

CARACTERIZACION ESPECTROSCOPICA DE UN PLASMA

CARLOS OMAR BAUTISTA MENDOZA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

Bucaramanga

2007

CARACTERIZACION ESPECTROSCOPICA DE UN PLASMA

CARLOS OMAR BAUTISTA MENDOZA

**Trabajo de grado presentado como
Requisito para optar el título de Magíster en Física**

Director

Valeri Dougar Jabon

Físico, Ph.D

Codirector

Rafael Cabanzo Hernández

Físico, Ph.D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

Bucaramanga

2007

AGRADECIMIENTOS

A **DIOS**, por permitirme estar aquí y ahora.

A mi madre **Ofelmina** quien con su apoyo incondicional me dio siempre fuerzas para seguir adelante.

Al Dr. **Valeri Dougar Jabon y a COLCIENCIAS**, por ser el origen y eje principal de este proyecto.

Al Dr. **Rafael Cabanzo Hernández**, por la confianza depositada en mí, por ser mi guía, mi ejemplo, y ante todo mi amigo.

A la Escuela de Física, amigos, la organización, profesores, secretaria **Edilia y Martica**, auxiliares **yebrail y Abelardo**, por la colaboración prestada a lo largo de este proceso.

A todos aquellos que de una u otra forma, hayan formado parte de este proyecto.

A mi madre:

*Celmina, por toda una vida de
ejemplo y dedicación.*

*A mi familia, por un apoyo
incondicional y una paciencia
infinita.*

TABLA DE CONTENIDO

| | Pág. |
|--|-----------|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1. FUNDAMENTOS TEORICOS | 4 |
| 1.1. PLASMA | 4 |
| 1.2. PARÁMETROS UTILIZADOS PARA DEFINIR UN PLASMA | 6 |
| 1.3. CONDICIONES DE EQUILIBRIO TERMODINAMICO DEL | 7 |
| 1.3.1- EQUILIBRIO TERMODINÁMICO LOCAL | 7 |
| 1.4.-ESPECTRO DE EMISION DE UN PLASMA | 9 |
| 1.4.1.-RADIACION DE LINEAS | 9 |
| 1.4.2.-RADIACION DE BANDAS | 9 |
| 2.- MONTAJE EXPERIMENTAL | 11 |
| 2.1 DISPOSITIVO JUPITER | 11 |
| 2.2 CARACTERÍSTICAS EXTERNAS DE LA DESCARGA | 13 |
| 2.3.-MONTAJE EXPERIMENTAL | 13 |
| 2.4.-CARACTERIZACIÓN ESPECTRAL DEL NITRÓGENO | 15 |
| 2.5.- CARACERIZACION ESPECTRAL DE LA DESCARGA DE ARGON | 16 |
| 3.-ESTUDIO DE LA MOLECULA DE N₂ | 17 |
| 3.1.- CONSIDERACIONES GENERALES | 17 |
| 3.2.- ESTADOS ELECTRONICOS DEL N ₂ | 19 |
| 3.3.-ANALISIS VIBRACIONAL DE LAS TRANSICIONES | 23 |
| 4.-CALCULO ESPECTROSCOPICO DE LA TEMPERATURA | 27 |

| | |
|--|-----------|
| 4.1.-CALCULO A PARTIR DE LAS INTENSIDADES RELATIVAS. | 28 |
| 4.2.-CALCULO DE LA TEMPERATURA VIBRACIONAL | 29 |
| 4.3.- CÁLCULO DE LA TEMPERATURA ELECTRÓNICA | 35 |
| 4.4.- CÁLCULO DE LA TEMPERATURA IONICA | 35 |
| CONCLUSIONES | 37 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS | 40 |
| BIBLIOGRAFIA | 43 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pag |
|--|-----|
| Figura 2.1.- Diagrama general del dispositivo JUPITER | 11 |
| Figura 2.2.- Esquema general del montaje óptico realizado | 14 |
| Figura 2.3.- Espectro de nitrógeno molecular | 15 |
| Figura 2.4.- Espectro Argón | 16 |
| Figura 3.1.-Curvas de Energía Potencial del N ₂ | 21 |
| Figura 3.2.Diagrama tipo Grotrian de los Niveles de Energía Electrónicos del Nitrógeno. | 22 |
| Figura 2.3Transiciones vibracionales entre dos estados electrónicos diferentes | 24 |
| Figura 3.4.-Espectro del nitrógeno molecular. | 26 |
| Figura 4.1. Grafica de $Ln(I / Pv^4)$ versus $G(v')$ correspondiente al SSP del N ₂ para $\Delta v = -1$ y $\Delta v = -2$ | 31 |
| Figura 4.2. Grafica de $Ln(I / Pv^4)$ versus $G(v')$ correspondiente al PSP del N ₂ para $\Delta v = 3$ | 33 |
| Figura 4.3. Grafica de $Ln(I / Pv^4)$ versus $G(v')$ correspondiente al PSP del N ₂ para $\Delta v = 2$. | 33 |
| Figura 4.4. Grafica de $Ln(I / Pv^4)$ versus $G(v')$ correspondiente al PSN del N ₂ ⁺ para $\Delta v = -1$ y $\Delta v = -2$. | 34 |
| Figura 4.5.- grafica $Ln\left[\frac{I}{A_{ki} g_k}\right]$ vs E_k | 36 |

LISTA DE TABLAS

| | Pag |
|--|-----|
| Tabla 3.1.-Tabla de Deslandres para la transición electrónica $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ (PSP) del N_2 . | 25 |
| Tabla 3.2.-Tabla de Deslandres para la transición electrónica $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (SSP) del N_2 | 25 |
| Tabla 3.3.-Tabla de Deslandres para la transición electrónica $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ (PSN) del N_2^+ . | 25 |
| Tabla 4.1. Intensidades relativas, probabilidad de transición y energía de las bandas vibracionales del SSP del N_2 | 31 |
| Tabla 4.2. Intensidades relativas, probabilidad de transición y energía de las bandas vibracionales del PSP del N_2 | 32 |
| Tabla 4.3. Intensidades relativas, probabilidad de transición y energía de las bandas vibracionales del PSN del N_2^+ | 34 |

RESUMEN

TITULO: CARACTERIZACION ESPECTROSCOPICA DE UN PLASMA*

AUTOR : CARLOS OMAR BAUTISTA MENDOZA**

Palabras Claves : Técnicas espectroscópicas, temperatura, plasma

La investigación básica, así como las aplicaciones prácticas en las que interviene el plasma, ponen de manifiesto la importancia de conocer los valores de los parámetros macroscópicos que caracterizan las descargas gaseosas. Estos parámetros están directamente relacionados con la cinética del plasma, razón por la cual su conocimiento es esencial para hacer que las aplicaciones a nivel industrial (tratamiento de superficies, análisis químico, creación de nuevos materiales, tratamiento de residuos, etc.) Es necesario anotar que búsqueda de los parámetros se haga de tal forma que su rendimiento y eficiencia sea óptima.

La espectroscopia de emisión es una herramienta de gran potencia y versatilidad en el diagnostico de plasmas; su estudio nos permite conocer mas a fondo su composición química, lo mismo que su temperatura y su densidad tanto iónica como electrónica. El estudio de las técnicas espectroscópicas utilizadas en dicho diagnostico nos ayudaran a encontrar las temperaturas iónica, electrónica y vibracional del plasma.

Una de las partes mas importantes del presente trabajo es identificar las especies activas en el plasma generado dentro del dispositivo JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor) y para ello la espectroscopia es un método excelente de diagnostico ya que es no perturbativo. La mayor parte de la información que se desea obtener está contenida en la luz que él emite. Así, de la anchura y de los desplazamientos de las líneas espectrales emitidas se puede extraer información acerca de algunos parámetros característicos del plasma.

* Proyecto de Investigación.

** Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Maestría en Física; PhD. Valeri Dougar Jabon.

ABSTRACT

TITLE: CHARACTERIZATION SPECTROSCOPY OF PLASMA *

AUTHOR : CARLOS OMAR BAUTISTA MENDOZA**

KEYWORDS : Spectroscopy techniques temperature plasma

Both science investigations and practical applications which involve of plasmas manifest the importance of information on macroscopic parameters that characterized the gas discharges. The plasma parameters are directly related with the plasma kinetic which is a reason why it is essential to find these parameters for industrial applications of plasma technologies (surface treatment, chemical analysis, formation of new materials, residues treatment, etc.). It is necessary to note that the parameter search is to be that its yield and efficiency were optimal.

The emission spectroscopy is a tool of high power and veracity in the area of plasma diagnostics; its application permits to know deeply the chemic composition of plasma, its temperature and the particle density. The spectroscopic techniques which are used in this study help us to find the characteristic temperatures of plasma: ion temperature, electron temperature and vibrational temperature.

An important part of this work is to identify the active species in the plasma generated inside the device JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor), and for this goal the spectroscopy is an excellent diagnostics method due to it is not perturbing. The major part of information which is to obtain is contained in the emitted light. The information on various parameters of plasma is extracted from the breadth and displacement of the spectral lines.

* Proyecto de Investigación.

** Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Maestría en Física; PhD. Valeri Dougar Jabon.

INTRODUCCIÓN

La investigación básica, así como las aplicaciones prácticas en las que interviene el plasma, ponen de manifiesto la importancia de conocer los valores de los parámetros macroscópicos característicos de las descargas gaseosas. Este conocimiento contribuye, por una parte, a facilitar el modelamiento teórico del plasma al tener resultados experimentales contrastables con los obtenidos a partir de los modelos que sirven para predecir el comportamiento de las descargas. Por otra parte, estos parámetros están directamente relacionados con la cinética del plasma razón por la cual su conocimiento es esencial para hacer que las aplicación a nivel industrial (tratamiento de superficies, análisis químico, creación de nuevos materiales, tratamiento de residuos, etc.) se hagan de tal forma que su rendimiento y eficiencia sea óptima.

La espectroscopia de emisión es una herramienta de gran potencia y versatilidad en el diagnostico de plasmas; su estudio nos permite conocer mas a fondo su composición química, lo mismo que su temperatura y su densidad tanto iónica como electrónica. El estudio de las técnicas espectroscópicas utilizadas en dicho diagnostico nos ayudaran a encontrar la temperatura electrónica del plasma en una región diferente al eje principal de la cámara pero igualmente importante que nos servirá para hacer una comparación con otros métodos utilizados. La espectroscopia de emisión ha sido utilizada desde los comienzos de la física del plasma como una técnica que permite obtener información valiosa desde el punto de vista experimental de algunas de las magnitudes más importantes en estos singulares sistemas.

Una de las partes más importantes del presente trabajo es identificar las especies activas en el plasma generado dentro del dispositivo JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor) y para ello la espectroscopia es un método excelente de diagnóstico ya que es no perturbativo; comparado con otros métodos como por ejemplo la sonda de Langmuir⁽¹⁾ que es un método perturbativo pero que nos da información del plasma en cualquier punto que se quiera estudiar. La radiación emitida por el plasma se recoge y se analiza espectralmente, así los perfiles de las bandas y/o líneas emitidas son una fuente importante de información, y de esta manera las moléculas y/o átomos emisores de la radiación pueden ser considerados como sondas sensibles a la variación de los parámetros experimentales. La mayor parte de la información que se desea obtener está contenida en la luz que él emite. Así, de la anchura y de los desplazamientos de las líneas espectrales emitidas se puede extraer información de algunos parámetros característicos del plasma.

El presente trabajo se ha dividido en cuatro partes a saber:

En el capítulo 1 se hace un breve resumen teórico de las principales definiciones utilizadas en espectroscopia y en el diagnóstico del plasma.

En el capítulo 2 se hace una descripción del montaje experimental utilizado, los equipos, lo mismo que los espectros obtenidos con sus respectivas características.

En el capítulo 3 se hace una revisión de la espectroscopia molecular, con énfasis en el comportamiento espectroscópico del nitrógeno molecular N_2 . Así mismo se realizan cálculos de algunos parámetros moleculares que son importantes en la descripción de los diferentes estados vibracionales de la molécula. El parámetro temperatura es de mucha importancia en la caracterización de un sistema espectroscópico.

En el capítulo 4 se discuten los conceptos de temperatura y los diferentes métodos que existen para calcular este parámetro utilizando datos espectroscópicos.

Por último en el capítulo 5 se presentan las conclusiones del trabajo y al mismo tiempo se dan algunas recomendaciones para un posterior estudio de otras zonas del plasma.

1.-FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1.-PLASMA

El plasma ⁽²⁾ es un gas altamente ionizado en estado de cuasi neutralidad que posee un comportamiento colectivo. Esta cuasi neutralidad depende de la relación entre la densidad de iones y electrones.

$$N_e = ZN_i \quad (1.1)$$

Donde: N_e = Densidad de electrones

N_i = Densidad de iones

Z = Número atómico.

Las fuertes interacciones que se producen entre las partículas que conforman el plasma hacen que su comportamiento sea colectivo. De acuerdo a la naturaleza del plasma este puede ser homogéneo o heterogéneo, dependiendo de las propiedades y parámetros que describen el comportamiento de las partículas del sistema, sean estas independientes o no de las coordenadas espaciales ⁽³⁾.

Si las características del plasma, como por ejemplo: permeabilidad, permitividad y conductividad son magnitudes tensoriales, decimos que el plasma es anisótropo; pero si son constantes, el plasma se dice isótropo. Si la velocidad de fase de las ondas electromagnéticas que se propagan en el plasma es función de la frecuencia, el plasma es dispersivo. Si la energía mecánica o electromagnética se convierte en calor, se dice que el plasma es disipativo.

El plasma tiene propiedades eléctricas y magnéticas, por lo tanto es un medio eléctricamente conductor y al desplazarse produce inducción; además se puede confinar mediante campos magnéticos y eléctricos. También se dice que el plasma es diamagnético ya que los campos magnéticos decrecen con su presencia.

Para producir y mantener el plasma, es necesario suministrar energía en forma adecuada para volatilizar, disociar, excitar e ionizar el gas y dar a las partículas cargadas la suficiente energía cinética para evitar su inmediata recombinación. La de-excitación de las partículas del plasma es el mecanismo para que dicho sistema emita radiación electromagnética.

La espectroscopia de emisión es uno de los campos más importantes en la investigación científica y existen numerosas fuentes de excitación de las cuales enumeramos las siguientes:

Las fuentes de R. F. Plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP), la llama, el arco de corriente directa, el arco de corriente alterna, la chispa, el plasma jet, descargas a bajas presiones (descargas incandescentes, descargas a alta frecuencia), antorcha de radio frecuencia, plasmas generados por láser etc.

La diferencia principal entre estas fuentes consiste en la forma como se suministra la energía de excitación.

En la mayoría de las fuentes de excitación, las especies que constituyen la muestra deben ser llevadas al estado de ionización a partir del cual se origina la emisión. Las características del plasma generado en cada una de las fuentes de excitación determinan el tipo de espectro obtenido.

1.2.-PARÁMETROS UTILIZADOS PARA DEFINIR UN PLASMA

Para definir un sistema en estado de plasma se utilizan los siguientes parámetros:

Parámetros Microscópicos: de los cuales mencionamos el Radio de Debye, Radio de Larmor, longitud del recorrido libre medio de los electrones y frecuencia del plasma.

Los parámetros macroscópicos caracterizan el plasma como un todo. Parámetros como: temperatura iónica, electrónica, vibracional y densidad electrónica entre otras. Si dichos parámetros, en un sistema aislado, no varían con el tiempo, se dice que el sistema está en equilibrio. Si por el contrario el sistema no está en equilibrio, los parámetros varían hasta que alcancen valores constantes correspondientes a una determinada condición de equilibrio.

La temperatura y la densidad electrónica son de mucha importancia en el análisis del comportamiento de un sistema plásmico. Un plasma se puede caracterizar por cuatro valores de temperatura ⁽⁴⁾:

- 1.- Temperatura electrónica: está determinada por la energía cinética de los electrones.
- 2.- Temperatura del gas: está definida por la energía cinética de los átomos neutros.
- 3.- Temperatura de excitación: describe la población de los niveles energéticos.
- 4.- Temperatura de Ionización: gobierna el equilibrio de ionización.

En equilibrio termodinámico total las temperaturas definidas anteriormente adquieren el mismo valor.

1.3.-CONDICIONES DE EQUILIBRIO TERMODINAMICO DEL PLASMA

La espectroscopia del plasma estudia la radiación electromagnética emitida por dichos sistemas. Se considera que el plasma tiene temperatura y grado de ionización suficientemente alto, de tal manera que la radiación se origina en procesos atómicos más que en procesos moleculares. La radiación emitida por un plasma depende no sólo de las propiedades espectroscópicas de las especies aisladas que emiten, sino también de las propiedades del plasma en total. Esta dependencia, es una consecuencia del hecho de que los iones y electrones interactúan con otras especies a lo largo del amplio rango del potencial de Coulomb.

Uno de los problemas en espectroscopia del plasma es obtener información cuantitativa sobre la relación entre los átomos altamente excitados y los altamente ionizados. En muchos plasmas de laboratorio no se obtiene el equilibrio termodinámico; sin embargo existen ciertas aproximaciones adecuadas para tratar algunos de estos plasmas, entre ellos tenemos:

1.3.1- EQUILIBRIO TERMODINÁMICO LOCAL

Los principios termodinámicos pueden aplicarse a las reacciones reversibles en un sistema aislado. Para un plasma altamente denso, en el cual los procesos radiativos llegan a ser despreciables comparados con los procesos colisionales, existe un balance detallado entre los procesos colisionales. Este es el equilibrio termodinámico local; en el que la densidad de población de los estados cuánticos, hacen que el sistema tenga la misma densidad total, la misma temperatura y la misma composición química.

La temperatura utilizada para definir el plasma es la temperatura electrónica, puesto que ésta describe la función de distribución de las especies (electrones) que dominan las reacciones, aunque en este trabajo también se determina la temperatura iónica. Cuando el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local (ETL) cada volumen elemental de la fuente satisface las siguientes condiciones ⁽⁵⁾:

i. – Para cada especie química la población relativa de los niveles de energía obedece la ley de distribución de Boltzmann

$$\frac{N_q}{N_1} = \frac{g_q}{g_1} \exp\left[-\frac{E_q}{kT}\right] \quad (1.2)$$

Donde N_q Población del estado q
 N_1 Población del estado fundamental.
 g_q Peso estadístico del nivel q
 g_1 Peso estadístico del nivel fundamental.
 E_q Energía del estado excitado q
 k Constante de Boltzmann
 T Temperatura

ii. – El grado de ionización de cada muestra se describe por la ecuación de Saha

$$\frac{n_{z-1}(q)}{n_e n_z(1)} = \frac{g_{z-1}(q)}{2g_z(1)} \left(\frac{h^2}{2\pi m_e kT}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_{z-1}(\infty) - E_{z-1}(q)}{kT}\right) \quad (1.3)$$

Donde $n_{z-1}(q)$ Densidad de iones de carga z-1 en el nivel q
 n_e Densidad electrónica
 n_z Densidad numérica de iones de carga z en el estado fundamental
 $g_{z-1}(q)$ Peso estadístico del nivel q
 $g_z(1)$ Peso estadístico del nivel fundamental
 $E_{z-1}(\infty)$ Energía de ionización
 $E_{z-1}(q)$ Energía del nivel excitado q de carga z-1
 h Constante de Planck.

m_e Masa del electrón

iii. – La densidad de radiación es consistente con la ley de radiación de Planck

$$I(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad (1.4)$$

Donde $I(\nu)$ Es la intensidad de radiación de frecuencia ν
 ν Frecuencia de radiación.
 c Velocidad de propagación de la luz.
 h Constante de Planck
 k Constante de Boltzman

1.4.-ESPECTRO DE EMISION DE UN PLASMA

Un átomo o ión emitirá radiación cuando ocurran transiciones radiativas entre diferentes estados cuánticos. Puesto que en espectroscopia del plasma es importante la interacción de iones y electrones con las especies que emitan. Los tipos de radiaciones que se producen en un plasma son:

1.4.1.-RADIACION DE LINEAS

Ocurre cuando se presentan transiciones electrónicas entre niveles de los átomos o iones atómicos, dando una línea espectral. Así, si ν_{qp} es la frecuencia de radiación cuando se presenta una transición desde un nivel cuántico principal y energía E_p al nivel q de energía E_q entonces ⁽⁶⁾:

$$h\nu_{qp} = E_p - E_q \quad (1.5)$$

1.4.2.-RADIACION DE BANDAS

Se debe a transiciones entre los estados vibracionales de la molécula. En el plasma las relaciones entre las intensidades de las bandas dependen de las poblaciones de los diferentes niveles energéticos vibracionales.

El grado de ionización depende de variables como temperatura cinética, densidades iónicas y electrónicas, tiempo de duración de la descarga en el plasma y extensión espacial, puesto que esta define la reabsorción de radiación. Sin embargo el grado de ionización generalmente se toma como una función solo de la temperatura y de la densidad electrónica.

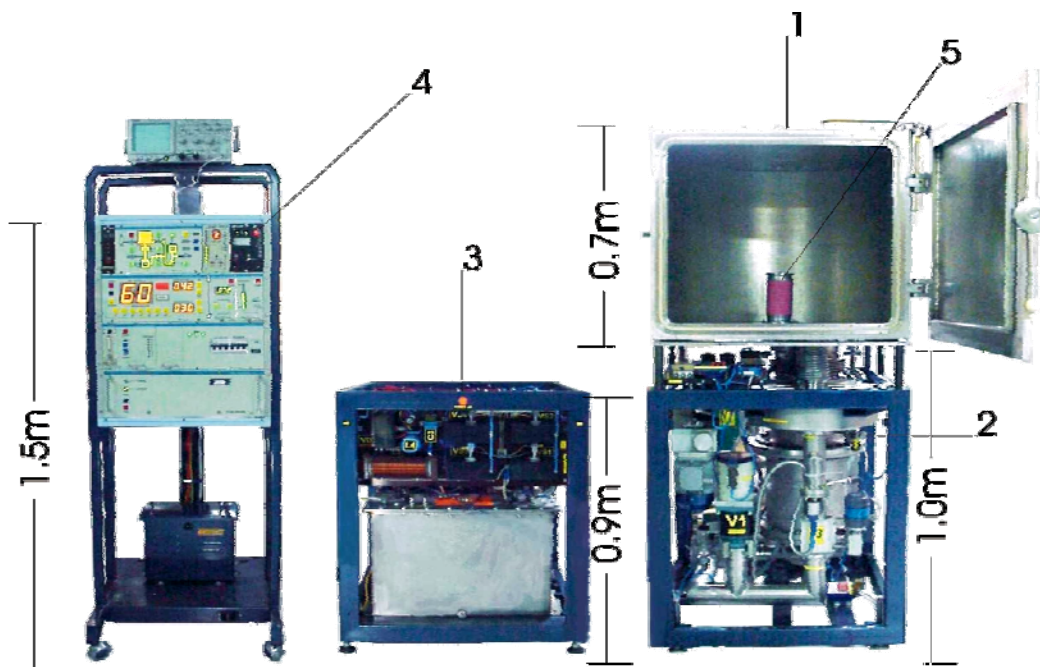
2. MONTAJE EXPERIMENTAL

2.1 DISPOSITIVO JUPITER⁽⁷⁾ (JOINT UNIVERSAL PLASMA AND ION TECHNOLOGIES EXPERIMENTAL REACTOR)

El dispositivo JUPITER es una tecnología nueva para la implantación iónica tridimensional mediante descargas de pulsos rectangulares de alto voltaje a bajas presiones, que fue elaborada especialmente para el tratamiento superficial de muestras sólidas.

En la siguiente Figura se presenta el dispositivo JUPITER, el cual está constituido por cuatro bloques básicos: la cámara de vacío (1), montada sobre el sistema de alto vacío (2), generador de pulsos de alto voltaje (3) y el sistema de control (4).

Figura. 2. 1 Diagrama general del dispositivo JUPITER



DISPOSITIVO JUPITER. 1. Cámara de descargas 2. Sistema de vacío 3. Generador de pulsos de alto voltaje 4. Sistema de control 5. Electrodo central

Este dispositivo posee una cámara para descarga la cual esta fabricada en acero inoxidable AISI 304 y tiene un volumen de trabajo de $0.7*0.8*0.7m^3$ con una pared posterior semi-cilíndrica. El acceso a la cámara se hace a través de una puerta frontal plana. La construcción de los acoples, puertas y el espesor de las paredes de la cámara garantizan la protección contra los rayos X durante el trabajo del equipo con pulsos de hasta 60 kV . El vacío residual es cercano a 10^{-4} Pa y se logra mediante una bomba turbo molecular AB 1500 con una velocidad de bombeo con relación al nitrógeno de $720\text{ litros}/s$.

El control de todos los niveles de presión puede realizarse desde el tablero de control o en forma automática. El suministro del gas de trabajo se hace a través de un regulador piezoeléctrico (dosificador) de doble canal el cual junto con el sistema de vacío permite regular suavemente y mantener estable la presión de trabajo dentro del rango de 10^{-4} Pa - 20 Pa . El gas que llega al regulador se somete a una limpieza final en un patrón de absorción para disminuir al máximo las impurezas de oxígeno, de bióxido y monóxido de carbono, de óxidos de nitrógeno y de vapores de agua hasta un nivel inferior a 0.1 ppm . En la base inferior de la cámara de vacío se monta el electrodo de alto voltaje (5) con un sistema de enfriamiento por agua (ver figura 2.1), sobre el cual a su vez se coloca la pieza a tratar. El electrodo posee una rigidez dieléctrica (voltaje de ruptura) por encima de los 100 kV .

El generador de pulsos con una potencia media de 2.5 kW produce pulsos rectangulares de tensión con una amplitud regulada desde 5 kV hasta 60 kV , y una duración del pulso también regulada entre $50\text{ }\mu\text{s}$ y 2.5 ms con frecuencia de repetición de 1 Hz a 60 Hz . Los pulsos de salida, cuya polaridad puede ser tanto negativa como

positiva llegan al electrodo interno de alto voltaje a través de un cable coaxial de alto voltaje tipo *CVI-120*.

Una de las aplicaciones del dispositivo JUPITER es realizar investigaciones en el campo de la tecnología de implantación iónica. Un gran interés práctico representa la investigación del proceso de generación de iones de alta energía y de las condiciones, mediante las cuales se logra un flujo máximo de iones sobre la superficie de la pieza tratada.

Durante la implantación de iones, la cual se lleva a cabo en la cámara de vacío del dispositivo JUPITER, es de gran importancia hacer mención de los comportamientos y características de la descarga, al igual de los procesos en el cátodo, algunos de estos aspectos se describen a continuación.

2.2 CARACTERÍSTICAS EXTERNAS Y LÍMITES DE EXISTENCIA DE LA DESCARGA

Durante el proceso de implantación iónica tridimensional, la muestra a tratar no solo se introduce en la descarga sino que actúa como cátodo. De tal manera que las características electrofísicas de la superficie de la muestra influyen directamente en los procesos y en las características de las descargas de alto voltaje.

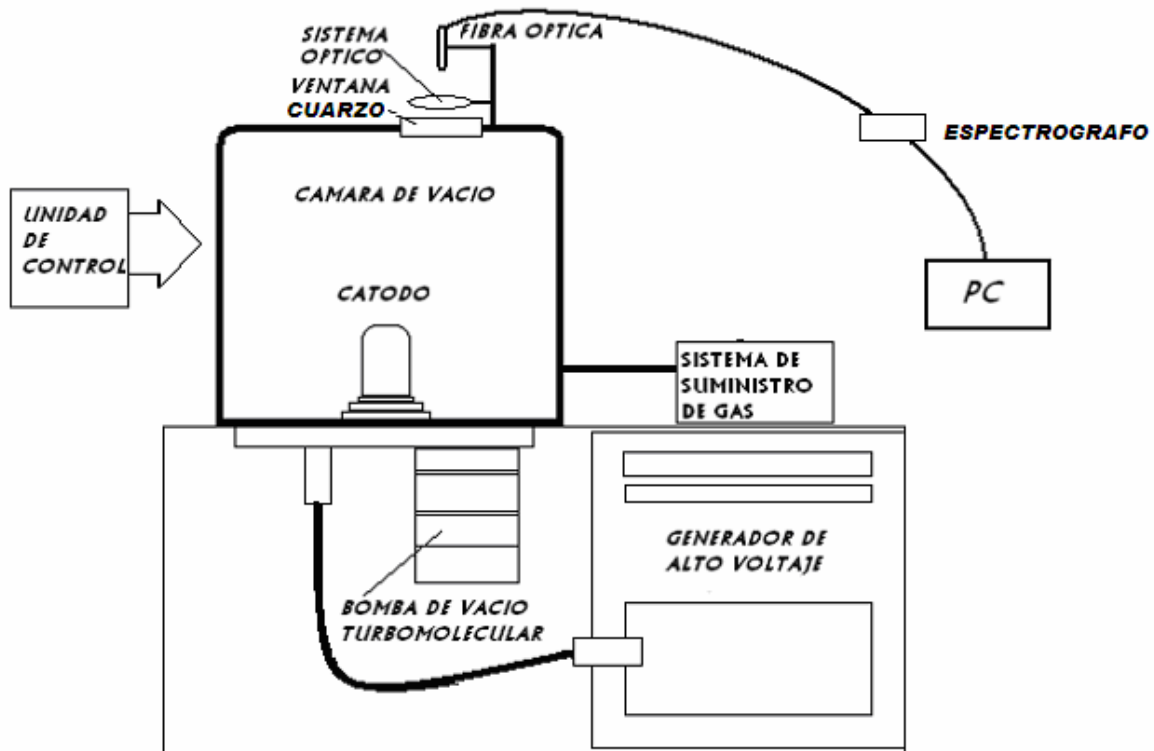
Se debe anotar que la efectividad del tratamiento depende de las propiedades de la pieza y de los procesos secundarios que ocurren en la superficie, lo cual permite evaluar el aporte útil de la componente iónica de la corriente en la descarga.

2.3.-MONTAJE EXPERIMENTAL

En la Figura 2.2 se muestra el esquema del montaje experimental utilizado para la obtención del espectro e identificación de las especies activas generadas en el dispositivo JUPITER. Para permitir que la radiación originada en la descarga fuera

observada en la parte superior de la cámara de vacío se ubico una ventana de cuarzo con un diámetro de 4 centímetros y 6 milímetros de espesor la cual permitía el paso de la radiación. La región observada no corresponde a la superficie catódica sino a un lado de ella, ya que la ventana de observación no se encuentra sobre el eje principal sino a 12 centímetros de el. Sin embargo la información obtenida fue de gran ayuda ya que no hubo ningún inconveniente en el cálculo de la temperatura. Para dirigir la radiación emitida en la descarga hasta la hendidura del espectrómetro se utilizó una fibra óptica de 2 metros de longitud y un diámetro de $300 \mu m$. Los espectros se registraron con el espectrómetro USB2000 de Ocean Optics con detector sony CCD, 2048 píxeles, tiempo de integración variable entre 3 ms hasta 60 seg, hendidura de entrada de $25 \mu m$ y rango espectral de 200 a 850 nm

Figura 2.2.- Esquema general del montaje óptico realizado.



2.4.-CARACTERIZACIÓN ESPECTRAL DE LA DESCARGA DE NITRÓGENO

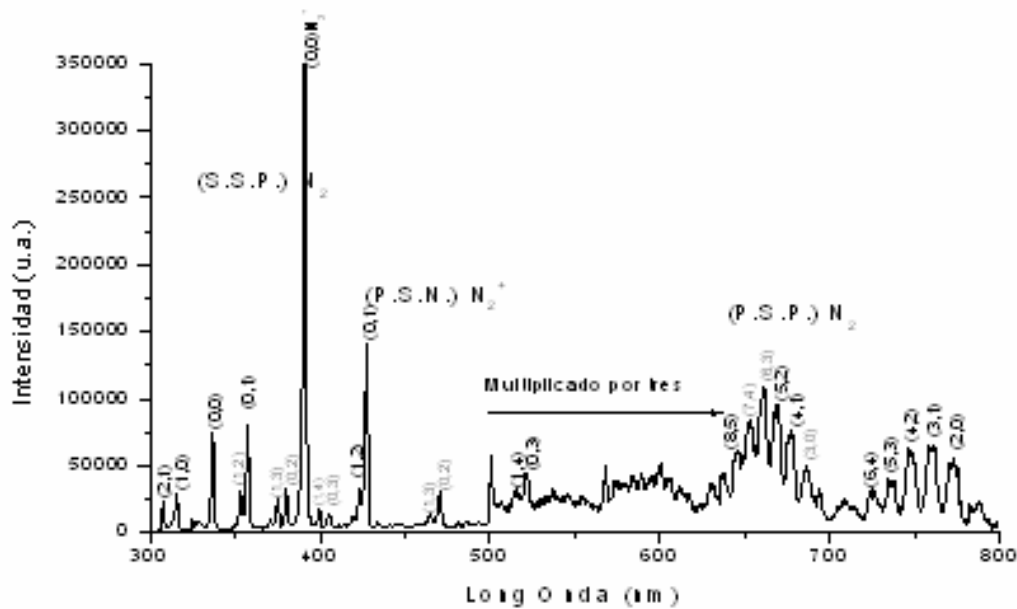
La descarga de baja presión de nitrógeno molecular, presenta un color rosado en toda la cámara. El espectro emitido por el sistema en la región 300 – 800 nm puede observarse en la figura 2.3 y en el se pueden identificar los sistemas:

Primer sistema negativo del N_2 (PSP) $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$; responsable de la coloración rosácea debido a la presencia de la secuencia de bandas $\Delta v = 3$ en la región roja del espectro (6000 – 7000 Å).

Segundo Sistema Positivo del N_2 (SSP) ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$), característico de este tipo de descarga.

Primer Sistema Negativo del N_2^+ (PSN) $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$.

Figura 2.3.- Espectro de nitrógeno molecular en el cual se identifican las diferentes especies activas y sus respectivos sistemas de bandas

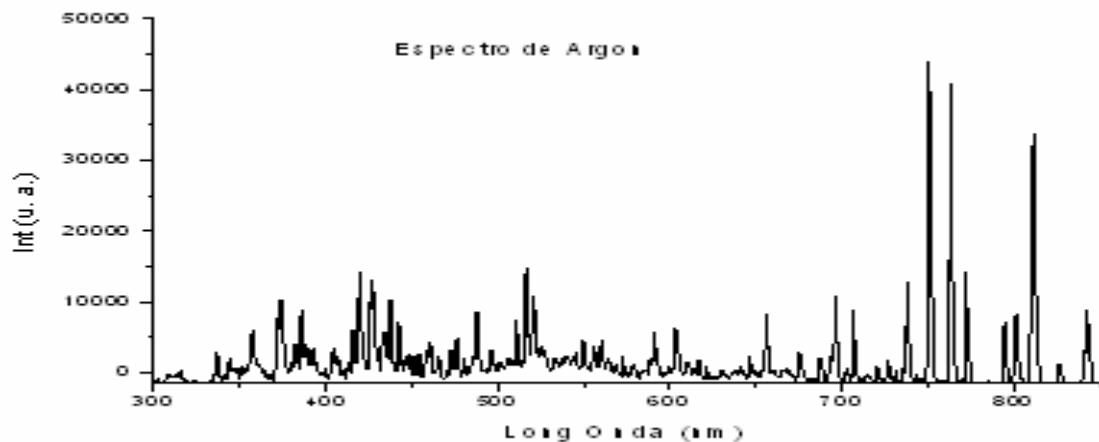


El espectro presentado en la Figura 2.3, se adquirió bajo las siguientes condiciones: Atmósfera: Nitrógeno, Tiempo de exposición: 1 minuto, presión: 0.5 Pa, duración del pulso 0.25 ms, voltaje de la descarga: 40 kV y frecuencia de repetición del pulso 30 Hz. Aunque se variaron las condiciones experimentales, tales como la presión, el voltaje, no se detectaron otros sistemas de bandas del N₂.

2.5.- CARACERIZACION ESPECTRAL DE LA DESCARGA DE ARGON

Una de las principales funciones del espectro de argon es la obtención de la temperatura iónica y electrónica del plasma. Las condiciones de trabajo fueron similares a las del nitrógeno. En el espectro se pueden identificar líneas atómicas e iónicas en el rango espectral 300 a 850 nm. En la Figura 2.4 se muestra el espectro de argon

Figura 2.4.- Espectro Argón, obtenido en las mismas condiciones experimentales que el nitrógeno.



3. ESTUDIO DE LA MOLECULA DE N₂

3.1.- CONSIDERACIONES GENERALES

Consideremos a la molécula ⁽⁸⁾ como una asociación de N núcleos y n electrones. Luego, el operador de energía se puede escribir ^(7,8):

$$\hat{H} = \hat{T}_\alpha + \hat{T}_i + \hat{V}_{\alpha\alpha} + \hat{V}_{\alpha i} + \hat{V}_{ii} + \hat{V}' + \dots \quad (3.1)$$

Donde $\alpha = 1, 2, \dots, N$ designa a los núcleos

$i = 1, 2, \dots, n$ designa a los electrones

\hat{T} = Operador de energía cinética.

\hat{V} = Operador de energía potencial tipo Coulomb

\hat{V}' = Operador que describe las energías de acople y energías potenciales no involucradas en las anteriores.

Utilizando transformación de coordenadas, el operador (3.1) puede ser separado en dos componentes, un operador traslacional, \hat{H}_t , y un operador \hat{H}_R , que describe las interacciones y movimientos relativos de las partículas de la molécula. Por lo tanto, la función de onda Ψ se da como un producto de funciones Ψ_t, Ψ_R , cada una de las cuales debe satisfacer la ecuación de Schrödinger. Debido a que nuestro interés está en la energía interna de la molécula, ignoramos el operador \hat{H}_t . Por lo tanto el comportamiento molecular que nos interesa desde el punto de vista espectroscópico es descrito por la ecuación:

$$\hat{H}_R \Psi_R(r_i, R_\alpha) = E_R \Psi_R(r_i, R_\alpha) \quad (3.2)$$

Esta ecuación no tiene solución exacta y por lo tanto es necesario recurrir a métodos de aproximación.

Teniendo en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer, el operador $\hat{H}_R(r_i, R_\alpha)$ puede, a su vez, ser dividido en dos componentes, un operador nuclear, $\hat{H}_n(R_\alpha)$, y un operador electrónico, $\hat{H}_e(r_i, R_\alpha)$, así:

$$\hat{H}_R(r_i, R_\alpha) = \hat{H}_e(r_i, R_\alpha) + \hat{H}_n(R_\alpha) \quad (3.3 \text{ a})$$

Donde:

$$\hat{H}_e(r_i, R_\alpha) = \hat{T}_i + \hat{V}_{\alpha\alpha} + \hat{V}_{ai} + \hat{V}_{ii} \quad (3.3 \text{ b})$$

y

$$\hat{H}_n(R_\alpha) = \hat{T}_\alpha \quad (3.3 \text{ c})$$

Por lo tanto la función de onda Ψ_R se puede escribir como un producto:

$$\Psi_R(r_i, R_\alpha) = \Psi_e(r_i, R_\alpha) \Psi_n(R_\alpha) \quad (3.4)$$

Por consiguiente obtenemos las ecuaciones:

$$\hat{H}_e \Psi_e(r_i, R_\alpha) = E_e(R_\alpha) \Psi_e(r_i, R_\alpha) \quad (3.5 \text{ a})$$

$$\hat{H}_n \Psi_n(R_\alpha) = (E_T - E_e(R_\alpha)) \Psi_n(R_\alpha) \quad (3.5 \text{ b})$$

En la ecuación (3.5 b) el término $E_e(R_\alpha)$ se comporta como una energía potencial.

Si consideramos que los movimientos nucleares son únicamente vibración y rotación, entonces el operador nuclear, \hat{H}_n se puede separar en un operador \hat{H}_v que describe el comportamiento vibracional y un operador \hat{H}_r que describe el movimiento rotacional de los núcleos, es decir:

$$\hat{H}_n(R_\alpha) = \hat{H}_v(R_\alpha) + \hat{H}_r(R_\alpha) \quad (3.6)$$

Y por lo tanto la función de onda nuclear se puede expresar como un producto:

$$\Psi_n(R_\alpha) = \Psi_v(R_\alpha) \Psi_r(R_\alpha) \quad (3.7)$$

Así que si sustituimos (3.6) en (3.3a) y (3.7) en (3.4) obtenemos:

$$\hat{H}_R(r_i, R_\alpha) = \hat{H}_e(r_i, R_\alpha) + \hat{H}_v(R_\alpha) + \hat{H}_r(R_\alpha) \quad (3.8)$$

y

$$\Psi_R(r_i, R_\alpha) = \Psi_e(r_i, R_\alpha)\Psi_v(R_\alpha)\Psi_r(R_\alpha) \quad (3.9)$$

Estas expresiones nos conducen a tres ecuaciones de Schrödinger, que describen respectivamente el comportamiento electrónico y los movimientos vibracional y rotacional de la molécula. Los valores propios serán las energías: electrónica, E_e , vibracional, E_v y rotacional, E_r , cuya suma nos da la energía interna total de la molécula, es decir:

$$E_R = E_e + E_v + E_r \quad (3.10)$$

Por lo tanto para la completa descripción de un sistema molecular diatómico, es necesario determinar cada una de estas componentes.

3.2.- ESTADOS ELECTRONICOS DEL N₂

La ecuación de Schrödinger (3.5a) no tiene solución exacta. Sin embargo existen varios métodos para solucionarla, entre los que se destaca el método de combinación lineal de orbitales moleculares (MCLOM)⁽⁹⁾, el cual es un método variacional.

Siguiendo el modelo vectorial, podemos encontrar los estados electrónicos, utilizando cualquiera de las dos aproximaciones⁽¹⁰⁾: a.- La aproximación del átomo separado y b.- la aproximación del átomo asociado.

Con base en estos modelos se ha desarrollado una nomenclatura para los estados electrónicos moleculares así:

$$M \Lambda_{g,u}^{+,-}$$

Donde $M = 2S + 1$, designa la multiplicidad de spin.

Λ = Componente del momento angular electrónico total en la dirección del eje internuclear.

(+,-) = Describe las propiedades de simetría. Reflexión en un plano perpendicular al eje

(g,u) = Describe las propiedades de simetría. Intercambio de núcleos (moléculas homonucleares).

Utilizando una notación similar a la de los estados atómicos, los estados electrónicos se designan por $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$, según sea el valor de la componente del momento angular electrónico total en la dirección del eje internuclear y puede ser $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$, respectivamente.

Si aplicamos el modelo de oscilador armónico, las curvas de energía potencial electrónica serían parábolas, esto es, la energía de disociación sería infinita. Una curva de energía potencial más real es la que se obtiene utilizando el modelo de oscilador anarmónico.

En las Figuras 3.1 y 3.2 se muestran algunos de los estados electrónicos observados de la molécula de N_2 . En la Figura 3.1 se observan las curvas de energía potencial ⁽¹¹⁾ y al margen derecho se muestran las combinaciones de los estados electrónicos atómicos del nitrógeno que dan origen al estado molecular del N_2 . En la Figura 3.2 utilizando un diagrama tipo Grotrian ⁽⁸⁾ se identifican los diferentes sistemas de bandas.

Figura 3.1. Curvas de Energía Potencial de los Estados electrónicos del N₂.

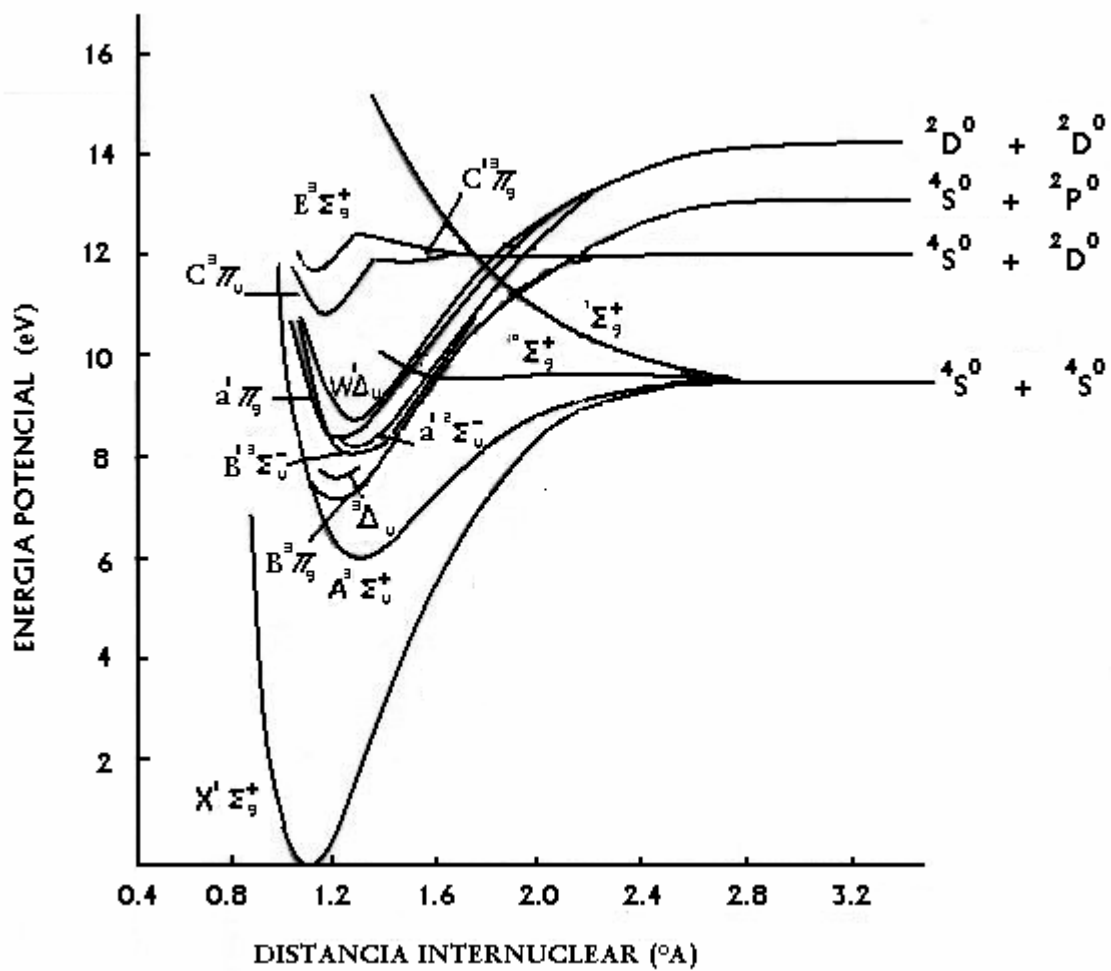
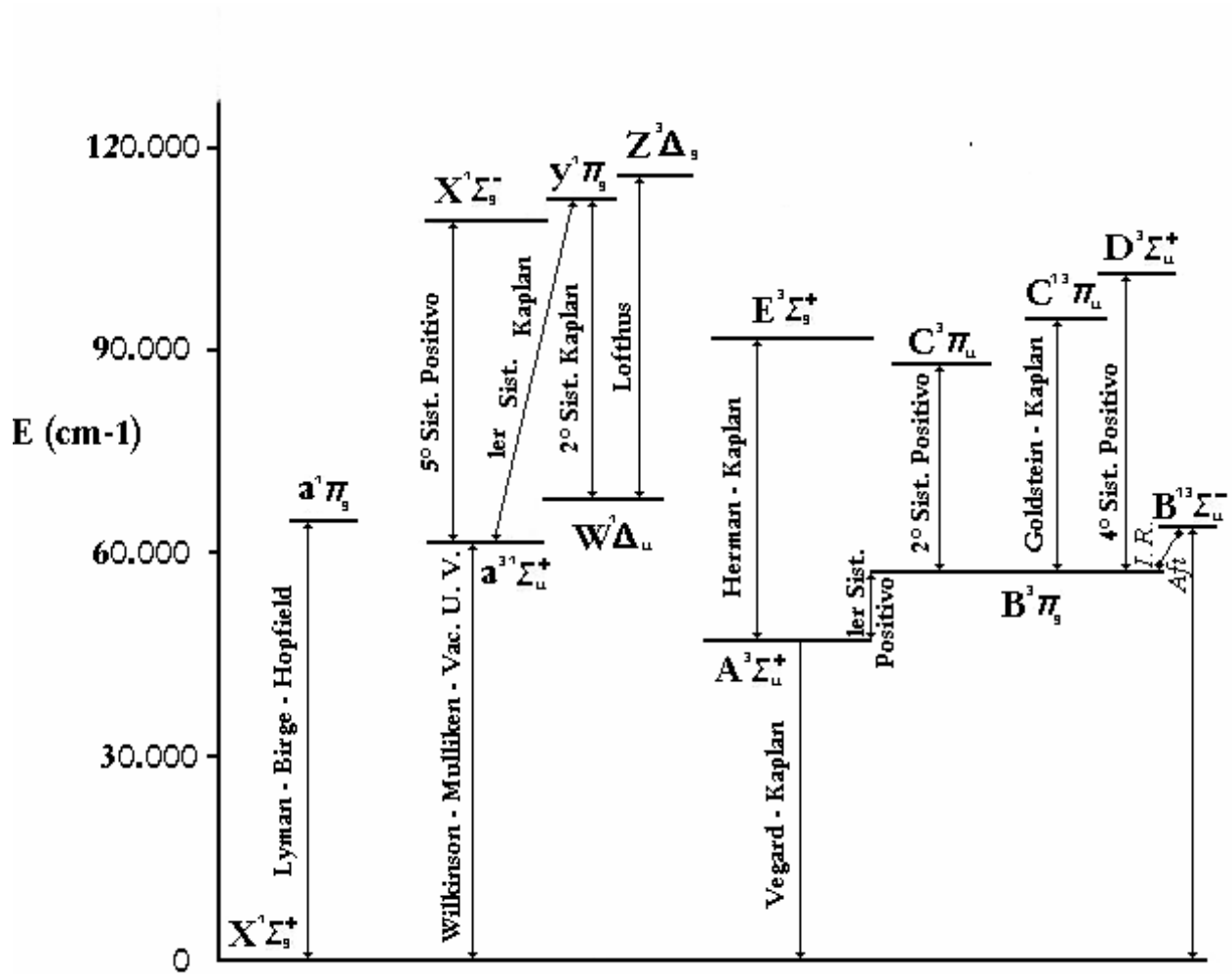


Figura 3.2. Diagrama tipo Grotrian de los Niveles de Energía electrónicos del Nitrógeno.



3.3.-ANÁLISIS VIBRACIONAL DE LAS TRANSICIONES

Una transición entre dos estados electrónicos diferentes da origen a una gran cantidad de transiciones entre los diferentes estados vibracionales (sistema de bandas) de los estados electrónicos involucrados y cada transición vibracional es a su vez la aglomeración de un gran número de "líneas" originadas por transiciones entre los estados rotacionales de los estados vibracionales dados (una banda).

En un espectro de baja resolución, el aporte rotacional es muy difícil de resolver, por lo tanto la diferencia de energía, en primera aproximación, entre los dos estados vibracionales de los estados electrónicos dados es ⁽¹⁰⁾:

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v \quad (3.13)$$

O en función del número de onda (σ), (dividiendo por hc)

$$\frac{\overline{\Delta E}}{hc} = \sigma = \sigma_e + G_v' - G_v'' \quad (3.14)$$

Donde σ_e es el aporte electrónico y es constante, puesto que es igual a la diferencia de energía entre los dos mínimos de las curvas de energía potencial electrónica; $G_v' - G_v''$ es el aporte vibracional. En el modelo del oscilador anarmónico G_v se da por:

$$G_v = w_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - w_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + w_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (3.15)$$

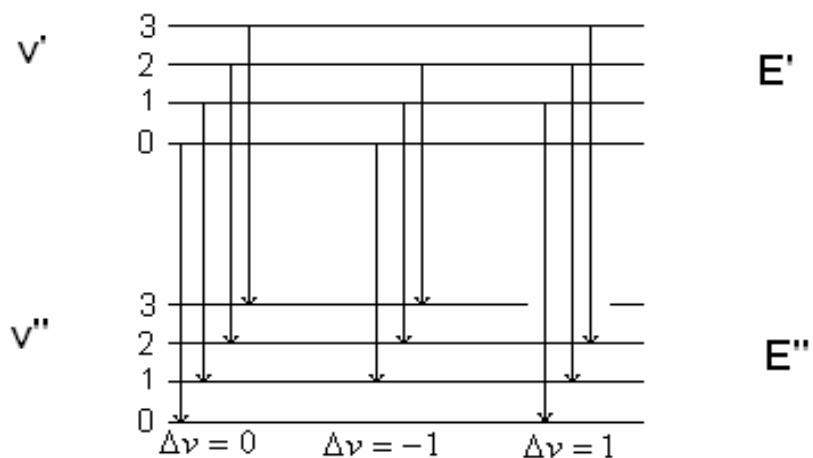
Donde $w_e x_e$ y $w_e y_e$ son constantes de anarmonicidad y v es el número cuántico vibracional.

Por lo tanto, para una transición entre dos estados vibracionales, notada (v', v'') , correspondiente a dos estados electrónicos diferentes, el número de onda de una banda esta dado por:

$$\sigma = \sigma_e + \left[\begin{array}{l} w'_e (v' + \frac{1}{2}) - w'_e x'_e (v' + \frac{1}{2})^2 + w'_e y'_e (v' + \frac{1}{2})^3 + \dots - \\ w''_e (v'' + \frac{1}{2}) + w''_e x''_e (v'' + \frac{1}{2})^2 - w''_e y''_e (v'' + \frac{1}{2})^3 - \dots \end{array} \right] \quad (3.16)$$

Donde las primadas se refieren a los estados superiores y las doble primadas se refieren a los estados inferiores; en la Figura 3.3 se muestran algunas de las transiciones ocurridas entre estos dos estados.

Figura 2.3.- Transiciones vibracionales entre dos estados electrónicos diferentes.



Para facilitar el análisis de los datos, sobre las transiciones ocurridas, se construyeron tablas de Deslandres (tablas 3.1, 3.2, 3.3) para las diferentes transiciones ocurridas, donde las longitudes de onda están dadas en \AA .

Tabla 3.1.-Tabla de Deslandres para la transición electrónica $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ (PSP) del N_2 .

| $v' \backslash v''$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0 | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | |
| 2 | 7753 | | | | | | | | |
| 3 | 6875 | 7626.6 | | | | | | | |
| 4 | 6186 | 6788 | 7503.9 | | | | | | |
| 5 | | 6127.4 | 6704.8 | 7386 | | | | | |
| 6 | | 5592.7 | 6069.7 | 6623.6 | 7273 | | | | |
| 7 | | | 5553.7 | 6013.6 | 6544.8 | | | | |
| 8 | | | | | 5959 | 6468.5 | | | |
| 9 | | | | | | 5906.0 | 6394.7 | | |
| 10 | | | | | | | 5854.4 | 6322.9 | |
| 11 | | | | | | | | 5804.3 | |
| 12 | | | | | | | | | 5755.2 |

Tabla 3.2.-Tabla de Deslandres para la transición electrónica $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (SSP) del N_2

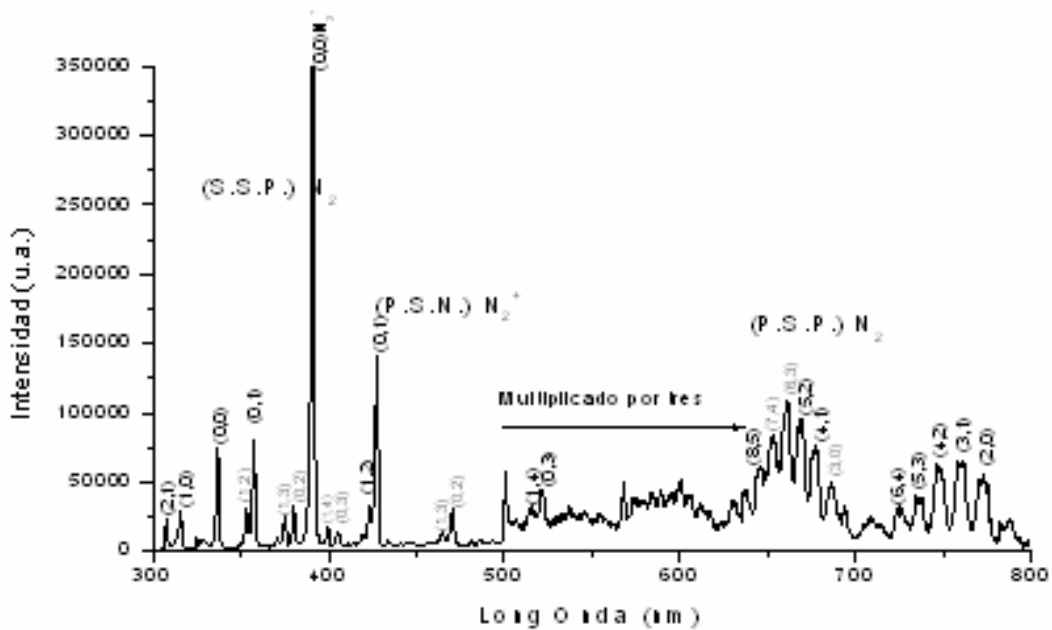
| $v' \backslash v''$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------|------|--------|--------|--------|--------|
| 0 | 3371 | 3576.9 | 3804.9 | 4059.4 | |
| 1 | 3159 | | 3536.7 | 3575.4 | 3998 |
| 2 | | 3136 | | | 3710.5 |
| 3 | | 2962 | | | |

Tabla 3.3.-Tabla de Deslandres para la transición electrónica $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ (PSN) del N_2^+ .

| $v' \backslash v''$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 10 |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0 | 3914.4 | 4278.1 | 4709.2 | 5228.3 | | |
| 1 | | | 4236.5 | 4651.8 | 5148.8 | |
| 2 | | | | 4199.1 | 4599.7 | |
| 7 | | | | | | 4864.4 |

En la Figura 3.4 se identifican los sistemas encontrados en la descarga, entre ellos se encuentran el primer y segundo sistema positivo del N_2 y el primer sistema negativo de N_2^+ . Los números entre paréntesis que aparecen dentro de la Figura en los diferentes sistemas corresponden el primero al nivel excitado y el segundo al nivel inferior.

Figura 3.4.-Espectro del nitrógeno molecular. En él se identifican los diferentes sistemas de bandas. Cada banda se nota por los números cuánticos (v' , v'').



4. CALCULO ESPECTROSCOPICO DE LA TEMPERATURA DE LA DESCARGA.

Se dice que un sistema está en equilibrio termodinámico cuando todas sus magnitudes macroscópicas que caracterizan el sistema permanecen constantes en el tiempo. Este equilibrio termodinámico macroscópico no impide que a nivel microscópico se presente una redistribución de las partículas entre los estados energéticos accesibles, es decir, el equilibrio termodinámico es un estado dinámico del sistema.

En un sistema físico-químico de tipo molecular se presentan los grados de libertad traslacional, electrónico, vibracional y rotacional. Para cada uno de ellos se establece un estado de equilibrio, es decir, una cierta distribución de las partículas entre los correspondientes estados energéticos accesibles. Esta distribución puede ser caracterizada por el parámetro estadístico temperatura, y por eso es posible definir una temperatura para cada grado de libertad. La temperatura es un parámetro puramente estadístico.

En el caso de sistemas moleculares se define entonces, temperatura traslacional T_t , temperatura electrónica, T_e , Temperatura vibracional, T_v , y temperatura rotacional; T_r . Cada uno de estos parámetros caracteriza la distribución de energía dentro del grado de libertad correspondiente.

La distribución de las partículas entre los estados de energía de un sistema en equilibrio termodinámico, está dada por la función de distribución de Maxwell-Boltzmann, para cada grado de libertad de energía:

$$N_i = \left(\frac{N}{Z} \right) g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT} \right) \quad (4.1)$$

Donde

- N_i = Número de partículas en el estado i
- N = Número total de partículas del sistema
- E_i = Energía del estado i
- g_i = Peso estadístico del estado i
- Z = Función de Partición
- k = Constante de Boltzmann.
- T = Temperatura absoluta.

Desde el punto de vista espectroscópico la temperatura traslacional, puede ser ignorada; y en nuestro caso, dada la baja resolución del espectrómetro, es imposible resolver la estructura rotacional. Por lo tanto solo nos ocuparemos de dos grados de libertad, vibracional y más adelante estudiaremos el electrónico.

4.1.-CALCULO DE LA TEMPERATURA A PARTIR DE LAS INTENSIDADES RELATIVAS.

La intensidad de una señal espectroscópica producida por la transición entre los estados $i \rightarrow j$, esta dada por ^(10,12):

$$I_{ji} = h\nu_{ji}n_iA_{ji} \quad (4.2)$$

Donde:

- n_i = densidad de población del estado i
- ν_{ji} = Frecuencia del fotón emitido en la transición $i \rightarrow j$
- h = Constante de planck.
- A_{ji} = Factor de probabilidad de la transición.

El factor de probabilidad A_{ji} se expresa en forma diferente para cada tipo de transición.

Combinando las ecuaciones 4.1 y 4.2 encontramos:

$$I_{ji} = A_{ji} h \nu_{ji} \left(\frac{N}{Z} \right) g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT} \right) \quad (4.3)$$

El espectro de emisión del plasma está influenciado fundamentalmente por los valores de la temperatura y de la densidad electrónica, lo cual hace que dicho espectro sea seguro para la determinación de estos parámetros.

4.2.-CALCULO DE LA TEMPERATURA VIBRACIONAL

La intensidad de una transición rotacional entre dos estados vibracionales diferentes (línea rotacional), puede ser obtenida a partir de:

$$I_{v'J'v''J''} = A_{mn}^2 \left(64\pi^4 \nu_{v'J'v''J''}^4 N_j / 3c^3 g_i (2J' + 1) \right) \quad (4.4)$$

Donde A_{mn} = Factor de probabilidad para la transición rotacional.

Si realizamos una suma a lo largo de todos los estados rotacionales de los niveles vibracionales superior e inferior, la intensidad de la banda vibracional (v', v'') está expresada por la ecuación ^(13,14,15, 16):

$$I_{v'v''} = \sum_{j'j''} I_{v'J'v''J''} = \left(64\pi^4 / 3c^3 g_n \right) N_{v'} \nu_{v'v''}^4 P_{v'v''} \quad (4.5)$$

Donde $P_{v'v''}$ es conocido como Band strength y es igual al producto del factor de Franck-Condon y el momento de transición electrónica en la aproximación del radiocentroide.

La población N_v del estado v esta dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann y por tanto podemos escribir:

$$I_{v'v''} = \left(64\pi^4 N_n / 3c^3 Z_{vib} \right) \exp(-G(v')hc / kT) \nu_{v'v''}^4 P_{v'v''} \quad (4.6)$$

Donde N_n es la población vibracional del estado electrónico superior.

Asumimos que $\nu_{v'v''}$ es el número de onda de la cabeza de la banda y $G(v')$ es el término de energía vibracional dado por: $G_v = w_e(v + 1/2) - w_e x_e(v + 1/2)^2$ donde w_e y $w_e x_e$ son constantes de anarmonicidad y v el número cuántico vibracional. La expresión (4.6) puede ser escrita como:

$$\ln \left[\frac{I_{v'v''}}{\nu_{v'v''}^4 P_{v'v''}} \right] = C_3 - \frac{G(v')hc}{kT} \quad (4.7)$$

Donde $C_3 = 64\pi^4 N_n / 3c^3 Z_{vib}$

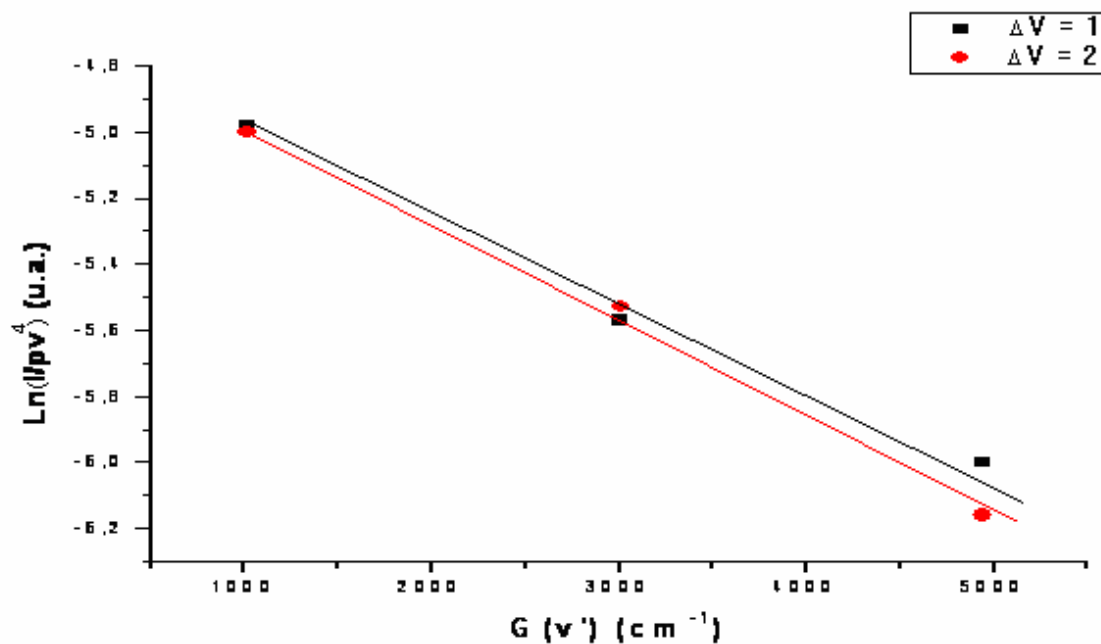
Por lo tanto graficando $\ln(I / P\nu^4)$ versus $G(v')$ encontramos una recta con pendiente negativa $m = -\frac{hc}{kT}$.

En las tablas se presentan los valores de las intensidades relativas (área bajo la curva), energía de la banda calculada por la ecuación (3.15), probabilidad de transición, tomadas de Shemansky y Broadfoot⁽¹⁷⁾, para cada una de las bandas utilizadas en la gráfica y en la Figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 se presentan las graficas de $\ln(I / P\nu^4)$ versus $G(v')$. Para las diferentes secuencias de bandas observadas en este trabajo.

Tabla 4.1. Intensidades relativas, probabilidad de transición y energía de las bandas vibracionales del SSP del N_2

| Δv | $(v'v'')$ | $I_{v'v''}$ | $G(v')$ | $v^4_{v'v''}P_{v'v''}$ |
|------------|-----------|-------------|----------|------------------------|
| -1 | (0,1) | 50233 | 1016.389 | $7.33 \cdot 10^6$ |
| -1 | (1,2) | 17433 | 3006 | $4.61 \cdot 10^6$ |
| -1 | (2,3) | 3617 | 4940 | $1.46 \cdot 10^6$ |
| | | | | |
| -2 | (0,2) | 19584 | 1016.389 | $2.94 \cdot 10^6$ |
| -2 | (1,3) | 16250 | 3006 | $4.1 \cdot 10^6$ |
| -2 | (2,4) | 7084 | 4940 | $3.37 \cdot 10^6$ |

Figura 4.1. Grafica de $\ln(I/Pv^4)$ versus $G(v')$ correspondiente al SSP del N_2 para $\Delta v = -1$ y $\Delta v = -2$



De la Figura 4.1 se obtuvieron los siguientes valores para la temperatura vibracional, en cada una de las secuencias de bandas $\Delta v = -1$, $T = 5558 \text{ k}$ $\Delta v = -2$, $T = 4364 \text{ k}$ con coeficientes de correlación del 0.97 y 0,96 respectivamente

Tabla 4.2. Intensidades relativas, probabilidad de transición y energía de las bandas vibracionales del PSP del N_2

| | $(v' \ v'')$ | $I_{v'v''}$ | $G(v')$ | $\nu^4_{v'v''} P_{v'v''}$ |
|---|--------------|-------------|---------|---------------------------|
| 3 | (3,0) | 11533 | 5894 | $1.07 \cdot 10^4$ |
| 3 | (4,1) | 16950 | 7514 | $3.02 \cdot 10^4$ |
| 3 | (5,2) | 20750 | 9107 | $5.26 \cdot 10^4$ |
| 3 | (6,3) | 23833 | 10670 | $7.09 \cdot 10^4$ |
| 3 | (7,4) | 18583 | 12206 | $8.1 \cdot 10^4$ |
| 3 | (8,5) | 13450 | 13714 | $8.15 \cdot 10^4$ |
| 3 | (9,6) | 9216 | 15192 | $7.31 \cdot 10^6$ |
| | | | | |
| 2 | (2,0) | 12867 | 4244 | $4.44 \cdot 10^4$ |
| 2 | (3,1) | 15867 | 5894 | $7.73 \cdot 10^4$ |
| 2 | (4,2) | 14500 | 7514 | $6.86 \cdot 10^4$ |
| 2 | (5,3) | 8600 | 9107 | $4.38 \cdot 10^4$ |

Para este caso la temperatura vibracional en la transición $B^3\pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ del N_2 en las secuencias de bandas $\Delta v = 3$ es de $T = 6636 \text{ k}$

La temperatura correspondiente a esta secuencia de bandas $\Delta v = 2$. Para el PSP del N_2 fue de $T = 8728 \text{ K}$

Figura 4.2. Grafica de $\ln(I/Pv^4)$ versus $G(v')$ correspondiente al PSP del N_2 para $\Delta v = 3$

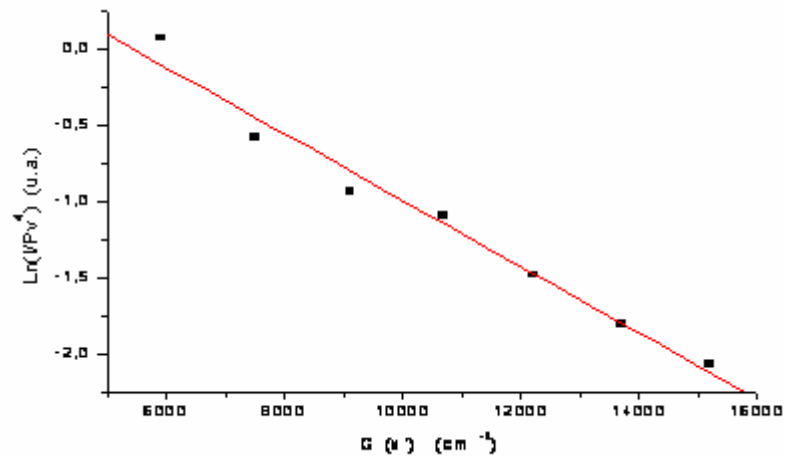


Figura 4.3. Grafica de $\ln(I/Pv^4)$ versus $G(v')$ correspondiente al PSP del N_2 para $\Delta v = 2$.

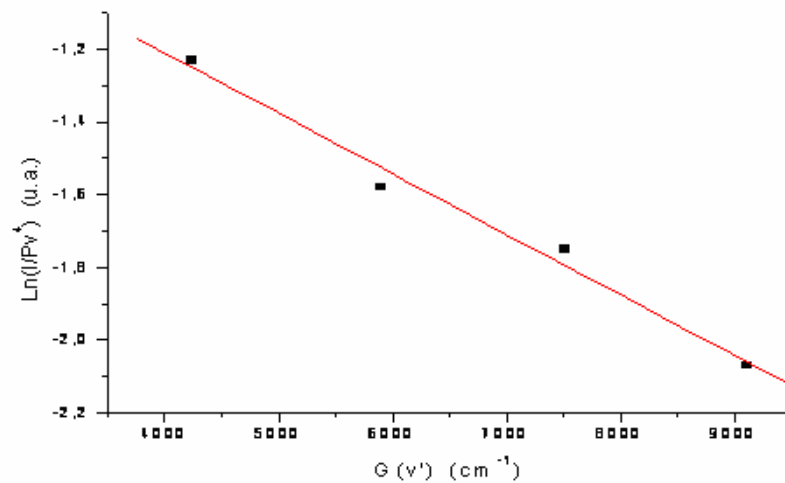
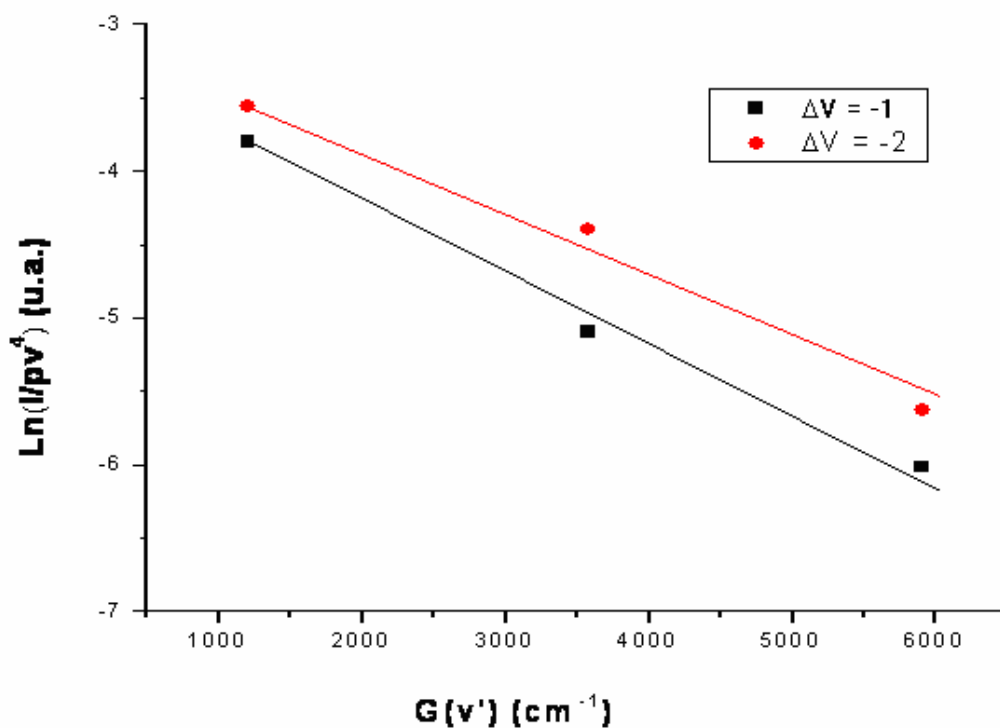


Tabla 4.3. Intensidades relativas, probabilidad de transición y energía de las bandas vibracionales del PSN del N_2^+

| Δv | $(v' v'')$ | $I_{v'v''}$ | $G(v')$ | $\nu^4_{v'v''} P_{v'v''}$ |
|------------|------------|-------------|-----------|---------------------------|
| -1 | (0,1) | 95267 | 1203.7025 | $3.35 \cdot 10^6$ |
| -1 | (1,2) | 23184 | 3575.8225 | $3.81 \cdot 10^6$ |
| -1 | (2,3) | 7550 | 5902.5625 | $3.13 \cdot 10^6$ |
| -2 | (0,2) | 19584 | 1203.7025 | $8.75 \cdot 10^5$ |
| -2 | (1,3) | 16250 | 3575.8225 | $1.32 \cdot 10^6$ |
| -2 | (2,4) | 6084 | 5902.5625 | $1.71 \cdot 10^6$ |

Figura 4.4. Grafica de $\ln(I/P\nu^4)$ versus $G(v')$ correspondiente al PSN del N_2^+ para $\Delta v = -1$ y $\Delta v = -2$.



Lo mismo que en caso anterior SSP para este caso la temperatura vibracional, en cada una de las secuencias de bandas $\Delta v = -1$, $T = 2750 \text{ K}$ $\Delta v = -2$, $T = 2769 \text{ K}$ con correlaciones del .95 y .97 respectivamente

4.3.- CÁLCULO DE LA TEMPERATURA ELECTRÓNICA

De acuerdo a la ecuación 3.3, si consideramos dos líneas correspondientes a dos transiciones atómicas diferentes, del estado i al estado j y del estado p al estado q, y sustituyendo λ por c/ν la relación entre sus intensidades se puede expresar:

$$\frac{I_{ji}}{I_{pq}} = \frac{g_j A_{ji} \lambda_{pq}}{g_p A_{pq} \lambda_{ji}} \exp\left(\frac{E_p - E_j}{kT}\right) \quad (4.8)$$

Por lo tanto, podemos calcular T_e mediante la expresión:

$$T_e = \frac{E_p - E_j}{k \bullet \text{Ln} \left(\frac{I_{ji} g_p A_{pq} \lambda_{ji}}{I_{pq} g_j A_{ji} \lambda_{pq}} \right)} \quad (4.9)$$

Mediante esta ecuación hallamos la temperatura electrónica sustituyendo en ella las medidas de las intensidades relativas de diferentes líneas emitidas por el mismo elemento y correspondiente al mismo estado de excitación.

4.4.- CÁLCULO DE LA TEMPERATURA IÓNICA

Como en el caso de la temperatura electrónica y de vibración la intensidad de las líneas espectrales juegan un papel muy importante en este tipo de temperatura.

Donde la intensidad de las líneas espectrales permitidas de ciertos elementos puede ser expresada por la ecuación de Boltzmann ⁽¹⁸⁾:

$$I = FC_s \frac{A_{ki} g_k}{Z(T)} \exp\left[-\frac{E_k}{kT}\right] \quad (4.10)$$

Donde:

- A_{ki} Probabilidad de transición
- g_k Peso estadístico del estado superior
- E_k Energía del estado excitado
- T Temperatura
- k Constante de Boltzmann
- $Z(T)$ Función de partición
- F Factor experimental
- C_s Concentración de especies

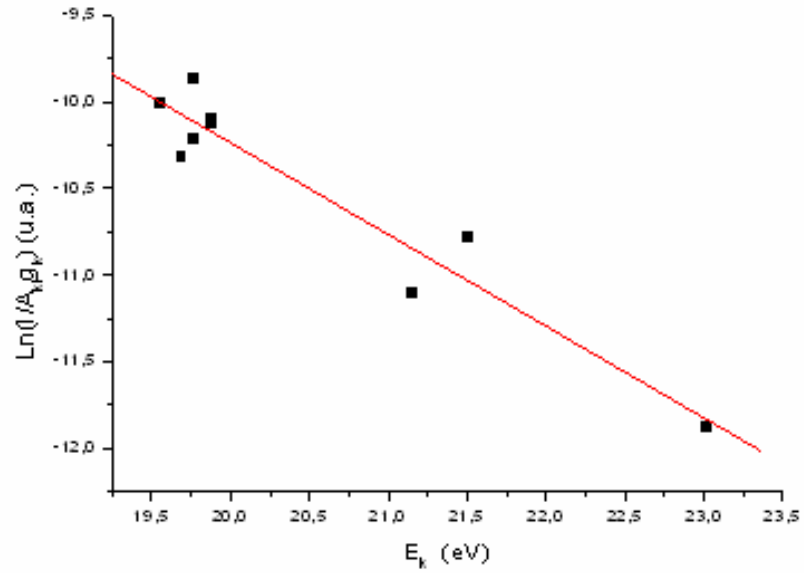
Rescribiendo la ecuación anterior tenemos:

$$\ln \frac{I}{A_{ki} g_k} = -\frac{E_k}{kT} + \ln \left[\frac{FC_s}{Z_s(T)} \right] \quad (4.11)$$

Graficando $\ln \frac{I}{A_{ki} g_k}$ Vs la energía del estado excitado E_k , se puede obtener el valor de la temperatura iónica del plasma.

En la figura 4.5 se observa la grafica de $\ln \left[\frac{I}{A_{ki} g_k} \right]$ vs E_k donde la pendiente se relaciona con la constante de Boltzmann y con la temperatura; por medio de regresión lineal se tiene que la pendiente de la recta es $m = -0.53$, por lo tanto tenemos que la temperatura iónica del plasma es $8600 (\pm 1000) \text{ } ^\circ\text{K}$

Figura 4.5.- grafica $\ln\left[\frac{I}{A_{ki}g_k}\right]$ vs E_k



Los valores de degeneración, probabilidades de transición y otras constantes se tomaron de la página de Internet del NIST ⁽¹⁹⁾.

CONCLUSIONES

1. Se construyó un montaje experimental apropiado que permitió observar la descarga del dispositivo JUPITER, cuando esta se encontraba en condiciones de trabajo.
2. Se hizo una revisión de las bases teóricas que permiten la descripción de sistemas moleculares biatómicos.
3. Los espectros obtenidos nos permitieron identificar las especies activas en la descarga: Primer sistema Positivo del N_2 (PSP) $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$; Segundo Sistema Positivo del N_2 (SSP) ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$); Primer Sistema Negativo del N_2^+ (PSN) $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$. A pesar de variar los diferentes parámetros experimentales de la descarga, no se encontraron especies activas adicionales.
4. Se realizó una discusión sobre los diferentes métodos para calcular la temperatura del plasma utilizando datos espectroscópicos. Cuando se utiliza como gas de trabajo el nitrógeno molecular, se obtuvo la temperatura vibracional de 6800 ± 1000 K. La temperatura rotacional fue imposible medirla debido a la baja resolución del equipo.
5. Para la temperatura electrónica fue imposible medirla debido a la baja resolución del equipo y a la superposición de las líneas del argón. Además se trabajó con el programa origin con la deconvolución pero igual no se pudo medir esta temperatura.

6. Para la temperatura iónica el gas de trabajo utilizado fue el argon obteniéndose valores muy parecidos a los encontrados con otros métodos como el caso de la sonda de Lagmiur cuyo valor correspondiente a esta zona fue de 10000 ± 1000 K y el obtenido en este trabajo fue de 8600 ± 1000 .K La temperatura electrónica fue imposible su cálculo debido a la baja resolución del espectrómetro.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] BAUTISTA M. Carlos O. “Estudio de una descarga de Alto Voltaje a Bajas Presiones “sondeo electrónico””. Tesis de Pregrado UIS, 2003.

[2] HOWATSON, A. M. An Introduction to Gas Discharges, edit, pergamon press 1976.

[3] PARRA, Miguel A. y AVILA José. “Determinación Espectroscópica de la Distribución espacial de Temperatura y Densidad Electrónicas de un arco D. C. bajo diferentes condiciones”. Tesis UIS, 1982.

[4] LOCHTE-HOLIGREVEN W. “Temperature, its measurement and control in science and industry” Symposium, Washington 1954 p.p.413

[5] GRIEM, H. R. PROC. 5th conf. Ionisation phenomena in gases, Munich, 1961, vol 2 Ed. H. Maeker.

[6] WHITE, H. G. “Introduction to atomic spectra” 1934.

[7] DULCÉ, Jaime. Implantación Iónica Tridimensional Mediante Descargas de Alto Voltaje a Bajas Presiones del Dispositivo JUPITER, Tesis UIS, 2003.

[8] CABANZO, Rafael. “Estudio del Fenómeno de Luminiscencia Residual del N₂ como fuente de excitación para especies Atómico-Moleculares”. Tesis de Maestría UIS, 1991.

- [9] HARMONY, M.D. "Introduction to molecular energies and spectra", Holt, Rinehart and Wiston, New York, 1972.
- [10] HERZBERG, G. "Molecular spectra and Molecular structure: I. Spectra of diatomic molecules", Van Nostrand Reinhold, New York, 1950.
- [11] SETSER, D.W.; STEDMAN, D.H. and COXON, J. A. "Chemical Applications of metastable argon atoms. IV. Excitation of relaxation of triplet state of N₂", J. Chem. Phys. Vol 53, No 3 1970; p.p. 1004-1020.
- [12] BATES, D. R. "Atomic and molecular processes", Academic Press, New York 1962, p.p. 47-58.
- [13] -----"Comparison of temperature measurement in ICP and MIP with Ar and He as plasma gas", Spectrochim. En: Acta. Vol. 37B, No. 5, 1982; p.p. 391-397.
- [14] BLEEKRODE, R. and VAN BENTHEM, W. "Spectroscopic investigations of high-current hollow-cathode discharges in flowing nitrogen at low pressures", Appl. Phys. Vol 40, No. 13, 1969; p.p. 5274-5280.
- [15] CRAMAROSSA, F.; FERRARO, G. and MOLINARI, e. "Spectroscopic diagnostics of R. F. discharges at moderate pressure and chemical applications. I. Pure nitrogen", J. Quant. Specrosc. Radiant. Transfer. Vol. 14, 1974; p.p. 471-479.
- [16] STEDMAN, D. H. and SETSER, D. W. "Energy pooling triplet nitrogen ($A^3\Sigma_u^+$) molecules", J. Chem. Phys. Vol 50, 1969; p.p. 2256-2259.

[17] SHEMANSKY, D.E. and BROADFOOT, A.L. "Excitation of N_2 and N_2^+ systems by electron. –I Absolute transition probabilities", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. Vol. 11, (1971); p.p. 1385-1400.

[18] MARWA A. I.; HISHAM I. and MOHAMED A. H. "LIBS limit of detection and plasma parameters of some elements in two different metallic matrices" J. Anal. At. Spectrom. Vol 19, 2004; p.p. 489-494.

[19] http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

BIBLIOGRAFIA

ABDALLAN, M.H. "Comparison of temperature measurement in ICP and MIP with Ar and He as plasma gas", En : Spectrochim. Acta. Vol. 37B, No. 5, 1982; p.p. 391-397

BATES, D. R. "Atomic and molecular processes", New York Academic Press, 1962,

HERZBERG, G. "Molecular spectra and Molecular structure: I. Spectra of diatomic molecules", New York, Van Nostrand Reinhold, 1950.

HOWATSON, A. M. An Introduction to Gas Discharges. Madrid: Pergamon press, 1976

MARWA A. I.; HISHAM I. and MOHAMED A. H. "LIBS limit of detection and plasma parameters of some elements in two different metallic matrices". En: J. Anal. At. Spectrom. Vol 19, 2004; p.p. 489-494.

SHEMANSKY, D.E. and BROADFOOT, A.L. "Excitation of N_2 and N_2^+ systems by electron. –I Absolute transition probabilities", En: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. Vol. 11, (1971); p.p. 1385-1400.