

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO PRELIMINAR DEL DESPRENDIMIENTO ELECTRONICO DE IONES NEGATIVOS EN ÓXIDO NITROSO

T E S I S QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE: FÍSICA P R E S E N T A:

CLAUDIA VILLAVICENCIO AGUILAR



DIRECTOR DE TESIS: DR. JAIME DE URQUIJO CARMONA

2010



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de Datos del Jurado

1.Datos del alumno
Villavicencio Aguilar Claudia 56 46 37 68 Universidad Nacional Autónoma Facultad de Ciencias Física 88398877
2. Datos del tutor
Dr Jaime De Urquijo Carmona
3. Datos del sinodal 1
Dr José Julio Emilio Herrera Velázquez
4. Datos del sinodal 2
Dr Horacio Martínez Valencia
5. Datos del sinodal 3 Dr Eduardo Basurto Uribe
6. Datos del sinodal 4
Dr Mayo Villagrán Muniz

Agradecimientos

Gracias a mi *†madre* María Elena por darme la vida y su amor. A mi *†padre* Pedro por brindarme su amor y los recursos suficientes para tener una carrera profesional. A mi *†abuela María Luisa* por sus cuidados.

En recuerdo al *†*Dr. Gianfranco Bisiacchi por su apoyo incondicional.

Gracias a todos mis maestros de la Facultad de Ciencias en especial al Dr. Héctor Riveros, Dr. Claudio Firmani, Dr. Aburto Duffau, Mta. Mirna Villavicencio y a la Mta. Beatriz Sánchez, quienes me mostraron la belleza de la Física y trasmitieron el placer de estudiarla.

Un especial agradecimiento a mi asesor Dr. Jaime de Urquijo, quien confió en mí desde la primera entrevista, me motivó y guió para la culminación de este trabajo.

Agradezco al Dr. Eduardo Basurto sus asesorías para manejar el simulador de avalanchas y al Dr. Juárez Reyes por su ayuda.

Agradezco el apoyo otorgado para la realización de este trabajo a la Dirección General de Apoyos al Personal Académico de la UNAM, a través del Proyecto PAPIIT IN 108 508.

"Failure is not an option".

"Forget the flight plan. From this moment on we are improvising a new mission".

Gene Kranz.

Índice general

1	Resume	n	4			
2	Introduc	ción	5			
3	Objetivo)	10			
4	Fundam	entos y Experimento	11			
4	.1 Pro	cesos fundamentales de ionización y transporte	11			
	4.1.1	Ionización por impacto electrónico.	11			
	4.1.2	Captura electrónica	12			
	4.1.3	Desprendimiento electrónico	13			
	4.1.4	El grupo de secciones eficaces de colisión electrónica para el N2O	14			
	4.1.5	El parámetro E/N	15			
	4.1.6	Difusión.	17			
	4.1.7	Movilidad de iones y electrones.	18			
4	.2 El e	xperimento	20			
	4.2.1	TPT (Técnica Pulsada de Townsend)	20			
	4.2.2	Simulador de avalanchas.	22			
	4.2.3	Modelo matemático utilizado por el simulador	24			
	4.2.4	Señales típicas.	30			
5	Análisis	de las avalanchas electrónicas en N2O.	32			
5	.1 Res	ultados obtenidos.	32			
5	.2 Cor	nparación con otras mediciones.	43			
6	Discusión y conclusiones					
7	Bibliografía					

1 Resumen.

Desde principios del siglo XX se han estudiado los plasmas de baja temperatura, y han permitido adelantos en las áreas de la física atmosférica, la fabricación de semiconductores, el abatimiento de la contaminación ambiental, la fabricación de microprocesadores, y las técnicas para el tratamiento de materiales, entre muchas otras aplicaciones. Por tal motivo se ha generado una enorme demanda de propiedades fundamentales de la interacción entre electrones, iones y neutros, en términos de secciones eficaces de colisión o de coeficientes de transporte y reacción.

En el presente trabajo nos ocupamos del estudio de la interacción de electrones e iones en óxido nitroso, N_2O . El estudio de este gas es importante debido a su presencia en la atmósfera, su influencia en el efecto invernadero con aproximadamente 120 años de vida media en la estratósfera, y tiene un desempeño relevante en la formación del ozono; en consecuencia, el estudio de este gas es trascendental para el modelado de reactores que puedan eliminar compuestos tóxicos en el aire atmosférico.

En este trabajo se plantea el estudio del desprendimiento electrónico en N_2O , sin ionización por impacto electrónico. Para ello se han analizado un buen número de mediciones provenientes de la técnica pulsada de Townsend, utilizada en el Laboratorio de Plasmas de Baja Temperatura (LPBT), las cuales nos han permitido determinar los coeficientes de transporte, ionización y captura electrónica entre otros, con la ayuda de un simulador de avalanchas electrónicas capaz de resolver las ecuaciones de transporte de los electrones y de los iones involucrados, para poder determinar los coeficientes de desprendimiento colisional.

En el intervalo 14Td<E/N<60Td, el estudio realizado acusó coeficientes de desprendimiento electrónico que permanecen prácticamente constantes, independientemente de la presión, lo cual sugiere que el desprendimiento electrónico, al menos dentro de este intervalo de E/N y de energía es bicolisional. Los valores encontrados de δ /N son relativamente altos, lo cual sugiere que la sección eficaz de desprendimiento electrónico electrónico en N₂O debe ser muy alta, y con una meseta amplia en el intervalo de energía de electrones correspondiente a los valores de E/N en cuestión. También se observa una variación anómala en ND_L, ya que en el intervalo de medición cubierto, se esperaría que ND_L se mantuviera constante.

Para un estudio inicial, consideramos que se trata de un buen descubrimiento, pero sugerimos que en investigaciones futuras se considere la variación de la presión dentro de intervalos más amplios, para lograr discriminar mejor entre los efectos de la difusión y los del desprendimiento electrónico.

2 Introducción.

El estado de plasma se define a veces como "el cuarto estado de la materia", para distinguirlo de los estados sólido, líquido y gaseosos. El plasma consiste de cargas libres positivas y/o negativas, que muestra cuasi-neutralidad eléctrica macroscópica, y que además contiene partículas neutras. De hecho, este es el estado más abundante de la materia bariónica en el Universo, con más del 99% encontrándose en dicho estado.

La palabra "plasma" fue introducida por primera vez por Langmuir, en 1928, y se deriva del vocablo griego $\pi\lambda\alpha\sigma\mu\alpha$, que significa dúctil, debido a lo susceptible que es a la influencia de campos eléctricos y magnéticos. La intensidad del estado plasma se describe en términos del grado de ionización H_{DI}=n_p/N, en que n_p y N son las densidades de partículas cargadas y neutras, respectivamente. Por ejemplo, se considera un plasma fuertemente ionizado aquel para el cual $H_{DI} \ge 10^{-3}$. En particular, el transporte (o movimiento) electrónico en un plasma fuertemente ionizado está sujeto a la interacción de largo alcance de Coulomb con los electrones e iones circundantes, tanto que sus trayectorias son suaves, resultando imposible identificar los cambios en el momento de la colisión (Fig. 1.1a). Por ello, el plasma fuertemente ionizado es llamado a veces un plasma no-colisional. Por otra parte, las caracterísiticas de un plasma débilmente ionizado se representan adecuadamente por la interacción de corto alcance entre los electrones (iones) y los neutros, cuando los primeros están sometidos a la influencia de campos magnéticos o eléctricos externos. En tal plasma, dominado por las colisiones, la travectoria de las partículas cargadas se caracteriza por cierto "tiempo de vuelo" en la región, y la colisión con las partículas neutras circundantes (Fig. 1.1b). Finalmente, para comparar estos regímenes, en la la Fig. 1.1c se muestran las trayectorias rectas, características de una colisión de corto alcance en un gas neutro.



Figura 1.1 La trayectoria de un electrón en (a) un plasma fuertemente ionizado, (b) un plasma débilmente ionizado, y (c) un gas neutro.

Las investigaciones que siguieron a los trabajos de Langmuir y muchos otros se desarrollaron progresivamente en otras direcciones tales como el descubrimiento de la ionósfera, que es un techo natural de plasma que hace rebotar y/o absorber las ondas de radio. Por su parte, los astrofísicos admitieron que el universo estaba constituido principalmente por el estado plasma, y que el conocimiento de los procesos astrofísicos requería de una mejor comprensión de la física de plasmas. También la creación de la bomba atómica elevó el interés en la energía nuclear como una posible fuente de energía para el futuro. Por otra parte, con la ayuda de los satélites se descubrió el cinturón de radiación y comenzó la exploración de la magnetosfera, apareciendo la física del plasma espacial. Hoy en día la física del plasma es un campo muy activo, que contribuye fuertemente al conocimiento de este estado de la materia, y que tiene una infinidad de aplicaciones tecnológicas y científicas, desde el estudio y producción de flamas hasta la producción de energía eléctrica mediante la fusión nuclear.

En particular, los plasmas de baja temperatura se han estudiado desde principios del siglo XX, con los trabajos pioneros de Townsend y Thompson. Estos plasmas de baja temperatura pueden utilizarse para estudiar los fenómenos de colisión colectivos, a través de los cuales es posible obtener coeficientes de transporte de carga y de reactividad entre iones, electrones y neutros. Tal es el caso de esta tesis. Además, la física de los plasmas de baja temperatura posibilita multitud de adelantos en los campos relacionados con la física atmosférica, la fabricación de semiconductores, los complejos microprocesadores, la iluminación optimizada, el control de altos voltajes y corrientes, el abatimiento de la contaminación ambiental, una multitud de técnicas para el tratamiento de materiales, y la espectrometría de masas. Su versatilidad se atribuye en gran medida a su "no equilibrio térmico", consistente en la diferencia de temperatura entre electrones muy calientes (> 10,000°C) e iones y átomos neutros comparativamente fríos, a energías cercanas a la térmica.

Toda esta actividad ha generado una enorme demanda de propiedades fundamentales de la interacción entre electrones, iones y neutros, ya sea en términos de secciones eficaces de colisión o de coeficientes de transporte y reacción. Dicha demanda ha traído consigo el desarrollo de códigos de simulación numérica sumamente complejos para modelar plasmas espaciales, atmosféricos y tecnológicos complejos. Dichos códigos de simulación se alimentan, entre otras propiedades, con las secciones eficaces y coeficientes de reacción y transporte como las medidas en el laboratorio.

En este trabajo nos ocuparemos del estudio de la interacción de electrones e iones en óxido nitroso, N₂O, un gas que se encuentra en la atmósfera, y que está involucrado en el ciclo del nitrógeno [1]. El N₂O se produce tanto por fuentes naturales como por la actividad humana (combustibles fósiles, combustión de residuos sólidos, fertilizantes y procesos industriales). La presencia del N₂O puede encontrarse en los contaminantes que son emitidos por los automóviles, las instalaciones de combustión, tales como centrales eléctricas e industrias. Este gas se usa en la medicina como un anestésico, en la tecnología de láseres, en la fabricación de óxidos especiales, en el depósito de películas delgadas tipo diamante, y también se le ha sugerido como un posible reemplazo a algunos gases que se utilizan en la industria eléctrica como aislantes gaseosos. También se ha revivido el interés en esta molécula en virtud de su influencia en el efecto invernadero [2-4] con aproximadamente 120 años de vida media en la estratósfera, y un poder de calentamiento global (GWP, global warming potential, por sus siglas en inglés) de 310. Como referencia, el GWP del CO_2 es igual a 1.El N₂O es una sustancia que también ataca la capa de ozono [5], ya que reacciona con otros contaminantes que están presentes en el aire; por ejemplo, el óxido nitroso desempeña un papel importante en la formación del ozono en la atmósfera baja, el cual puede penetrar profundamente en los pulmones y dañar sus funciones. Por todo esto, el estudio de este gas es de especial importancia para el modelado de reactores que puedan eliminar compuestos tóxicos. Aún más, dichos reactores ionizan estos gases, pues a temperaturas más elevadas la riqueza y eficiencia de las reacciones químicas es mayor. Es por esto que nos hemos interesado en contribuir al conocimiento de la interacción de esta molécula con electrones y neutros, y en particular, en la destrucción de los iones negativos de N₂O por colisión.

En el Laboratorio de Plasmas de Baja Temperatura (LPBT) del Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, se inició el estudio de este gas desde el punto de vista de los fenómenos de interacción entre los electrones y la molécula de N₂O, con miras a contribuir a un mejor conocimiento de estas propiedades [6,7]. Recientemente se ha demostrado que las secciones eficaces de captura electrónica publicadas en la literatura internacional son mucho mayores (factor de cinco o más) que las reales. Esta demostración ha sido posible gracias a un trabajo teórico-experimental simultáneo entre dos grupos de reconocido prestigio internacional [8].

A partir de lo anterior, se observó que una parte de las mediciones hechas en este gas acusaban indicios muy claros de desprendimiento electrónico, es decir, el hecho de que un electrón, previamente capturado durante la colisión con una molécula de N₂O, después de cierto tiempo, que varía entre decenas y miles de nanosegundos, se observa un desprendimiento del electrón del ion negativo y su vuelta al continuo. En gases electronegativos como el N₂O, los iones negativos formados son O⁻ y NO⁻, y pierden electrones por uno o más mecanismos de colisión que se discutirán en mayor detalle en lo que sigue. Hasta ahora ha sido prácticamente imposible abordar el estudio de este fenómeno, debido a la dificultad analítica para resolver las ecuaciones de continuidad relevantes de electrones e iones que nos permitan explicar la estructura de los pulsos de corriente medidos. Algunos de los procesos de ionización, deriva de electrones, difusión longitudinal, captura electrónica, estabilización de iones negativos y conversión de iones son extremadamente difíciles de modelar analíticamente, y la inclusión simultánea de dos o más de ellos resulta prácticamente imposible.

En el LPBT-UNAM se estudian los fenómenos de transporte, ionización, reacción de iones y electrones en gases a energías bajas (0.025-100eV). La técnica que se utiliza, conocida como el método pulsado de Townsend (TPT), misma que se detallará más adelante en este trabajo, permite determinar los coeficientes de transporte, ionización y captura electrónica, entre otros.

Para abordar este problema, el laboratorio del ICF cuenta con un simulador de avalanchas electrónicas capaz de resolver las ecuaciones de transporte de electrones e iones involucrados, para poder determinar los coeficientes de desprendimiento colisional [13]. El simulador permite el cálculo de una avalancha electrónica completa en sólo décimas de

segundo, y a éste se le ha montado en una interfase gráfica que facilita el proceso de ajuste. El objetivo de esta tesis será utilizar este simulador para determinar los coeficientes de desprendimiento en óxido nitroso.

En condiciones de colisión con un electrón, la molécula de N_2O puede disociarse en la forma

$$e + N_2 O \rightarrow O^- + N_2$$
 ... (a)

$$\rightarrow$$
 NO⁻ + N ... (b)

En particular, el proceso (a), que lleva a la formación de O⁻, tiene una sección eficaz mucho mayor que la del proceso (b), que conduce a la formación de NO⁻.

Ahora es importante definir la afinidad electrónica de una molécula o átomo como el cambio en energía cuando un electrón se suma a la especie neutra para formar un ion negativo. El proceso de que se habla es de la forma

$$X + e^- \rightarrow X^-$$

La afinidad electrónica, E_a, se define como:

- 1. Negativa, cuando el ion resultante tiene una energía menor, es decir, se trata de un proceso exotérmico que libera energía.
- 2. Positiva cuando el proceso resulta ser endotérmico, es decir,

$$E_{\rm ea} = E_{\rm inicial} - E_{\rm final}$$

Alternativamente, la afinidad electrónica se describe frecuentemente como la cantidad de energía necesaria para desprender un electrón de un ion cargado (una sola carga), es decir, el cambio en la energía para el proceso

$$X^- \rightarrow X + e^-$$

En la tabla 2.1 se presenta una comparación interesante entre el valor de la sección eficaz de ionización total $\sigma_T(E_T)$ de interacción de los electrones con la molécula de N₂O, medida a la energía E_T, comparada con la sección eficaz total de captura electrónica (puede haber varios fragmentos) $\sigma_A(E_A)$, donde E_A es la afinidad electrónica de la molécula. Esta relación es interesante, ya que da idea de la "electronegatividad" de la molécula. Nótese que, por ejemplo, a partir del cociente $\sigma_A(E_A)/\sigma_T(E_T)$, el D₂ es la molécula menos electronegativa en la tabla, en tanto que la del SF₆ es la más electronegativo. Sobre esta misma base, podríamos decir que el N₂O es ligeramente electronegativo, si lo comparamos con el SF₆. Estas secciones eficaces fueron obtenidas mediante la comparación con las secciones eficaces de iones positivos [9] en la Tabla 2-1.

Gas	E _T (eV)	E _A (eV)	σ _A (E _A) (8.797E-21 m ²)*	$\sigma_A(E_A) / \sigma_T(E_T)$
O ₂	118	6.5	0.0160	5.16X10-3
СО	99	9.9	0.00230	7.64X10 ⁻⁴
NO	118.5	8.15	0.0127	3.54X10 ⁻³
CO ₂	118	8.1	0.00487	1.205X10 ⁻³
N ₂ O	109	2.2	0.0978	2.29X10 ⁻²
SF ₆	110	~0.1	2.44	0.32
H ₂	69	13.9	2.22×10^{-4}	2.01×10^{-4}
HD	69	13.95	1.56X10 ⁻⁴	1.41X10 ⁻⁴
D ₂	69	14.0	$1.07 X 10^{-4}$	0.96X10 ⁻⁴

Tabla 2-1 Comparación de σ_T (E_T), con el pico de resonancia de las secciones eficaces σ_A (E_A).

 $[\]pi a_0^2 = 8.79 \text{ x } 10^{-21} \text{m}^2$, donde $a_0 = 5.29 \text{ x } 10^{-11} \text{m}$, es el radio de Bohr.

3 Objetivo.

Este trabajo tiene como objetivo principal la realización de una investigación preliminar sobre el desprendimiento electrónico colisional en N₂O. Para ello se cuenta con un buen número de mediciones provenientes del experimento de Townsend, que se han analizado de acuerdo con el esquema dado por las ecuaciones (a) y (b). Es importante mencionar que el coeficiente de desprendimiento electrónico obtenido es el total, es decir, el debido a los dos procesos, ya que no hay manera de distinguir el uno del otro. Sin embargo, como ya se ha dicho, el ion que se forma mayoritariamente es O⁻.

3 Objetivo.

Este trabajo tiene como objetivo principal la realización de una investigación preliminar sobre el desprendimiento electrónico colisional en N₂O. Para ello se cuenta con un buen número de mediciones provenientes del experimento de Townsend, que se han analizado de acuerdo con el esquema dado por las ecuaciones (a) y (b). Es importante mencionar que el coeficiente de desprendimiento electrónico obtenido es el total, es decir, el debido a los dos procesos, ya que no hay manera de distinguir el uno del otro. Sin embargo, como ya se ha dicho, el ion que se forma mayoritariamente es O⁻.

4 Fundamentos y Experimento.

4.1 Procesos fundamentales de ionización y transporte.

Para realizar el análisis del desprendimiento electrónico de iones negativos en el óxido nitroso es importante mencionar algunos conceptos fundamentales, relacionados con los procesos de ionización y transporte, los cuales también se conocen como parámetros de enjambre. A continuación se presenta un breve recuento de los procesos de ionización y transporte relevantes a este trabajo.

El método utilizado en este trabajo es el conocido como el Método de Enjambres, (Swarm Method), que consiste en observar el desarrollo de una descarga eléctrica por debajo de la ruptura del gas en el régimen de Townsend. Este régimen se caracteriza por corrientes totales muy pequeñas, del orden de μ A para electrones y de nA para iones. Las corrientes generadas por esta descarga corresponden al régimen de un fluido cuyo desarrollo puede expresarse en términos de ecuaciones de continuidad para cada especie, y por otra parte, el campo eléctrico total generado por esta distribución de carga es mucho menor que el campo eléctrico externo generado entre los electrodos de la descarga. Este experimento opera en un régimen multicolisional tal que los grupos - o enjambres- de iones y electrones adquieren una energía promedio de colisión. Las propiedades del fenómeno se resumen en forma de coeficientes de transporte y reacción entre iones, electrones y neutros. Dichos experimentos contrastan con las técnicas de haces, en las que se estudia el fenómeno de colisión simple, es decir, el del choque de un proyectil con una molécula a la vez, a partir del cual se obtienen secciones eficaces.

4.1.1 Ionización por impacto electrónico.

La ionización de átomos y moléculas por impacto electrónico es el mecanismo más importante de generación de cargas libres en una descarga gaseosa. La ionización puede producirse cuando un electrón con energía cinética mayor al umbral de ionización de la molécula, se impacta con ésta. El proceso es

$$e-+M \rightarrow M^++2e$$

Una manera de cuantificar la ionización en un gas por impacto electrónico es a través de la medición de la corriente circulante. Cuando nos referimos a un enjambre, el coeficiente de ionización indica la cantidad de pares electrón-ion creados por impacto electrónico por unidad de longitud. Dicho coeficiente depende linealmente de la densidad del gas, de tal manera que al normalizarse, éste se vuelve independiente. Se le denota como α/N y sus unidades son cm².

4.1.2 Captura electrónica.

Este fenómeno ocurre en gases cuyos componentes moleculares tienen una afinidad electrónica significativa, tal como es el caso del N_2O , SF_6 , O_2 , y CF_4 , entre muchos otros.

Los iones atómicos negativos se forman mediante el proceso de captura electrónica, y la nueva partícula puede existir por cierto tiempo. Así, un ion negativo estable tiene una energía más baja que la partícula antes de la captura electrónica. Cualquier cambio de estado puede ocurrir solamente cuando se suministra energía a la partícula. El exceso de energía es liberada generalmente en la forma de un fotón. Este mecanismo de formación del ion negativo es por eso conocido como captura radiativa, y el proceso es reversible, esto es, el electrón capturado puede ser liberado mediante la absorción de la energía de radiación. A este proceso se le denomina fotodesprendimiento.

Cuantitativamente, el fenómeno de captura electrónica se puede caracterizar mediante la sección eficaz de captura electrónica. Se han desarrollado diversas técnicas para medir la probabilidad de captura electrónica, la sección eficaz de captura σ_a , y las energías de captura o afinidades electrónicas. Los métodos pueden clasificarse de manera general en dos categorías principales, los métodos de enjambre y los de haces.

El coeficiente de captura electrónica cuantifica el número de electrones libres capturados por las moléculas neutras, por unidad de longitud y por cada electrón que choca con éstas.

La captura electrónica resulta muy útil en la práctica para utilizar a un gas electronegativo como aislante de altos voltajes, pues al presentarse un proceso de ionización súbito, las moléculas capturan un gran número de electrones libres, inhibiendo así la descarga eléctrica intensa.

Si el proceso de captura electrónica, al que denotaremos con la letra η , proviene de una colisión binaria, entonces el parámetro normalizado η/N es independiente de la densidad del gas, y sus unidades son cm².

4.1.3 Desprendimiento electrónico.

Los procesos de desprendimiento [Ref.10 pp. 131, 132] pueden resumirse como sigue:

1. Fotodesprendimiento por absorción de la radiación por los iones negativos.

$$e + A \Leftrightarrow A^- + hv$$

Recombinación de los iones atómicos negativos y positivos para formar una molécula diatómica neutra por colisiones de tres cuerpos con los electrones. La energía cinética (W_K) es adquirida por la partícula neutra.

2. Este es un proceso que ocurre a presiones superiores a unos cuantos torr.

$$e + A + B \rightarrow A^{-} + (B + W_K)$$

3. La *captura disociativa* es predominante en los gases moleculares. En este caso, el exceso de energía no es radiada, sino utilizada para separar los dos átomos, en la forma de partícula neutra y un ion negativo atómico. Tal proceso es reversible y es llamado desprendimiento asociativo.

El símbolo * denota un estado excitado.

$$e + XY \Leftrightarrow (XY)^{-*} \Leftrightarrow X^{-}+Y$$

4. En la etapa intermedia de formación del ion molecular negativo, éste puede tener un nivel superior al de la energía potencial, que puede deberse a su excitación vibracional. En las colisiones con una tercera partícula diferente, la energía de excitación se puede perder en forma de energía cinética (W_K) y/o potencial (W_P). Los dos procesos se muestran a continuación. El símbolo * denota un estado excitado.

$$e + XY \Leftrightarrow (XY)^{-*}$$
$$(XY)^{-*} + A \Leftrightarrow (XY)^{-} + A + W_{K} + W_{P}$$

5. Los iones negativos pueden formarse como resultado de una colisión entre un electrón y una molécula, en la cual la molécula es divida dentro de fragmentos positivos y negativos sin capturar el electrón incidente. Este proceso es conocido como *producción de un par-iónico*.

$$e + XY \Leftrightarrow X^+ + Y^- + e$$

6. En colisiones de partículas pesadas, esto es, en la ausencia de tres electrones, puede ocurrir la transferencia de carga, obteniéndose un par de iones, en la forma

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}^{+} + \mathbf{B}^{-}$$

El desprendimiento electrónico juega un papel importante en diversos tipos de descargas que contienen gases electronegativos, ya que aumenta la eficacia de la ionización, llegando a conducir la descarga a la ruptura. Por ello, aunque a veces el fenómeno de la captura electrónica es fácilmente observado en el pulso transitorio, éste ha sido siempre uno de los parámetros más difíciles de obtener, ya que se encuentra estrechamente vinculado con la ionización y la captura. Sin embargo, consideramos que un estudio experimental sistemático y cuidadoso del desprendimiento electrónico, aunado a un poderoso código de simulación, se puede conseguir una mejor comprensión de este comportamiento complejo.

4.1.4 El grupo de secciones eficaces de colisión electrónica para el N₂O.

En la Fig. 4.1 se muestra un resumen del grupo de las secciones eficaces de colisión electrón- N_2O .

De acuerdo con la numeración, identificamos a las secciones eficaces correspondientes a la transferencia de momento total (1), la transferencia de momento elástico (2), tres niveles de excitación vibracional distintos (umbrales y estados diferentes) (3,4,5), la excitación electrónica (6,7,8), la captura disociativa (9), la excitación electrónica disociativa (10-13), y la ionización (14).



Figura 4-1 Conjunto de secciones eficaces para los electrones en el N_2O . Las curvas punteadas muestran la secciones eficaces iniciales, en tanto que las líneas llenas corresponden a las derivadas de un estudio conjunto de enjambres (experimental) y cálculos teóricos [8].

Las líneas punteadas corresponden a los valores previos, no confirmados, en tanto que las líneas llenas corresponden a datos confirmados por comparación con mediciones recientes de enjambres electrónicos en N_2O [8].

4.1.5 El parámetro E/N.

El parámetro E/N es el valor de la intensidad del campo eléctrico E, normalizado a la densidad volumétrica del gas bajo estudio. La pertinencia del uso de este parámetro reside en el hecho de tener en cuenta el número de colisiones que los electrones sufren al atravesar un gas, las cuales son proporcionales a su densidad. A continuación daremos un argumento sencillo al respecto.

Para calcular el desplazamiento de los electrones en un tiempo infinitesimal dt, del centroide del grupo bajo el efecto del campo eléctrico \vec{E} , determinamos el desplazamiento medio en la dirección de \vec{E} y multiplicamos éste por el número de caminos libres $\frac{v}{\lambda}dt$ recorridos por cada electrón en ese periodo de tiempo, y el número de electrones dn_v. Si todos los electrones emergen isotrópicamente desde el origen, éstos tendrán varios caminos libres. El desplazamiento de un electrón emergiendo a un ángulo θ con la dirección del campo debe expresarse mediante dos componentes en el sistema de coordenadas esférico, como se muestra en la figura 4-2.



Figura 4-2 Componentes de movimiento.

La componente del campo $\vec{E}\cos\theta$ a lo largo de la dirección de la trayectoria causa un incremento Δv en la velocidad. \vec{r} es el vector desplazamiento en el sistema de coordenadas esféricas. Perpendicular a \vec{r} , la deflexión causada por \vec{E} es

$$\frac{1}{2} \frac{e\vec{E}}{m} \left(\frac{r}{v}\right)^2 sen^2 \theta$$

y el desplazamiento total de una partícula en la dirección de \vec{E} es

$$r\cos\theta + \frac{1}{2}\frac{e\vec{E}}{m}\left(\frac{r}{v}\right)^2 sen^2\theta$$

Ecuación 4-1

Para determinar el desplazamiento medio de todas las partículas del grupo dn_{ν} , debemos integrar la ecuación 4-1, incluyendo todas las direcciones y caminos libres.

La densidad de partículas en el cascarón esférico de radio \vec{r} y espesor $d\vec{r}$ es

$$\frac{1}{4\pi r^2 dr} \frac{dn}{n_0}$$

Considerando un elemento de volumen r^2 sen θ d θ dr d ϕ , el número de partículas que colisionan por unidad de volumen es

$$\frac{1}{4\pi r^2 dr} \frac{dn}{n_0} r^2 \mathrm{sen}\theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}r \, \mathrm{d}\phi$$

Todas las partículas tienen un desplazamiento dado por la ecuación 4-1. La suma de los desplazamientos de todas las partículas puede obtenerse mediante la integración sobre todo el volumen,

$$\iiint \left[r\cos\theta + \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \left(\frac{r}{v}\right)^2 \sin^2\theta \right] \frac{1}{4\pi r^2 dr} \frac{dn}{n_0} r^2 \sin\theta \, d\theta \, dr \, d\phi$$

Ecuación 4-2

El término $\frac{dn}{n_0}$ puede describirse en términos del camino libre medio $\lambda = 1/N\sigma$ [10],

$$\frac{dn}{n_0} = \left[\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda^2}\frac{d\lambda}{dv}\left(\int \Delta v \frac{dr}{\lambda} - \Delta v\right)\right]\varepsilon^{-r/\lambda}dr$$

Así que la ecuación 4-2 queda expresada con sus límites de integración de la siguiente manera,

$$\frac{1}{4\pi} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\pi} \left[r\cos\theta + \frac{1}{2} \frac{e\vec{E}}{m} \left(\frac{r}{v}\right)^{2} sen^{2}\theta \right] x \left[\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda^{2}} \frac{d\lambda}{dv} \left(\int \Delta v \frac{dr}{\lambda} - \Delta v \right) \right] \varepsilon^{-\vec{r}/\lambda} sen\theta \ d\theta \ dr \ d\phi$$
Ecuación 4-3

Integrando la ecuación 4-3 obtenemos [10],

$$\frac{1}{3}\frac{eE}{m}\left(\frac{\lambda}{v}\right)\frac{1}{v^2}\frac{d}{dv}\left(\lambda v^2\right)$$

Ecuación 4-4

La ecuación 4-4 representa el desplazamiento medio de todas las partículas dn_{ν} emergentes desde el origen después del recorrido libre y el desplazamiento medio de una partícula del grupo después de un gran número de colisiones aleatorias.



Figura 4-3 En esta figura se visualiza el centroide de las patículas dn_o moviéndose después de un recorrido libre. El nuevo centroide está localizado en O₁ y la distancias de O - O₁ está dado por la ecuación 4-4.

Para obtener la suma de los desplazamientos, z dn_v para todas las dn_v partículas , es multiplicar la ecuación 4-4 por el número de los recorridos libres por segundo de todas las dn_v partículas y es igual a v/λ dn_v.

Por lo tanto,

$$zdn_{v} = \frac{1}{3} \frac{eE}{m} \frac{1}{v^{2}} \frac{d}{dv} (\lambda v^{2}) dn_{v}$$

Ecuación 4-5

El desplazamiento del centroide de todo el grupo, correspondiente con la velocidad de deriva "v", se obtiene integrando la ecuación 4-5 para todos los valores de v y dividiendo por el total del número de partículas n_0 , dando como resultado

$$v = \frac{1}{3} \frac{eE}{m} \int_0^\infty \frac{1}{v^2} \frac{d}{dv} \left(\lambda v^2\right) \frac{dn_v}{n_0} = \frac{1}{3} \frac{eE}{N} \left[v^{-2} \frac{d}{dv} \left(\frac{v^2}{\sigma} \right) \right] \quad \text{donde } \sigma = 1/N\lambda$$

Ecuación 4-6

La ecuación 4-6 expresa con toda claridad la dependencia de la velocidad de deriva con el parámetro E/N.

4.1.6 Difusión.

Con base en la Ley de Fick podemos discutir el coeficiente de difusión como

$$\frac{\dot{n}}{A} = -D_L \frac{dn}{dx}$$
Ecuación 4-7

El lado izquierdo de la ecuación expresa la densidad de partículas por unidad de tiempo cruzando un área A perpendicular a la dirección del flujo. El término de la derecha contiene a dn/dx, que es el gradiente de dicha densidad, en tanto que D_L [cm²/s] es el coeficiente de difusión longitudinal.

En general, la tasa de producción de nuevas partículas cargadas debe ser igual a la tasa a la cual algunas de éstas se pierden, remueven o se modifican por algún proceso reactivo. La pérdida directa de los portadores de carga toma lugar principalmente de dos diferentes maneras: a través de la difusión o a través de la recombinación de partículas cargadas negativa y positivamente a una forma neutra. Por consiguiente, estos dos procesos conducen a la desionización directa del plasma. Visto así, la difusión es un proceso mediante el cual se pierden las partículas ionizadas, cuando las dimensiones del recinto son tales que los iones alcanzan las paredes del recinto, donde se recombinan en la fase sólidogas.

La difusión se produce por la diferencia en la presión parcial o en la concentración molecular, de tal forma, que las partículas van de una región de mayor a una de menor concentración por el movimiento al azar de las partículas. Es decir, ante la presencia de un gradiente en la densidad de las partículas, éstas tienden a homogenizar la densidad.

Cuando E/N es bajo, es decir, cuando la velocidad de las partículas cargadas es menor o compatible con el valor de la energía térmica, 3kT/2 donde k es la constante de Boltzmann¹ y T es la temperatura del gas, la difusión es isotrópica, pero cuando las partículas cargadas exceden esta energía cinética, entonces la difusión se vuelve anisotrópica. Así, el coeficiente de difusión, que a bajas energías es un escalar, se convierte en un tensor, con componentes diagonales D_L y D_T , es decir, coeficientes de difusión longitudinal y transversal. En el experimento de Townsend con que se cuenta, el parámetro D_L , es susceptible de medición, en tanto que resulta imposible medir el coeficiente de difusión transversal, pues toda la carga se recoge en un solo electrodo, perdiéndose así toda la variación radial de la carga, que eventualmente podría dar información sobre este coeficiente.

4.1.7 Movilidad de iones y electrones.

La movilidad "K" de una partícula se define como la razón de su velocidad en la dirección del campo a la magnitud de la intensidad del campo, o la velocidad de deriva por unidad del campo aplicado. A la velocidad de deriva v se la define como el promedio de la velocidad de todos los electrones del enjambre. Así, para cualquier particula

$$\boldsymbol{K} = \frac{\boldsymbol{\nu}}{\boldsymbol{E}} \quad [\mathrm{m}^2 \, \mathrm{V}^{-1} \, \mathrm{s}^{-1}]$$

Ecuación 4-8

A valores bajos de E/N, la movilidad iónica es proporcional a este parámetro. Por lo general, la movilidad de los iones es mucho menor que la de los electrones, entre otros factores, la enorme diferencia en masas M >> m, donde M es la masa del ion y m lo es del electrón.

Para la determinación de la movilidad iónica K por primeros principios, se hacen algunas suposiciones:

- Que el camino libre del ion esta determinado solamente por la sección eficaz de las partículas del gas y de el primero; en otras palabras, que las colisiones ocurren exactamente como si las partículas fueran esferas sólidas, haciendo el camino libre independiente del campo.
- Todas las colisiones son completamente elásticas.
- En cada colisión el ion pierde toda su energía cinética en la dirección del campo o dicho de otra manera, que después de colisionar con un átomo del gas, el ion empieza con una componente de velocidad cero en la dirección del campo.

¹ k=1.3806x10⁻²³ J/°K

• La velocidad de deriva del ion es muy pequeña comparada con la velocidad media de agitación de las partículas del gas o la energía debida al campo eléctrico es mucho menor que la debida a la temperatura del gas.

Tomando en cuenta lo anterior, tenemos que la movilidad iónica [10] está determinada por

$$K = \alpha \, \frac{e}{8\sqrt{\pi m}} \frac{\left(kT\right)^{1/2}}{r^2 p}$$

Ecuación 4-9

donde α es un factor numérico entre 0.6 y 1.0. Esta expresión es particularmente interesante, porque nos dice que la movilidad crece con la agitación térmica en el gas (término del numerador), y del estado de carga de la partícula (sustituyendo e por Ze). Por otra parte, la misma movilidad depende en forma inversa a la presión, es decir, al número de centros de dispersión, al tamaño del ion y a la masa de éste.

4.2 El experimento.

La configuración del experimento se basa en la Técnica Pulsada de Townsend (Timeresolved pulsed Townsend method), que nos permite analizar los fenómenos de ionización, transporte, desprendimiento y captura electrónica en una muestra gaseosa. Utilizando esta técnica es posible medir la difusión longitudinal y la velocidad de deriva en la muestra estudiada.

4.2.1 TPT (Técnica Pulsada de Townsend).

La técnica pulsado de Townsend (TPT), consiste en la medición de la corriente de desplazamiento total debida a la deriva de electrones e iones que cruzan la brecha entre un par de electrodos paralelos bajo la influencia de un campo eléctrico uniforme **E**. La descarga es producida por fotoelectrones liberados desde el cátodo, utilizando la acción de un pulso de luz láser ultravioleta. El experimento opera en la región de Townsend, previa a la ruptura, en la cual el grado de ionización es muy pequeño, menor que 10⁻⁹, razón por la cual podemos considerar que los efectos de carga espacial, es decir, el campo eléctrico producido por ésta es despreciable en comparación con el externo, y por lo tanto, toda la dinámica de los portadores de carga está dominada por la acción aceleradora del campo eléctrico, y por otra parte, los efectos dispersivos (colisionales) del gas neutro, que es predominante. Por ello, las colisiones ion-ion o electrón-electrón son despreciables, así como los procesos de recombinación ion-electrón.

Mediante este experimento es posible determinar con precisión la velocidad de arrastre de los electrones (1-2% de incertidumbre) y de los iones (3-6%), los coeficientes de ionización y captura electrónica totales (5-8% de incertidumbre), así como su diferencia, conocida como el coeficiente efectivo de ionización [11].

En general, el experimento es capaz de operar dentro de un intervalo muy amplio de presión, desde 25 torr hasta 900 torr, y a valores de E/N entre 0.1 y 1000 Td (1 Townsend = 10^{-17} V cm²).

El equipo de la Técnica Pulsada Townsend (ver Fig. 4-4) utilizado para realizar las presentes mediciones se describe a detalle a continuación [12]. Cada una de las placas del sistema interelectródico es de forma circular, están pulidas a espejo, y tienen un diámetro de 12 cm, con sus bordes redondeados, para producir un campo eléctrico homogéneo en una región cilíndrica central de 1.5 cm de diámetro; el electrodo superior (ánodo) está fabricado de acero inoxidable no magnético. La descarga es producida por los fotoelectrones producidos en el cátodo, usando la acción de un pulso láser de corta duración (0.5 a 5 ns), formando el enjambre de fotoelectrones inicial. Los electrodos se colocan a una distancia fija de 3.1 cm, y la precisión de esta posición se da con una incertidumbre de 0.025 mm.

En la cámara de vacío donde se realiza el experimento se pueden alcanzar presiones de vacío por debajo de 2.25×10^{-6} Torr antes del llenado del N₂O a analizar. La cámara tiene forma cilíndrica, con un diámetro de 50 cm y una altura de 60 cm. La presión del gas es medida por un transductor de presión absoluta (MKS Baratrón 270A), el cual tiene asociada una incertidumbre del 0.01%. La temperatura es medida con un termopar en el intervalo de temperaturas entre 293 °K y 303 °K con una incertidumbre de 0.2%.

Asimismo, se conecta un amplificador de transimpedancia de 10^5 V/A entre el cátodo y tierra, con un ancho de banda de 40MHz, que mide la corriente de desplazamiento total, la cual es registrada por un osciloscopio digital de 100 MHz, el cual la despliega, transmitiendo la forma de onda digitalizada (1000 puntos, 8bits) a través de una interfase IEEE 488 a la computadora, para su análisis posterior. Todo esto se muestra a modo de un esquema en la Fig.4-4.



Figura 4-4 Diagrama del aparato Pulsado de Townsend. HV, Fuente de Alto Voltaje; L, laser; A, anodo; C, cátodo; AMP, amplificador; O, osciloscopio; PC, computadora personal.

Para lograr la adquisión, almacenamiento y análisis de datos, se utilizan distintos códigos en diferentes lenguajes de progamación. Estos datos se almacenan en archivos tipo texto que el programa genera y distingue en una bitácora. Véase la Fig.4-5 para una mejor comprensión de lo anterior.



Figura 4-5 Proceso seguido desde la captura de datos hasta el análisis.

4.2.2 Simulador de avalanchas.

El simulador de avalanchas es un código numérico que calcula el desarrollo espaciotemporal de la corriente de descarga entre los electrodos. La potencia de este método radica en la simulación de situaciones complejas de descarga. Este código fue escrito en Fortran 77, desarrollado y depurado en el Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM; posteriormente se desarrolló una plataforma de ambiente visual con la interfase Labview, en el laboratorio de Sistemas Complejos de la UAM-A, para conseguir una interacción más fácil y amigable entre el usuario y el simulador. Sólo se requiere ejecutar un archivo para entrar al entorno del Labview, y desde ahí se selecciona el archivo que contiene los datos de los transitorios experimentales. El usuario tiene la capacidad de introducir manualmente la información de la presión, voltaje, temperatura, ns/div, entre otros datos, también es posible seleccionar a 2 y a 4 tiempos los tránsitos. Una vez introducidos los datos necesarios, el usuario corre el programa, desplegándose la gráfica del transitorio analítico calculado y del experimental, para poder realizar el ajuste. A través del programa es posible ajustar los transitorios numéricos a los experimentales, y de esta forma inferir los coeficientes de desprendimiento y estabilización electrónica. Este simulador está ahora integrado al experimento de Townsend del laboratorio de colisiones del ICF, y a otro similar en la UAM-A, como una herramienta muy potente que ha permitido investigar con profundidad procesos que por su dificultad no era posible abordar.

A continuación se muestra una imagen de la ventana desplegada en el simulador con sus datos respectivos:



Figura 4-6 Ventana de la interfase gráfica desplegando los gráficos e información a través del Labview. La traza rosa es el pulso medido, y la amarilla el calculado.

Como se puede observar en la imagen, el simulador despliega los siguientes campos:

- **T** [°C] Temperatura.
- P [Torr] Presión.

 V_e [cm/s] – Velocidad de deriva de los electrones.

 α/N [cm²] – α es el coeficiente de ionización por impacto electrónico y N es la densidad de moléculas.

 η/N [cm²] – η es el coeficiente de captura electrónica y, se reporta normalizado a la densidad de moléculas N.

 δ/N [cm²] – δ es el coeficiente de desprendimiento electrónico y, se reporta normalizado a la densidad de moléculas N.

 ND_L [cm⁻¹s⁻¹] – Hace referencia a la difusión de los electrones para cada molécula que se encuentre a su paso, por unidad de volumen.

 V_{ion} [cm/s] – Velocidad del ion.

ns/div – Nanosegundos por división.

4.2.3 Modelo matemático utilizado por el simulador.

Hay métodos analíticos que consideran el desprendimiento electrónico, pero están limitados al primero o segundo tránsito electrónico, o bien, son bastante complejos para evaluar la densidad de los electrones durante la evolución del tránsito iónico. Si hay desprendimiento, las ecuaciones de transporte de electrones e iones están acopladas, y entonces la solución analítica se torna prácticamente imposible. El simulador es capaz de calcular los procesos de iones, deriva de electrones, difusión longitudinal, captura electrónica, estabilización de iones negativos y conversión iónica [13].

Para obtener los parámetros que nos permitan caracterizar las avalanchas electrónicas e iónicas observadas por medio de la medición de la corriente originada por los portadores electrónicos e iónicos, fue necesario desarrollar un modelo analítico, el cual describiera los procesos más importantes. Con este modelo es posible ajustar transitorios experimentales y obtener los parámetros de enjambre de tal manera que es posible verificar la validez del modelo macroscópico mediante la comparación de sus predicciones con los transitorios medidos experimentalmente.

4.2.3.1 Transitorio Electrónico.

El tiempo de tránsito electrónico T_e , es evaluado como el tiempo transcurrido entre los puntos medios del aumento y la caída de los bordes del pulso. Para una liberación simultánea de n_o fotoelectrones (pulso δ de Dirac), la evolución temporal de la corriente electrónica I_e(t) durante el tránsito electrónico [18] se encuentra dada por

$$I_{e}(t) = \left(\frac{n_{0}q_{0}}{T_{e}}\right) e^{\alpha_{e}v_{e}t} , \text{ para } 0 \le t \le T_{e}$$
$$I_{e}(t) = 0 , \text{ para } t \ge T_{e}$$

Ecuación 4-10

 $Te = d/v_e \text{ es el tiempo de tránsito electrónico.}$ $n_0 \text{ es el número de fotoelectrones liberados del cátodo.}$ $q_0 \text{ es la carga del electrón.}$ $\alpha_e = \alpha - \eta \text{ es el coeficiente efectivo de ionización.}$ $v_e \text{ es la velocidad de arrastre}$

4.2.3.2 Transitorio iónico positivo.

La corriente de iones positivos (I₊) está dada por la siguiente expresión [12],

$$I_{+}(t) = \frac{n_0 q_0}{T_{+}} \frac{\alpha}{\alpha_{\varepsilon}} \left[e^{\alpha_{\varepsilon} d} - e^{\alpha_{\varepsilon} v_{+} t} \right]$$

Ecuación 4-11

Donde T_+ es el tiempo de tránsito de éstos, obtenido al hacer t= T_+ en la ecuación 4-11.

$$T_{+} = (\alpha_{e}v_{+})^{-1} In \left(\frac{I_{+}(0)}{n_{0}q_{0}\alpha} / \alpha_{e}T_{+} \right)$$

Ecuación 4-12

4.2.3.3 Transitorio iónico negativo.

La corriente de iones negativos está dada por la siguiente expresión [12],

$$I_{-}(t) = \frac{n_{0}q_{0}}{T_{-}}\frac{\eta}{\alpha_{e}}\left\{\left[e^{\alpha_{e}(d-v_{-}t)}\right] - 1\right\}$$

Ecuación 4-13

donde T. es el tiempo de tránsito de éstos, obtenido al hacer t=T_n en la ecuación 4.12

$$T_{-} = (\alpha_{\mathfrak{s}}v_{-})^{-1} In \left(\frac{I_{-}(0)}{n_{0}q_{0}\alpha/\alpha_{\mathfrak{s}}T_{-}} \right)$$

Ecuación 4-14

En este trabajo nos concentraremos únicamente con la componente electrónica.

En la figura 4-7 se encuentra la representación gráfica de un transitorio electrónico, en el cual se indica con flechas las partes esenciales que le componen. El inicio del pulso se encuentra señalado por la flecha número 1; posteriormente, se marca la región exponencial, útil para análisis, entre los puntos 2 y 3; luego observamos el final del pulso electrónico, denotándolo con el número 4. Finalmente, la corriente iónica (sólo una pequeña parte a esta escala de tiempo) se denota con el número 5.



Figura 4-7 Representación gráfica de un transitorio electrónico.

El modelo considera tres especies de portadores de carga (electrones, iones positivos y negativos), además de las moléculas neutras en la evolución espacio-temporal de la avalancha. Cada una de estas especies puede ser producida a través de los múltiples procesos que ocurren en el plasma. Los procesos considerados son: Emisión fotoeléctrica (en el cátodo), ionización por impacto electrónico (α), captura electrónica (η), desprendimiento electrónico (δ), y arrastre iónico y electrónico.

A continuación damos una breve descripción del modelo que utiliza el simulador de avalanchas [14].

El modelo físico que describe este fenómeno está basado en las ecuaciones de continuidad que proporcionan la descripción espacio-temporal de la densidad de carga electrónica e iónica en el gas y las correspondientes condiciones iniciales y de frontera. A partir de las soluciones a estas ecuaciones podemos llevar a cabo el cálculo de la avalancha.

Si N_K es el número de portadores de carga del k-ésimo tipo en un volumen "v", entonces la densidad de portadores de carga del k-ésimo portador ρ_k podemos expresarla como

Partiendo de la ecuación de continuidad, la cual contiene el término \vec{j}_{t} que representa la densidad de corriente para el i-ésimo portador de carga y $\Psi(x, y, z)$ correspondiente a una fuente de partículas o sumidero, es decir, la creación o aniquilación de portadores de carga debida a las interacciones que se originan en el plasma.

$$\frac{\partial \rho_i}{\delta t} + \nabla \cdot \vec{j_i} = \Psi(x, y, z, t)$$

Ecuación 4-16

La ecuación general de continuidad para cada uno de los portadores de carga es:

$\frac{\partial \rho_i}{\delta t} + \nabla \cdot \vec{J_i} = \sum_{k=1}^{n_{\epsilon}} \alpha_{i,k} \vec{J_k}$

Ecuación 4-17

Con $n_{\epsilon}=2$, que son los dos tipos de portadores de carga en el caso presente, es decir, electrones e iones negativos, y $a_{i,k}$ representa el número de portadores de carga de la especie *i*-ésima, creadas o destruidas por efecto de la especie *k*-ésima por unidad de longitud en la dirección del campo eléctrico [14].

En la siguiente matriz de coeficientes $a_{i,k}$ se encuentra contenida la información de las interacciones entre los diferentes portadores de carga, identificados con los números (1) para electrones y (2) para iones negativos inestables.

Matriz de coeficientes $a_{i,k}$

k i	1	2
1	α-η	η
2	δ	-δ

Tabla 4-1 Matriz de coeficientes.

Por otra parte, sabemos que la densidad de corriente originada por el portador de carga del i-ésimo tipo esta expresada por

$$\overrightarrow{J_i} = v_i \rho_i - D_i \frac{\partial \rho_i}{\delta x}$$

Ecuación 4-18

Sustituyendo esta expresión 4-17 en la ecuación general de continuidad 4-16,

$$\frac{\partial \rho_i}{\delta t} + \nabla \cdot \left(v_i \rho_i - D_i \frac{\delta \rho_i}{\delta x} \right) = \sum_{k=1}^{n_{\text{E}}} a_{i,k} \left(v_k \rho_k - D_k \frac{\partial \rho_k}{\delta x} \right)$$

Ecuación 4-19

Desarrollando la divergencia de \vec{j}_{1} ,

$$div(\vec{J}_i) = v_i \frac{\partial \rho_i}{\delta x} - D_i \frac{\delta^2 \rho_i}{\delta x^2}$$

Ecuación 4-20

Al sustituir la ecuación 4-19 en 4-18,

$$\frac{\partial \rho_{i}}{\partial t} + v_{i} \frac{\partial \rho_{i}}{\delta x} - D_{i} \frac{\delta^{2} \rho_{i}}{\delta x^{2}} = \sum_{k=1}^{n_{e}} a_{i,k} \left(v_{k} \rho_{k} - D_{k} \frac{\partial \rho_{k}}{\delta x} \right)$$

Ecuación 4-21

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + v_i \frac{\partial \rho_i}{\delta x} = D_i \frac{\delta^2 \rho_i}{\delta x^2} + \sum_{k=1}^{n_{\text{E}}} a_{i,k} \left(v_k \rho_k - D_k \frac{\partial \rho_k}{\delta x} \right)$$

Ecuación 4-22

Para una brecha de descarga en un par de placas paralelas, con el cátodo colocado en x = 0 y el ánodo en x=d, las densidades lineales de portadores de carga $\rho(x, t)$ obedecen a las siguientes ecuaciones de continuidad, bajo la influencia de la deriva, la difusión, la ionización, la captura, y desprendimiento electrónico para cada uno de los portadores de carga. Estas ecuaciones podemos derivarlas de la ecuación 4-21 y la tabla 4-1. Aquí, $\upsilon y D$ son la velocidad de arrastre y los coeficientes de difusión, respectivamente.

Para los electrones,

$$\frac{\partial \rho_{e}}{\partial t} = D_{e} \frac{\partial^{2} \rho_{e}}{\delta x^{2}} - \left[v_{e} - (\alpha - \eta) D_{e} \right] \frac{\partial \rho_{e}}{\delta x} + (\alpha - \eta) v_{e} \rho_{e} + \delta \left(v_{nu} \rho_{nu} - D_{nu} \frac{\delta \rho_{nu}}{\delta x} \right)$$

Ecuación 4-23

Y para los iones negativos

$$\frac{\partial \rho_{nu}}{\partial t} = D_{nu} \frac{\partial^2 \rho_{nu}}{\delta x^2} - \left[v_{nu} - \delta D_{nu} \right] \frac{\partial \rho_{nu}}{\delta x} - \delta v_{nu} \rho_{nu} + \eta \left(v_e \rho_e - D_e \frac{\delta \rho_e}{\delta x} \right)$$

Ecuación 4-24

Los subíndices se refieren (e) para los electrones y (nu) para los iones negativos inestables.

La brecha de descarga está dividida en N láminas de ancho h=d/N. Una vez que las densidades de los portadores de carga lineales ρ_l = (l=e, nu,) han sido calculadas para un intervalo de tiempo t_j=j_τ (τ=h/v_e, y j=1,2,...M), la corriente i_l para cada especie en este intervalo de tiempo es calculada al sumar todas las contribuciones sobre las N láminas [13].

$$i_l(t_j) = \frac{n_0 q_0}{d} \sum_{i=1}^N \rho_{i,j}^l$$

Ecuación 4-25

Así, la medida de la corriente en el circuito externo esta dada por

$$I_{ext}(t_j) = \sum_l i_l$$

Ecuación 4-26

Donde l=e, un, y M es el número de intervalos de tiempo.

Se consideran dos tipos de fuentes fotoelectrónicas, a saber, la que produce una liberación instantánea en la forma de un pulso delta de Dirac en el tiempo t=0, y la que genera una "forma de pulso laser", que es representada analíticamente por

$$\rho_{c}(0,t) = \frac{n_{0}q_{0}}{T_{0}} \left(\frac{t}{T_{0}}\right)^{2} e^{\left[-\left(\frac{t}{T_{0}}\right)^{2}\right]}$$

Ecuación 4-27

Donde T_0 está relacionado al FWHM (Full Width Half-Maximum) que es usado para describir una medida del ancho del pulso por FWHM = 1.15 T_0

Las ecuaciones 4-23 a 4-24 se resuelven por medio de una aproximación de diferencias finitas.

4.2.4 Señales típicas.

A continuación se presentan algunas gráficas donde se muestra el ajuste de los transitorios analíticos con los transitorios experimentales.



Caso 1.

Figura 4-8 Despliegue del simulador donde se muestra un transitorio electrónico cuya curva en rosa representa la parte experimental y la curva amarilla la solución analítica. Los datos de entrada para el cálculo son: T=24.1°C, P=4.442Torr, con el valor del campo normalizado a la densidad E/N = 14 Td. Los otros datos se leen de la pantalla.

En la figura 2-6 observamos una excelente concordancia entre la curva experimental y la teórica. El análisis simple de éste refleja que el coeficiente de captura es $\eta = -0.30$ cm⁻¹. Puesto que $\alpha=0$, entonces $\alpha_e = (0) - \eta = -\eta = -0.30$ cm⁻¹ Caso con captura electrónica mayor.



Figura 4-9 Despliegue del simulador donde se muestra un transitorio del N₂O con el coeficiente efectivo de ionización negativo, predominando el fenómeno de captura electrónica. Los datos de entrada para el cálculo son T=24.1°C, P=3.513Torr, con el valor del campo normalizado a la densidad es E/N = 33 Td. Los otros datos se leen de la pantalla.

En la figura 4-9 se observa nuevamente una excelente concordancia entre la curva experimental y la teórica, ilustrando el caso en la cual el proceso de captura es mayor que el mostrado en la Figura 4-8. El coeficiente efectivo de ionización es negativo, con $\alpha_{e} = \alpha - \eta = -0.70 \text{ cm}^{-1}$.

5 Análisis de las avalanchas electrónicas en N₂O.

En esta sección se presenta la comparación entre los transitorios experimentales del N_2O y el ajuste teórico de los transitorios obtenidos con el cálculo numérico del simulador, que se alimenta con los coeficientes de transporte, ionización y captura obtenidos experimentalmente mediante el método Pulsado de Townsend discutido en la sección 4.2.1, quedando por determinar el coeficiente de desprendimiento electrónico. Cabe mencionar que en algunos casos se hacen ligeros ajustes a los coeficientes anteriores durante el proceso de empate de la curva experimental con la calculada.

En el capítulo 6 se presentarán las conclusiones y la discusión de los resultados.

5.1 Resultados obtenidos.

Experimentalmente, sólo es posible medir la corriente total, debido a que el método Pulsado de Townsend no diferencia entre portadores de carga, y por consiguiente los pulsos corresponden a la corriente total debida a todos los portadores.

Las condiciones del experimento se eligieron de tal forma que para un mismo valor de E/N se varió la presión, para poder observar posibles variaciones en δ/N .



Figura 5-1 Despliegue de la pantalla de resultados del simulador, donde se muestra un transitorio electrónico cuya curva en rosa representa la componente experimental y la curva amarilla la solución analítica. Los datos de entrada para el cálculo son, T=22.4°C, P=29.32Torr, con el valor del campo normalizado a la densidad E/N = 2.3 Td, $\delta/N=2.87 \times 10^{-26}$ cm²

Inicialmente, el estudio se hizo en el intervalo 1.2 Td \leq E/N \leq 3.3 Td para N₂O, donde los resultados mostraron una gran dispersión en dicho intervalo, con valores entre $10^{-20} - 10^{-19}$ cm².

A partir de lo anterior, se decidió explorar el intervalo 14 Td \leq E/N \leq 60 Td, dentro del cual logramos observar que el fenómeno de desprendimiento electrónico era importante, y que en buena medida lo acusaba el decaimiento cuasi-lineal de la componente iónica, después del súbito decaimiento de la componente electrónica inicial, durante el primer tránsito. A continuación se presentan algunas gráficas de los transitorios de N₂O con evidencias importantes de desprendimiento electrónico.





Figura 5-2 Gráfica desprendimiento electrónico $\delta/N=2.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.



Figura 5-3 Gráfica desprendimiento electrónico $\delta/N=2.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.



Casos con E/N = 20 Td.

Figura 5-4 Gráfica desprendimiento electrónico $\delta/N=3.0 \text{ x}10^{-16} \text{ cm}^2$.



Figura 5-5 Gráfica desprendimiento electrónico $\delta/N=3.029 \times 10^{-16}$ cm².



Casos con E/N = 23 Td.

Figura 5-6 Gráfica desprendimiento electrónico $\delta/N=3.003 \text{ x}10^{-16} \text{ cm}^2$.



Figura 5-7 Gráfica desprendimiento electrónico $\delta/N=3.003 \text{ x}10^{-16} \text{ cm}^2$.



Casos con E/N = 30 Td.

Figura 5-8 Gráfica desprendimiento electrónico $\delta/N=3.027 x 10^{-16} \text{ cm}^2$.



Figura 5-9 Gráfica desprendimiento electrónico $\delta/N=3.026 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.

En nuestro intervalo de 14Td<E/N<60Td, $\alpha = 0$, $\eta > 0$ y $\alpha_e < 0$.

El caracter electronegativo del N_2O es visto en estas gráficas, donde el coeficiente de ionización efectiva para N_2O se presenta en un rango de valores negativos. Esto es un indicativo del proceso de captura electrónica disociativa, conducente a la formación de O^- .

A continuación se muestran las gráficas de las series de mediciones tomadas en el intervalo 14 Td \leq E/N \leq 60 Td para cada uno de los parámetros de enjambre.



Figura 5-10 Velocidad de arrastre de los electrones en N_2O . La curva que atraviesa los puntos sólo representa una tendencia.

En la Figura 5-10 se han graficado los valores de la velocidad de electrones, según resultaron de hacer variaciones ligeras para obtener el mejor ajuste a la curva. Para un mismo valor de E/N, la dispersión varía entre 2 y 8%. Nótese que la curva que se ha dibujado sólo representa una tendencia.



Figura 5-11 Velocidad de arrastre de los iones negativos en N_2O . La curva que atraviesa los puntos sólo representa una tendencia.

En la Figura 5-11 se han graficado los valores de la velocidad de iones negativos, según resultaron de realizar el mejor ajuste a las curvas experimentales. Nótese que, a excepción del punto alto a E/N=23 Td, en general, la dispersión es relativamente pequeña, entre 3 y 6%. La curva que atraviesa los puntos únicamente indica una tendencia, pero de cualquier forma es significativa, pues un comportamiento lineal (en escalas logarítmicas) es el esperado a valores bajos de E/N, como los de este trabajo.



Figura 5-12 Variación del coeficiente de difusión, normalizado a la densidad, ND_Len N₂O para varias presiones del gas.

La variación que se observa en la Figura 5-12 para ND_L no es, en general, la que se esperaría para valores relativamente bajos de E/N. Más bien, se piensa que aunque en el orden de magnitud es correcta, la tendencia que sigue tiene que ver con la dificultad de discernir correctamente entre los efectos de la difusión y los del desprendimiento electrónica, que tienden a manifestarse ambos en la región del descenso de la componente electrónica. Consideramos que se trata de un buen hallazgo en esta investigación preliminar para que, al replantear el problema, se tome en cuenta la variación de la presión a intervalos mucho más amplios, y que con ello se puedan discriminar mejor los efectos de la difusión y los del desprendimiento electrónico.



Figura 5-13 Variación del coeficiente de captura electónica normalizado a la densidad en el N_2O para diferentes presiones (en unidades de Torr).

La figura 5-13 muestra la variación del coeficiente de captura electrónica normalizado a la densidad, η/N , dentro del intervalo 14Td<E/N<60Td. Se ha graficado este coeficiente para varias presiones y, dentro de las incertidumbres asociadas, observamos que no hay dependencia con la presión, lo que indica que la captura se lleva a cabo en un proceso bicolisional simple. La dispersión, después de todos los ajustes a diversas presiones es bastante aceptable.



Figura 5-14 Variación del coeficiente de desprendimiento electrónico, δ/N N₂O para diferentes presiones dadas en Torr.

En la Fig. 5.14 se han graficado los coeficientes de desprendimiento colisional dentro del intervalo 14Td<E/N<60Td. Se observa que éstos se mantienen prácticamente constantes, independientemente de la presión a la cual fueron medidos. Una vez más, al igual que con la captura electrónica, esto sugiere que el desprendimiento electrónico en N₂O dentro de este intervalo de E/N es bicolisional, y que por los valores relativamente altos que tiene, sugiere que la sección eficaz de desprendimiento electrónico en N₂O debe ser muy alta.

5.2 Comparación con otras mediciones.

Para validar el método se compararon algunas mediciones obtenidas para el N₂O con otras mediciones que ya han sido calculadas o medidas con otros métodos, y por otros grupos seleccionando en este caso los datos del Dr. Zoran Petrovic de la Universidad de Belgrado.

En las gráficas siguientes se compararon las mediciones con la velocidad de deriva y el coeficiente de captura electrónica para el N₂O correspondientes a la referencia [20].



Figura 5-15 Mediciones experimentales de la velocidad de deriva de los electrones obtenidas en la presente tesis para el N₂O en el rango de 20 Td \leq E/N \leq 60 Td y los datos de Petrovic et al presentados para un rango mayor [8,20]. La incertidumbre en la velocidad medida en este trabajo varía entre 2-5%.



Figura 5-16 Mediciones experimentales del coeficiente de captura electrónica obtenidos en la presente tesis para el N₂O en el rango de 20 Td \leq E/N \leq 60 Td y los datos del Dr. Petrovic presentados para un intervalo mayor [20]. La incertidumbre medida en este trabajo varía entre 3-6%

En las figuras 5-15 y 5-16 se observa una excelente concordancia entre los datos del presente trabajo de tesis y los datos de Petrovic et al [8,20], indicándonos que el método empleado en este trabajo reproducen de manera confiable la medición de las velocidades de deriva y de captura electrónica.

6 Discusión y conclusiones.

A pesar de los estudios realizados sobre la interacción de electrones con N_2O , aún se conoce relativamente poco sobre el transporte de electrones y sus propiedades de ionización. Aún considerando que el N_2O es ligeramente electronegativo, sus secciones eficaces para la captura están lejos de quedar bien establecidas.

En este trabajo se plantea por primera vez el estudio del desprendimiento electrónico sin ionización por impacto electrónico (α =0). Para determinar la validación del método se compararon las mediciones obtenidas de la velocidad de deriva y captura electrónica para el N₂O con los datos obtenidos de otros grupos que no incluían el desprendimiento electrónico, observándose un buen acuerdo en lo general, entre 20 Td $\leq E/N \leq 60$ Td.

Los datos analizados fueron tales que para un mismo valor de E/N se contó con mediciones a varias presiones, con el propósito de observar posibles variaciones en δ /N. Los resultados mostraron una gran dispersión en el intervalo 1.2 Td \leq E/N \leq 3.3 Td, con valores entre $10^{-20} - 10^{-19}$ cm². En trabajos futuros será importante volver a este intervalo con mediciones de presión en un intervalo más amplio.

El estudio realizado en el intervalo 14Td<E/N<60Td acusó coeficientes de desprendimiento electrónico mayores que los anteriores, observándose que éstos permanecen prácticamente constantes, independientemente de la presión, lo cual sugiere que el desprendimiento electrónico, al menos dentro de este intervalo de E/N y de energía es bicolisional; ahora bien, dado que los valores de δ /N son relativamente altos, ello sugiere que la sección eficaz de desprendimiento electrónico en N₂O debe ser muy alta, y con una meseta amplia en el intervalo de energía de electrones correspondiente a los valores de E/N en cuestión.

En ese mismo intervalo se observa una variación anómala en ND_L , ya que en el intervalo de medición cubierto, ND_L es generalmente constante. Si bien, el orden de magnitud es correcto, la tendencia que sigue tiene que ver con la dificultad de distinguir correctamente entre los efectos de la difusión y los de captura electrónica, que tienden a presentarse ambos en la región del descenso de la componente electrónica. Para un estudio inicial, consideramos que se trata de un buen hallazgo, pero proponemos que en investigaciones posteriores, se considere la variación de la presión a intervalos más amplios, para poder discriminar mejor los efectos de la difusión de los del desprendimiento electrónico.

7 Bibliografía

[1] Courtney Johnson, Greg Albrecht, Quirine Ketterings, Jen Beckman, and Kristen Stockin, *Nitrogen Basics – The Nitrogen Cycle*. Agronomy Fact Sheet Series. Extension, Cornell University Cooperative, 2005.

[2] PJ, Crutzen. Geophys. Res Lett. **3** 169 (1976).

[3] PJ, Graedel T E and Crutzen, *Atmospheric Change: An Earth System Prospective Freeman*. New York, 1993.

[4] Donner L and Ramanathan, *Journal of the Atmosphere Sci.* **37** 110-24 (1980).

[5] Mason N J and Newell W R. J Phys B. 22, 2297 (1989).

[6] Brunger M et al 2003 Landolt-Börnstein, *Group I Elementary Particles, Nuclei and Atoms.* Vol. 17 C.

[7] Malone C P, Johnson P V, McConkey J W, Ajello J M and Kanik I, *J Phys. B* **41** 095201 (2008).

[8] S Dupljanin, J de Urquijo, O Šašić, E Basurto, A M Juárez, J L Hernández-Ávila, S Dujko and Z Lj Petrović, *Transport coefficients and cross sections for electrons in* N_2O *and* N_2O/N_2 *mixtures*, Plasma Sources Sci. Technol. **19** 025005 (9pp) (2010) doi:10.1088/0963-0252/19/2/025005.

[9] Donald Rapp and Donald D.Briglia, *Total cross sections for ionization and attachment in gases by electron Impact. II. Negative-ion formation.* J. Chem. Phys. **43**, 1480-1489 (1966)

[10] Nasser, Essam, *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plsma Electronics*. Wiley-Interscience, 1971, Ch. 6.

[11] JL Hernández-Avila and J. de Urquijo, *Pulsed Townsend measurement of electron tansport and ionization in SF6-N2 mixtures*. J. Phys. D **36** L51-54 (2003).

[12] J. de Urquijo, C.A. Arriaga, C Cisneros and I Alvarez, *A time-resolved study of ionization, electron attachment and positive-ion drift in methane.* J.Phys. D **45**, 41-45 (1999).

[13] J. de Urquijo, A.M. Juarez, J.C. Rodríguez-Luna, and J.S. Ramos-Salas, *A numerical simulation code for eElectronic and ionic transients from a time-resolved pulsed Towsend experiment*. IEEE Trans. Plasma Sci. **35**, 1204-1209 (2007).

[14] Rodríguez Luna, Juan Carlos, *Cálculo numérico de transitorios electrónicos e iónicos en plasmas débilmente ionizados.* s.l. : Tesis Profesional, UAEM (Morelos), 2008.

[15] J. de Urquijo, I Alvarez, E Basurto and C Cisneros, *Measument of ionization and electron transport in methane - argon mixtures*. s.l. : J.Phys. D **32**, 646-1649, (1999)

[16] Chantry, P.J., *Temperature dependence of dissociative attachment in* N_2O . J. Chem. Phys. **51**, 8 (1969).

[17] H. Raether, *Electon Avalanches and breakdown in Gases*. London : Butterworths, 1964.

[18] J. de Urquijo, I. Alvarez, and C. Cisneros, *Electron attachment ,ionization and drift in CHF*₃. s.l. : Phys. Rev. E, 1999. Vol. 60.

[19] Schulz, G.J., Study of the N_2O molecule using electron beams. J. Chem. Phys. 5, 34-5 (1961).

[20] E.Basurto, J.L. Hernández-Avila, A.M.Juárez, J.de Urquijo, S. Dupljanin, O. Sasic and Z.Lj.Petrovic, *Electron drift velocity and effective ionization coefficients in* N_2O , N_2O - N_2 and, N_2O -SF₆, Pague, Czech Republic, July 15-20, 2007, pp. 227-230