.

Las colisiones que producen la ionización debido al intercambio de energía cinética son llamadas colisiones de primer orden.

Cuando una partícula cede parte de su energía potencial para producir la ionización por colisión, se denomina colisión de segundo orden.

Cuando una molécula o ión es la causa de la ionización o excitación por la colisión con otra partícula en el estado base, su energía cinética antes del impacto debe ser al menos el doble de la energía de ionización o energía de excitación de la otra partícula, teniendo en cuenta que ambas partículas tienen la misma masa.

Por otro lado, un electrón necesita tener una energía cinética igual a la energía de ionización o de excitación de la molécula con la que colisiona para ionizarla perdiendo toda su energía cinética. Incluso en tales casos todas las colisiones no resultan en ionización o excitación. La energía intercambiada depende de ciertas probabilidades que usualmente están muy por abajo de la unidad.

En colisiones de segundo orden los estados excitados metaestables juegan un papel importante, debido a que sus tiempos de vida, del orden de 10^{-3} a 10^{-4} segundos, son grandes.

En el análisis de ionización, se emplea una cantidad llamada sección eficaz total igual a σN , donde σ es la área total de una molécula y N es la densidad molecular, o el número de moléculas por unidad de volumen, esto es 3.52×10^{22} moléculas/m³ a $T=0^\circ\text{C}$ y $P=1$ Torr. Se encuentra que el camino libre medio (λ) de la particular, es el recíproco de la sección eficaz total

$$\lambda = 1/\sigma N \quad (2.1)$$

Por lo tanto, σN también representa el número de colisiones por unidad de longitud de trayectoria. Si la partícula sufre N colisiones por unidad de trayectoria, algunas de ellas elásticas, producirán excitación y otras ionizaciones (Figura 2.2).

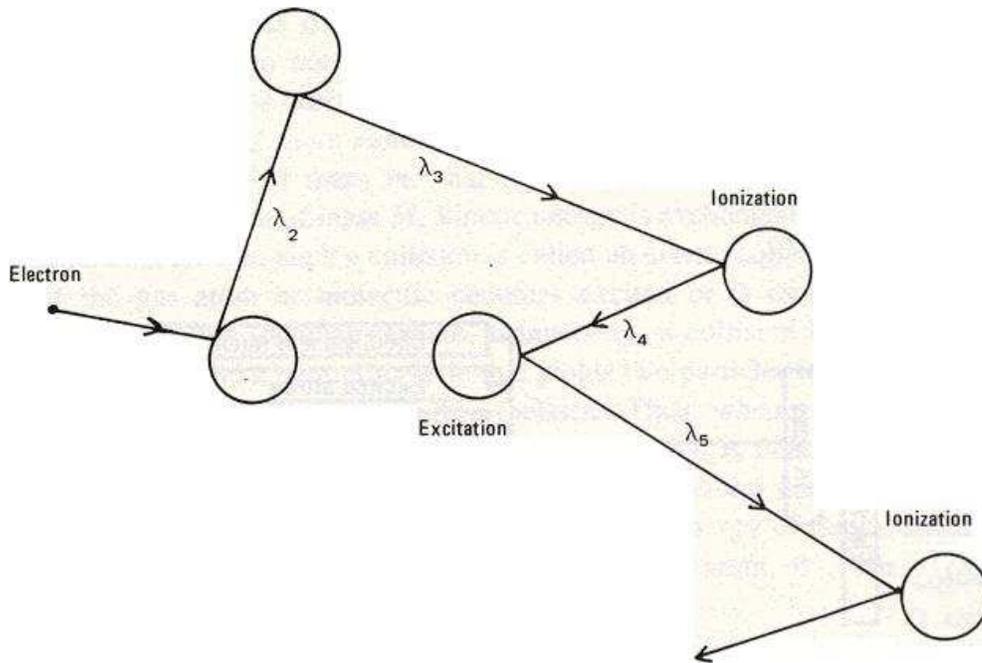


Figura 2.2. Efectos de las colisiones.

2.2.1 BOMBA MECÁNICA.

Con una bomba mecánica se puede alcanzar una presión del orden de 10^{-1} a 10^{-3} Torr, con ello se apoya a una bomba turbomolecular, ya que ésta funciona a partir de un vacío de 10^{-3} Torr.

El vacío logrado por una bomba mecánica se produce con un rotor inmerso en un aceite especial; al girar atrapa los vapores de una región y los conduce a una salida, la cual se encuentra a presión atmosférica (ver Figura 2.3).

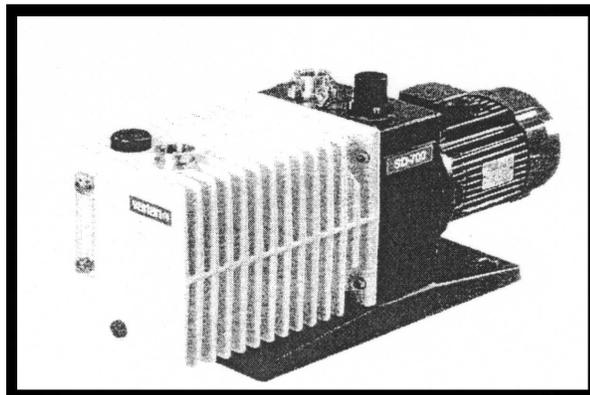


Figura 2.3. Fotografía de la bomba mecánica usada en el experimento.

2.2.2 BOMBA TURBOMOLECULAR.

Su funcionamiento es parecido al de una turbina y utiliza un sistema de enfriamiento por medio de un flujo de agua fría. En el interior se encuentra un rotor que gira a una velocidad de 36,000 rpm, el cual tiene sus extremos montados sobre baleros lubricados por aceite para reducir la fricción. Sobre éste se encuentran distribuidas una serie de aspas, separadas por una serie de discos, los cuales están fijos a la estructura de la bomba y perpendiculares al rotor. El vacío se logra debido a la diferencia de presiones creada al girar las aspas. El intervalo en el que operan eficientemente estas bombas va de 10^{-3} a 10^{-9} Torr, por lo que, como ya se ha dicho, se necesita el apoyo forzoso de bombas mecánicas.



Figura 2.4 Fotografía de la bomba turbomolecular usada en el experimento.

2.3 ELECTRODOS

El espacio que hay entre los dos electrodos planos de 10 cm. de diámetro es de 20 mm de separación, a la presión de 1 Torr. Cuando el voltaje entre los electrodos se

incrementa muy lentamente, la primera corriente medible será la que proviene de pulsos aleatorios. Pero cuando existen suficientes electrones libres en la separación debido al volumen extremo de ionización, se podrá observar una corriente.

La corriente no se verá afectada al incrementar el voltaje entre los electrodos hasta que el voltaje empiece a alcanzar un cierto punto. La Figura 2.5 muestra la variación del voltaje como función de la corriente aplicada.

Hay un incremento exponencial llamado la descarga Townsend. Un mayor incremento en V traerá como resultado un incremento sobre exponencial en la corriente, seguido de un colapso del voltaje a lo largo de la separación, que es llamado el 'rompimiento', el cual está acompañado por un incremento de corriente de varios órdenes de magnitud con un incremento del voltaje casi nulo. Aquí la corriente se vuelve independiente de la fuente de extrema ionización y es entonces autosustentada. Esto está en contraste con las regiones A, B, y C (Fig. 2.5), donde la corriente se vuelve cero tan pronto como el agente ionizante desaparece. Si la corriente se incrementa más al reducir la resistencia del circuito externo, el voltaje a lo largo de la descarga bajará a un nivel menor, las regiones D y E son llamadas regiones de descarga "subnormales" y las regiones E y F son llamadas las regiones de descarga "normales". Un incremento exponencial en la corriente resultará en una descarga "anormal" que está caracterizada por la región F y G.

La chispa, también referida como la descarga luminiscente, que se desarrolla en un gas a presiones de al menos 100 Torr, es ilustrada en la Fig. 2.6 en las varias regiones entre el cátodo, a la izquierda, y el ánodo, a la derecha.

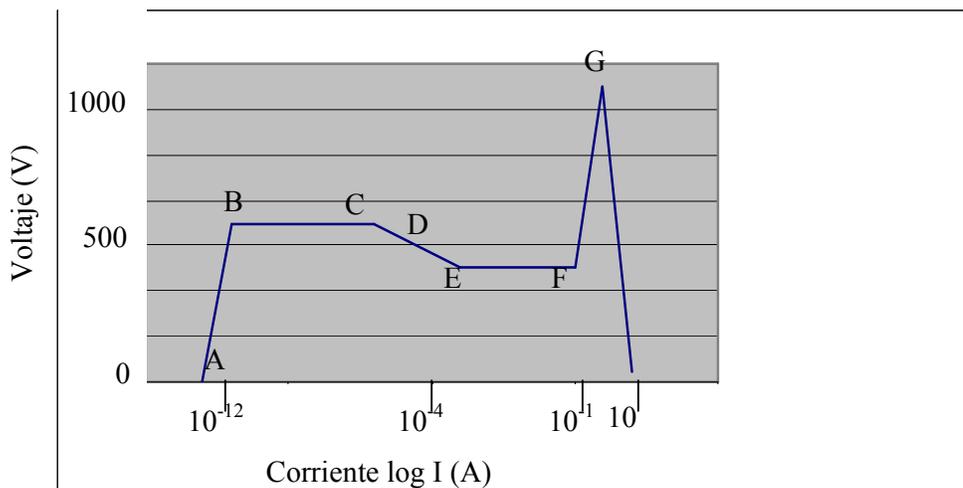


Figura 2.5. Características voltaje – corriente de diferentes tipos de descarga.

La Figura 2.6 ilustra esquemáticamente la variación de la intensidad de la luz emitida del cátodo al ánodo, mostrando que la intensidad de luz en las regiones oscuras no es cero y que varía durante cada intervalo. Es interesante notar que el espacio negro del ánodo es más brillante que la capa de chispa del cátodo, que parece ser luminosa solo debido a que dos intervalos menos luminosos las rodean.

Debido a las distintas características de estas regiones, se les han dado nombres característicos. Empezando en el cátodo, uno puede observar una línea negra llamada “Aston dark space”. Es seguido del cátodo al ánodo por las capas de descarga, la chispa negativa, el espacio oscuro de Faraday, la columna positiva, el espacio oscuro del ánodo, y la chispa del ánodo.

Las primeras tres regiones corresponden al cátodo y las últimas dos al ánodo. Con excepción del “Aston dark space”, los espacios oscuros no son enteramente no luminosos. Una pequeña cantidad de radiación existe en el intervalo visible, pero debido a que su intensidad es pequeña comparada con las regiones brillosas, el ojo humano percibe estas regiones como relativamente oscuras.

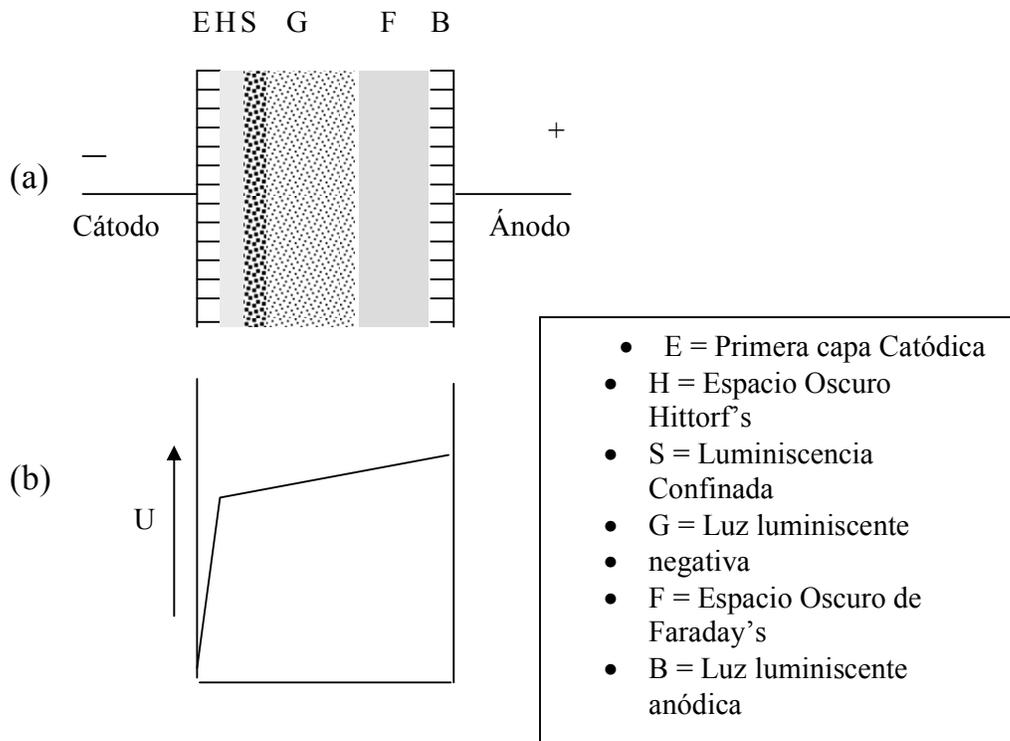


Figura 2.6. Regiones de una descarga luminiscente y caída de potencial (U).

La chispa negativa es la zona más brillante de la descarga. La Figura 2.6b muestra que el potencial U no varía linealmente con la distancia del cátodo al ánodo debido a la presencia de cargas espaciales de ambas polaridades

La Figura 2.6b ilustra que campos altos existen solo cerca del cátodo. También, la Figura 2.6b despliega la distribución de cargas espaciales negativas a lo largo del tubo.

Las densidades de corriente, j_+ y j_- , muestran que las corrientes de iones-positivos prevalecen solo en el intervalo del cátodo, mientras que la corriente de electrones es alta en otros intervalos.

Si la distancia entre los electrodos es grande, se necesita un voltaje mayor para mantener la descarga luminiscente. La columna positiva se expande para ocupar el nuevo volumen, y solo se observa un pequeño cambio en las dimensiones de otras regiones.

2.4 EFECTOS DE LA PRESIÓN EN EL PLASMA

Si la presión en el tubo de la Figura 2.6, que contiene gas a 1 Torr, es incrementada, entonces la chispa negativa y los dos espacios oscuros que los rodean se contraerán hacia el cátodo, mientras que la columna positiva se extenderá para llenar el espacio.

Cuando la presión alcanza más de 100 Torr, la columna positiva continúa expandiéndose, y la región en la vecindad del cátodo se vuelve tan comprimida que las otras áreas se vuelven indistinguibles una de la otra. Solo la chispa negativa y el espacio oscuro de Faraday pueden reconocerse con óptica magnificada.

Si la presión dentro del tubo es reducida debajo de 1 Torr, sucede lo contrario. Las regiones del cátodo extienden su longitud, a expensas de la columna positiva, y los límites se vuelven más difusos.

Conforme la presión se reduce más, esta tendencia continuará hasta que la columna positiva desaparece enteramente. La descarga luminiscente es generalmente observada a presiones de 100 Torr o menos. Mientras que es posible producir presiones tales como la atmosférica o mayores, se tendrá que enfriar continuamente el cátodo para prevenir la transición de una chispa en un arco.

2.5 SISTEMA ELÉCTRICO.

Se puede observar de la Figura 2.5 para la variación de los parámetros de la fuente de voltaje, que el voltaje en el tubo permanecerá constante, mientras que la corriente varía por dos, y en algunos casos por tres órdenes de magnitud en la región de resplandor.

Si la corriente excede un cierto valor, el voltaje se incrementará. A baja corriente la capa del cátodo se extiende solo a una parte de la superficie del cátodo, si la corriente se reduce más; el voltaje debe aumentarse para mantener la chispa de baja intensidad de luz.

Este tipo de descarga se refiere a la zona subnormal. Si se reduce la serie de resistencias de los circuitos externos la corriente se incrementa; el área de chispa del cátodo se extiende proporcionalmente con la corriente.

Esta tendencia continúa hasta que toda la superficie del cátodo es cubierta por la chispa del cátodo. Entonces, tanto la densidad de corriente y la corriente a lo largo del tubo son casi constantes. Esta región es conocida como la “zona normal”; si aumentamos el voltaje a lo largo del tubo se incrementa más la corriente, la chispa del cátodo se establecerá en cualquier superficie. Este estado es llamado la “zona anormal”; se requiere mayor voltaje para mantener la corriente, como se indica en la Figura 2.5. El brillo de las partes luminosas se incrementa con la corriente en todos estos modos de chispa, los resultados experimentales que se muestran en el siguiente capítulo, son efectuados en la “zona anormal”.

2.5.1. EFECTOS DE LA NATURALEZA DEL GAS.

A pesar de que la descripción general anterior de la descarga a presión de 1 Torr se aplica al neon las características generales de las descargas no cambian mucho por el tipo del gas. El cambio más dramático es en el color de las tres zonas brillantes. En el ejemplo anterior, se aprecia en los colores de la capa del cátodo. La chispa negativa, y la columna positiva son amarillas, naranja y rojas, respectivamente. Estos colores son características distintivas de los gases. Cuando el cátodo hace una función de bajo trabajo, el voltaje se necesita reducir para mantener la descarga constante.

Esta zona de la descarga es la que lleva la mayoría del voltaje y es por lo tanto de considerable importancia. Esta limitada por la superficie del cátodo y el límite brillante del área de chispa negativa. El proceso físico que se lleva a cabo en la zona del cátodo es casi independiente de otras regiones. Una descarga de chispa puede existir sin una columna positiva. El espacio oscuro de Faraday o la chispa negativa no podrían existir sin un espacio oscuro de cátodo. Sin embargo, puede notarse que las chispas que existen no tienen un espacio oscuro de cátodo. Esto es debido a las diferentes condiciones que algunas veces le ocurre al cátodo. Esto puede ocurrir en casos donde un cátodo calentado provee emisiones termoiónicas adecuadas, o cuando un cátodo con una capa delgada aislada es usado para permitir la acumulación de iones positivos y la aceleración de los electrones dentro de la capa delgada.

El proceso físico puede describirse como sigue. Los electrones son emitidos por el cátodo por dos mecanismos: el bombardeo de iones positivos y un proceso de radiación incidente. Debido a que su energía inicial es pequeña, los electrones forman una delgada

envoltura de cargas espaciales de electrones en donde la corriente es llevada principalmente por los iones positivos moviéndose hacia el cátodo. Conforme los electrones dejan esta envoltura delgada son acelerados en el campo fuerte en una región de carga neta positiva.

Electrones o iones negativos formados en el espacio oscuro de Aston pueden recombinarse fuera de esta región, induciendo una salida de energía ionizante en la forma de fotón y una capa de luminosidad.

La aceleración depende de la magnitud y la dirección del campo, que es axial en este caso. Con un cátodo de diferente geometría, tanto el movimiento electrónico como la ganancia de energía serán diferentes y descargas luminosas de propiedades inusuales pueden observarse. Como ejemplo, un cilindro hueco sirviendo como cátodo, llamado cátodo hueco, produce máximos brillantes en la zona de chispa negativa y se caracteriza por una alta corriente donde los órdenes de magnitud son mayores que los del cátodo plano con la misma caída de cátodo. Chispas de estos cátodos huecos son usadas como fuentes de luz y otras aplicaciones.

2.6 CHISPA NEGATIVA Y EL ESPACIO OSCURO DE FARADAY

La chispa negativa es la parte más brillante de la descarga luminiscente. Sus propiedades están relacionadas con el espacio oscuro de Faraday.

Los electrones energéticos arriban al final del espacio oscuro del cátodo cuando han ganado su máxima energía. En los contornos de la chispa negativa ocurren colisiones inelásticas y debido a sus altas energías, éstas inducen excitación y ionización. Conforme los electrones son desacelerados, tanto la excitación como la ionización decrecen y entonces se reduce la brillantez de la chispa negativa hasta que se absorbe en el espacio oscuro de Faraday.

La casi ausencia de emisión en el espacio oscuro de Faraday es debida a la baja energía de los electrones cuando estos dejan la chispa negativa, entonces estos iones son generados cuando estos emergen de la chispa negativa. Entonces, el espacio oscuro de Faraday exhibirá generalmente un excesivo espacio de carga negativa. Entonces los electrones, después de haber gastado su energía no podrán adquirir energía en esta región.

2.6.1. LA COLUMNA POSITIVA

La columna positiva es usada en muchas aplicaciones incluyendo fuentes de luz, fuentes de plasma, y antorchas de plasma. Esta representa la parte luminosa de la descarga entre el espacio oscuro del ánodo y el límite del espacio oscuro de Faraday (Fig. 2.5). Su color es característico del gas y varía lentamente con el campo. Parece exhibir una luminosidad estable y uniforme, sin embargo puede contener movimientos rápidos en ambas direcciones. El gas en la columna positiva está en un estado ionizado con iguales densidades de partículas positivas y negativas. Esta es la condición generalmente referida como plasma. Plasma es un gas ionizado en donde hay igual número de partículas positivas y negativa

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN ELECTRICA

Las características eléctricas de la descarga luminiscente del cátodo plano usado en estos experimentos se muestran en la Fig.3.1.

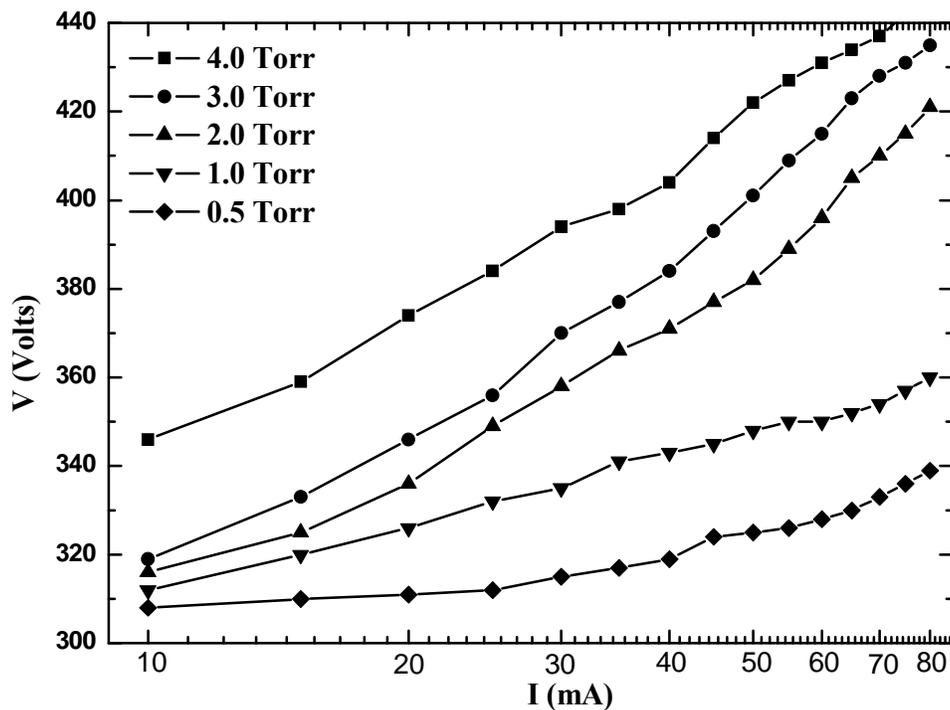


Figura 3.1. Caracterización eléctrica.

Las curvas en la Fig. 3.1 confirman que el plasma está operando en el modo anormal luminiscente, caracterizado por el incremento en el voltaje de operación cuando la corriente se incrementa a una presión dada. Tendencias similares de incremento de voltaje conforme la corriente se incrementa se muestran en la Fig.3.1, lo cual fue observado por Fang y Marcus [14]. Esto es debido al hecho de que conforme la corriente se incrementa, la descarga luminiscente cubrirá eventualmente la superficie entera del cátodo, y en este punto cualquier incremento en la corriente de descarga resultará en un incremento en la densidad de corriente requiriendo un incremento en el voltaje de descarga.

La respuesta del voltaje a la variación de presión se muestra también en la Fig.3.1. Este comportamiento es atribuido a las altas energías secundarias de los electrones que son necesarias para mantener el plasma a altas presiones [15]. **(MODIFICACIÓN)**

Claramente, dentro del intervalo de corriente de 0.1 –0.8 A, y a las presiones entre 0.5 y 4.0 Torr, el plasma es operado en el modo anormal de descarga que es requerido para la espectroscopia atómica y por diseños analíticos de descargas luminiscentes que generalmente operan en un intervalo de presión de (0.1 – 10 Torr) [16].

3.2 MEDICIONES DE EMISIÓN DE ESPECTRO

Las medidas ópticas de emisiones espectroscópicas fueron obtenidas para un plasma de descarga luminiscente de N_2O . Las mediciones típicas a 4.0 Torr y corriente de 0.3 A se presentan en la Fig.3.2, donde se muestran las intensidades de todas las líneas de emisión observadas. Este análisis del área más luminosa corresponde a la chispa negativa cerca del cátodo del espacio oscuro. Las especies identificadas se reportan en la tabla 1. Sólo las líneas espectrales más intensas de NO , O_2 , O_2^+ , son reportadas [17].

TABLA I: Las líneas espectrales más intensas observadas en la descarga luminiscente N_2O descargas a 4.0 Torr, 392 V y 30 mA.

$\lambda(\text{nm})$	Especies	Transiciones
246.58	$O_2^+(v=5, v=2)$	$A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$
258.1	$O_2^+(v=5, v=3)$	$A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$
306.28	$O_2^+(v=2, v=5)$	$A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$
313.57	O3	1B2-X1A1
315.98	$NO(v=2, v=9)$	$B^2\Pi - X^2\Pi$
337.55	$NO(v=1, v=8)$	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$
349.42	$NO_2^+(v=1, v=7i)$	$A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$

354.20	$O_2(v=3,v=6)$	$A^3\Sigma^+u - X^3\Sigma^-_g$
357.24	$NO(v=0,v=10)$	$B^2\Pi - X^2\Pi$
370.66	$O^+_2(v=1,v=8)$	$A^2\Pi u - X^2\Pi g$
374.3	$O_2(v=1,v=17)$	$B^3\Sigma^-u - X^3\Sigma^-_g$
380.09	$NO(v=0,v=11)$	$B^2\Pi - X^2\Pi$
391.42	$O_2(v=1,v=18)$	$B^3\Sigma^-u - X^3\Sigma^-_g$
396.27	$NO(v=2,v=13)$	$B^2\Pi - X^2\Pi$
398.5	$O_2(v=6,v=4)$	$C^3\Sigma\Delta u - a^1\Delta_g$
404.4	$O_2(v=2,v=8)$	$A^3\Sigma^+u - X^3\Sigma^-_g$
410.7	$O_2(v=4,v=1)$	$C^3\Sigma\Delta_2 - a^1\Delta_g$

3.3 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

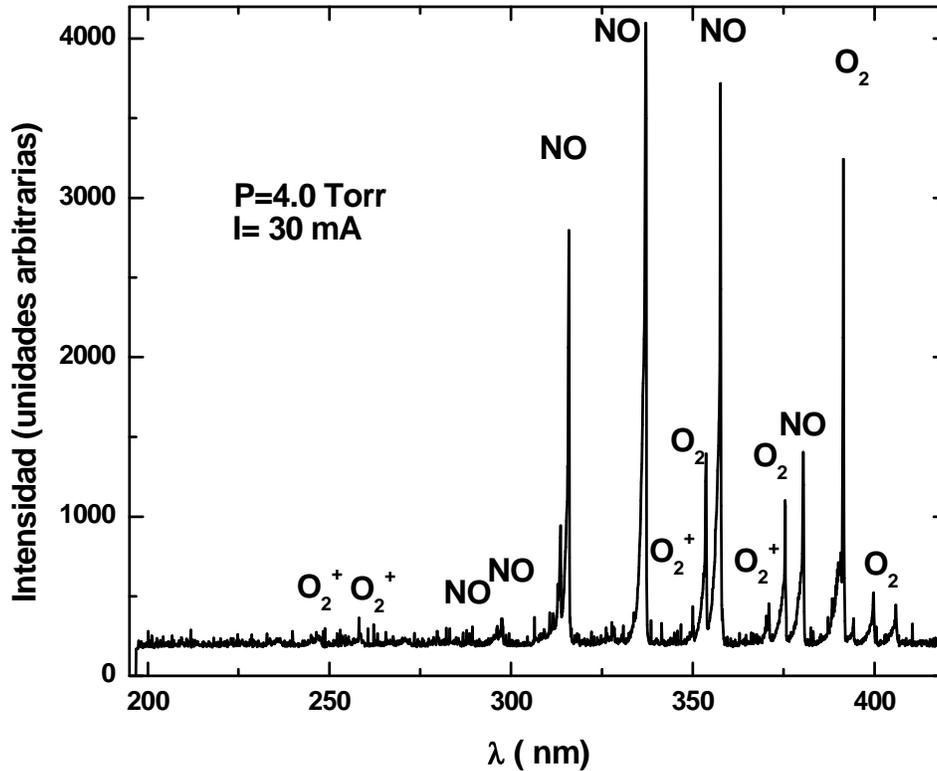


Figura 3.2 Espectro de emisión del plasma de N₂O a 4.0 Torr y 30 mA.

Los picos observados en la región ultravioleta (UV) centrados en 315.98, 337.55 y 357.24 nm corresponden a los picos más intensos de las transiciones NO. El pico intenso observado a 391.42 nm corresponde a la transición O₂ con picos de intensidad menor a 354.20, 374.3, 398.5, 404.4, y 410.7nm. Los picos centrados en 246.58, 258.1, 306.28, 349.42, y 370.66 nm corresponden a las líneas espectrales de O₂⁺. Especies tales como N y O en sus estados base y electrónico metaestable están presentes como se muestra en el análisis que se realiza en las Discusión General (**Modificación**) y juegan un papel importante en la formación de NO, los picos a 315.98, 357.24, 380.09 y 396.27 nm corresponden a la bien conocida banda β, mientras que el pico a 337.55 nm corresponde a la banda γ. Las curvas características de las intensidades de las líneas de

emisión como función de la corriente de descarga, a diferentes presiones se muestran en las Figuras 3.3 a 3.5.

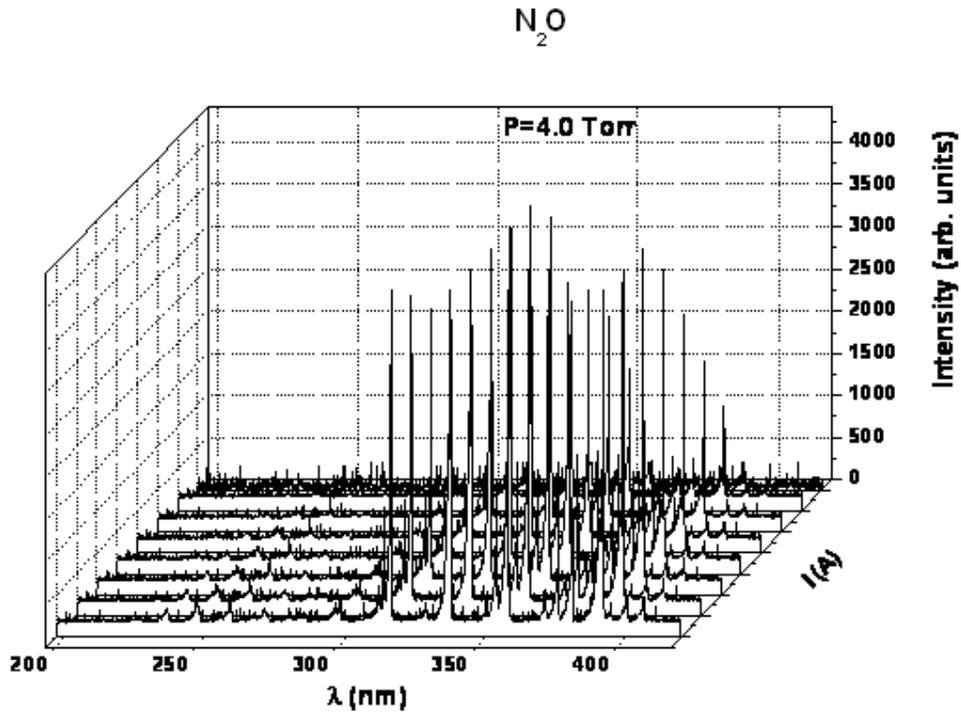


Figura 3.3. Espectro de emisión de las líneas mas intensas provenientes del plasma de N₂O a 4.0 Torr, como función de la corriente de descarga.

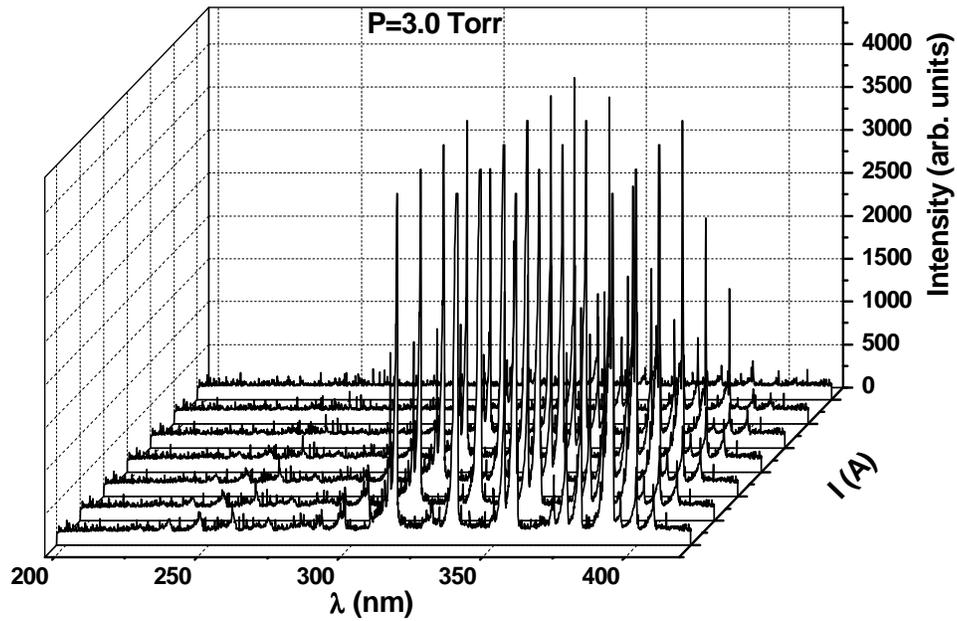


Figura 3.4. Espectro de emisión de las líneas mas intensas provenientes del plasma de N_2O a 3.0 Torr, como función de la corriente de descarga.

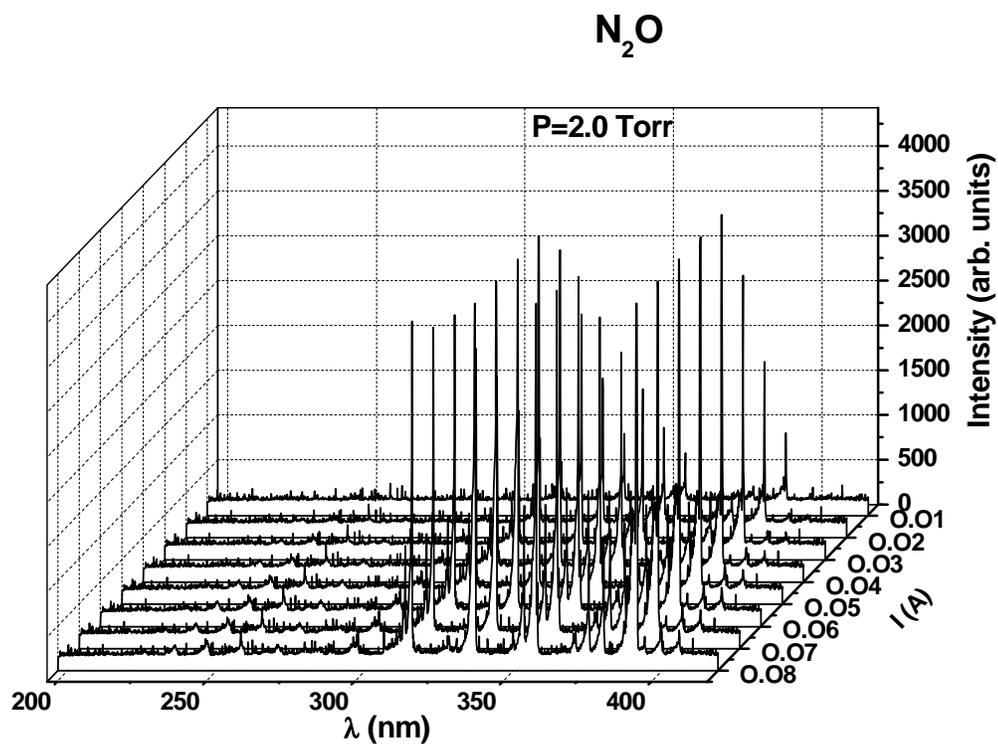


Figura 3.5. Espectro de emisión de las líneas mas intensas provenientes del plasma de N_2O a 2.0 Torr, como función de la corriente de descarga.

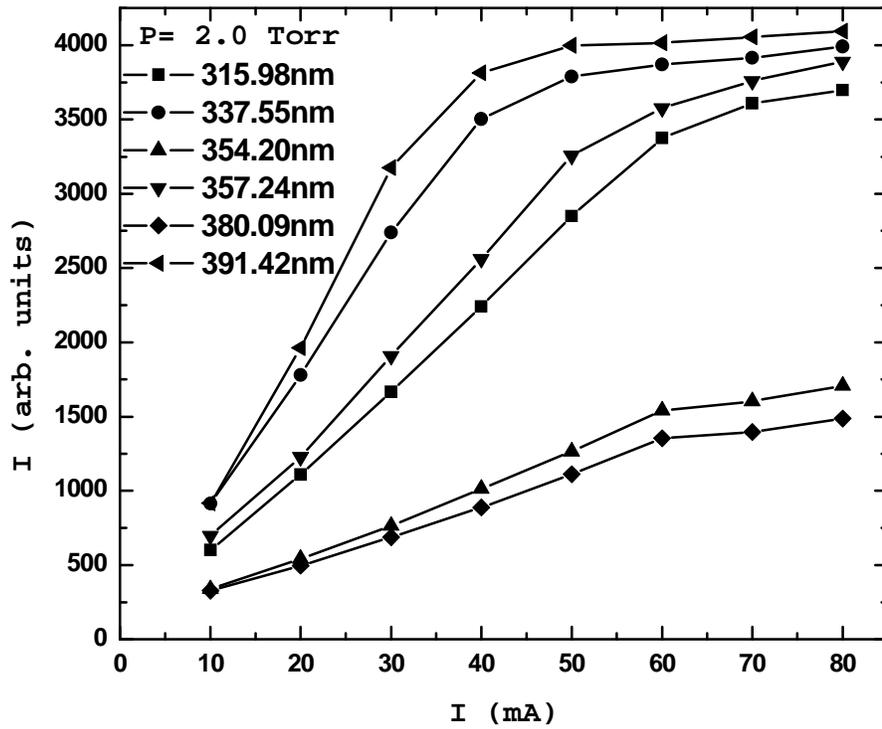


Figura 3.6. Intensidades de las líneas de emisión más intensas provenientes del plasma de N_2O a 2.0 Torr, como función de la corriente de descarga.

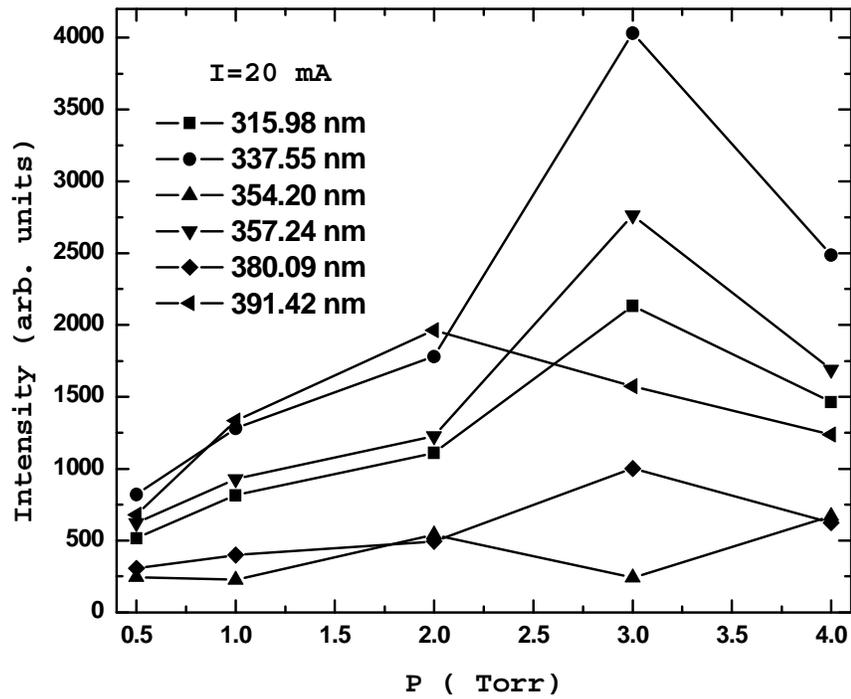


Figura 3.7. Intensidades de las líneas de emisión más intensas provenientes del plasma de N_2O a 20 mA, como función de la presión del plasma.

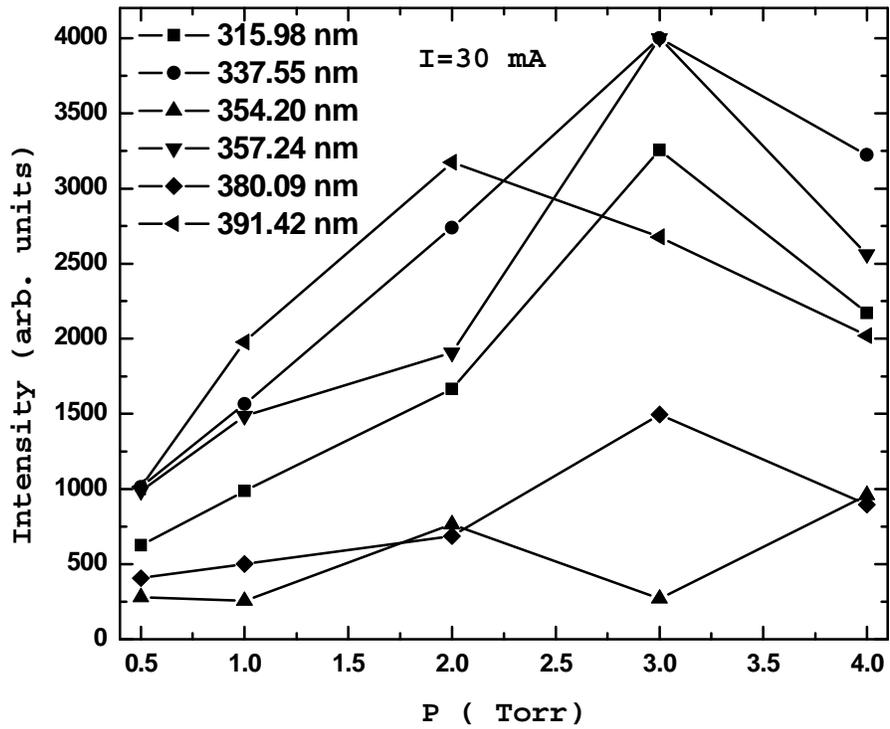


Figura 3.8. Intensidades de las líneas de emisión más intensas provenientes del plasma de N_2O a 30 mA, como función de la presión del plasma.

3.4 DISCUSIÓN GENERAL

A partir de los datos observados en el Espectro de la Fig. 3.2 se lleva a cabo el siguiente análisis:

Del gas inicial N_2O , los radicales primarios N , NO , O_2 son generados durante cada pulso por reacciones de impacto de electrones, y son rápidamente consumidas por reacciones tales como:

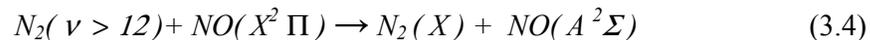


Sin embargo, estas son generadas durante el siguiente pulso. Iones positivos y negativos (N^+ , N_2^+ , O^+ , O_2^+ , NO^+ , O^- , O_2^- , NO^- y N_2O^+) son también producidos y nuevamente éstos inician otros procesos, tales como recombinación, transferencia de carga y conversión iónica. El proceso principal lleva a la generación de $NO(B^2\Pi)$ el cual decae al estado base resultando la emisión de la Banda- β mediante la reacción de tres cuerpos:



Siendo M cualquier molécula de N_2 u O_2 , entonces para generar el estado $NO(B^2\Pi)$, se requiere de los átomos $N(^4S)$ y $O(^3P)$.

La otra línea en 337.55 nm correspondiente al estado $NO(A^2\Sigma)$ conduce a la banda $NO\gamma$. Este estado puede generarse vía la reacción:



Esto podría implicar la necesidad de moléculas de nitrógeno excitadas vibracionalmente y el estado base NO para generar el estado $NO(A^2\Sigma)$. Entonces para tomar en cuenta la

emisión de banda β - $NO(B^2 \Pi)$ y para la banda $NO \gamma$ -, $N(^4S)$, se necesitan $O(^3P)$, moléculas de nitrógeno excitadas vibracionalmente, y el estado base NO . Las moléculas excitadas de nitrógeno son generadas mediante la colisión del electrón $-N_2$, mientras que la reacción principal que lleva al canal $NO(X^2 \Pi)$ es

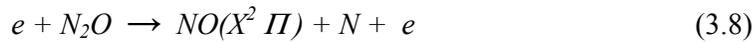
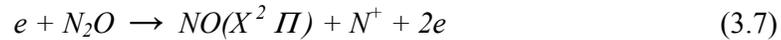


En donde el N_2 está vibracionalmente excitado. Boris *et al* [18] concluyeron mediante mediciones y cálculos, que esta es la mayor fuente de las grandes concentraciones del estado base de las moléculas NO . También la reacción:



puede llevar al estado base de moléculas NO .

Otros procesos tales como la ionización disociativa y la excitación disociativa pueden llevar al estado base las moléculas de NO :

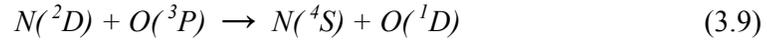


Otras colisiones que involucran moléculas N_2O , así como reacciones ión-molécula y átomo-molécula pueden ser de relevancia también.

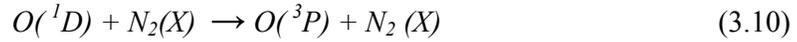
La reacción de impacto de electrón ($e + N_2O \rightarrow N_2 + O(^3P) + e$) es siete veces mayor que la misma reacción que produce $O(^1D)$ [16]. La abundancia de fragmentos $O(^3P)$ puede resultar en lo siguiente:

1. La alta concentración de O_2 que se observó en el trabajo que es principalmente producido por la recombinación superficial $O(^3P)$ del (95%) [19].

2. La producción del estado base NO que se necesita para generar los estados excitados $NO(A^2 \Sigma^+)$ responsables de la emisión de banda γ - para 337.55 nm .
3. La producción de los estados excitados $NO(B^2 \Pi)$ responsables de la emisión banda β - de acuerdo a la reacción de tres cuerpos (reacción 3.3). La $N(^4S)$ necesaria para esta reacción son generadas por la desaparición de los estados metaestables de N por colisiones con átomos y moléculas de acuerdo a la reacción



con el $O(^1D)$ siendo consumido en la reducción de $O(^3P)$ [18]



Malone *et al* [20], observaron la presencia de $O(^5S)$ u $O(R)$ y $N(R)$, en su trabajo en la excitación de N_2O por el impacto de electrones. No se observaron líneas de emisión en el trabajo correspondiente al oxígeno o nitrógeno, indicando que las especies atómicas producidas mediante el plasma pulsado en este trabajo están en su estado base. La razón para no observar ninguna línea de emisión debido al $O(^5S)$ en nuestro trabajo es debido a la naturaleza energética del estado $O(^5S)$ que podría resultar en su pérdida en colisiones mucho antes que pueda decaer radiacionalmente. Las intensidades de las seis principales líneas de emisión (315.98, 337.55, 354.20, 357.24, 380.09, y 391.42 nm) para la descarga de plasma de N_2O a 0.2A y 0.3 A corrientes de descarga se presentan en las Figuras 3.7 y 3.8 como función de la presión del plasma. Esta dependencia muestra un máximo en 3.0 Torr , excepto para la línea de 354.20 nm . Las intensidades de todas las líneas muestran un incremento de aproximadamente 50 % cuando la corriente de descarga se incrementa de 0.2 a 0.3A.

Las curvas características de las líneas de emisión como función de la corriente de descarga para varias líneas de emisión correspondientes a NO y O_2^+ se muestran en la Figura 3.6. Se observa una dependencia lineal en el intervalo de corriente de descarga

de 0.1 a 0.4 A, para posteriormente alcanzar una saturación de la intensidad de las líneas de emisión a corrientes grandes. La respuesta lineal de la intensidad de las líneas de emisión con respecto al incremento en la corriente de descarga a una presión constante, indica el aumento en la densidad y energía electrónica con respecto al aumento en el voltaje de descarga. Estos efectos son usuales en todas las fuentes de descargas luminiscentes.

Las intensidades de emisión mínimas observadas a una corriente de descarga de 0.1 A para todas las líneas de emisión corresponden al intervalo de descarga luminiscente normal.

Las intensidades de las seis principales líneas de emisión (315.98, 337.55, 354.20, 357.24, 380.09, y 391.42 nm) para la descarga de plasma de N_2O a 20mA y 30 mA corrientes de descarga se presentan en las Figuras 3.7 y 3.8 como función de la presión del plasma. Esta dependencia muestra un máximo en 3.0 Torr, excepto para la línea de 354.20 nm. Las intensidades de todas las líneas muestran un incremento de aproximadamente 50 % cuando la corriente de descarga se incrementa de 0.2 a 0.3 A. La respuesta observada de la presión de descarga a una corriente de descarga constante como se observa en las figuras 3.7 y 3.8, a sido observada por otros investigadores; esto es, observar una respuesta máxima en un reducido intervalo de presión.

Esto se puede explicar de la siguiente manera: el camino libre medio disminuye conforme la presión aumenta. Esto produce un número muy grande de partículas excitadas, por lo que se observa un aumento en la señal de la mayoría de las líneas de emisión detectadas. Arriba de 3 Torr, la mayoría de las intensidades de las líneas de emisión tiende a decrecer, ya que el momento transferido entre las partículas colisionantes (átomos y moléculas) debido al aumento de la presión (camino libre medio pequeño) lleva a la disminución de la población de estados excitados, mientras que la recombinación de electrones con iones moleculares disminuye la población de iones moleculares dando como resultado en intensidades bajas para el O_2^+ como se observa en la figura 3.2. Líneas de emisión débiles tales como la 354.20 nm no muestra ninguna variación fuerte en la intensidad de la señal dado que las líneas correspondientes a O_2^+ están en equilibrio debido a los procesos de ionización y recombinación.

CAPITULO IV

4.1 CONCLUSIONES

La investigación desarrollada sobre la caracterización eléctrica y óptica se puede resumir de la siguiente manera:

De la descarga pulsada de un plasma de N_2O

- Se presentan la caracterización óptica y eléctrica de la descarga incandescente de un plasma de N_2O a presiones entre 0.5 y 4.0 Torr.
- Las mediciones de espectroscopia óptica se realizaron en un intervalo de 200-440 nm.
- Se observaron solamente líneas y bandas de emisión dentro del intervalo de 300-400 nm.
- Las líneas y bandas observadas fueron 315.98, 337.55, 354.20, 357.24, 380.09 y 391.42 nm que corresponden a las especies NO , O_2^+ y O_2 .
- La intensidad de las líneas de emisión muestra un incremento linear con la corriente de descarga hasta 0.4 A seguido por saturación a corrientes mayores.
- No se observaron líneas de emisión del oxígeno atómico, lo que lleva a concluir que el oxígeno atómico es producido tanto en el estado $O(^5S)$ que es lo suficientemente energético y puede reaccionar fácilmente, o producido en su estado base $O(^3P)$ ó en el estado metaestable $O(^1D)$ que es eliminado en colisiones con N_2 dando como resultando un $O(^3P)$.
- En adición, una pequeña cantidad de NO_2 ha sido claramente identificado en una descarga de chispa de N_2O . La concentración de estas ultimas especies es típicamente mayor que el orden de magnitud menor que las de NO .
- De acuerdo con los resultados, la concentración de N_2O y N_2 es esencialmente determinada por la disociación del impacto de electrones y el de NO , principalmente por las reacciones de la fase del gas. La cantidad de oxígeno molecular es regulado parcialmente por recombinación de átomos de oxígeno y en parte por procesos de fase de gas. La cantidad de NO_2 es atribuida principalmente a una reacción heterogénea de muro. Reacciones homogéneas de

especies excitadas vibracionales puede proveer una explicación alternativa para la aparición de NO_2 .

- Dicho resultado indica la posible presencia de NO_2 en descargas de chispa de óxido nítrico. Esto puede ser considerado en el análisis de plasmas más complejos, como los usados en la deposición de componentes de silicio.
- Las investigaciones experimentales de estos fenómenos son en general complejas y presentan importantes problemas técnicos. Sin embargo hay mucho que puede ganarse desde un estudio más detallado de procesos gas-fase. En este respecto el monitoreo directo de concentraciones atómicas, el estudio de estados moleculares excitados por emisión espectroscópica, de la investigación experimental de las especies estables durante el tiempo transcurrido antes de alcanzar la condición del estado estable puede ciertamente generar más información de valor.
- Analizando la Fig. 3.6 donde se tiene una presión de 2.0 Torr, se observa que a 380.09nm y 354.2nm hay un máximo de intensidad de 1756ua, de ahí se observa una discontinuidad hasta un máximo de 3700nm. Posteriormente, a 315.98nm, 337.55nm, 357.24nm y 391.42nm se observan comportamientos similares de las líneas de emisión y un máximo en 391.42nm con 4100ua. Todas estas mediciones se hicieron en un intervalo de 10 a 80mA de la corriente de descarga proveniente de un plasma de NO_2 , y el intervalo de intensidad va de 0 a 4000ua.
- Analizando la Fig. 3.7 donde se tiene una corriente constante de 20mA, se observa a 337.55nm un pico de 4000ua a 3.0 Torr. Posteriormente, decreciendo esta línea de intensidad a 2500ua, se observa otro pico en 357.24nm llegando a 2700ua, a continuación decreciendo esta línea de intensidad a 1575ua, también se observa un pico a 315.98nm llegando a 2000ua. Enseguida, decreciendo esta línea de intensidad a 1490ua, se observa otro pico en 380.09nm. Más adelante decreciendo esta línea de intensidad a 800ua; esta es la medición de mayor nanómetros. Finalmente a 354.20nm se observa un máximo en 510ua y un mínimo en 250ua. Todas estas mediciones se hicieron en un intervalo de 0.5 a 4.0 Torr de presión, y el intervalo de intensidad varía de 0 a 4000ua.
- Analizando la Fig. 3.8 donde se tiene una corriente constante de 30mA, se tiene un máximo total en 3.0 Torr para 337.55nm y 357.24nm. Se observa un

comportamiento lineal de 337.55nm de 0.5 a 3.0 Torr y finalmente termina en 4.0 Torr. Para 315.98nm se observa el pico a 3.0nm decreciendo esta línea de intensidad hasta 2100ua; a 319.42nm se observa un máximo en 2.0 Torr; a 380.09nm se observa el pico nuevamente en 3.0Torr, pero ahora la intensidad es mucho menor llegando a 155ua y finalmente a 354.20nm se observa el mínimo en 3.0 Torr. El intervalo de presión es de 0.5 a 4.0 Torr y el rango de intensidad varía de 0 a 4000ua.

El análisis realizado indica que las líneas de emisión se encuentran en 315.98nm, 337.55nm, 357.24nm y 380.09nm para NO y 354.20nm y 391.42 nm para O_2 . La linealidad de esta dependencia se observa en el intervalo de 0.1 a 0.6 A de corriente de descarga, mientras que la saturación se observa a mayores corrientes. Las intensidades mínimas fueron alcanzadas a 0.1 A (región normal de descarga incandescente) de corriente de descarga para todas las seis líneas de emisión. Considerando las condiciones del plasma, puede inferirse que los estados excitados NO , O_2^+ y O_2 juegan un rol dominante en el proceso de plasma pulsado. La importancia de estos componentes en el proceso del plasma pulsado cambia poco bajo las condiciones del plasma estudiado en el presente trabajo.

El sistema experimental se ha mejorando continuamente, se espera incluir la sonda de Lagmuir para determinar la temperatura electrónica y densidad iónica y electrónica. Así como también se incluirá un cuadrupolo para la determinación de las especies en el plasma. Con esto se pretende obtener un mejor conocimiento de las interacciones de plasma requeridas en muchas áreas de aplicación tales como ciencia de materiales, ciencias atmosféricas y ciencias del medio ambiente.

El gas N_2O fue escogido debido a que constituye la mayor componente de la mezcla N_2O/SiH_4 usada para depositar películas delgadas de SiO_2 [6], [7].

REFERENCIAS

- [1] Christophorou L.G., and Hunter S R, Electron-Molecule Interactions and Their Applications Ed. L.G. Christophorou, New York, Academic, p. 317. (1984)
- [2] Prin R. G. Et al, J. Geophys.Res.88, 8415 (1983).
- [3] Fox K. E. And Reed J, Journal of the Optical Society of America B, Volume 2, Issue5, 807 (1985).
- [4] Allcock G. And McConkey J. W., Chem. Phys. 34, 169 (1978)
- [5] Barnett S. M., Mason N. J., and Newell W. R., Chem. Phys. 153, 283 (1991).
- [6] Smith D.L. and Alimonda A.S., J.Electrochem. Soc. 140, 1496 (1993).
- [7] Kushner J.M., J. Appl. Physics. 74, 6538 (1993).
- [8] Zeldovich, Acta Phys. Chim. 21, 577 (1946).
- [9] Penetrante B.M. and Scgultheis S. E, Eds. Non-thermal plasma techniques for pollution control Part A: Overview, Fundamentals and Supporting Technologies and Part B: Electron Beam and Electrical Discharge Processing, Springer, Berlin (1993).
- [10] Baeva M, Gier H, Uhlenbruch, Hschele J, and Steinwandel J, Plasma Sources Sci. Technol. 11, 1-9 (2002).
- [11] Eisberg Resnick, FÍSICA CUÁNTICA, átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas. LIMUSA NORIEGA EITORES 1996.
- [12] John R. Reitz FUNDAMENTOS DE LA TEORÍA ELECTROMAGNÉTICA. Unión Tipográfica Editorial, 1981.
- [13] I. Langmuir, Physical Review 33, 954 (1929)
- [14] Fang D., and Marcus R. K., Spectrochim. Acta, Part B 43, 1451-1460 (1988).
- [15] Marcus R. K., Glow Discharge Spectroscopies, Plenum Press, (1993).
- [16] Davis W.C., Marcus R.K., J. Anal. At. Spectrom. 16, 931-937 (2001).
- [17] Pearse R.W. E, and Gaydon A.G., The identification of molecular spectra, University Printing House Cambridge (1976).

[18] Boris F, Carlos M. Ferreira, Vasco L. Guerra, Jorge M. A. H. loureiro, Racimar Nahorny, Daniel Pegnon, Michel Touzeau, and Marinett Vialle., IEEE Transaction Plasma Science, Vol. 23, NO. 4, 1995.

[19] Date L., Radouane K., Despax B., Yousfi M., Caquineau H., and Hennad A., J. Phys. D : Appl. Phys. 32 1478-1488 (1999).

[20] Malone C., Kedzierski W., and McConkey J. W., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 33, 4863-4871 (2000).

[21] Raizer Yu.P. Gas discharge physics (Springer, 1991)(600dpi)(K)(T)(463s)

[22] [V. G Levich](#) Theoretical physics;: An advanced text (Unknown Binding)

Publisher: North-Holland Pub. Co (1970)

[23] Frontiers in modern plasma physics: 2008 ICTP International Workshop on the Frontiers of Modern Plasma Physics, Trieste, Italy, 14-25 July 2008 [Shukla, P.K.](#), [Eliasson, B.](#), [Stenflo, L.](#)

<http://www.diazdesantos.es/libros/shukla-pk-frontiers-in-modern-plasma-physics2008-ictp-international-workshop-on-the-frontiers-of-modern-plasma-physics-trieste-italy-14-25-july-2008-L0010411100450.html>

[24] Frontiers in Modern Plasma Physics, 2008 ICTP International Workshop on the Frontiers of Modern Plasma Physics, Trieste, Italy, 14-25 July 2008, Series: [AIP Conference Proceedings](#), Subseries: [Plasma Physics](#), Vol. 1061 SPRINGER

Shukla, Padma K.; Eliasson, Bengt; Stenflo, Lennart (Eds.)
2009, Approx. 310 p., Softcover
ISBN: 978-0-7354-0591-2

[25] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, Quantum mechanics. Pergamon Press, Oxford, 1965)

[26] The Feynman Lectures on Physics including Feynman's Tips on Physics: The Definitive and Extended Edition (2nd edition, 2005), Addison-Wesley

[27] Basics of plasma spectroscopy Plasma Sources Sci. Technol. U Fantz, 15 (2006) S137–S147, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING