



DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN TUBO DE TIEMPO DE VUELO PARA EL ESTUDIO DE ESPECIES MOLECULARES POR MEDIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

JAVIER ERNESTO MEJIA CASTELLANOS

**Universidad Industrial De Santander
Facultad De Ciencias
Escuela De Física
Bucaramanga
2009**

**DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN TUBO DE TIEMPO DE VUELO PARA EL
ESTUDIO DE ESPECIES MOLECULARES POR MEDIO DE ESPECTROMETRIA
DE MASAS**

JAVIER ERNESTO MEJIA CASTELLANOS

**Proyecto de Grado presentado como requisito para
Optar al título de FÍSICO**

Director:

PhD. Enrique Mejía

Codirector:

Msc. Rafael Cabanzo Hernández

Universidad Industrial De Santander

Facultad De Ciencias

Escuela De Física

Bucaramanga

2009

A mi madre María Adela Castellanos

A mi padre Ernesto Mejía Mejía

A mi hermana Xiomara Mejía Castellanos

*Quienes con su apoyo incondicional, sus
consejos, amor y paciencia hicieron posible que
alcanzara tan anhelada meta*

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa su agradecimiento a:

- Mi director PhD. Enrique Mejia Ospino y a mi codirector Msc. Rafael Cabanzo, no hay palabras para expresarles mi gratitud por su confianza, paciencia, orientación y apoyo en la realización de este proyecto.
- Todas las personas que conforman el grupo del Laboratorio de Espectroscopia Atómica Molecular (LEAM), por su compañerismo y colaboración.
- Edilia Quintero, Henry Sánchez, Yebraíl Botello y personal administrativo de la Escuela de Física por su colaboración.
- Mi Familia por su comprensión, motivación, fortaleza, acompañamiento y apoyo incondicional.
- María del Rosario Pérez, Mery Elien Ochoa, Nidia Esther Reina y Gorgin Humberto Ríos por su amistad, apoyo y acompañamiento.
- Todas las personas que de una u otra forma contribuyeron al logro de mis objetivos.

CONTENIDO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS	ix
INTRODUCCIÓN	1
1. CONCEPTOS GENERALES.....	4
1.1 ESPECTROMETRÍA DE MASAS	4
1.2 ESPECTRÓMETROS DE MASAS	5
1.3 ESPECTROS DE MASAS	9
1.4 ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR TIEMPO DE VUELO (TOF-MS).....	9
1.4 RESOLUCIÓN	12
2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.....	13
2.1 SISTEMA DE VACÍO	13
2.1.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE PREVACÍO	15
2.1.2 SISTEMA DE ALTO VACÍO	15
2.1.3 MEDIDORES DE PRESIÓN	17
2.1.3.1 EL MEDIDOR DE PRESIÓN TIPO TERMOCUPLAS	17
2.1.3.2 EL MEDIDOR DE IONIZACIÓN TIPO CÁTODO FRIO	18
2.2 CÁMARA DE INTERACCIÓN IÓNICA.....	18
2.3. SISTEMA DE INTRODUCCIÓN DE MUESTRAS.....	19
2.4 FUENTE DE IONIZACIÓN	19
2.5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL TOF	21
2.6 SISTEMA DE DETECCIÓN	23

2.6.1 PREAMPLIFICADOR.....	24
3. MONTAJE EXPERIMENTAL IMPLEMENTADO	25
3.1 ENSAMBLADO DEL TOF	25
3.2 ACOPLAMIENTO DEL TOF A LA CÁMARA DE INTERACCIÓN.....	26
3.3 ALINEACIÓN DEL SISTEMA.....	27
3.4 CONFIGURACIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL	29
3.5 EL SISTEMA DE VACÍO.....	30
3.5.1 EL SISTEMA DE PREVACÍO	30
3.5.2 EL SISTEMA DE ALTO VACÍO	31
3.5.3 PROTOCOLO DE FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA DE VACÍO	32
3.6 POLARIZACIÓN DEL TUBO DE TIEMPO DE VUELO.....	33
4. CONCLUSIONES.....	37
5. RECOMENDACIONES.....	38
BIBLIOGRAFIA.....	40

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de bloques de los componentes básicos que conforman un espectrómetro de masas.	5
Figura 2. Espectrómetro de Masas de Tiempo de Vuelo Lineal con una sola etapa de aceleración.	10
Figura 3. Diagrama de bloques del sistema experimental implementado	13
Figura 4. Imagen del sistema experimental de vacío.	14
Figura 5. Bomba de Difusión de Aceite a) Fotografía de un Modelo M-6 Varian; b) Esquema de funcionamiento de una Bomba de Fraccionamiento	16
Figura 6. Esquema por regiones, de un Tubo de Tiempo de Vuelo Lineal.	20
Figura 7. a) Placa de acero inoxidable vista frontal b) Placa de acero inoxidable vista posterior c) Distribución espacial de las placas 1 y 2	21
Figura 8. Detector multiplicador de electrones.	23
Figura 9. Transductor Multiplicador de electrones Channeltron.	24
Figura 10. a) Ensamble del tubo interno con tapones de teflón. b) Fotografía del tubo interno ensamblado al tubo externo y placas de aceleración	25
Figura 11. a) Conexión de la cámara del detector con la tapa del tubo de tiempo de vuelo b) Fotografía de la cámara del detector y la tapa del tubo de tiempo de vuelo ensamblados.	26
Figura 12. Tubo de tiempo de vuelo armado sin las placas de aceleración.	26
Figura 13. Fotografía del acoplamiento del tubo de tiempo de vuelo a la cámara de interacciones con las placas instaladas.	27

Figura 14.	a) Soporte para TOF b) Soporte sosteniendo el TOF	27
Figura 15.	Sistema experimental completo	29
Figura 16.	Variación de la presión en el tiempo.	31
Figura 17.	Cable de alimentación de las placas de acero.	33
Figura 18.	Configuración positiva del detector.	34
Figura 19.	Cable de alimentación del detector Channeltron.	34
Figura 20.	Diagrama de polarización de los componentes del TOF.	35
Figura 21.	Imagen de la señal registrada con el osciloscopio.	36

TÍTULO: DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN TUBO DE TIEMPO DE VUELO PARA EL ESTUDIO DE ESPECIES MOLECULARES POR MEDIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS*

AUTOR: JAVIER ERNESTO MEJIA CASTELLANOS.**

PALABRAS CLAVES: Espectrometría de Masas de Tiempo de Vuelo, Fotoionización, Tubo de Tiempo de Vuelo.

DESCRIPCIÓN:

La espectrometría de masas por tiempo de vuelo se ha instaurado como una de las más poderosas técnicas analíticas, ya que tiene grandes ventajas sobre otros analizadores de masas y espectrometrías convencionales debido a su versatilidad de acoplamiento a fuentes de ionización suaves, tales como Fotoionización o Electro spray que permiten analizar un alto intervalo de masas desde muestras elementales hasta grandes proteínas y polímeros (macromoléculas). Se basa en la medida del tiempo que tardan los iones generados y acelerados con igual energía cinética en la fuente de iones, en alcanzar un electrodo colector o detector situado a una distancia prefijada. Como los iones poseen la misma energía pero diferentes masas alcanzarán el colector a diferentes tiempos, dependiendo de su relación masa carga. El espectrómetro de masas por tiempo de vuelo comparte los cinco componentes básicos de los espectrómetros de masas que son: un sistema de vacío, un sistema de introducción de muestras, una fuente de ionización, un analizador de masas y un detector de iones. En este trabajo se diseñó, construyó y ensambló un sistema instrumental, tipo tubo de tiempo de vuelo lineal que permita estudiar el proceso de fotoionización de sistemas moleculares para obtener información de la estructura mecánico-cuántica y el comportamiento de las moléculas al ser expuesta a radiación electromagnética intensa. También se presenta una descripción de los elementos principales del sistema.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: PhD. Enrique Mejia. Codirector: Msc Rafael Cabanzo Hernández.

TITLE: DESIGN AND IMPLEMENTATION OF A TIME OF FLIGHT TUBE FOR THE STUDY OF MOLECULAR SPECIES BY MASS SPECTROMETRY

AUTHOR: JAVIER ERNESTO MEJIA CASTELLANOS

KEY WORDS: Time of Flight Mass Spectrometry, ionization photon, Time-of-Flight Tube.

DESCRIPTION

The Time of Flight Mass Spectrometry has been established as one of the most powerful analytical techniques, because it has great advantages over other mass analyzers and conventional spectrometries, due to its versatility for fitting in soft ionized sources such as photoionization or electrospray that permit analyze higher mass interval from samples to large proteins and polymers (macromolecules). It is based on measuring time which takes generated and accelerated ions with the same kinetic energy in the source of ions, for reaching a detector or collector electrode at a preset distance. As the ions have the same energy but different masses, they will reach the collector at different times, depending on their mass-charge relation. The Time of Flight Mass Spectrometry shares five basic components of mass spectrometers, which are: a vacuum system, a sample introduction system, an ionization source, mass analyzer and a detector ion. In this work we designed, built and assembled an instrumental system, linear time of flight tube type that permits to study the process of photoionization of molecular systems for getting information from the quantum-mechanical structure and the molecular behavior when they are exposing to intense electromagnetic radiation. It also presents a description of the main elements of the implemented system.

*Graduation Project

**Faculty of Sciences. School of Physics. Director: PhD. Enrique Mejia. Codirector Msc Rafael Cabanzo Hernández.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la ciencia avanza a pasos agigantados, permitiendo el desarrollo de nuevas y mejores técnicas de medición, que conducen a una más amplia visión y comprensión de nuestro entorno, desde lo infinitamente pequeño a lo infinitamente grande. Las técnicas espectroscópicas, siempre han sido piezas fundamentales en este proceso. Dentro de la familia de técnicas espectrométricas, la espectrometría de masas se ha instaurado como una de las más poderosas técnicas analíticas.

El comienzo de la espectrometría de masas se da en el año 1886 con Eugen Goldstein, físico alemán, quien descubrió los iones positivos; siguió desarrollándose con W. Wien, 1898, quien consiguió analizar los iones por deflexión magnética y finalmente dio un paso definitivo cuando W. Kaufman, 1901, consiguió analizar los rayos catódicos usando campos eléctricos y magnéticos paralelos. Todos estos avances permitieron que J. J. Thomson, 1912, ideara el primer espectrómetro de masas por deflexión magnética.

Posteriormente, se establecieron muchas descripciones de aparatos para determinar la generación relativa de iones en función de su relación m/q . Actualmente existe un creciente interés en la espectrometría de masas debido al advenimiento de nuevos métodos de ionización de los sistemas fisicoquímicos. Estos nuevos métodos de ionización permiten la caracterización de un diverso rango de compuestos de alto peso molecular que inicialmente no pudieron ser analizados en forma eficiente.

La espectrometría de masas por tiempo de vuelo o TOF - MS (Time Of Flight Mass Spectrometer) ha tenido un importante auge, debido al desarrollo de nuevas tecnologías que permiten el registro y detección de espectros de masas en escalas de tiempo de microsegundos, y nuevos y mejores métodos de ionización. La ventaja de la espectrometría de masas por tiempo de vuelo, sobre otros analizadores de masas y espectrometrías convencionales se debe a su

versatilidad de acoplamiento a fuentes de ionización suaves, tales como Fotoionización o Electrospray.

Con el desarrollo de láseres con propiedades particulares que permiten variar la longitud de onda con gran precisión en intervalos amplios del espectro electromagnético, la generación de pulsos de luz de gran coherencia espacial, en intervalos de tiempo muy cortos y la obtención de haces de gran intensidad; ha sido posible evidenciar una gran cantidad de efectos y fenómenos en sistemas atómicos y moleculares que no habían sido observados experimentalmente, tales como la fluorescencia inducida, la ionización por tunelaje, la generación de armónicos y los procesos de absorción, ionización y disociación multifotónica. Al combinar la espectrometría de masas por tiempo de vuelo con fotoionización, aumenta la capacidad para determinar la masa molecular de especies bajo investigación y paralelamente hace viable el estudio de la estructura mecánico-cuántica del sistema, permitiendo obtener información acerca de los estados electrónicos, vibracionales y en algunos casos rotacionales, de los iones en fase gaseosa.

El objetivo de este trabajo consistió en el diseño, construcción, consecución y ensamblado de un sistema instrumental que permita estudiar sistemas moleculares para obtener información de la estructura mecánico-cuántica y el comportamiento de las moléculas al ser expuesta a radiación electromagnética intensa. Como antecedente, el laboratorio de Espectroscopia Atómico Molecular (LEAM) contaba con algunos elementos que sirvieron de base experimental para el diseño del nuevo sistema ^[14].

La construcción e implementación de este tubo de tiempo de vuelo lineal, permite también la incursión del Laboratorio de Espectroscopia Atómico Molecular (LEAM) de la UIS en el manejo de una nueva técnica espectroscópica, alternativa y beneficiosa para los diferentes tipos de investigación, que se llevan a cabo en él. Este libro consta de tres capítulos estructurados de la siguiente forma: En el primer capítulo se presentan algunos conceptos generales y los antecedentes

sobre el desarrollo de la espectrometría de masas y espectrómetros de masas por tiempo de vuelo.

El segundo capítulo contiene una descripción en detalle de cada uno de los equipos utilizados, su funcionamiento y características técnicas. De igual forma son descritos los dispositivos diseñados, construidos y adquiridos para el montaje del sistema experimental.

El último capítulo, se describe el ensamblado del tubo de tiempo de vuelo, construido y el montaje del sistema experimental completo, también se establecen las condiciones y protocolos de funcionamiento del espectrómetro de masas por tiempo de vuelo.

Finalmente, se presentan las conclusiones y recomendaciones.

1. CONCEPTOS GENERALES

1.1 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Espectrometría de masas (MS) es una técnica analítica muy poderosa y de aplicación muy general, que se basa en la posibilidad de separar especies atómico – moleculares según su relación masa carga (m/q) y la abundancia de iones moviéndose a alta velocidad en el vacío. La espectrometría de masas es aplicable para muestras de naturaleza diversa: orgánica, inorgánica o biológica, desde sistemas moleculares sencillos hasta grandes proteínas y polímeros.

El comienzo de la espectrometría de masas se da gracias a importantes descubrimientos científicos tales como: la observación de iones positivos en 1886, efectuada por el físico alemán Eugen Goldstein, el análisis de iones por deflexión magnética, realizado por W. Wien, en 1898 y concluye en 1901 cuando W. Kaufman logra estudiar los rayos catódicos usando campos eléctricos y magnéticos paralelos. Todos estos avances condujeron a que J.J. Thomson, ideara el primer espectrómetro de masas por deflexión magnética en 1912. Posteriormente, se establecieron muchas descripciones de aparatos para determinar la generación relativa de iones en función de su relación m/q . Actualmente existe un creciente interés en la espectrometría de masas debido al advenimiento de nuevos métodos de ionización de los sistemas fisicoquímicos. Estos nuevos métodos de ionización permiten la caracterización de un diverso rango de compuestos de alto peso molecular que inicialmente no pudieron ser analizados en forma eficiente ^[1,2].

1.2 ESPECTRÓMETROS DE MASAS

Existen diversos tipos de espectrómetros de masas, que varían en una amplia gama de configuraciones, pero todos comparten unos principios básicos en su funcionamiento tales como:

- Sistema de vacío
- Sistema de introducción de muestras
- Fuente de ionización
- Analizador de masas
- Detector de iones

En el diagrama de bloques de la Figura 1 se muestra de forma muy simplificada los componentes principales de un espectrómetro de masas.

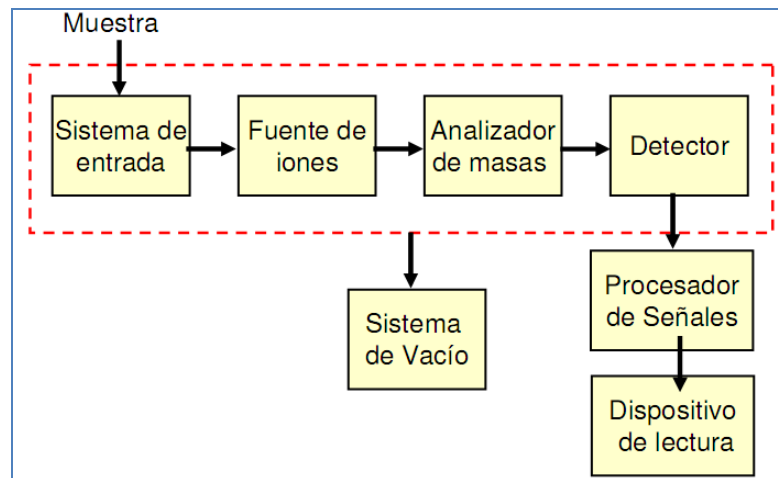


Figura 1. Diagrama de bloques de los componentes básicos que conforman un espectrómetro de masas ^[19]

1. Sistema de vacío: Para que el proceso de conversión de los componentes una muestra en iones gaseosos que se muevan rápidamente en presencia de un campo magnético y/o eléctrico y se separen con éxito en función de su relación masa carga (m/q), debe hacerse con un ambiente de alto vacío, donde el recorrido libre medio de las moléculas y de los iones formados sea consistente con la longitud de la trayectoria que deben recorrer en su

camino hasta el detector. En otras palabras, si un ión formado en la fuente de ionización debe recorrer una trayectoria de l metros para alcanzar el detector, el interior del espectrómetro por donde debe transitar el ión debe estar evacuado a un vacío suficiente para asegurar la ausencia de colisiones en su camino.

Los principales tipos de bombas que se utilizan para conseguir el alto vacío en espectrometría de masas son las bombas de difusión y las turbomoleculares, sin olvidar las bombas mecánicas o rotatorias que generan el prevacío que requieren las anteriores para empezar a trabajar^[16].

2. Sistema de introducción de muestras: El objetivo del sistema de entrada es permitir la introducción de una muestra representativa en la fuente de iones con una mínima pérdida de vacío. A menudo el sistema de entrada contiene un medio que permite la volatilización de muestras sólidas o líquidas.
3. Fuente de ionización: Convierte los componentes de la muestra en iones. Esto puede conseguirse por bombardeo con electrones, moléculas o fotones. Alternativamente también puede lograrse la ionización mediante energía térmica o eléctrica. En muchos casos la fuente de ionización y el sistema de entrada están combinados en un único componente. Si se emplean *fuentes de fase gas* la muestra es primero volatilizada y después ionizada, si se emplean *fuentes de desorción* la energía se transmite directamente a la fase sólida o líquida, produciéndose la ionización y la transferencia de los iones al estado gaseoso.

Existen diversos tipos de fuentes de ionización según los distintos tipos de muestras y las aplicaciones. De forma general se distinguen dos tipos: duras y blandas.

- a) *Las Fuentes Duras* comunican elevadas energías a los iones formados, de esta forma estos iones se encuentran en niveles vibracionales y rotacionales muy elevados. La relajación de estos iones reproduce espectros de gran complejidad. Un ejemplo muy representativo de fuente dura es la de impacto de electrones, en la que la muestra se bombardea con un haz de electrones de elevada de energía.
- b) *Las Fuentes Blandas* por el contrario, producen relativamente poca excitación de los iones de modo que tiene lugar poca fragmentación y los espectros son sencillos. Estos espectros suelen permitir la determinación exacta del peso molecular de un compuesto. Entre las Fuentes blandas más empleadas están ionización química, que emplea iones gaseosos reactivos, la fotoionización y la electronebulización(o electroaspersión).

4. Analizador de masas: Inmediatamente después del proceso de ionización, los iones entran en la región del analizador, donde son separados según su relación m/q . Esta parte del instrumento juega un papel importante en cuanto a la precisión y exactitud de las masas a medir. Para la separación de iones con diversas relaciones m/q son posibles varios métodos. Idealmente, un analizador debería ser capaz de distinguir entre diferencias muy pequeñas de masa. Además, los analizadores deberían permitir el paso de suficiente número de iones para dar lugar a corrientes fácilmente medibles. Sin embargo, estas dos propiedades no son totalmente compatibles y siempre se debe llegar a un compromiso en el diseño.

La capacidad de un espectrómetro de masas de distinguir entre masas se expresa normalmente en términos de su resolución R , que se define como:

$$R = m/\Delta m$$

Donde Δm es la diferencia entre dos picos adyacentes que están resueltos y m es la masa nominal, masa sin decimales, del primer pico (a veces se utiliza en su lugar la masa media de los dos picos). Dos picos se consideran que están resueltos si la altura del valle entre ellos no es más que un porcentaje de su altura (a menudo un 10%). La resolución que se necesita en un espectrómetro de masas depende de la aplicación.

Los espectrómetros de masas usualmente se clasifican en función del principio de operación del analizador de masas. Algunos de los analizadores más utilizados son:

- Analizador de sector magnético
- Analizador de tiempo de vuelo
- Analizador sector cuadropolar
- Analizador por trampa de iones

Una descripción detallada de todos los analizadores de masa excede el objetivo de este trabajo; por lo que posteriormente solo se describirá en detalle, el analizador de tiempo de vuelo.

5. Detector: El detector tiene como finalidad convertir el haz de iones en una señal eléctrica que puede ser procesada y almacenada. Comercialmente son accesibles varios tipos de detectores. En los primeros años de la espectrometría de masas predominaban los multiplicadores de electrones de dinodos discretos que efectuaban una detección puntual situados en el ambiente de vacío del espectrómetro. Más tarde fueron apareciendo nuevos desarrollos en los detectores, como los multiplicadores de electrones de dinodo continuo; que son mucho más potentes y confiables, tales como los detectores “Channeltron” de bajo costo y uso general.

1.3 ESPECTROS DE MASAS

Un espectro de masas se representa en un sistema de coordenadas bidimensional, donde el eje de abscisas representa la relación m/q y en el eje de ordenadas la abundancia iónica relativa de cada uno de los iones detectados. Se obtienen convirtiendo los componentes de una muestra, en una serie de fragmentos ionizados, los cuales son separados por la presencia de campos magnéticos o eléctricos que los separan en función de su relación m/q . Los espectros de masas suministran información sobre la estructura de las especies moleculares, las relaciones isotópicas de los átomos en las muestras, y la composición cualitativa y cuantitativa de analitos en muestras complejas.

1.4 ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR TIEMPO DE VUELO (TOF-MS)

TOF - MS (Time Of Flight Mass Spectrometer) tuvo un destacado desarrollo durante los años 60`s pero fue rápidamente desplazado por los instrumentos cuadropolares y magnéticos debido a su alta sensibilidad y poder de resolución. La causa más importante para el poco desarrollo del TOF - MS la constituyó la falta de tecnología que facilitara el registro y el procesamiento de los espectros de masas en una escala de tiempo de microsegundos ^[1,5,6].

Estas posibilidades tecnológicas han sido superadas y adicionalmente hay nuevos y mejores métodos de ionización. La ventaja de la espectrometría de masas por tiempo de vuelo, sobre otros analizadores de masas y espectrometrías convencionales se debe a su versatilidad de acoplamiento a fuentes de ionización suaves, como Fotoionización o Electrospray que permiten analizar una alta gama de masas desde muestras moleculares sencillas hasta grandes proteínas y polímeros (macromoléculas).

La idea básica de la espectrometría de masas por tiempo de vuelo consiste en que los iones, que son acelerados, se mueven en una misma dirección y con igual energía cinética alcanzando diferentes velocidades por causa de su relación m/q , lo que conduce a una separación de los mismos, logrando así que cada ión llegue a un colector o detector en un tiempo determinado. La velocidad adquirida por un ión en particular será proporcional a la raíz cuadrada de m/q .

Si consideramos una configuración tal que el campo eléctrico externo uniforme se origina por un sistema de placas paralelas, los iones son acelerados en un plano espacial normal a las placas y por lo tanto su tiempo de llegada un plano “blanco” paralelo al plano de origen será distribuido de acuerdo a la raíz cuadrada de m/q de los iones. En la situación de velocidades subrelativistas (como ocurre en el régimen de las energías de los keV) una buena descripción del TOF-MS no requiere más que física Newtoniana como se muestra en las siguientes ecuaciones (1 – 16). Para evitar ambigüedad, se desarrollaran las ecuaciones específicas para espectrometría de masas para una partícula de masa m y carga q moviéndose inicialmente en un campo eléctrico constante E . Todas las cantidades fundamentales están en unidades SI y están referidas a la Figura 2^[1,6].

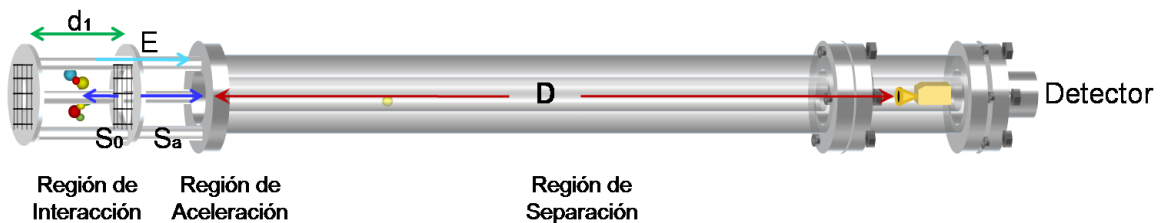


Figura 2. Espectrómetro de Masas de Tiempo de Vuelo Lineal con una sola etapa de aceleración

Considerando que las dos placas están paralelas y muy cercanas una de la otra (en comparación con su área), se puede ignorar los efectos de borde y suponer que el campo eléctrico es uniforme entre las placas y que está dirigido en dirección perpendicular al plano de las mismas, lo que permite aplicar las ecuaciones de cinemática en una dimensión, ya que el movimiento experimentado

por una partícula de masa m y carga q en una configuración como esta es un movimiento lineal uniformemente acelerado.

Fuerza y Aceleración

$$F = qE \quad (1)$$

$$F = ma \quad (2)$$

$$a = \frac{Eq}{m} \quad (3)$$

Velocidad y tiempo:

$$a = \frac{du}{dt} \quad (4)$$

$$u = \int \frac{Eq}{m} dt \quad (5)$$

$$u = u_0 + \left(\frac{Eq}{m}\right)t \quad (6)$$

$$t_a = \frac{u-u_0}{E} \left(\frac{m}{q}\right) \quad (7)$$

Posición:

$$s = \int u dt \quad (8)$$

$$s = s_0 + u_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{Eq}{m}\right) t^2 \quad (9)$$

Velocidad de Separación y Voltaje de Aceleración:

$$qV = qEs_a \quad (10)$$

$$qEs_a = \frac{1}{2} mu_D^2 \quad (11)$$

$$u_D = \sqrt{\frac{2qEs_a}{m}} \quad (12)$$

Tiempo de Separación:

$$t_D = \frac{D}{u} \quad (13)$$

$$t_D = \frac{D}{\sqrt{\frac{2qEs_a}{m}}} \quad (14)$$

O

$$t_D = \frac{D}{\sqrt{\frac{2qV}{m}}} \quad (15)$$

Tiempo de Vuelo Observado:

$$TOF = t_0 + t_a + t_D + t_d \quad (16)$$

1.4 RESOLUCIÓN

En muchos arreglos experimentales los iones son acelerados con energías translacionales del orden de los keV a distancias tan cortas como unos cuantos milímetros, mientras que el tiempo que los iones toman en separarse en la región libre de campo es mucho más grande que el tiempo de aceleración. En espectrometría de masas resulta conveniente medir el poder de resolución a través de la relación $m/\Delta m$. Como dos iones de igual masa se formaran en instantes de tiempo diferentes con la misma energía cinética, recorrerán la región de separación manteniendo una diferencia constante en el tiempo y en el espacio; entonces se puede determinar el poder de resolución por ^[6]:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (17)$$

Donde t es el tiempo de vuelo de los iones, Δt es la diferencia de tiempo finita de dos iones con la misma masa, medido por el ancho medio a altura media (FWHM) ^[1,6].

2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

La primera etapa de este trabajo tuvo como objetivo, el diseño y la construcción de los diferentes elementos que conforman y permiten el buen funcionamiento del sistema experimental, que proporcione la posibilidad de investigar procesos de fotoionización de especies atómico-moleculares. Se reseñan brevemente cada uno de los componentes que constituyen todo el sistema experimental.

Un diagrama de bloques del montaje experimental se muestra en la Figura 3. El sistema consta de: un sistema de vacío, una cámara de interacción e introducción de muestras, una fuente de ionización, analizador de masas tipo tubo de tiempo de vuelo y un sistema de detección y registro.

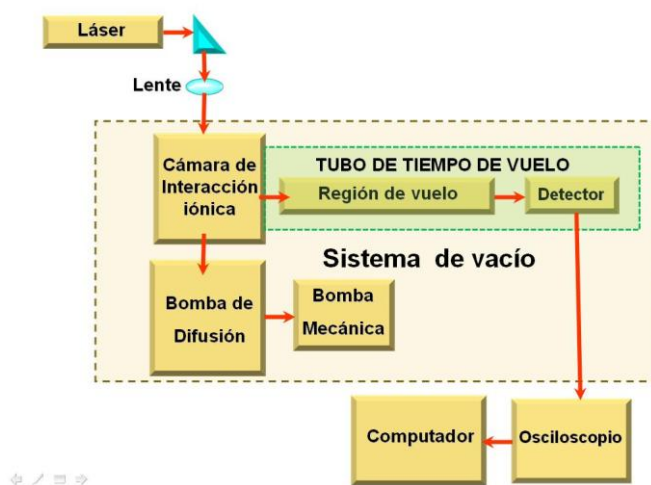


Figura 3. Diagrama de bloques del sistema experimental implementado.

2.1 SISTEMA DE VACÍO

Los experimentos basados en la técnica de espectrometría de masas, especialmente los de espectrómetros de masas por tiempo de vuelo requieren un ambiente de alto vacío ^[1]. Esto se debe a que los iones formados en la fuente iónica deben transitar una distancia definida como zona de deriva donde tienen la

oportunidad de separarse según su relación m/q hasta llegar al detector; para que este proceso sea eficiente la trayectoria que recorran los iones debe encontrarse libre de partículas, con las cuales pudiesen colisionar y neutralizarse. En la Figura 4 se muestra un diagrama general del sistema. El mismo se puede dividir en tres secciones que podemos denominar: Sistema de prevacío, formado principalmente por la bomba mecánica (m); sistema de alto vacío, cuyo elemento principal lo conforma la bomba de difusión (k); la cámara de experimentación o interacción iónica, construida en base a un bloque cilíndrico de bronce latón (g) y el tubo de tiempo de vuelo (n). El ensamble de las diferentes partes se hace por medio de lo que se denomina el hardware de vacío, constituido por elementos tales como: mangueras, conectores, válvulas, acoples, contactos, etc ^[14].

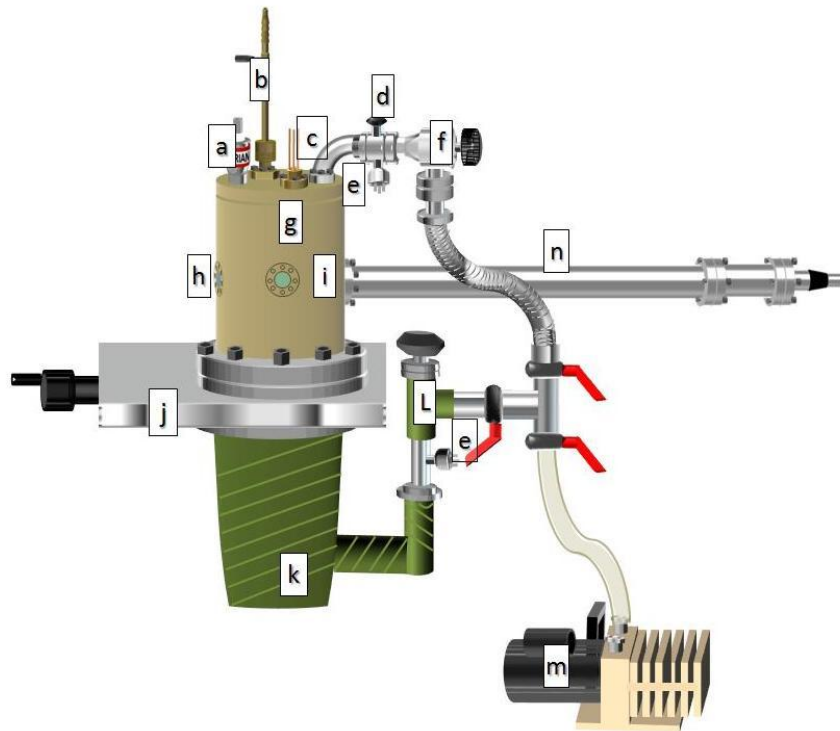


Figura 4. Imagen del sistema experimental de vacío

2.1.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE PREVACÍO

El prevacío, se consigue con una bomba rotativa de paletas Varian Modelo SD-90 con características de trabajo:

1. - Desplazamiento de aire de 90 l/min @ 60Hz
2. - Motor universal, 115 VAC/ 60Hz.
3. - Potencia ½ HP.
4. – vacío óptimo $< 10^{-4}$ Torr.

La finalidad del prevacío es establecer las condiciones necesarias para el funcionamiento adecuado del sistema de alto vacío, para ello el hardware de vacío está dividido en dos partes que pueden trabajar en forma independiente, o en forma acoplada. Por un lado, se puede acceder a hacer el vacío preliminar a la cámara de interacción iónica y al tubo de tiempo de vuelo, y por otro a la bomba de difusión. Cada uno de estos canales puede, posteriormente ser aislado por las respectivas válvulas (f) y (g) de la Figura 4, ubicadas convenientemente en cada sector^[14].

2.1.2 SISTEMA DE ALTO VACÍO

El principio de funcionamiento de las bombas difusoras o de Fraccionamiento se muestra en la Figura 5b. El aceite depositado en la parte inferior de la bomba es calentado por una placa calefactora. Al producirse la ebullición, los vapores de aceite suben por las “chimeneas” concéntricas hasta encontrarse con una salida lateral escapando en forma de chorro supersónico, yendo a chocar contra las paredes laterales refrigeradas por un circuito de agua, donde condensarán, volviendo a caer al depósito inferior. En su camino hacia la pared atraparán moléculas de aire o cualquier gas presente en el ambiente a evacuar, reduciendo poco a poco la presión. En ciclos sucesivos, el aceite se va fraccionando, quedando la parte más ligera o volátil en la zona exterior, y la más pesada en el interior. Los componentes ligeros que quedan en la zona exterior son fácilmente

eliminados por la bomba rotativa de apoyo o bomba mecánica, mientras que la fracción más pesada y pura del aceite se va concentrando en la zona interior ^[19].

La bomba de difusión, realiza el alto vacío, permitiendo alcanzar los valores necesarios para efectuar experiencias de espectrometría de masas por tiempo de vuelo. La Bomba de Difusión de Aceite usada es Varian, Modelo M-6, se muestra en la Figura 5a.

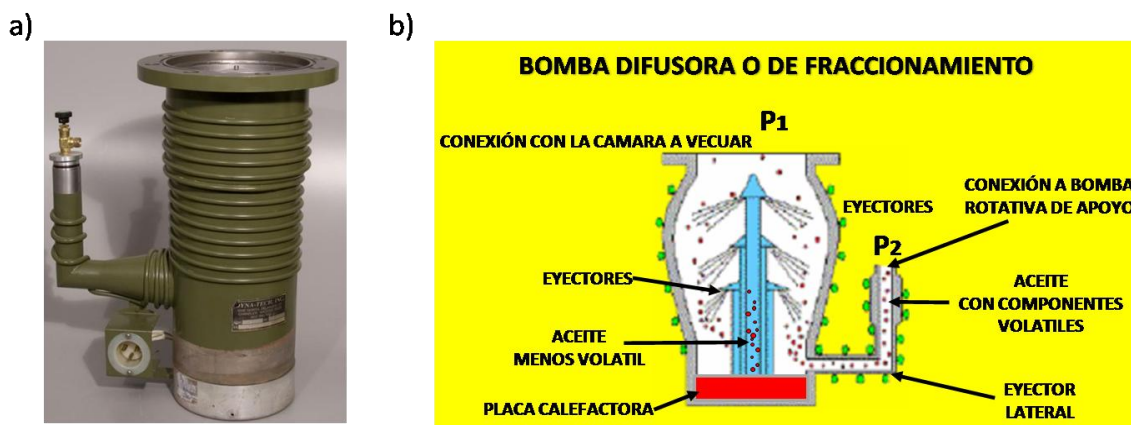


Figura 5. Bomba de Difusión de Aceite a) Fotografía de un Modelo M-6 Varian; b) Esquema de funcionamiento de una Bomba de Fraccionamiento

Las características de trabajo se enumeran a continuación ^[14]:

- 1.- Velocidad máxima 1.500 l/s con aire y 1.800 l/s con He o H₂.
- 2.- Rango de operación $< 5 * 10^{-5}$ Torr
3. - Prevacío máxima de 0.7 Torr sin carga y 0,6 Torr con carga total.
- 4- Caudal máximo 2.4 Torr-l/s
- 5.- Velocidad de bombeo 11 l/min
- 6.- Tiempo de calentamiento 12 minutos
- 7.- Tiempo de enfriamiento 20 minutos
- 8.- 60 Hz, 240 VAC, 1500 W
- 9.- Sistema de enfriamiento por flujo constante de agua.

El sistema de alto vacío, permite mantener la cámara de interacción iónica y el Tubo de Tiempo de Vuelo en condiciones termodinámicas ideales (casi libres de colisiones) ^[14].

2.1.3 MEDIDORES DE PRESIÓN

Es importante en un sistema experimental como éste, mantener un control de la presión en todo momento. Por lo tanto se necesitan dos medidores que registren las presiones alcanzadas durante el prevacío (tipo termocupla) y el alto vacío (tipo cátodo frío).

2.1.3.1 EL MEDIDOR DE PRESIÓN TIPO TERMOCUPLAS

Los manómetros de medición por termocuplas, miden la presión en términos de la cantidad de calor conducida por un gas. El elemento sensor de estos manómetros está formado por un filamento muy fino de platino, wolframio u otro metal, que se encuentra soldado a la termocupla, el primero se calienta al pasar una corriente eléctrica a voltaje constante. La temperatura que alcanza el hilo metálico depende de la presión a la que se encuentre el gas que lo rodea. La termocupla, detecta la temperatura en el hilo generando una pequeña señal continua, que será más alta, cuanto más baja sea la presión en la cámara en la cual se esté efectuado el vacío ^[20].

El medidor usado es el modelo Varian 801, cuyo intervalo de medida va desde 10^{-3} Torr a 2Torr; se alimentan con 120 VAC/60 Hz y consume unos 10Watts. Las termocuplas asociadas este medidor son del tipo 531 de Varian, cuya corriente de filamento llega a 165mA cuando la salida es máxima (11mV a presiones por debajo de los 10^{-3} Torr) ^[14].

2.1.3.2 EL MEDIDOR DE IONIZACIÓN TIPO CÁTODO FRÍO

Se basa en el principio de la medida de una corriente iónica producida por una descarga de alta tensión. Los electrones desprendidos del cátodo toman un movimiento en espiral al irse moviendo a través de un campo magnético en su camino hacia el ánodo. El movimiento en espiral da lugar a que el recorrido libre medio de los electrones sea menor que la distancia entre electrodos. Por consiguiente, aumenta la posibilidad de colisiones con las moléculas del gas presente lo cual da lugar a una mayor corriente iónica y de este modo la descarga catódica se mantiene a una presión más baja, o sea a un vacío más alto ^[20].

Por precaución el dispositivo se debe conectar a una buena línea de tierra, ya que durante el funcionamiento se pueden generar tensiones de varios kilovoltios en el tubo de cátodo frío, que fácilmente pueden descargar hacia el chasis ^[14].

Se utiliza el medidor, Varian 860A que permite medir presiones desde 10^{-7} a 10^{-2} Torr, se alimenta con 115V a 60Hz, al igual que el tubo de ionización de cátodo frío Modelo 524-2 Varian ^[21].

2.2 CÁMARA DE INTERACCIÓN IÓNICA

Es una de las partes más importantes del sistema, la cual fue especialmente construida y diseñada para mantener un ambiente óptimo de vacío. En ella se lleva a cabo la introducción de la muestra y tiene lugar el proceso de fotoionización.

La cámara de interacción iónica, está formada por un cilindro hueco de bronce latón (g) Figura 3, especialmente fundido para cumplir con los requerimientos experimentales del sistema. Las dimensiones físicas son:

1.- Volumen aproximado de 6.3 litros. (Largo 25.6cm, diámetro interno de 17.7cm, diámetro externo de 21,7cm y espesor de las paredes de 2cm).

2.- Tres agujeros de 2.1cm de diámetro (i) y (h) en la Figura 4, ubicados a 90 grados entre si y a una distancia de 8.5cm desde la base. Dos de ellos tienen ventanas de cuarzo de diámetro 3,2cm que sirven de observación y prueba y el tercero se adaptó para acoplar el Tubo de Tiempo de Vuelo.

3.- Tapa superior de bronce latón con o' ring de caucho. La tapa tiene un diámetro externo de 21.7cm un espesor de 2.2cm y en ella van ubicados los acoples: eléctricos(c) (Figura 4) de entrada de gas y de desplazamiento de la válvula de inyección (b) (Figura 4) el medidor de ionización (a) (Figura 4) y el codo para conectar el sistema de prevacío ^[14].

2.3. SISTEMA DE INTRODUCCIÓN DE MUESTRAS

El sistema implementado para la introducción de muestras, es del tipo efusión o haz molecular. Este mecanismo permite la entrada de pequeñas cantidades de muestra en forma gaseosa sin que ocurran pérdidas significativas de vacío en el sistema. Es importante aclarar que este sistema se ubica convenientemente para que la muestra sea ionizada totalmente por el haz láser.

2.4 FUENTE DE IONIZACIÓN

La fuente de ionización que se utiliza en este sistema es un láser de Granate de Aluminio e Ytrio dopado con Neodimio (Nd:YAG), marca Spectra Physics, con longitud de onda 1064nm en el fundamental y sus armónicos, 532, 355 y 266nm; con ancho temporal del pulso 8ns, y opera a frecuencia de 10 Hz con energía de 150mJ por pulso.

2.5. TUBO DE TIEMPO DE VUELO

El tubo de tiempo de vuelo implementado en este trabajo es de tipo lineal. Se eligió esta configuración, porque posee características ventajosas sobre otras configuraciones como:

- Rápida adquisición de la información espectral.
- Alta sensibilidad.
- Compatibilidad con otras técnicas.
- Funcionamiento sencillo y relativo bajo costo
- Ideal cuando la ionización es pulsada o espacialmente confinada.

El Tubo de tiempo de vuelo lineal se muestra en la Figura 6.

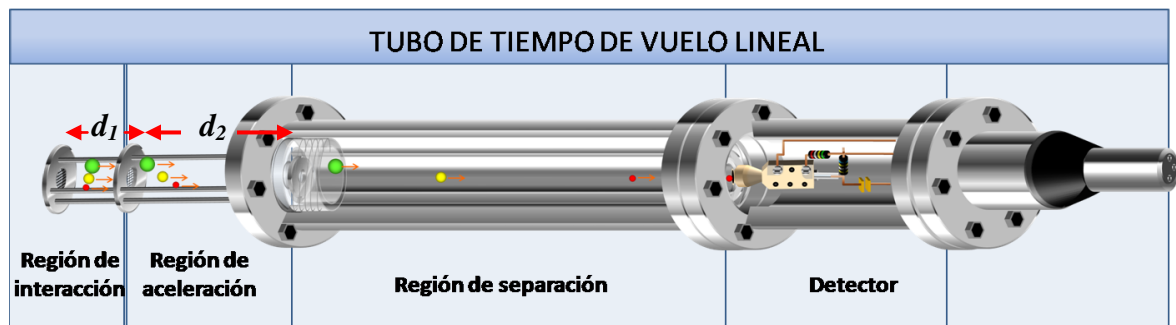


Figura 6. Esquema por regiones, de un Tubo de Tiempo de Vuelo Lineal.

El sistema consta primordialmente de tres regiones. La región de interacción o de ionización, la región de aceleración y la región de vuelo libre, de acuerdo con la configuración propuesta por Wiley-McLaren ^[1, 3-6]. La región de interacción está delimitada por un par de placas de acero inoxidable separadas por una distancia d_1 (Figura 6). Ambas placas tienen una perforación en el centro que ha sido cubierta con una malla reticular de aproximadamente, 99% de transmisión ^[14]. Cada una de estas placas se polariza, de tal manera que se genere un campo eléctrico constante entre ellas, el cual se encarga de separar los cationes de los electrones, enviándolos en sentidos opuestos. Los cationes pasan a través de la malla a la segunda región denominada de aceleración. Ésta se encuentra entre la segunda placa que delimita la región de interacción y una tercera placa que se

encuentra a tierra y que tiene un orificio. La segunda y tercera placa están separadas una distancia d_2 .

2.5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL TOF

Como se menciona en el párrafo anterior el TOF lineal consta de tres regiones. La región de interacción está conformada por:

- Dos placas de acero inoxidable (placa1 y placa2), separadas entre sí una distancia fija de 15mm; cada una con un diámetro exterior de 31,8mm y en el centro tienen un hueco de 6 mm de diámetro el cual se cubrió mediante una rejilla cuadrada metálica de aproximadamente 6,5mm de lado (Figura 7a y 7b). Con el fin de soportar las placas, se perforaron con ángulo de 120 grados entre ellos, tres huecos de 6,7mm. Como en esta región se debe establecer un campo eléctrico, se soldó un cable de cobre de unos 10cm de largo al borde de la placa.

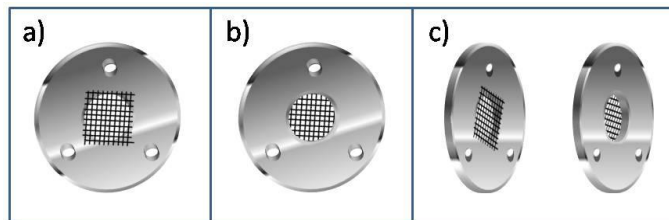


Figura 7. a) Placa de acero inoxidable vista frontal b) Placa de acero inoxidable vista posterior c) Distribución espacial de las placas 1 y 2

- Con el fin es el de sostener, fijar y separar las placas a una distancia fija, se utilizaron tres varilla con longitud de 11,5cm y rosca de 5mm de paso.

La región de aceleración consta de:

- Inicia en la placa 2 y finaliza en la placa tres. Esta última es similar a las anteriores y tiene diámetro externo de 25,4mm y hueco central de 11,5mm de diámetro; al igual que las anteriores, tiene soldada en la superficie una

rejilla cuadrada de 12mm de lado y se ubica paralelamente a la placa 2, a una distancia de 9,5cm. Se encuentra dotada de cable para conexión eléctrica.

- Tapón de teflón con diámetro exterior de 29,4mm y rosca de 1,5mm de paso. Este elemento soporta las tres placas. Posee un hueco central de 5mm de diámetro que permite el paso de los iones al tubo interno.
- Tapón de teflón con diámetro de 29,4mm y rosca de 1,5mm de paso, hueco central de diámetro 10mm. Este tapón sostiene y centra el tubo interno y el hueco central ayuda a centrar el detector en el interior del tubo.

La región de separación posee los siguientes elementos:

- Un tubo externo de acero inoxidable de 50cm de largo, diámetro exterior 38.1mm y diámetro interno de 33mm. En los extremos se soldaron flanges que permiten unir convenientemente el tubo a la cámara de interacción iónica, por un extremo y a la cámara del detector por el otro extremo.
- Tubo interno en acero inoxidable de 48cm de largo y diámetro externo de 22mm. La superficie interna se pulió hasta llevarla a tipo espejo. El tubo se conecta a tierra.

Finalmente se encuentra la sección en la cual está contenido el detector la que está conformada por los siguientes elementos:

- Un tubo similar al tubo externo de la región de separación, de 80mm de longitud y en los extremos se maquinaron flanges de unión.

- Una tapa en acero inoxidable con dimensiones similares a los flanges. Esta tapa posee un agujero central que permite establecer las conexiones eléctricas. Para optimizar las conexiones eléctricas, externamente se acopló un conector hembra comercial tipo micrófono.

2.6 SISTEMA DE DETECCIÓN

El detector es del tipo canal multiplicador de electrones de dínodo continuo (Channeltron). En la Figura 8 se muestra el esquema de uno de ellos, así como la electrónica necesaria para su funcionamiento óptimo.

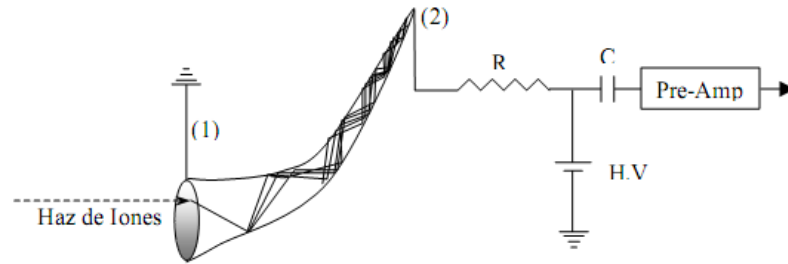


Figura 8. Detector multiplicador de electrones

Cuando una partícula de cierta energía choca con la superficie del detector, el recubrimiento semiconductor desprende electrones secundarios. Estos son acelerados hacia el extremo opuesto del detector debido a la diferencia de potencial existente entre los puntos (1) y (2). El voltaje de operación de estos detectores es del orden de 3000 Voltios. En su movimiento, los electrones chocan con la superficie interna del detector, arrancando más electrones secundarios; el resultado final es una cascada de electrones que es registrada como un pulso de corriente en el punto (2). Este pulso, es del orden de milivoltios, por lo que entonces debe pasar por una etapa de preamplificación, antes que pueda ser registrado ^[22-25].

El channeltron utilizado, ver Figura 9, es el modelo KBL 10RS con apertura de 10mm, de la compañía Dr. Sjuets Optotechnik GmbH, de material cerámico y la superficie sensible tiene un recubrimiento de oxido de plomo.

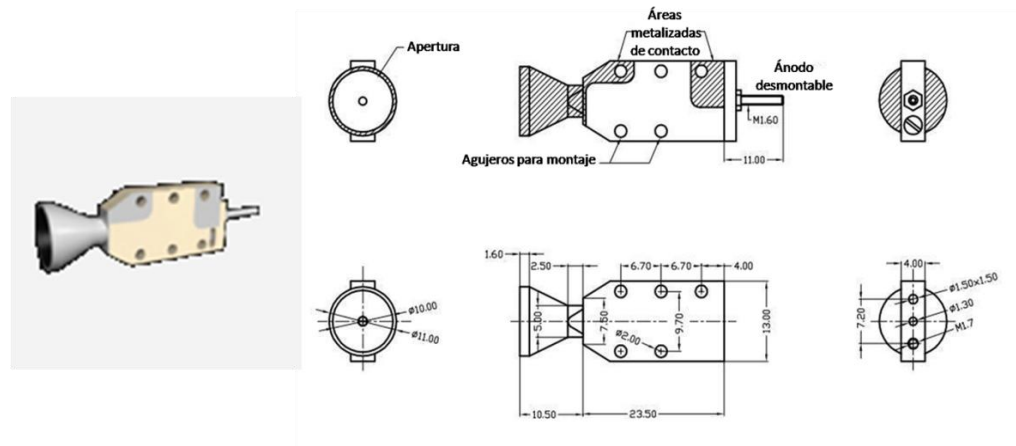


Figura 9. Transductor Multiplicador de electrones Channeltron.

2.6.1 PREAMPLIFICADOR

Un preamplificador es un dispositivo electrónico, que tiene como finalidad, aumentar el nivel de tensión eléctrica de la señal de entrada y entregarla a otro equipo que consiga registrarla.

La relación entre el nivel de salida y de entrada es la ganancia; la cual indica el grado de amplificación de la señal.

El preamplificador utilizado es el modelo VT 120A de ORTEC, de medida del tiempo rápido (fast timing preamplifier) con características:

- 1 ns de tiempo de subida
- Salida de 5 Voltios a 50 W
- 20 μ Volts RMS de ruido equivalente de entrada
- Ganancia 200

3. MONTAJE EXPERIMENTAL IMPLEMENTADO

El montaje experimental se realizó en las siguientes etapas:

- Ensamblado del TOF.
- Acoplamiento del TOF a la cámara de interacción.
- Alineación del sistema.

En estas etapas se utilizaron piezas de acople: O`rings de caucho de diferentes diámetros, acoples de manguera, de soporte, y de movimiento para la válvula de expansión de gas y para los contactos eléctricos.

3.1 ENSAMBLADO DEL TOF

- a) Fijación del tubo interno en el tubo externo: El primer paso en el ensamblado del dispositivo es fijar las varillas roscadas en el tapón de teflón, el cual se rosca en el uno de los flanges del tubo de separación. Este tapón soporta la tercera placa y al tubo central de dicha región. Este tubo se soporta y centra mediante el segundo tapón de teflón. La Figura 10 a y b muestra los detalles del tubo.

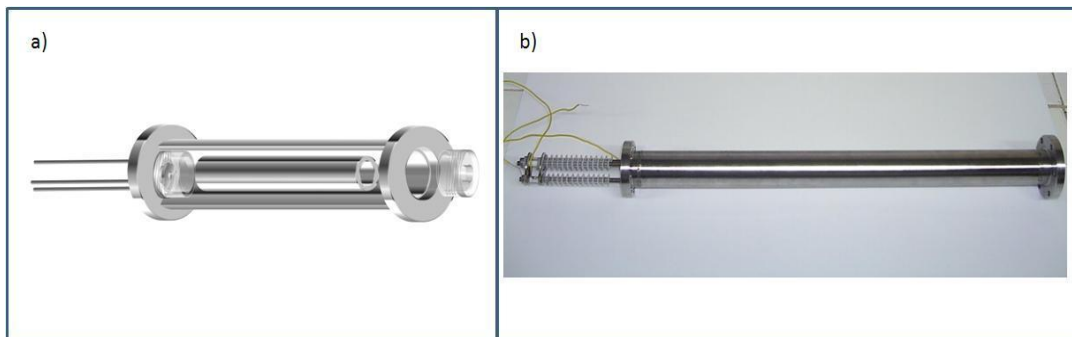


Figura 10. a) Ensamble del tubo interno con tapones de teflón. b) Fotografía del tubo interno ensamblado al tubo externo y placas de aceleración

- b) Conexión de la cámara del detector con la tapa del TOF: Una vez establecidas las conexiones eléctricas del detector con la tapa del TOF, ver Figura 11, el sistema se ensambla de tal forma que el segundo tapón de teflón centra al detector.



Figura 11. a) Conexión de la cámara del detector con la tapa del tubo de tiempo de vuelo b) Fotografía de la cámara del detector y la tapa del tubo de tiempo de vuelo ensamblados.

- c) Conexión del tubo externo a la cámara del detector: Se realizó conectando las partes mencionadas en los literales a) y b) tal como se ilustra en la Figura 12.



Figura 12. Tubo de tiempo de vuelo armado sin las placas de aceleración.

3.2 ACOPLAMIENTO DEL TOF A LA CÁMARA DE INTERACCIÓN

A través de una ventana de la cámara de interacción iónica se acopló el TOF de manera que las varillas de acero quedaron al interior, tal como lo muestra la Figura 13. Posteriormente en las varillas de acero se instalaron las placas 1 y 2. Las varillas se recubrieron con pequeños cilindros de teflón de 1,5cm de largo, que suministran aislamiento eléctrico y adicionalmente garantizan que las placas 1 y 2 queden ubicadas en forma paralela una a la otra.

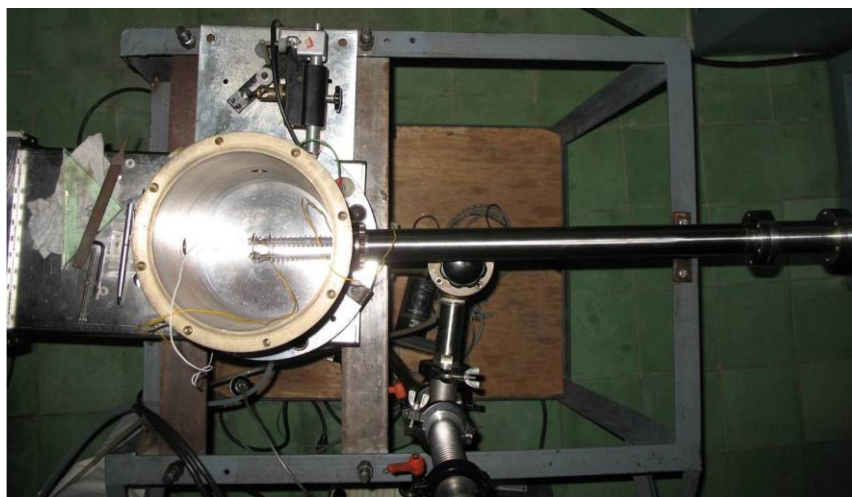


Figura 13. Fotografía del acoplamiento del tubo de tiempo de vuelo a la cámara de interacciones con las placas instaladas.

3.3 ALINEACIÓN DEL SISTEMA

- Alineación del TOF con la cámara de interacción: Debido a la longitud total TOF (61,2cm), el área de contacto con la cámara de interacción resultó ser muy pequeña por lo que se construyó un soporte para ayudar a sostener el extremo opuesto del tubo, tal como se ilustra en la Figura 14.

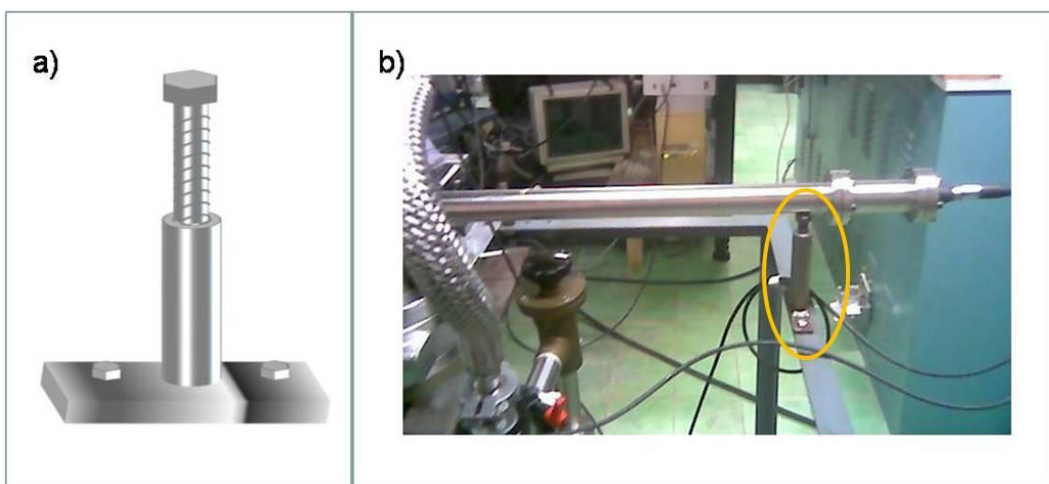


Figura 14. a) Soporte para TOF b) Soporte sosteniendo el TOF

El soporte se fijó con tornillos a la base metálica que soporta al sistema de vacío. Además, se utilizó un nivel que mostró si existía alguna inclinación, de tal forma que los iones pasan sin chocar con las paredes del tubo hasta

el detector. Para verificar la no existencia de inclinación lateral se usó un láser de He-Ne. El láser de He-Ne se ubicó en la ventana de la cámara de interacción que se encuentra ubicada exactamente enfrente de la ventana donde se realizó el acople del TOF. La alineación es verificada cuando el haz láser recorre toda la longitud de este último saliendo por el orificio central del tapón de teflón ubicado entre la cámara del detector y el tubo externo.

- Alineación de las placas 1 y 2: Esta alineación es tal vez una de las más importantes. Se aseguró que las placas mantuvieran una posición completamente vertical y paralela entre ellas. Cuando hay inclinación en una de las placas, los iones que se generan en la cámara de interacciones y que son acelerados por el campo eléctrico pueden colisionar con las paredes del tubo sin alcanzar el detector. La alineación de las placas, se logró usando el láser de He-Ne, cuando el haz láser incide en la superficie de la placa 2, la reflexión del haz se proyectará sobre el origen del mismo. Luego se aseguró la placa con tuercas a las varillas roscadas, y se efectuó el mismo procedimiento con la placa 1.
- Alineación de todo el sistema con el láser Nd:YAG: Esta alineación permitió ubicar el plasma generado por el láser, exactamente en el centro de la región comprendida entre las dos placas. Para ello se hizo incidir el haz sobre un prisma de 90 grados que dirigió la radiación hacia una lente de $f=20\text{cm}$, la cual enfoca la radiación en la región mencionada, a través de una ventana de cuarzo.

Finalmente se realiza el sellado de la cámara de interacción, para luego efectuar el vacío del sistema.

3.4 CONFIGURACIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

En la Figura 15 se muestra la configuración del montaje experimental completo y sus diferentes partes.

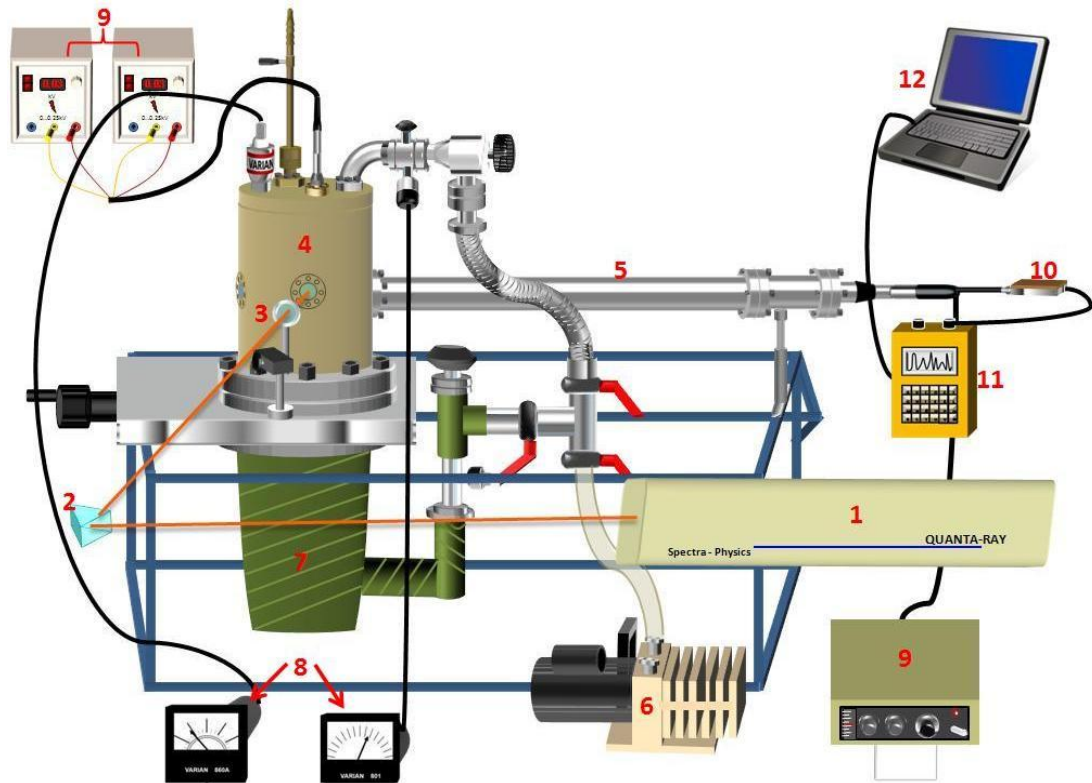


Figura 15. Sistema experimental completo

1. Láser
2. Prisma 90°
3. Lente
4. Cámara de interacciones
5. Tubo de tiempo de vuelo
6. Bomba mecánica
7. Bomba de difusión
8. Medidores de presión
9. Fuentes de voltaje
10. Preamplificador
11. Osciloscopio
12. Computador

3.5 EL SISTEMA DE VACÍO

Uno de los procesos más delicados y complicados de la técnica experimental, está en el hecho de poner en marcha el sistema de vacío.

El verdadero enfrentamiento con los procesos experimentales, vienen con el armado y montaje del sistema, donde la regla es: “cada nueva incorporación de elemento de acople o adaptación en el sistema de vacío, es una posibilidad cierta de fuga”. Afortunadamente, la experiencia va enseñando, como y donde, se debe examinar las posibles fugas y así poder ir encontrando alternativas de solución ^[14].

3.5.1 EL SISTEMA DE PREVACÍO

Para el montaje experimental es necesario controlar muy bien los límites de evacuación que se pueden alcanzar, con cada uno de los sistemas de vacío utilizados. Inicialmente este proceso se hace a través del bombeo de prevacío, que es llevado a cabo por la bomba mecánica descrita en el capítulo anterior ^[14].

Al hacer el montaje experimental, lo ideal es ir acoplado paso a paso cada elemento requerido al sistema y observar los tiempos y límites de vacío que se pueden alcanzar; comparándolo con sistemas menos complejos. Si el resultado es satisfactorio, se puede pasar a observar los tiempos de restablecimiento de presión o desgasificación del sistema. Si no se alcanza la presión atmosférica en menos de 24 horas se considera que las fugas son pequeñas y se puede pasar a la etapa de alto vacío. Todo este procedimiento resulta un poco lento, pero es definitivo, puesto que permite conocer y controlar a fondo los detalles que harán que el funcionamiento del sistema sea óptimo.

Las condiciones de prevacío exigidas para poner en funcionamiento la bomba de difusión es que la presión sea menor que 500mTorr, la cual se alcanza en un par

de minutos. En las diferentes pruebas del sistema experimental implementado en este trabajo se comprobó que efectivamente, cuando el sistema está operando en condiciones de prevacío óptimas se alcanzan presiones de 200mTorr en 10 minutos y a los 15 minutos se puede registrar en el medidor Varian 801 una presión de 150mTorr.

3.5.2 EL SISTEMA DE ALTO VACÍO

Como se explicó en el capítulo precedente el alto vacío de nuestro sistema experimental, es proporcionado por una bomba difusora de fraccionamiento o bomba de difusión.

Una vez establecidas las condiciones de prevacío requeridas para el correcto encendido de la bomba de difusión, se procede al mismo, conectándola al sistema eléctrico. Se debe esperar como mínimo 12 minutos para que ocurra el calentamiento de la placa calefactora en la base de la bomba y que se inicie la operación. Luego de pasados algunos minutos empiezan a registrarse vacíos de aproximadamente 10^{-5} Torr, hasta alcanzar valores de 10^{-6} Torr. En la Figura16 se ilustra la variación de la presión en el tiempo, durante el funcionamiento del sistema de vacío.

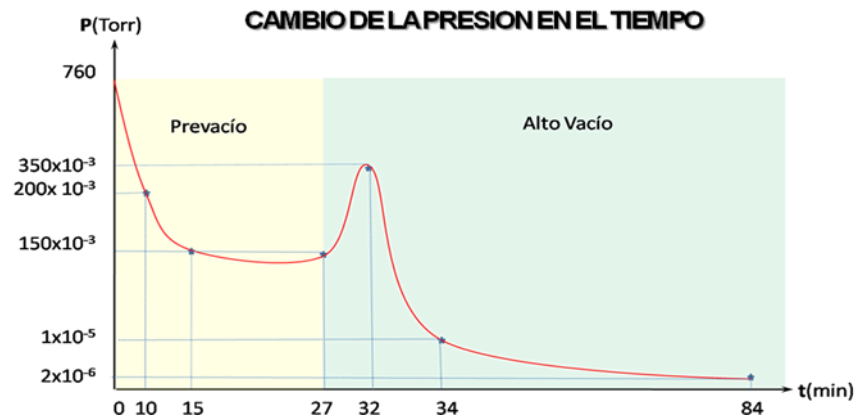


Figura 16. Variación de la presión en el tiempo.

3.5.3 PROTOCOLO DE FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA DE VACÍO

Las válvulas separan las diferentes partes constituyentes del sistema de vacío; esto permite realizar pruebas de operación de cada sector, en forma independiente.

La válvula de desplazamiento (j) (Figura 3), que es una válvula marca MDC de acero, Modelo GV-8000-ASA, sirve para separar la bomba de difusión de la cámara de interacción iónica. Esta válvula deberá permanecer cerrada hasta que se establezcan las condiciones de prevacío del sistema y deberá abrirse para establecer el alto vacío en todo el sistema.

Para efectuar el prevacío en la parte superior del sistema (Cámara de interacción iónica y TOF) se activa en primera estancia la bomba mecánica y posteriormente, se abre la válvula de la cámara (f) (Figura 3), que es una válvula de acero, modelo 951-9051 Varian. A continuación esta válvula se cierra y se abre la válvula de la bomba de difusión (l) (Figura 3), que es una válvula de bronce modelo 1251-1 1/8 Varian. De esta manera se establece el prevacío en la bomba de difusión (parte inferior del sistema). Con condiciones de prevacío en todo el sistema, se pone en funcionamiento la bomba de difusión, conectándola al sistema eléctrico. Cuando el calefactor de la bomba esté suficientemente caliente se debe abrir la válvula (j) (Figura 3) y lograr condiciones de alto vacío en todo el sistema.

Además, existe una válvula de ventilación, válvula Hoke # 3712G2B (d) de la Figura 3, utilizada únicamente en caso de necesitar restablecer la presión atmosférica en la cámara de experimentación y el TOF ^[14].

Finalmente, para apagar el sistema de vacío se procede cerrando la válvula de compuerta (j) (Figura 3), luego se desconecta del sistema eléctrico a la bomba de difusión y se espera a que esta bomba se enfríe. Tras un tiempo mínimo de 45 minutos de enfriamiento se cierra la válvula (l) y se apaga la bomba mecánica.

3.6 POLARIZACIÓN DEL TUBO DE TIEMPO DE VUELO

En el momento de iniciar esta fase, el tubo de tiempo de vuelo debe encontrarse funcionando en un ambiente de alto vacío, para evitar descargas eléctricas en el interior del sistema, y eventualmente daños en el detector y otros componentes. Después de cumplir con este requerimiento es viable la polarización del sistema (placas de aceleración y el detector).

Usando dos fuentes externas de alto voltaje modelo LEYBOLD DIDACTIC 6MBH #521721NA que trabajan desde 0 hasta 25kV, configuradas positivamente con el fin de observar iones positivos. En la placa 1 se usó un voltaje de unos cuantos kilovoltios y en la placa 2 un voltaje ligeramente menor que en la placa 1. Las fuentes se conectan al conector (c) (Figura 3) mediante el cable que se muestra en la Figura 17, el cual se construyó usando un conector macho tipo micrófono y cuatro cables de cobre de 1,5m de largo con terminales de bananas.

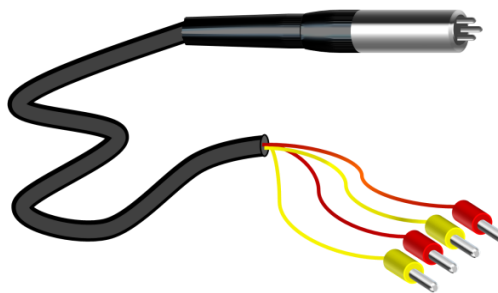


Figura 17. Cable de alimentación de las placas de acero

En el detector se usó en configuración de voltaje positivo usando dos resistores y un capacitor como se muestra en la Figura 18, con el fin de filtrar la señal continua de alto voltaje y dejar pasar la señal pulsada de las partículas detectadas.

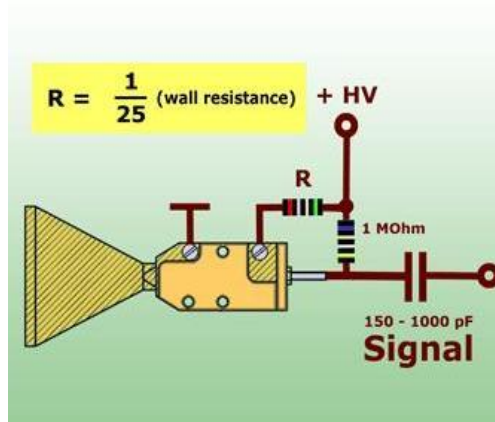


Figura 18. Configuración positiva del detector

Luego se polarizó con una fuente ORTEC modelo 456H que trabaja en el intervalo de 0 a 3kV en modo positivo.

Se construyó un cable, ver Figura 19, de tal manera que permite por una parte polarizar el detector y por otra obtener la señal suministrada por el Channeltron.



Figura 19. Cable de alimentación del detector Channeltron.

La Figura 20 muestra los valores de voltaje de las fuentes con los que se polarizaron los componentes internos del tubo de tiempo de vuelo.

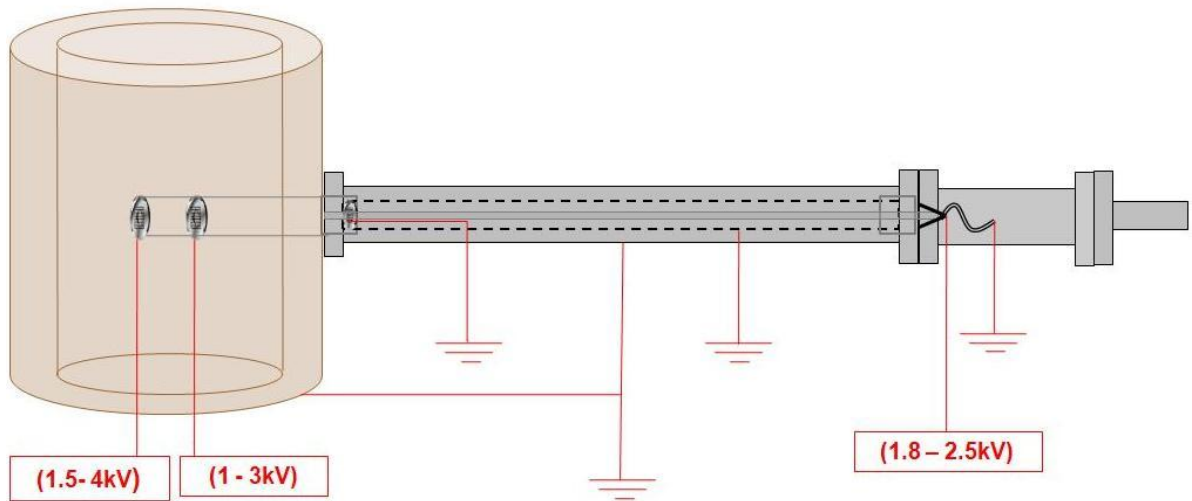


Figura 20. Diagrama de polarización de los componentes del TOF

Con el fin de verificar el funcionamiento del detector, se realizó la detección de electrones térmicos originados por una bombilla incandescente. Las condiciones bajo las cuales se efectuó esta prueba fueron las siguientes:

Se desacopló el tubo externo del TOF de la cámara de interacción y en su lugar se ensambló un tubo más corto al que se le acopló la cámara del detector con la tapa del TOF. En el interior de la cámara de interacción, donde se acopla el tubo externo, se instaló un sistema con una bombilla de linterna, de manera que la bombilla puede encenderse desde el exterior de la cámara. El vacío alcanzado al momento de realizar esta prueba fue $2 \cdot 10^{-6}$ Torr. El osciloscopio se configuró con el canal de entrada $A=100\text{mV}$, un ancho temporal 50ns y señal de disparo (trigger) con pendiente positiva. El detector operó con 1800V . La señal registrada en el osciloscopio se presenta en la Figura 21. La señal obtenida mostró un patrón de ruido del sistema, que permitió establecer que el detector no respondió adecuadamente a la presencia de electrones térmicos. Consideramos que el ruido

generado en el sistema electrónico y que solapa la señal del detector se puede originar por deficiencias en la línea de tierra que existen en el laboratorio.

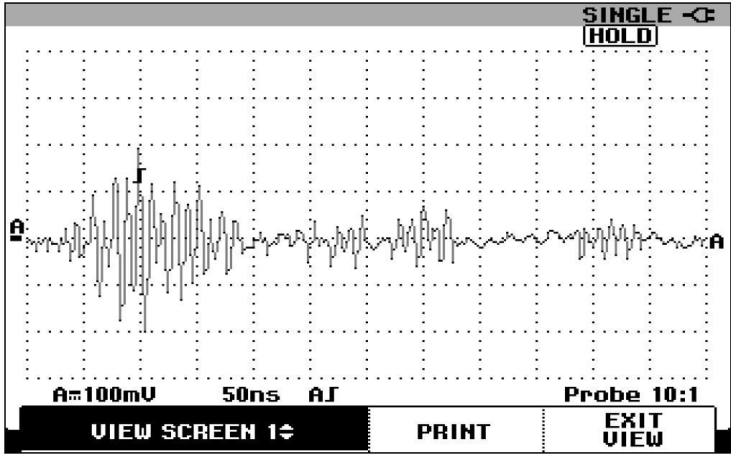


Figura 21. Imagen de la señal registrada con el osciloscopio.

4. CONCLUSIONES

Se diseñaron, y construyeron los diferentes elementos necesarios, para implementar un analizador de masas, tipo Tubo de tiempo de vuelo lineal.

Fueron ensamblados, los diferentes componentes eléctricos, electrónicos y mecánicos adquiridos para el montaje de un espectrómetro de masas tubo de tiempo de vuelo lineal.

Se comprobó que los conectores eléctricos diseñados y construidos funcionan adecuadamente entregando, eficientemente los voltajes suministrados por las fuentes de alto voltaje.

Se realizó el montaje y alineación de un tubo de tiempo de vuelo lineal acoplado a una cámara de interacciones, a un sistema de prevacío y alto vacío existente en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica Molecular (LEAM), comprobando que el sistema, no experimenta pérdidas en el ambiente de vacío requerido, para realizar experiencias de masas por tiempo de vuelo.

Se demostró que las alineaciones efectuadas, en el sistema experimental permiten, determinar y ubicar convenientemente la formación del plasma generado por el haz láser en una región donde interactúe de manera eficiente con el haz molecular y las muestras sean ionizadas efectivamente.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda, mejorar la calidad de la línea de tierra, en el Laboratorio de Espectroscopia Atómico Molecular (LEAM), para evitar futuros daños en equipos sensibles y poco protegidos contra cambios bruscos de tensión.

En cuanto a los componentes que resultaron averiados durante la elaboración de este trabajo se sugiere buscar fuentes de financiación para poder reemplazarlos y que el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, sea operacional en su totalidad.

Con el fin de mejorar el sistema implementado se propone realizar los siguientes cambios:

- Cambiar la bomba mecánica utilizada para efectuar el prevacío, la cual es una bomba rotativa de paletas selladas al aceite, por una bomba primaria seca, las cuales comprimen y evacuan los gases de una cámara sin contaminarlos; puesto que la bomba actual utiliza un aceite de hidrocarburo para el sellado, que causa un rápido deterioro en la ganancia de los detectores tipo Channeltron.
- Realizar el cambio de la bomba de difusión de aceite por una bomba Turbo Molecular que tiene la ventaja de no contaminar con aceite de vacío la cámara a evacuar, otra ventaja es que alcanzan el régimen de operación de vacío rápidamente y tienen menor necesidad de refrigeración.
- Mejorar el sistema de detección cambiando el detector Channeltron por un detector Micro Channel Plate los cuales se pueden considerar como una pequeña matriz lineal de varios Channeltrons, lo que aumenta la posibilidad de detectar partículas.

Por último se recomienda, continuar con este trabajo, puesto que la espectrometría de masas, posee un gran campo de aplicaciones, industriales y

científicas, adicionalmente es una técnica espectroscópica que no se trabaja en la actualidad en el Laboratorio de Espectroscopia Atómico Molecular (LEAM) y sería una técnica alternativa y beneficiosa para los diferentes tipos de investigación, que se llevan a cabo en él.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. MEJIA O, Enrique. Estudio De La Estructura, Fotoionización Y Fotodisociación Molecular Por Absorción Múltiple De Fotones. México, 2004, 4 - 42p. Trabajo de postgrado (Doctor En Ciencias Químicas) Universidad Nacional Autónoma de México. Centro de Ciencias Físicas-UNAM.
- [2]. MEJIA O, Enrique, CISNEROS G, Carmen, ÁLVAREZ T, Ignacio. OPO-Time of Flight system for multiphoton ionization and dissociation studies. Revista Mexicana de Física, v.34, p.201 – 204, 2002
- [3]. BOESL U., BÄBMANN C., KÄSMEIER R.. Time-of-flight mass analyser for anion mass spectrometry and anion photoelectron spectroscopy, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-85748 Garching, Germany. August 2000.
- [4]. MAMYRIN B, A. Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects). International Journal of Mass Spectrometry 206 (2001) 251–266.
- [5]. GUILHAUS, M., SELBY D., and MLYNSKI V., Orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry. School of Chemistry, The University of New South Wales, Sydney 2052 Australia. 16 December 1999
- [6]. GUILHAUS M. Principles and Instrumentation in Time-of-flight Mass Spectrometry. Journal of mass spectrometry, vol. 30, 1519 -1532 (1995)
- [7]. MACIAS R, Salvador. Espectrometría de Masas. Instrumentación Espectrometría de Masas .2007

- [8]. FONT, Maria. Espectroscopia de masas (MS). Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica. Sección de Modelización Molecular. Universidad de Navarra. 2005
- [9]. CORRAL P, Andros. Fundamentos y funciones de la espectrometría de masas. Departamento de Química Analítica. Facultad de Farmacia. Universidad de Valencia. Valencia Mayo 2006, en <http://mural.uv.es/calolan/>
- [10]. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Principles of Instrumental Analysis. Fifth edition. Saunders College Publishing. Orlando. USA, 1992, 184
- [11]. BOTTRILLA, R., Ph.D. High-energy Collision-induced Dissociation of Macromolecules using Tandem Double-focusing/Time-of-flight Mass Spectrometry.' Thesis, University of Warwick, 2000.
- [12]. MAMYRIN et al.; *Soviética Física - JETP*, 37, 1973, p45 International Journal of Mass Spectrometry Ions And Processes, pag.,131, 1994.
- [13]. NAOAKI Kaito, KAZUYOSHI Koyama and MITSUMORI Tanimoto. Development of Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometers to Measure Clusters and Fine-Particles. Journal Shitsuryo Bunseki Sogo Toronkai Koen Yoshishu. VOL. 49th; pag. 186-187, 2001
- [14]. MIRANDA B, Fernando P. Diseño y Construcción de un Sistema de Haces Moleculares Supersónicos.1996, p 62. Tesis de postgrado (Magíster en Física). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de Física.
- [15]. SARMIENTO Rafael, CABANZO Rafael y MEJIA O. Enrique, Intensity Distribution of Laser Induced Plasma Generated at Different Ambient Gas Preassure. En: AIP Proc. Conf. p.1221 – 1224 (2008)

- [16]. CHERNUSHEVICH Igor V., LOBODA V. Alexander y Thomson, Bruce A. An Introduction to Quadrupole – Time of Flight Mass Spectrometry. Journal of Mass Spectrometry, vol. 36 pag. 849-865, 2001.
- [17]. TALAVERA Laura y FARÍAS Mario, Principios de Análisis Instrumental, México: Fondo de Cultura Económica, 1995 en http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/131/htm/sec_8.htm
- [18]. SKOOG Douglas A., HOLLER James F. and Stanley R., Principios de Análisis Instrumental, vol. 6 pág. 284 en <http://books.google.com.co/books?id=7FOyZbb7q8UC&pg=PA284&lpg=PA284&dq=multiplicadores+de+elect>
- [19]. Espectrometría de Masas, n.d.[pdf], Repositorio Institucional de la Universidad de Alicante, en rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8249/4/T5masas.pdf
- [20]. BORGER Alexander, Elementos Electrónicos de Vacío, en <http://www.industria.uda.cl/Academicos/AlexanderBorger/Docts%20Docencia/Seminario%20de%20Aut/trabajos/Trabajos2006/presion/ELEMENTOS%20ELECTR%C3%93NICOS%20DE%20VACIO.htm>
- [21]. VACUMM, Products Division. Varian Vacuum Catalog. varian associates Inc, 1989 p.40,156,300,304 313,314