

**TÉCNICAS DE PRODUCCIÓN Y DETECCIÓN DE RADICALES.
MEDIDA DEL MOMENTO DIPOLAR DE LA BANDA ν_3 DEL
RADICAL CH_3 MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA
DE ALTA RESOLUCIÓN**

MEMORIA

que para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas, presenta

MARÍA DEL MAR SANZ LLUCH



* 5 3 0 9 5 4 2 8 5 2 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

Trabajo dirigido por

ISABEL TANARRO ONRUBIA

Colaborador Científico del C.S.I.C.

INSTITUTO DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Físicas

Departamento de Óptica.

Madrid, 1995

PRÓLOGO

v

1 INTRODUCCIÓN

1.1	Importancia e interés de los radicales	1
1.2	Generación y detección de radicales	4
1.2.1	Generación	4
1.2.2	Estudio de radicales en la zona infrarroja del espectro electromagnético	7
1.3	Aplicaciones	12
1.4	Objetivos del trabajo	14
1.5	Estudio del radical metilo	17
1.5.1	Estructura y estudios previos realizados	18
1.5.2	Importancia e interés	22

2	CONSTRUCCIÓN Y PUESTA A PUNTO DE UNA CÁMARA DE DESCARGA MODULADA EN CÁTODO HUECO	
2.1	Características de las descargas en cátodo hueco	27
2.2	Descripción	36
2.2.1	La cámara de descarga	36
2.2.2	Sistema de gases y bombeo	40
2.2.3	Conexiones eléctricas	43
2.3	Caracterización	45
2.4	Descargas de metano	47
3	ESPECTROMETRÍA DE MASAS DEL CH₃ MEDIANTE LA TÉCNICA DE IONIZACIÓN EN EL UMBRAL	
3.1	Introducción	53
3.2	Especies generadas en la descarga	54
3.3	El espectrómetro de masas. Sistema experimental	59
3.4	Espectros de masas	71
3.5	Técnica de ionización en el umbral	78
3.5.1	Método	78
3.5.2	Eficiencia de la descarga	85

4 DESARROLLO DE LA TÉCNICA DE DOBLE MODULACIÓN PARA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE ESPECIES INESTABLES DE LARGA DURACIÓN

- 4.1 Espectroscopía infrarroja de alta resolución 91
 - 4.1.1 Concepto de alta resolución 92
 - 4.1.2 Espectrómetro por diferencia de frecuencias ópticas . . . 93

- 4.2 Espectroscopía infrarroja para moléculas inestables de larga duración 102
 - 4.2.1 Método de modulación de la concentración 105
 - 4.2.2 Técnica de doble modulación 109
 - 4.2.3 Sistema experimental 114
 - 4.2.4 Ejemplos 117

5 APLICACIONES

- 5.1 Conceptos básicos en espectroscopía de absorción 121

- 5.2 Aplicaciones al estudio del CH₄ y otras moléculas estables. . 127
 - 5.2.1 Formas e intensidades de línea en presencia de la descarga eléctrica modulada. Determinación de la temperatura en el plasma 127
 - 5.2.2 Identificación de transiciones muy débiles desde niveles vibracionales altamente excitados 143

- 5.3 Aplicación al estudio de la banda ν_3 del radical metilo 149

6	ESTUDIO DE TRANSITORIOS. MEDIDA DEL MOMENTO DIPOLAR DE LA BANDA ν_3 DEL RADICAL CH_3 Y DE SU COEFICIENTE DE CAPTURA EN LA SUPERFICIE	
6.1	Introducción	157
6.2	Estudio de transitorios lentos	158
6.3	Sistema experimental para el estudio de transitorios rápidos .	162
6.4	Medidas en metano	165
6.5	Desexcitación del metano por difusión y relajación	167
6.5.1	Difusión	167
6.5.2	Relajación colisional	170
6.6	Evolución temporal de la concentración de metilo en la descarga	173
6.6.1	Concentración de CH_3 generado en la descarga	178
6.6.2	Coefficiente de captura en la superficie, S , para el radical CH_3	179
6.7	Cálculo del momento dipolar de la banda ν_3 del radical metilo.	184
7	RESUMEN Y CONCLUSIONES	193
	PUBLICACIONES	199
	BIBLIOGRAFÍA	243

PRÓLOGO

La identificación y caracterización espectroscópica de radicales e iones moleculares ha cobrado un gran impulso en los últimos años. Dado que estas sustancias inestables aparecen durante los procesos intermedios de las reacciones químicas, su estudio detallado resulta fundamental para comprender el mecanismo completo de cada reacción. En lo referente a gases, las aplicaciones que pueden obtenerse de un estudio de tales características, abarcan distintas áreas del conocimiento, como son, por citar algunos ejemplos, el estudio de plasmas, la Astrofísica o la Química Atmosférica.

El trabajo expuesto en esta Memoria ha sido realizado en el **Departamento de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia del CSIC**, y responde a la intención surgida en el Departamento de iniciar una línea de investigación en el campo de la Espectroscopía de alta resolución de moléculas inestables, partiendo de la larga experiencia adquirida por parte del grupo en el estudio de espectros de vib-rotación de especies estables en fase gaseosa, siguiendo las líneas generales de investigación del Departamento. El trabajo realizado ha sido subvencionado mediante los sucesivos proyectos aprobados por la DGICYT del MEC: "Espectroscopía vib-rotacional, dinámica molecular y efectos no lineales" (PB87-0273); "Estudio de moléculas estables, complejos débilmente ligados, radicales e iones moleculares mediante espectroscopía láser de alta resolución y técnicas de haces moleculares" (PB89-0041) y "Espectroscopía láser en el límite de resolución Doppler. Estudio de especies moleculares estables e inestables y desarrollo de nuevas técnicas" (PB91-0128).

El trabajo que a continuación se describe ha consistido en el desarrollo y caracterización de un método para la producción y detección de iones y radicales moleculares. Más concretamente, la labor realizada se ha destinado a la generación y observación del radical metilo (CH_3), sustancia elegida como primera especie de estudio.

Como técnica de producción se ha utilizado una célula de descarga en configuración de cátodo hueco, especialmente diseñada para espectroscopía de absorción y construida para tal fin en nuestro laboratorio, con el apropiado sistema óptico multipaso y con los electrodos refrigerados.

En cuanto a la detección de las moléculas inestables generadas en la descarga, se ha efectuado mediante dos técnicas muy diferentes:

En primer lugar, se ha realizado un estudio por espectrometría de masas, mediante un espectrómetro de tipo cuadrupolar, haciendo uso de la técnica de detección en las proximidades del umbral de ionización, que sirvió como punto de partida para asegurar la existencia del radical en la descarga.

En segundo lugar se ha realizado un estudio por espectroscopía infrarroja de alta resolución, mediante un espectrómetro infrarrojo por diferencia de frecuencias ópticas. Debido a las características especiales del radical a estudiar, hubo que establecer un nuevo método de detección, original de este trabajo, basado en una doble modulación en amplitud, tanto de la radiación láser infrarroja como de la descarga, realizando una doble detección sensible a la fase. A partir de los espectros observados, se ha estudiado la sensibilidad y viabilidad del método expuesto para la observación de transiciones pertenecientes a la banda de vibración fundamental ν_3 del radical metilo. El método de doble modulación ha demostrado además ser de gran utilidad para el estudio de transiciones vib-rotacionales de moléculas estables procedentes de niveles de energía altamente excitados.

La Memoria, ha sido estructurada en siete capítulos como se muestra a continuación:

En primer lugar se expone la importancia e interés que presenta el estudio

espectroscópico de los radicales libres, presentando un breve repaso de la evolución cronológica del tema y haciendo hincapié en las aplicaciones generales que proporciona dicho estudio, así como la particularización para el radical metilo. Ésto se muestra en el capítulo 1, donde además se resumen las técnicas más habituales de generación y detección de estas especies, así como los objetivos específicos que se esperaba cumplir con la realización del trabajo.

En el segundo capítulo se describen detalladamente todas las partes que constituyen el sistema de descarga en cátodo hueco utilizado como fuente productora de radicales. Se presentan las primeras pruebas realizadas con dicho sistema, que sirven como caracterización de la descarga. Para el adecuado funcionamiento del sistema ha sido necesario diseñar algunos dispositivos electrónicos, cuyos esquemas electrónicos se han agrupado al final de los capítulos correspondientes.

En el tercer capítulo se estudia la eficiencia de la descarga en la producción del radical metilo a partir de metano, mediante espectrometría de masas. Para la detección del CH_3 hubo que hacer uso de la técnica de ionización en el umbral, dada la escasa concentración del radical en el plasma, comparada con la del gas precursor, mucho más elevada.

En el capítulo 4 se presenta la técnica de detección espectroscópica original de este trabajo, ideada especialmente para especies que, como el metilo, aún siendo inestables, poseen una vida media relativamente larga. Los resultados obtenidos mediante este método se exponen en los capítulos 5 y 6.

Así, en el capítulo 5 se muestran las aplicaciones del método de doble modulación para el estudio del CH_3 generado en la célula de descarga. Con dicho método ha sido posible medir el coeficiente de absorción de la débil banda ν_3 de este radical. Se expone asimismo, la utilidad del método para el estudio de transiciones

procedentes de niveles altamente excitados de moléculas estables, habiéndose observado algunas de ellas, para las que sólo existían predicciones teóricas, por primera vez.

El sexto capítulo presenta la medida de la evolución temporal que sigue la transmitancia de las líneas espectrales del metilo y de las especies estables observadas en la descarga eléctrica, frente a la modulación de la misma. En el caso del metilo, estudiando esta evolución se ha podido estimar su concentración en el plasma, lo que unido a la medida de su coeficiente de absorción, ha permitido deducir el momento dipolar de la banda ν_3 del radical, dato éste, que no se conocía con antelación a este trabajo. Además también ha sido posible estimar experimentalmente, por primera vez de forma directa, un valor para su coeficiente de captura en la superficie (*Sticking Coefficient*).

En el capítulo 7 se expone un pequeño resumen de la labor realizada y las conclusiones generales que de ella pueden obtenerse.

A continuación se incluye una copia de las publicaciones a que ha dado lugar esta Tesis. En primer lugar, se incluyen los trabajos publicados en revistas científicas, *Journal of Applied Physics* 71 (11), 5372-75 (1992), *The Journal of Chemical Physics* 100 (1), 238-46 (1994) y *The Journal of Physical Chemistry* 98, 5862-66 (1994). Además se incluye una copia de las páginas correspondientes de los libros de resúmenes de los distintos Congresos (3 nacionales y 7 internacionales), donde se han presentado diferentes partes del trabajo.

Por último, la bibliografía, ordenada alfabéticamente, se ha agrupado al final de la Memoria.

Capítulo 1
INTRODUCCIÓN

1.1 IMPORTANCIA E INTERÉS DE LOS RADICALES

El estudio de las reacciones químicas ha suscitado un gran interés durante mucho tiempo. Los trabajos pioneros se centraban únicamente en observar cómo se podían generar ciertas sustancias (productos) a partir de otras (reactivos). Así, se encontraron muchas reacciones distintas, y se investigó su comportamiento variando ciertas condiciones externas, como presión o temperatura, para acelerar o decelerar el proceso.

Una vez identificadas las reacciones, el siguiente paso era caracterizar sus mecanismos. Pero durante muchos años, estos mecanismos fueron un gran enigma. Para intentar clarificarlo surgió el concepto de especie intermedia [HIR92]. Aunque dichas especies aparecieron primero como una hipótesis de trabajo, a medida que se desarrollaban los procedimientos científicos, se fue comprobando su existencia real.

Hoy día, sabemos que la mayoría de las reacciones químicas constan de muchos procesos subordinados, o reacciones elementales, durante los cuales se rompe, al menos, un enlace químico y posteriormente se forman otros nuevos. Así, durante el proceso aparecen especies intermedias con enlaces químicos incompletos. La identificación de todas las reacciones intermedias es fundamental para la comprensión del mecanismo completo de la reacción.

Podemos definir

compuesto intermedio de una reacción, o simplemente radical libre, como cualquier especie atómica, iónica o molecular producida durante el mecanismo detallado de una reacción química, que por tener enlaces químicos incompletos, no puede aislarse como producto final estable de la misma [MIL84].

Hablando de forma general diremos que tales especies son químicamente inestables (altamente reactivas), pero físicamente estables (no se descomponen espontáneamente).

Las especies intermedias pueden clasificarse en varias categorías, que incluyen átomos reactivos como H, O, N,..., iones moleculares como N_2^+ , Cl_2^+ , H_3^+ , CH_3^+ ..., radicales libres neutros (especies que contienen uno o varios electrones desapareados) como CH, ClO, C_5H_5 , CH_3 ,.... Aunque la mayoría de los autores, se limitan a hacer una clasificación general:

- Radicales neutros
- Iones moleculares¹.

Común a todas ellas, es su naturaleza inestable y transitoria, por lo que, en las reacciones químicas sobreviven durante un período de tiempo muy corto, y sus concentraciones en relación con las especies estables son muy bajas. Por ello la caracterización de especies intermedias no ha sido posible hasta el gran avance científico y tecnológico de este siglo, en particular en lo que se refiere a los siguientes aspectos:

¹ En lo que sigue, utilizaré indistintamente los términos de especie intermedia, especie inestable o radical, para nombrar a estas sustancias. Aunque generalmente haré la distinción entre especie neutra (radical) o ión molecular.

Por una parte, el conocimiento de las fuerzas intra e intermoleculares ha proporcionado una base sólida con la que poder interpretar con mayor precisión la información obtenida mediante distintas técnicas espectroscópicas. Gracias a los adelantos realizados en estas técnicas, tanto en resolución como en sensibilidad, se han podido observar los espectros de una gran cantidad de moléculas (tanto estables como inestables), y disponer de datos de interés acerca de su estructura y movimientos internos. Pero, pese a la sensibilidad alcanzada, también resulta necesario producir estas moléculas intermedias en las concentraciones suficientes y con las técnicas adecuadas, para poder distinguir su espectro del de las especies estables coexistentes. De manera que un gran reto a la hora de estudiar estas especies inestables es combinar las técnicas espectroscópicas disponibles con el método de producción adecuado.

Aunque inicialmente se estudiaron algunos radicales simples, fundamentalmente diatómicos, generados en llamas y descargas eléctricas (analizando su espectro de emisión), el descubrimiento de la fotólisis producida por un destello luminoso [NOR49] representó un nuevo impulso en este campo, ya que dicho proceso permite producir gran número de especies intermedias en concentración suficiente para observar su espectro. Esta técnica también permite obtener información acerca de la vida media de tales especies. A partir de su descubrimiento, la espectroscopía electrónica, usando grandes espectrógrafos de red y placas particularmente sensibles, se combinó con la producción de radicales por fotólisis [HER66].

Otro paso importante se dio en los años 50 con el desarrollo de la técnica de aislar en matrices sólidas [BAS60] las especies generadas por fotólisis o descarga, las cuales se diluyen en un gas inerte como portador, y se depositan en superficies frías para su estudio espectroscópico por métodos convencionales. Sin embargo, en general, los datos obtenidos a baja temperatura, están distorsionados por los efectos

de matriz, con los que generalmente se pierde información acerca de la estructura rotacional de tales especies y requieren una posterior corrección. Por tanto, para poder estudiar los movimientos internos de las moléculas (vibración, rotación...), es interesante trabajar en fase gaseosa, donde hay más grados de libertad, así como estudiar las zonas del espectro electromagnético típicas para estos movimientos moleculares (microondas e infrarrojo).

Hasta la década de los 60 fue casi imposible aplicar la espectroscopía de microondas e infrarrojo a moléculas intermedias en fase gaseosa. Sin embargo, a partir de esa década aparecieron los primeros generadores de microondas comerciales de gran eficiencia y los primeros láseres. Como tales láseres eran de frecuencia fija, se combinaron con técnicas de resonancia eléctrica o magnética, para sintonizar transiciones moleculares. El desarrollo de fuentes de infrarrojo sintonizables ha incrementado la utilidad de la espectroscopía láser en infrarrojo [HIR92].

Por otra parte, el desarrollo de la informática ha permitido el uso sistemático de los espectrómetros por Transformada de Fourier, y todo ello, unido a la aparición de detectores de infrarrojo cada vez más sensibles, ha contribuido a la actual situación floreciente de la espectroscopía de alta resolución para iones y radicales, que todavía sigue en expansión.

1.2 GENERACIÓN Y DETECCIÓN DE RADICALES

1.2.1 GENERACIÓN

Los trabajos espectroscópicos necesitan concentraciones suficientemente elevadas de las sustancias a estudiar para permitir su detección. Debido a la alta reactividad de las especies intermedias, resulta difícil su preparación en el laboratorio

en las concentraciones adecuadas para tales fines (el rango típico de vida media de estas especies está comprendido aproximadamente entre 10^{-3} y 10^{-6} segundos [BRO89]²). Hay que buscar, para cada especie, el método más eficiente de producción. Generalmente, los radicales se generan en células de flujo continuo, donde las sustancias precursoras se renuevan constantemente y los productos de la reacción se eliminan a la velocidad conveniente. Por otra parte, con células de longitud suficiente y el diseño multipaso adecuado, se puede disponer de largos caminos ópticos, de gran utilidad en espectroscopía de absorción.

Producir especies intermedias, significa romper enlaces químicos, y los métodos de fragmentación más utilizados actualmente son la fotólisis y la descarga eléctrica, aunque también se han hecho estudios por pirólisis en llamas (generalmente para estudiar transiciones electrónicas en la zona del visible y ultravioleta).

El método utilizado para la producción depende fundamentalmente de las características de la especie, pero también del tipo de detección espectroscópica que se utilice. A continuación se exponen brevemente las dos primeras técnicas citadas, que son las más usualmente utilizadas.

FOTÓLISIS:

Se produce por absorción de los fotones generados por un destello muy intenso de luz, generalmente ultravioleta, procedente de una lámpara de "flash" o de un láser pulsado, que suele ser de excímero o neodimio. En el máximo del impulso láser se obtienen, en general, concentraciones de especies inestables bastante más elevadas que en las descargas eléctricas. Su utilización resulta especialmente práctica

² Aunque realmente no está establecida una frontera muy estricta respecto a estos valores, así, en general la mayoría de los radicales tienen vidas medias inferiores a 1 ms, pero existen también los que superan a 0,1 s [HER71].

para espectroscopía basada en el uso de láseres pulsados y para estudiar la evolución temporal de las especies. Además, realizada con láseres, proporciona una excelente resolución espacial, lo que resulta muy indicado para caracterizar procesos muy localizados y estudiar estas especies en haces moleculares.

DESCARGAS ELÉCTRICAS:

Resultan más adecuadas para estudiar especies procedentes de moléculas con elevada energía de disociación. Sin embargo, su empleo es menos eficaz cuando se utiliza con moléculas que se descomponen fácilmente en el plasma (FSO, NCO, CH₃O...) [HIR85^a].

La elección del tipo de descarga, suele hacerse de acuerdo con su eficiencia y estabilidad. La descarga "luminescente" (del inglés: "glow discharge"), que es mucho más estable que la descarga en arco, se ha empleado muy favorablemente al respecto. Se pueden utilizar los electrodos tradicionales en los extremos de la célula, o bien en configuración de cátodo hueco. También se está extendiendo el uso de las descargas a altas frecuencias (KHz, MHz) y las microondas (GHz), aplicadas al gas, bien por electrodos bien por ondas de superficie. Generalmente las descargas eléctricas son la mejor fuente para producir iones moleculares, mientras que los radicales neutros se generan indistintamente por fotólisis o descarga, dependiendo del tipo de estudio que se quiera realizar.

Aunque ya se ha indicado que los radicales se generan habitualmente en células de flujo continuo, cada vez se va extendiendo más el intento de estudiarlos en Haces Moleculares ([FOS89], [ENG91], [TRI92]) debido a las características que presenta el haz:

- Alto grado de enfriamiento.
- Pequeña dispersión en velocidades.

Lo primero, con temperaturas rotacionales del orden de unos pocos Kelvin, permite simplificar enormemente los espectros y facilita su interpretación. La pequeña dispersión en velocidades, debida a la baja temperatura traslacional, y su unidireccionalidad, reducen significativamente la anchura Doppler de las transiciones en espectroscopía de alta resolución.

Pero el problema de los iones y radicales es que para expandirlos, no pueden simplemente introducirse a presión delante de la tobera como si se tratase de un gas inerte, sino que deben ser producidos en alguna etapa de la expansión, por impacto electrónico o fotólisis, lo que puede perturbar las propiedades del haz tanto en temperatura como en unidireccionalidad, éste último especialmente en el caso de iones, por repulsión electrostática. Por otro lado, el reducido camino óptico que proporciona requiere el uso de técnicas de detección extremadamente sensibles.

1.2.2 ESTUDIO DE RADICALES EN LA ZONA INFRARROJA DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

A) DIFICULTADES INHERENTES AL ESTUDIO DE ESPECIES EN LA ZONA INFRARROJA DEL ESPECTRO:

Ya se ha mencionado la dificultad que provoca la generación de moléculas inestables en suficiente concentración para permitir su detección. Pero además, su estudio espectroscópico en la zona infrarroja del espectro electromagnético presenta dificultades propias, comparadas con las regiones visible o de microondas [BER90].

Quizá, la mayor limitación intrínseca en espectroscopía infrarroja es que los momentos dipolares típicos de las transiciones vib-rotacionales son del orden de 0,1 D, mientras que los momentos dipolares permanentes y los de transiciones

electrónicas, a menudo son mayores que 1 D.

Hay otras limitaciones de tipo práctico, por ejemplo, el hecho de que hasta hace unos pocos años, los detectores y materiales ópticos de infrarrojo eran inferiores en sensibilidad a los usados en otras regiones espectrales. Esto ha cambiado en los últimos años gracias al desarrollo suscitado por las aplicaciones prácticas de la tecnología infrarroja. Actualmente se dispone de detectores de infrarrojo de gran eficiencia.

Por otra parte, hasta mediados de los años 70, los espectros de absorción de mayor resolución se recogían con espectrógrafos de red usando una fuente continua de radiación. La anchura de línea venía determinada por la respuesta instrumental, del orden de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ (3000 MHz). En los últimos 20 años, se han utilizado otras técnicas para estudiar espectros en esta zona, como la Espectroscopía por Transformada de Fourier ("Fourier Transform Spectroscopy: FTS) ([CON66], [PIN69]), que adquirió un gran desarrollo gracias al avance de la informática. En esta técnica, la radiación continua se dispersa con un interferómetro tipo Michelson, variando la longitud de uno de los brazos ópticos. Con un recorrido respecto al origen de aproximadamente 5 metros se puede obtener una resolución de hasta $1/(2 \times 500) \sim 0,001 \text{ cm}^{-1}$. Actualmente, hay una gran variedad de instrumentos comerciales, con diferentes grados de resolución y prestaciones.

Otra limitación práctica en espectroscopía infrarroja es la escasez de láseres en infrarrojo sintonizables, comparada con los láseres en el visible u osciladores de microondas. Aunque últimamente también ha habido grandes progresos en este campo, la espectroscopía infrarroja, todavía espera el equivalente a los láseres de colorante en la zona visible. En la tabla 1.1, se muestra, a modo de ejemplo, un resumen de algunas de las fuentes láser de infrarrojo sintonizables más usualmente utilizadas y actualmente disponibles, así como sus prestaciones en cuanto a cobertura

espectral, potencia y anchura de línea. Ésta última limita la resolución de los espectros obtenidos.

Tabla 1.1: Características de los láseres de infrarrojo.

Láser	Medio Activo	Cobertura espectral (cm^{-1})	Potencia típica a la salida (cw)	Anchura de línea (cm^{-1})	Inconvenientes
Diodos	Diodos de unión p-n	330-3500	10-100 mW	$3,3 \cdot 10^{-7}$	Sintonía discontinua
Diferencia de frecuencias	láser de colorante + Ar	2300-4500	10 μ W	$6 \cdot 10^{-5}$	Baja potencia
Centros de color	Centro $F_{\lambda II}$	3000-4500	2-100 mW	10^{-4}	Corta vida de los centros
CO_2	CO_2/N_2	943-1041	5 W	10^{-6}	Rango espectral reducido
CO	$\text{CO}/\text{N}_2/\text{He}$	1200-2070	5 W	$3 \cdot 10^{-6}$	Sintonía discontinua

Por otro lado, la radiación de cuerpo negro, que tiene su máximo en torno a $10 \mu\text{m}$ a temperatura ambiente, sigue interfiriendo notablemente en las medidas de IR, al introducir un fondo indeseable. En espectroscopía infrarroja con láseres, a menudo se utilizan métodos de modulación, bien de la amplitud, bien de la frecuencia del láser, realizando una detección sensible a la fase, para eliminar la radiación infrarroja de fondo y otros tipos de ruido.

B) MÉTODOS DE MODULACIÓN SELECTIVA PARA LA DETECCIÓN DE MOLÉCULAS INESTABLES:

Además de las limitaciones generales propias de la zona infrarroja del espectro, que se han citado en el punto anterior, al intentar hacer un estudio

espectroscópico de especies inestables, hay que añadir la enorme dificultad que supone la presencia de otras líneas espectrales, varios órdenes de magnitud más intensas, procedentes de las moléculas precursoras y de otras especies estables generadas en las reacciones, ya que la mayoría de estas moléculas estables tienen a menudo bandas vibracionales cerca de las bandas de interés de los radicales e iones que queremos observar. Por tanto, para poder resolver este problema es necesario, aparte de recurrir a la alta resolución, que reduce considerablemente el solapamiento de las líneas, establecer métodos de modulación de las especies intermedias, que son esenciales para poder discernir las transiciones debidas a iones y radicales y permiten aumentar la sensibilidad de la detección. En dichos métodos se utilizan características intrínsecas de la especie transitoria como base del método discriminatorio. De las técnicas utilizadas, las más extendidas son:

MODULACIÓN DE LA VELOCIDAD ([GUD83], [GUD84]):

Se basa en la fuerza a que se ven sometidos los iones bajo la acción del campo eléctrico aplicado entre los electrodos de la descarga. Debido a ella, los iones experimentan un incremento de la velocidad V en la dirección del campo, que se superpone a su movimiento térmico. Cuando el plasma es atravesado por un láser a frecuencia ν , para dichos iones, la frecuencia se ve desplazada por efecto Doppler una cantidad $\Delta\nu = (V \cdot \nu)/c$. Si la polaridad de la descarga cambia, la velocidad V cambia de signo, y con ello, también el desplazamiento en frecuencias. De este modo, cambiando sucesivamente el signo de la descarga, se consigue modular las frecuencias de absorción de los iones, mientras que las de las especies neutras permanecen inalteradas. Recogiendo la señal en un amplificador tipo Lock-in, sintonizado a la frecuencia de la modulación, se puede obtener, en primera aproximación, el espectro de las especies cargadas, libre de absorción de las especies neutras. Por consiguiente, este método es específico para la detección selectiva de especies iónicas.

MODULACIÓN POR EFECTO ZEEMAN ([YAM81], [AMA82^a]):

Se basa en la orientación que experimenta el momento magnético de las especies paramagnéticas (los radicales libres tienen uno o varios electrones desapareados), en presencia de un campo magnético externo. La aplicación de dicho campo provoca el desdoblamiento de las líneas espectrales, desplazando la frecuencia de cada una de las componentes magnéticas de la transición vib-rotacional en una cantidad bien definida. Este desplazamiento de la frecuencia puede ser el origen de la modulación de la señal, aplicando un campo magnético variable. De esta forma, el desplazamiento espectral producido también estará modulado para estas especies, lo que permite distinguirlas de las especies diamagnéticas, que no sufren cambio alguno. Para detectar la señal, es conveniente utilizar un amplificador sensible a la fase, sintonizado a la frecuencia de modulación del campo magnético.

MODULACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN [FOS84]:

Se basa precisamente en el hecho que hace a los radicales e iones tan difíciles de estudiar: su corta vida media. Modulando la excitación de la fuente productora de radicales a una frecuencia apropiada, según los procesos de creación y destrucción de tales especies, se puede modular la concentración de las especies generadas. Aunque la concentración de las moléculas estables también varía, ya que éstas van consumiéndose lentamente mientras dan lugar a otros productos (hasta un valor de equilibrio para condiciones de flujo continuo), para una modulación suficientemente rápida, puede suponerse que la densidad de cada especie estable aparece aproximadamente constante durante un período completo de la modulación de la fuente, al contrario de lo que ocurre con iones y radicales, por lo que únicamente ellos proporcionan una señal espectral modulada. Se procede a una detección síncrona a la frecuencia de modulación de la fuente productora, eliminándose las señales debidas a las especies estables o de larga vida media. Con este método,

también se puede obtener información acerca del comportamiento dinámico de dichas especies. Uno de los sistemas de excitación mejor adaptados para este tipo de modulación es la descarga eléctrica alterna.

1.3 APLICACIONES

Además de su aplicación inmediata al estudio de las reacciones químicas en general, los espectros de absorción infrarroja de moléculas intermedias en el seno de un gas son de gran utilidad en muchos otros campos. Como ejemplos citaremos:

— ASTROFÍSICA —

Ya desde el siglo pasado, la espectroscopía ha sido una herramienta indispensable para identificar las sustancias existentes en el medio interestelar. Pueden citarse como ejemplo los trabajos de Fraunhofer alrededor de 1817. Esta colaboración entre Espectroscopía y Astrofísica comenzó a ser más decisiva con el nacimiento de la Radioastronomía. En 1963 se hizo la primera observación radioastronómica de una molécula interestelar, y precisamente se trataba de un radical: el OH [WEI63].

Actualmente, el número de moléculas detectadas en el espacio interestelar es de aproximadamente 100 y más de la mitad de ellas son moléculas químicamente inestables [HIR92]. No es extraño, ya que, considerando la baja densidad de moléculas en ese medio, especies que son químicamente inestables bajo condiciones terrestres, pueden permanecer allí inalteradas durante largos periodos de tiempo. Los experimentos de laboratorio no sólo permiten identificar completamente las especies químicas responsables de los espectros observados por los radiotelescopios, sino que además proporcionan el resto de las frecuencias de las líneas espectrales. Asimismo,

permiten determinar los desplazamientos Doppler y la velocidad de los cuerpos celestes. Las observaciones astronómicas de moléculas se han centrado especialmente en espectros de microondas, pero últimamente, están atrayendo gran interés las regiones de infrarrojo medio e infrarrojo lejano.

— QUÍMICA ATMOSFÉRICA —

En la atmósfera terrestre se inducen gran cantidad de reacciones químicas, ya sea de forma natural, como la acción fotoquímica directa de la radiación ultravioleta solar, ya sea por causas humanas, fundamentalmente procesos de combustión. Quizá por el notable incremento de estas últimas causas, actualmente se ha suscitado un gran interés al respecto, ya que en los últimos años se ha observado un aumento considerable de concentración de especies contaminantes, en cuyos procesos químicos juegan un papel clave las moléculas inestables. El avance en la comprensión de dichas reacciones químicas, permite estudiar modelos cinéticos de atmósferas, tanto urbanas, como regionales o globales. La espectroscopía infrarroja ha servido desde hace años, como una buena herramienta analítica en este campo. Por mostrar un ejemplo, ha desempeñado un papel esencial en la determinación de la concentración de ozono en la atmósfera [STE56].

— PLASMAS —

Un plasma es un medio donde muchas moléculas se disocian en fragmentos más pequeños y átomos, y, sobre todo, iones y electrones. Hay un gran número de partículas cargadas, que podrían hacer difícil la utilización de otras técnicas de detección, sin embargo, la espectroscopía infrarroja puede aplicarse a tales medidas sin mucha dificultad.

Entre otras aplicaciones, resulta importante analizar el comportamiento de

estas especies en plasmas destinados a "deposición química en fase gaseosa" (del inglés Chemical Vapour Deposition: CVD), útiles para producir películas finas de materiales amorfos, crecimiento de diamantes asistido por plasmas, fabricación de dispositivos electrónicos, etc ([GEI93], [ASH94], [CEL92]). Existe una gran demanda de datos experimentales acerca de las concentraciones de las moléculas intermedias presentes en estos procesos, así como de las probabilidades que presentan de "depositarse" en las superficies. Estos datos son necesarios para la explicación detallada de las reacciones involucradas y permiten asignar modelos teóricos de su comportamiento. Los espectros de absorción infrarroja de especies intermedias son muy útiles para el diagnóstico de las condiciones químicas óptimas de fabricación.

1.4 OBJETIVOS DEL TRABAJO

Como se anticipó en el Prólogo de esta Memoria, el planteamiento del presente trabajo responde a la decisión tomada en el Departamento de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia del CSIC, de abordar una nueva línea de investigación en el campo de la espectroscopía infrarroja de moléculas inestables. Para ello, había que desarrollar métodos particulares de producción y detección de tales especies. Por tanto, dentro de dicho planteamiento general, el trabajo experimental a realizar se podía dividir en dos apartados:

a) **PONER A PUNTO Y CARACTERIZAR UN MÉTODO DE PRODUCCIÓN DE ESPECIES TRANSITORIAS:**

Como ya se ha comentado en el punto 1.2 de este capítulo, la elección de dicho método ha de efectuarse atendiendo básicamente al tipo de sustancia que se

quiere generar, aunque no menos importante es tener presente qué tipo de estudio espectroscópico se desea realizar. Para ello, hay que tener en cuenta los medios disponibles en el laboratorio para abarcar un estudio de dichas características.

Como punto de partida, en el laboratorio se disponía de un espectrómetro infrarrojo por diferencia de frecuencias ópticas, con rango de operación comprendido entre 2,2 y 4,2 μm ($4500\text{-}2380\text{ cm}^{-1}$) y prestaciones muy ventajosas para realizar medidas de absorción de alta resolución. Por lo tanto, había que elegir un método de producción adecuado para realizar estudios de absorción, para lo cual era muy conveniente que las especies a estudiar fueran generadas uniformemente en un camino óptico relativamente largo. Además, era deseable poner a punto un método de producción que resultara igualmente válido para la generación de especies tanto neutras como iónicas. Del mismo modo, era conveniente que el sistema pudiera resultar útil para realizar otros estudios alternativos empleando distintos esquemas de detección, como técnicas de espectroscopía Raman de alta resolución (para bandas no accesibles en el infrarrojo), y/o de espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier, técnicas éstas también disponibles en nuestro laboratorio.

Como fuente productora de radicales se eligió una célula de descarga en cátodo hueco, que se construyó para tal fin en el laboratorio. El siguiente paso consistía en realizar su puesta a punto, para lo cual era preciso hacer un estudio de los distintos parámetros que afectan a la descarga, como son el tipo de gas, su presión y flujo a través de la célula, los valores eléctricos de tensión y corriente, así como otras propiedades de tipo geométrico, como la distancia entre electrodos, etc. Estudiados los efectos de cada uno de estos parámetros en la descarga, había que comprobar la eficiencia de la misma en la producción de radicales. Para ello, en el laboratorio se disponía de un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolar con energía de ionización regulable que, en algunos casos, permitía estimar la concentración del radical o ión generado.

En cuanto a la elección de la sustancia a estudiar, había que tener en cuenta varios factores. Aparte del interés de la especie, ésta debía tener alguna banda de vibración dentro del rango de operación del espectrómetro infrarrojo. Tratándose de la primera sustancia a estudiar para caracterizar el método, convenía que se hubieran realizado algunas observaciones previas que nos ayudasen a fijar unas directrices de trabajo, pero que existiera demanda de datos relevantes aún no disponibles, que nos permitiesen proporcionar aportaciones originales.

Una vez estudiados los rangos de operación de la descarga y comprobada la existencia de las especies inestables a estudiar en el plasma generado, el siguiente objetivo era

b) ESTABLECER UN MÉTODO DE DETECCIÓN ESPECTROSCÓPICA:

Ya se ha comentado también en repetidas ocasiones (y no será la última vez a lo largo de esta memoria), que al intentar realizar espectros infrarrojos de especies transitorias, hay que tener en cuenta la enorme dificultad que presenta el hecho de que estas especies estén presentes en el medio en mucha menor concentración que otras moléculas estables (como los propios precursores). Por tanto, no basta con realizar una detección espectroscópica convencional, sino que con frecuencia es preciso utilizar técnicas específicas para observar las líneas de absorción de estas especies, distinguiéndolas de las debidas a otras moléculas estables presentes en la misma región espectral con intensidades varios órdenes de magnitud mayores. En el apartado 1.2.2 de este capítulo, ya se ha expuesto brevemente el fundamento de algunas de las técnicas utilizadas con este propósito.

Al abordar un estudio de estas características, se decidió emplear como técnica de detección la que se basa en la modulación de la concentración de las especies, ya que, frente a las otras alternativas, tiene la enorme ventaja de ser

igualmente válida para iones y radicales neutros y resulta de inmediata aplicación a la descarga en cátodo hueco, con sólo generar dicha descarga de forma modulada. En este caso es conveniente, *a priori*, utilizar frecuencias de modulación relativamente altas, para asegurar que la concentración de las especies estables no varía considerablemente durante cada período, y al mismo tiempo reducir el ruido de la consiguiente detección en fase. Asimismo, dicha técnica es adecuada si se pretenden realizar estudios temporales de concentración, siempre que se trabaje dentro de los rangos de frecuencia adecuados para cada especie transitoria.

De esta forma, se pretendía establecer un método completo de producción y detección que no fuera específico para un caso concreto, sino más bien, que fuese lo más general posible y permitiera su aplicación a las distintas moléculas que se quisiera estudiar.

1.5 ESTUDIO DEL RADICAL METILO

La especie inestable que se ha estudiado en este trabajo, es el radical metilo (CH_3). Como se verá a continuación, dicho radical juega un papel de suma importancia en un elevado número de reacciones químicas; tiene una banda de vibración-rotación, la ν_3 , en torno a 3160 cm^{-1} , accesible con el espectrómetro infrarrojo por diferencia de frecuencias; y su conocimiento presenta cuestiones muy interesantes, algunas de las cuales han sido objeto de estudio en el presente trabajo.

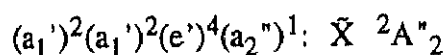
A continuación se hace un breve repaso de la estructura, estudios realizados con anterioridad e interés práctico que presenta este radical.

1.5.1 ESTRUCTURA Y ESTUDIOS PREVIOS REALIZADOS

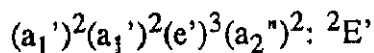
Durante mucho tiempo fue difícil obtener los parámetros moleculares del radical metilo debido a su rápida desaparición por recombinación y a la ausencia de transiciones en las zonas del visible y ultravioleta. En 1956 Herzberg y Shoosmith observaron el primer espectro de absorción de este radical en la zona de ultravioleta de vacío, generándolo por fotólisis.

A) ESTRUCTURA ELECTRÓNICA:

El estado electrónico fundamental del radical metilo es:



y su primer estado excitado:



Sin embargo, las reglas de selección impuestas por la simetría D_{3h} (molécula plana), prohíben las transiciones $E' \leftrightarrow A''_2$, lo que explica la ausencia de espectro visible [FOS89]. Los espectros electrónicos de este radical, prácticamente se limitan al trabajo de Herzberg y Shoosmith [HER56]. Dichos espectros, en general, no presentaban suficiente resolución para dar información acerca de la estructura rotacional del radical. Sin embargo, el análisis de las bandas observadas les llevó a la conclusión de que el radical metilo debería ser una molécula plana en su estado electrónico fundamental. Esta suposición ha sido demostrada posteriormente con técnicas espectroscópicas distintas; por lo tanto, con este estudio, se dio un paso importante en la caracterización de la estructura del radical. Últimamente se han observado otras transiciones de Rydberg mediante técnicas de REMPI, en experimentos de 1+2 fotones ([CEL92], [MEI87]).

B) ESTRUCTURA VIBRACIONAL:

Aunque hay algunos datos de las bandas de vibración de estados electrónicos excitados en los trabajos citados en el punto anterior, en tales trabajos, la información es muy limitada, ya que la mayoría de dichos estados son predisociativos y, por tanto, la estructura vibracional de la molécula queda sin resolver.

Se obtiene una información mucho más precisa de la estructura vibracional mediante el estudio de transiciones que parten del estado electrónico fundamental. Dada su simetría (D_{3h}), el radical metilo posee 4 modos fundamentales de vibración en dicho estado:

Tres de las cuatro bandas son accesibles por técnicas de infrarrojo. La primera de ellas que se detectó fue la más intensa, ν_2 , en matrices de argón y nitrógeno por Milligan y Jacox ([MIL67], [JAC77]). Esta banda junto con la ν_3 y la ν_4 fue observada posteriormente por Snelson [SNE70] en espectros con una matriz de neon.

La observación de ν_2 en fase gaseosa vino un poco después, con el desarrollo de un espectrómetro de muestreo rápido [TAN72] en 1972. Posteriormente se han realizado estudios de alta resolución con fuentes de infrarrojo sintonizables para dos de las tres bandas activas en el infrarrojo. Tales estudios se presentan a continuación:

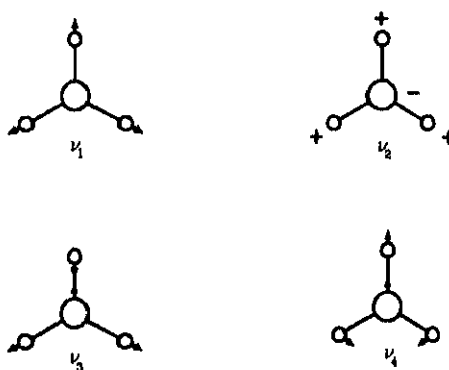


Figura 1.1: Modos normales de vibración del radical metilo.

La vibración de "flexión fuera de plano", ν_2 , fue observada por Yamada *et al.* [YAM81] a $606,4531 \text{ cm}^{-1}$, usando un láser de diodos, generando el radical

alternativamente mediante fotólisis o mediante descarga, y empleando distintos tipos de detección. En dicho trabajo se hace un estudio detallado de las constantes moleculares para esta banda ν_2 , y los sobretonos $2\nu_2$ y $3\nu_2$. Esta banda de flexión es la que se ha estudiado hasta la fecha más exhaustivamente. Su momento dipolar fue determinado experimentalmente en 1983 por Hirota *et al.* [HIR83]; este dato, es el que se ha utilizado generalmente para evaluar la concentración de CH_3 en procesos donde aparece el radical.

La vibración de "tensión C-H degenerada", ν_3 , fue detectada por Amano *et al.* [AMA82^b] en torno a $3160,8212 \text{ cm}^{-1}$ con un láser por diferencia de frecuencias y técnicas de modulación Zeeman. El radical se producía mediante descarga eléctrica. En este trabajo también se realizó un estudio de las constantes moleculares para esta banda. Sin embargo, según concluían los autores, los desdoblamientos de spín-rotación eran comparables a la anchura Doppler (aproximadamente 200 MHz a 500 K) para la mayoría de las transiciones de esta banda, por lo que la modulación Zeeman no resultaba del todo eficiente. Por lo tanto, los autores presentaban una tabla con aproximadamente 50 transiciones observadas, donde más de la mitad de ellas no fueron detectadas con modulación Zeeman, sino modulando la frecuencia del láser, técnica ésta que no es específica para moléculas inestables. Pese a que dicha referencia data de 1982, es el único trabajo del que tenemos constancia, donde se ha estudiado espectroscópicamente esta banda en fase gaseosa. Sin embargo, un dato tan importante como es el valor de su momento dipolar, quedaba sin calcular experimentalmente.

Los anteriores estudios de alta resolución en infrarrojo, demuestran claramente que el radical metilo pertenece al grupo de simetría D_{3h} en su estado electrónico fundamental.

La vibración de "tensión C-H simétrica", ν_1 , es inactiva en infrarrojo, pero

siendo activa Raman, se ha observado por CARS (Coherent Antistokes Raman Spectroscopy) alrededor de $3004,8 \text{ cm}^{-1}$ [HOL84]; posteriormente, por Resonancia Raman, se han estudiado la banda ν_1 , los sobretonos $2\nu_1$ y $2\nu_2$, y la banda de combinación $\nu_1 + \nu_2$ [KEL88]. Aunque en dichas referencias no se obtiene suficiente resolución, hay trabajos más recientes ([ZAH94],[TRI92]) de esta banda estudiada por CARS, donde se genera el radical mediante fotólisis de CH_3I y se hace el estudio en células de flujo continuo y en expansión con distintas resoluciones (de $0,25$ a $0,005 \text{ cm}^{-1}$). En este trabajo se pueden encontrar las constantes moleculares de vibración-rotación para esta banda.

La frecuencia fundamental de "flexión en el plano", ν_4 , probablemente cae muy cerca del valor encontrado en el estudio en matriz de neon [SNE70], en torno a 1396 cm^{-1} . Pero es una banda muy débil y no tenemos noticia de su observación posterior en fase gaseosa.

C) ESTRUCTURA ROTACIONAL:

Ya que el radical metilo pertenece al grupo de simetría D_{3h} , no aparecen espectros rotacionales en las regiones de ondas milimétricas, submilimétricas e infrarrojo lejano, excepto para algunas transiciones débiles prohibidas (dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica). Sin embargo, los experimentos de alta resolución en el infrarrojo, proporcionan una descripción muy aproximada del estado electrónico fundamental del metilo. En las referencias [YAM81] y [AMA82^b] se dan análisis detallados de parámetros rotacionales y de spín-rotación para los estados de vibración 0000, 0100, 0200, 0300 y 0010. Las constantes de Coriolis y de acoplamiento l , también se han determinado para 0010. En [YAM81] también se proporcionan las constantes rotacionales, de vibración-rotación y de distorsión centrífuga. Asimismo, en las referencias [TRI92] y [ZAH94], se dan los valores de estas constantes para los estados de vibración 1000, 1100. Con estos datos, queda bien establecida la

estructura rotacional de la molécula.

En la mayoría de los trabajos citados hasta ahora, el propósito era obtener información acerca de la estructura de la molécula. Pero, siendo el metilo un radical, es interesante, además, obtener información acerca de su tiempo de vida media. Por ejemplo, Hirota ([HIR85^a] a partir de [HER71]) lo cita como un radical con una vida media del orden del milisegundo, por lo que parece ser uno de los radicales hidrocarburos relativamente más estables. Pero no es posible proporcionar este dato de manera absoluta ya que su vida media no es un valor constante, sino que, en ausencia de algunas otras sustancias como el oxígeno, depende fundamentalmente de la concentración del propio metilo, así como de las condiciones geométricas. Ésto es debido a que de entre los caminos de desaparición del radical (una vez acabada la excitación que lo produce), los más importantes son la recombinación consigo mismo para dar etano ($\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$) y las reacciones con la superficie del recipiente donde se genera ([TOY89], [KLI89], [MAC85]). Entre los pocos trabajos realizados sobre la evolución temporal de la concentración de CH_3 , cabe citar las referencias [LAG82], [YAM83], [YAM81], donde se sintoniza una absorción fija, y se estudia su evolución temporal. Para que esta señal de absorción sea proporcional a la concentración de metilo generada, es importante estudiar alguna línea vibracional que parta del nivel electrónico fundamental, ya que en este caso la absorción será proporcional a la concentración de metilo generado.

1.5.2 IMPORTANCIA E INTERÉS

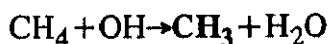
El CH_3 es una de las especies intermedias que participa en mayor número de procesos químicos, como ejemplos, cabe citar:

A) COMBUSTIÓN DE HIDROCARBUROS

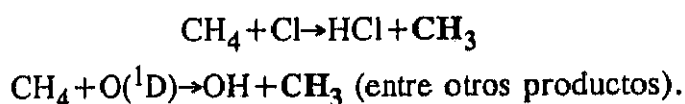
En los procesos de combustión, el radical metilo aparece fundamentalmente en las reacciones iniciales como consecuencia de la pirólisis. Una vez formado este radical, su recombinación para dar etano ($2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$), es uno de los pasos clave para producir hidrocarburos más pesados ([SMY85], [MEI87]).

B) QUÍMICA ATMOSFÉRICA Y ASTROFÍSICA

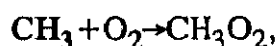
El metano es el hidrocarburo más simple y el más abundante en la atmósfera terrestre. Sus procesos de oxidación son muy importantes, ya que genera aproximadamente el 30% del CO atmosférico, ozono de forma directa o indirecta, y otros oxidantes como el OH. El metano que llega a la estratosfera es el responsable de la formación de una fracción del vapor de agua presente en esta región [RAV88]. La mayor parte del metano perdido en la atmósfera se debe a su reacción con OH, sobre todo en la troposfera:



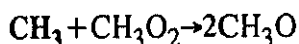
En la estratosfera, las reacciones más importantes ocurren con Cl y $\text{O}(^1\text{D})$:



De manera que en la mayor parte de estos procesos aparece el radical metilo. En cuanto a su desaparición, entre las vías más importantes, cabe señalar su reacción con el oxígeno presente en la atmósfera:



aunque también existen otras reacciones secundarias como:



Por tanto, para la comprensión total de los mecanismos de estas reacciones, es necesario la identificación y caracterización de esta especie. Últimamente el tema ha suscitado bastante interés, ya que en las dos últimas décadas, ha habido un aumento considerable en la concentración de metano en la atmósfera, debido en gran parte a factores humanos.

Por otra parte, aunque aún no ha sido observado experimentalmente, parece confirmarse que el radical metilo es una de las especies más abundantes en el medio interestelar, según muestran algunos estudios sobre la evolución de las "nubes oscuras" en este medio [SUZ79].

Unos datos decisivos para la observación y evaluación experimental de la concentración este radical en el medio interestelar, podrían ser los valores de los momentos dipolares de sus bandas de vibración. Como ya se ha indicado, el momento dipolar de la banda ν_2 del metilo fue determinado experimentalmente en 1983, pero dado que tiene su origen en la región espectral en torno a $16 \mu\text{m}$, sus transiciones solapan con las de la banda ν_2 del CO_2 presente en la atmósfera terrestre, por lo que esta banda del CH_3 no parece la adecuada para la detección astrofísica del metilo. Sin embargo, a pesar de que su banda de vibración fundamental ν_3 es bastante más débil, su origen se encuentra en torno a $3 \mu\text{m}$, región ésta donde existe una ventana atmosférica. Por tanto, el conocimiento de su momento dipolar parece muy prometedor para identificar la presencia del radical en dicho medio.

C) PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS FINAS DE CARBÓN AMORFO Y CRECIMIENTO DE DIAMANTES

Últimamente se han desarrollado muchos trabajos, tanto teóricos ([HAR90^b], [RHA91], [TAC84]), como experimentales ([HAR90^a], [CEL92] y otros allí mencionados), acerca del estudio de los procesos de deposición química en fase de vapor (CVD), usados para la fabricación de películas finas de carbón amorfo y crecimiento de diamantes, cuyas propiedades son extremadamente útiles, entre otras aplicaciones, en la fabricación de dispositivos electrónicos, debido a la alta conductividad térmica y baja conductividad eléctrica que presentan tales películas. La mayoría de estos estudios están de acuerdo en afirmar que el radical metilo es la especie clave en estos procesos.

Los procesos de deposición (CVD) son iniciados con cierta frecuencia por "filamentos calientes" ([DAV90], [CEL92]) o llamas, y también está muy extendido el uso de plasmas, producidos mediante descarga eléctrica, normalmente con radiofrecuencias ([KLI89], [SUG90], [RHA91], [HAY90]). Todos estos procesos proporcionan algunos productos de recombinación estables como etileno o etano y algunas especies intermedias, como C_2H_5 y el mismo CH_3 , que, como ya se ha mencionado, se considera como la especie intermedia principal de estos procesos [CAT90]. Por ello, es de gran importancia desarrollar métodos para la detección *in situ* de estos radicales. Las medidas de la evolución de la concentración de metilo durante la deposición proporcionan una información esencial para caracterizar y optimizar tales procesos. Existe una gran demanda de datos experimentales, necesarios para establecer los modelos teóricos que simulan el comportamiento de dichos plasmas. En concreto, uno de los datos más requeridos en estas aplicaciones, es el valor del coeficiente que indica la probabilidad de que el radical metilo se deposite sobre las superficies del recipiente donde se encuentra el plasma (*Sticking Coefficient*), del que se posee muy poca información experimental.

Para la detección del CH_3 en procesos de deposición se han usado distintas técnicas, entre ellas, absorción infrarroja ([CEL88], [DAV92]), espectrometría de masas ([HAR90^b]), y técnicas de ionización por láser ([CEL89]). Parece que el método más sensible para acceder a su estudio en las condiciones típicas de estos trabajos, es la técnica de REMPI (del inglés Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization) ([CEL89] [CEL92]), sin embargo, los estudios realizados mediante esta técnica, sólo proporcionan medidas relativas de concentración del CH_3 , y siguen siendo necesarios datos sobre su concentración absoluta y su evolución temporal, para poder completar el estudio de los mecanismos de las reacciones producidas en estos procesos, datos éstos para cuya obtención la espectroscopía de absorción infrarroja puede jugar un papel muy significativo.

Capítulo 2

CONSTRUCCIÓN Y PUESTA A PUNTO DE UNA CÁMARA DE DESCARGA MODULADA EN CÁTODO HUECO

De los sistemas de producción de radicales que se mencionan en el capítulo 1, se ha elegido la descarga modulada en cátodo hueco, por las razones expuestas brevemente con anterioridad. En este capítulo se describe el sistema experimental de la cámara de descarga construida para tal fin, así como su caracterización y puesta a punto, para lo cual, previamente se hará una breve introducción acerca de los efectos que produce una descarga eléctrica sobre un gas a baja presión, y se explicará más detalladamente el porqué de la elección de dicho método de generación.

2.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS DESCARGAS EN CÁTODO HUECO¹

De acuerdo con los posibles efectos de una descarga eléctrica entre dos electrodos separados por una cierta distancia, en el seno de un gas, la descarga puede clasificarse atendiendo a tres factores fundamentalmente, que son: presión del gas en la zona de descarga, diferencia de potencial entre los electrodos y densidad de corriente que atraviesa el gas.

Las descargas en cátodo hueco son un caso especial de descargas "luminiscentes" (del inglés *glow discharge*) a baja presión. Como tales, pueden observarse dentro de un sistema aislado, con presiones comprendidas entre aproximadamente 1 y 25 mbar, cuando se aplica una diferencia de potencial (bien continua, bien alterna) de varias centenas de voltios. El término "glow" se aplica a

¹ Para más información, ver por ejemplo las referencias [MAV84], [BAR90], [CAR85] y [MER78].

una corriente automantenida a través de un gas, que se caracteriza por una luminosidad uniforme que ocupa la mayor parte del tubo de descarga. Para comprender mejor los rangos de operación y los efectos que se inducen sobre el gas, conviene estudiar brevemente los distintos tipos de descarga a baja presión.

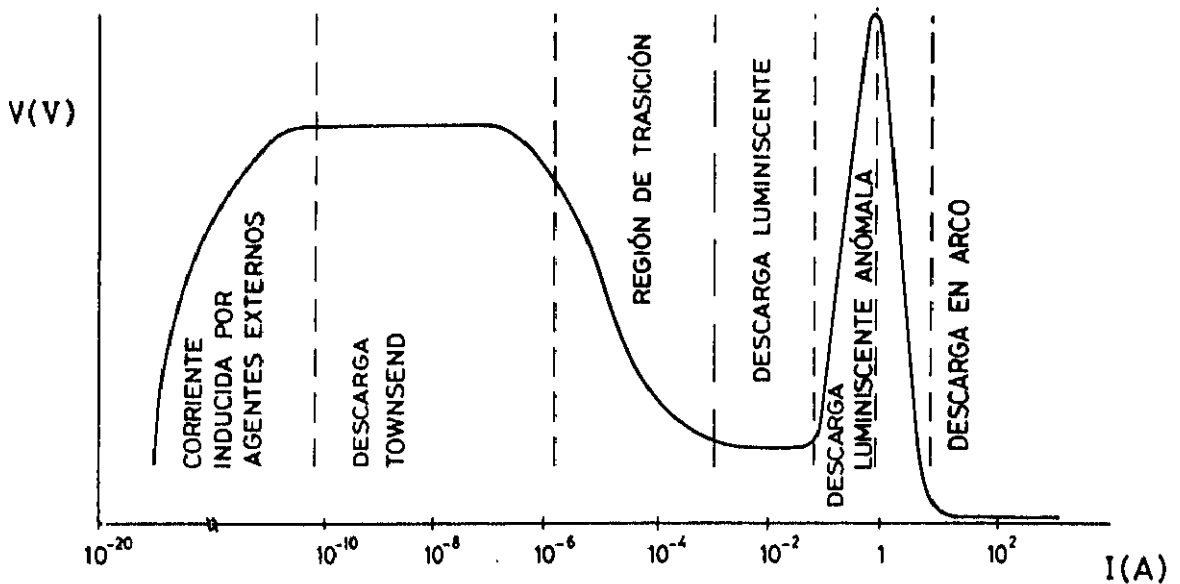


Figura 2.1: Distintos modos de operación de una descarga eléctrica a baja presión, las distintas zonas se explican en el texto.

En la figura 2.1 se muestran los distintos modos de operación de una descarga efectuada entre electrodos plano-paralelos y con una presión de gas de 1 mbar, a partir de su curva característica $V = f(I)$.

Para valores bajos de potencial, los gases son buenos aislantes eléctricos. Sin embargo, incluso entre electrodos fríos y en ausencia de emisión fotoeléctrica, fluye una pequeña corriente, del orden de 10^{-18} A, debido a la ionización inducida por agentes externos (como los rayos cósmicos). Cuando se aplica una diferencia de potencial a los electrodos a través de una resistencia, si se sobrepasa la llamada

tensión de ruptura (del orden de 1000 V), se produce una descarga "automantenida". En este régimen, cada electrón primario, generado por los agentes externos, recibe del campo eléctrico suficiente energía antes de una colisión, para producir ionización secundaria; como consecuencia la descarga puede mantenerse a continuación, incluso si la fuente de ionización externa se para. Para corrientes del orden de 10^{-7} - 10^{-6} A, la descarga se caracteriza por una tensión constante y la no emisión de luz, en este régimen, la descarga se denomina "oscura" o descarga Townsend. Si la corriente aumenta, la carga en el espacio llega a ser tan grande, que provoca una disminución en la diferencia de potencial entre los electrodos, y sigue decreciendo a través de una región de transición, hasta que alcanza un valor constante. En esta condición, normalmente conocida como **descarga luminiscente**, se produce una luminiscencia visible. La tensión en esta región es del orden de algunas centenas de voltios y se mantiene prácticamente constante para intensidades de corrientes comprendidas entre 1 y 100 mA. Un aumento mayor de la corriente hace que el área limitada por el cátodo llegue a la saturación, con lo que la tensión vuelve a aumentar, provocando un modo de operación anómalo en la descarga. Para mayores corrientes, del orden de 1 A, hay una región de transición súbita. El voltaje llega a ser tan sólo del orden de varias decenas de voltios, con corrientes comprendidas entre 1 y 10 A; cuando la descarga opera en estas condiciones, se denomina **descarga en arco**.

Aunque en lo que sigue, se estudiarán las características de las descargas luminiscentes, conviene establecer otras diferencias conceptuales entre éstas y las descargas en arco. Según lo mencionado anteriormente, parece claro que las descargas en arco se caracterizan por soportar bajas tensiones (del orden de decenas de voltios) y altas intensidades de corriente (1-10 A), mientras que en las descargas luminiscentes, la caída de potencial es mayor (centenas de voltios) y circulan corrientes mucho menores (1-100 mA). Otra distinción puede hacerse atendiendo a la temperatura del plasma generado en la descarga. En una descarga en arco, como consecuencia de las altas corrientes que la atraviesan, las partículas del gas adquieren

una temperatura muy elevada, por otra parte, hay una fuerte emisión de electrones termoiónicos del cátodo. Existe un equilibrio entre la temperatura de los electrones y de las partículas del gas que soporta la descarga. Sin embargo, en una descarga luminiscente, la temperatura de las partículas del gas (iones, moléculas, radicales....) es varios órdenes de magnitud menor que la temperatura de los electrones. En una descarga luminiscente, los procesos de excitación no son consecuencia de la temperatura del gas, sino que resultan directamente de la energía adquirida por los electrones en presencia del campo eléctrico. Aunque se genera cierta cantidad de calor, debido al bombardeo iónico sobre el cátodo, esta energía térmica no es necesaria para mantener la descarga.

La característica principal de las descargas luminiscentes es la distribución peculiar de luminiscencia (se observan zonas alternativamente oscuras y luminosas) en el intervalo entre los electrodos, correspondiente a las distintas distribuciones de potencial, según se observa en la figura 2.2, para el caso de dos electrodos plano-paralelos.

Los electrones extraídos del cátodo por colisión de iones positivos o por efecto fotoeléctrico, abandonan éste con una energía inicial pequeña (del orden de 1 eV), y se aceleran debido al intenso campo eléctrico. La región estrecha cerca del cátodo, donde los electrones no han alcanzado la suficiente energía para ionizar el gas, se llama espacio oscuro de Aston. Sigue una zona débilmente luminosa, donde los electrones han ganado una energía correspondiente al máximo de la función de excitación del gas. Después hay otra zona oscura (zona Crookes o Hittorf), caracterizada por la presencia de unos pocos electrones decelerados por colisiones inelásticas junto a muchos electrones rápidos (cuya energía sobrepasa el máximo de excitación). Los electrones lentos son responsables de la escasa luminosidad de esta zona, mientras que los rápidos inducen ionización con alta eficiencia, produciendo una fuerte multiplicación de electrones e iones positivos. Un gran aumento de

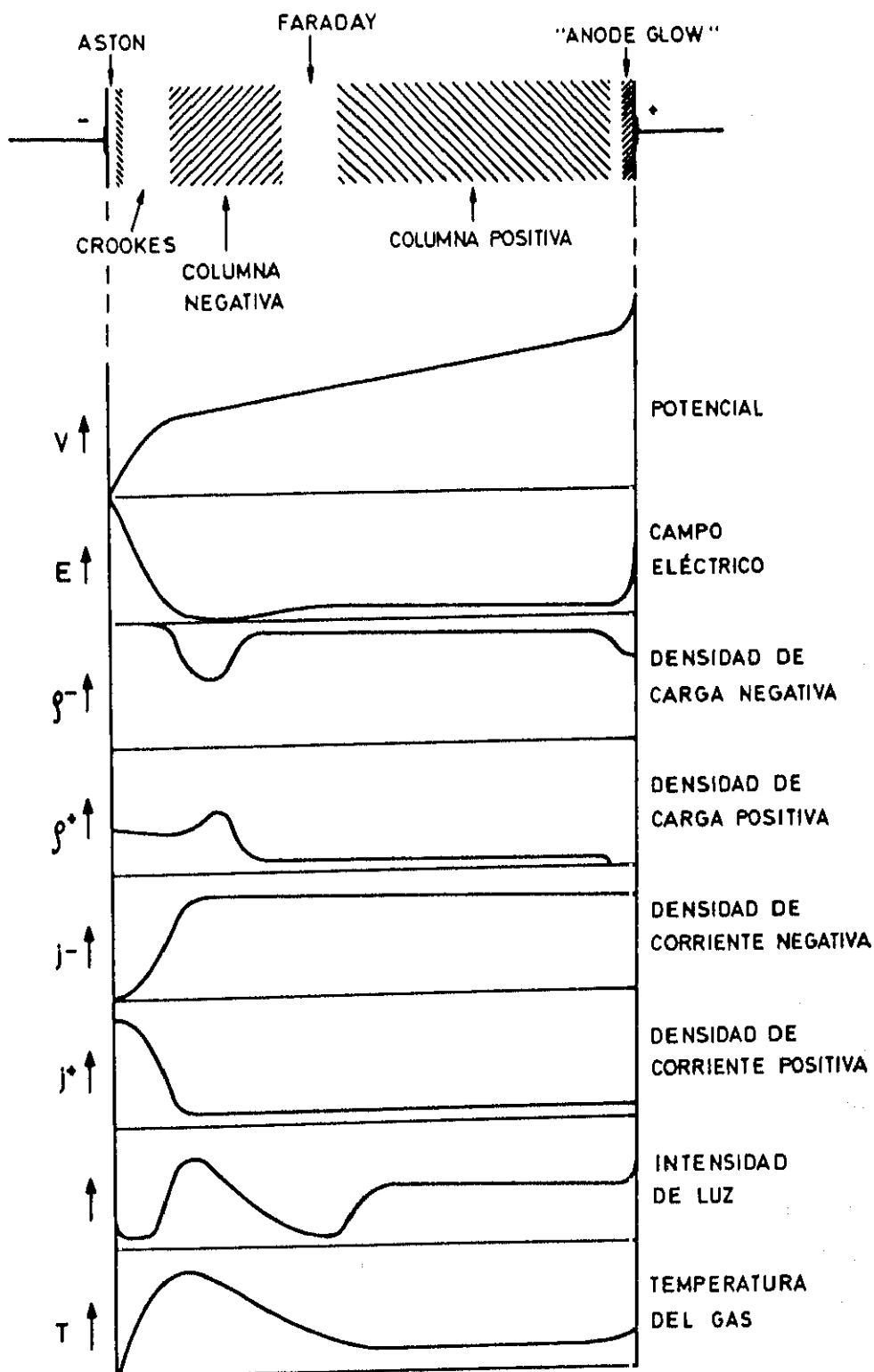


Figura 2.2: Distintas zonas de la descarga luminiscente y variación de distintos parámetros en función de dichas zonas.

luminosidad caracteriza la "columna negativa" (también llamada en inglés "negative glow"), donde el número de electrones de baja energía llega a ser muy grande y su velocidad desciende conforme aumenta la distancia al cátodo. La ionización es ahora baja, mientras que las colisiones inelásticas producen una excitación muy eficiente. El campo eléctrico reducido, favorece la recombinación entre electrones e iones. Con un aumento de la distancia al cátodo, el promedio de energía electrónica y por tanto la luminosidad, descienden. Se desarrolla una nueva región oscura llamada zona de Faraday. Justo después de ésta, hay una nueva región luminosa, que se llama "columna positiva", caracterizada por una luminosidad uniforme. La componente axial del campo eléctrico en esta zona es prácticamente constante y varios órdenes de magnitud más pequeña que en la región oscura. El movimiento de los electrones no es tan grande como en la columna negativa, pero es esencialmente aleatorio. En la proximidad del ánodo, se genera una región de carga negativa por la combinación de la atracción de los electrones y la repulsión de los iones positivos, como consecuencia, el campo eléctrico crece de nuevo. Los electrones llegan desde la columna positiva a través de una nueva región oscura, y se aceleran contra el ánodo produciendo una nueva región luminosa ("anode glow").

En este tipo de descargas eléctricas, por tanto, se da la combinación de muchos procesos, donde los protagonistas son los electrones acelerados por el campo eléctrico. Éstos tienen una distribución de energía que puede describirse por una temperatura electrónica, que a presiones bajas puede alcanzar valores de hasta $5 \cdot 10^4$ K aproximadamente. Las colisiones con tales electrones causan, en las sustancias presentes en la célula de descarga, ionización, excitación, recombinación... y/o ruptura de enlaces químicos, con la consiguiente generación de radicales.

La apariencia de la descarga puede variar dependiendo de muchos factores, como son la naturaleza del gas, su presión, la geometría de los electrodos... Por

ejemplo, cuando las superficies de los electrodos son mucho menores que la distancia entre ellos, la mayor parte del espacio comprendido entre ellos aparece lleno de una intensidad de luz uniforme y brillante, sin embargo, cerca de los electrodos, hay regiones en que la intensidad de luz no es uniforme; un aumento de presión produce un ensanchamiento de las zonas cercanas al cátodo; un aumento de la tensión, a presión constante, produce un aumento de luminosidad.

Si la distancia entre ánodo y cátodo disminuye, la intensidad más o menos brillante localizada cerca del ánodo (columna positiva), desaparece muy rápidamente, sin embargo, las características de las zonas cercanas al cátodo permanecen prácticamente invariables. La parte más intensa de la descarga luminosa es la columna negativa que se encuentra a una cierta distancia del cátodo. La existencia de la columna negativa es esencial para el mantenimiento de la descarga: es la región donde están presentes el mayor número de electrones energéticos y por tanto donde se favorece la fragmentación. De hecho, si la distancia ánodo-cátodo se aproxima a la longitud de la zona oscura del cátodo, la descarga se extingue.

En general, la **descarga en cátodo hueco** se caracteriza por ser una descarga luminiscente donde la distancia entre ánodo y cátodo es tal que predomina la columna negativa, mientras que la columna positiva se reduce considerablemente, y en la mayor parte de los casos, se suprime totalmente. Por su peculiar geometría, con cátodos generalmente cilíndricos, la columna negativa resulta confinada en la cavidad del cátodo, propagándose a lo largo de su eje de simetría con una extensión que depende de la tensión aplicada y de la presión, mientras que la columna positiva está presente sólo en el espacio entre los electrodos.

Hasta aquí, se ha hecho una breve descripción de los fenómenos que ocurren en una descarga luminiscente en cátodo hueco operando en modo continuo. Sin entrar en las características especiales de las descargas moduladas a alta frecuencia (del

orden de las frecuencias de microondas), que no son el objeto de este trabajo, es necesario hacer hincapié en algunos **fenómenos básicos que aparecen cuando la descarga opera de un modo alterno**. En general, cuando se realiza una descarga modulada a través de un gas, el sentido del campo eléctrico cambia en cada semiperiodo y por tanto también lo hace el sentido del movimiento de los electrones e iones que se aceleran con el campo eléctrico. Como consecuencia, *a priori*, los electrones pueden sufrir más colisiones antes de chocar con las paredes del cátodo, produciendo mayor número de procesos de ionización, excitación y recombinación. Pero si la descarga alterna se efectúa en configuración de cátodo hueco, debido a la asimetría de los electrodos, y a lo explicado anteriormente sobre cada región de la descarga, ésta se comporta como un **rectificador eléctrico**, dejando pasar corriente sólo en aquellos semiperiodos en que el ánodo es positivo. Únicamente en estos semiperiodos se producen los efectos de fragmentación y excitación propios de la descarga, mientras que en el semiperiodo en que el ánodo es negativo, se producen los consiguientes procesos de relajación y recombinación. Por tanto, **modulando la descarga convenientemente, se puede modular la producción del plasma, casi con un 100% de eficiencia [FOS84]**.

Como resumen, a continuación se hace un breve repaso de las características de las descargas en cátodo hueco que hacen que sean fuentes muy adecuadas de generación de moléculas inestables para abordar su estudio espectroscópico:

- Los distintos procesos que se originan en la descarga responden a efectos no térmicos, lo que se traduce en una temperatura de las especies a estudiar relativamente baja. Ello facilita una mayor resolución espectral, al poder reducirse la anchura de línea (anchura Doppler), si se refrigera convenientemente el cátodo (el diseño en cátodo hueco favorece esta refrigeración).

- Como consecuencia de sus características de tensión y corriente, las descargas son especialmente estables, lo que reduce de manera considerable el nivel de ruido que inevitablemente está presente cuando se realiza una descarga eléctrica.

- Para espectroscopía de absorción, es conveniente que las especies se generen uniformemente a lo largo de toda la célula de descarga. El diseño en cátodo hueco proporciona un método de generar moléculas inestables en un volumen razonablemente grande, y por tanto es más fácil alcanzar largos caminos ópticos para la absorción, con el diseño multipaso adecuado, lo que ayuda a mejorar la sensibilidad de la medida (otros métodos de generación tienden a producir las especies en un volumen muy confinado).

- Las descargas en cátodo hueco pueden producirse con corriente continua o alterna a distintas frecuencias, lo que permite el uso de diferentes esquemas de detección. Permiten además el uso de la detección optogalvánica; por otra parte, diseños con cátodos más pequeños son útiles para estudios de emisión y se espera que sean muy adecuados también para técnicas de espectroscopía Raman. Se puede usar descarga continua para hacer espectroscopía de absorción en el infrarrojo, pero haciendo descarga modulada, además de ser aplicables técnicas de detección en fase, se puede obtener alguna información dinámica de los sistemas en reacción.

De esta forma se pretende establecer un método que no sólo sea eficiente en la producción de moléculas inestables, sino que además ayude a mejorar la sensibilidad necesaria para hacer estudios espectroscópicos y sea lo suficientemente versátil para utilizar diversos esquemas de detección y distintas técnicas espectroscópicas.

2.2 DESCRIPCIÓN

2.2.1 LA CÁMARA DE DESCARGA

La célula de descarga modulada en cátodo hueco empleada para generar radicales, ha sido construida en el laboratorio de Física Molecular, siguiendo en su mayor parte, el diseño de Van den Heuvel y Dynamus [HEU82] y se muestra en la figura 2.3.

La cámara consta de un tubo de vidrio pyrex de 100 cm de longitud por 9 cm de diámetro, que contiene un cátodo cilíndrico de cobre de 70 cm de largo por 5 cm de diámetro, refrigerado con agua² a través de un tubo helicoidal soldado alrededor de su superficie externa. Dos soportes circulares de teflón mantienen centrada la posición del cátodo respecto al tubo exterior de vidrio. El ánodo, de acero inoxidable, cilíndrico, de 5 cm de longitud y 1,55 cm de diámetro en la superficie expuesta a la descarga, también está refrigerado internamente con agua. Está colocado lateralmente en el centro de la célula, soportado por un tubo de vidrio perpendicular al cuerpo principal de la misma mediante tres juntas de material elastómero (vitón), que garantizan el sellado del sistema a vacío y permiten regular su distancia al cátodo. La descarga entre ambos electrodos se produce a través de un orificio circular practicado en el centro del cátodo, de 1,5 cm de diámetro.

Bajo condiciones adecuadas de presión y corriente, la descarga llena completamente el volumen del cátodo. Para evitar que la descarga se extienda por la superficie exterior del mismo, se coloca un tubo de vidrio entre ambos electrodos. La longitud de este tubo, que puede seleccionarse convenientemente, define la

² Normalmente los valores de presión y caudal en el agua de refrigeración son de 2,4 Kg/cm² y 90 l/h; y una temperatura de aproximadamente 20°C, en circuito cerrado.

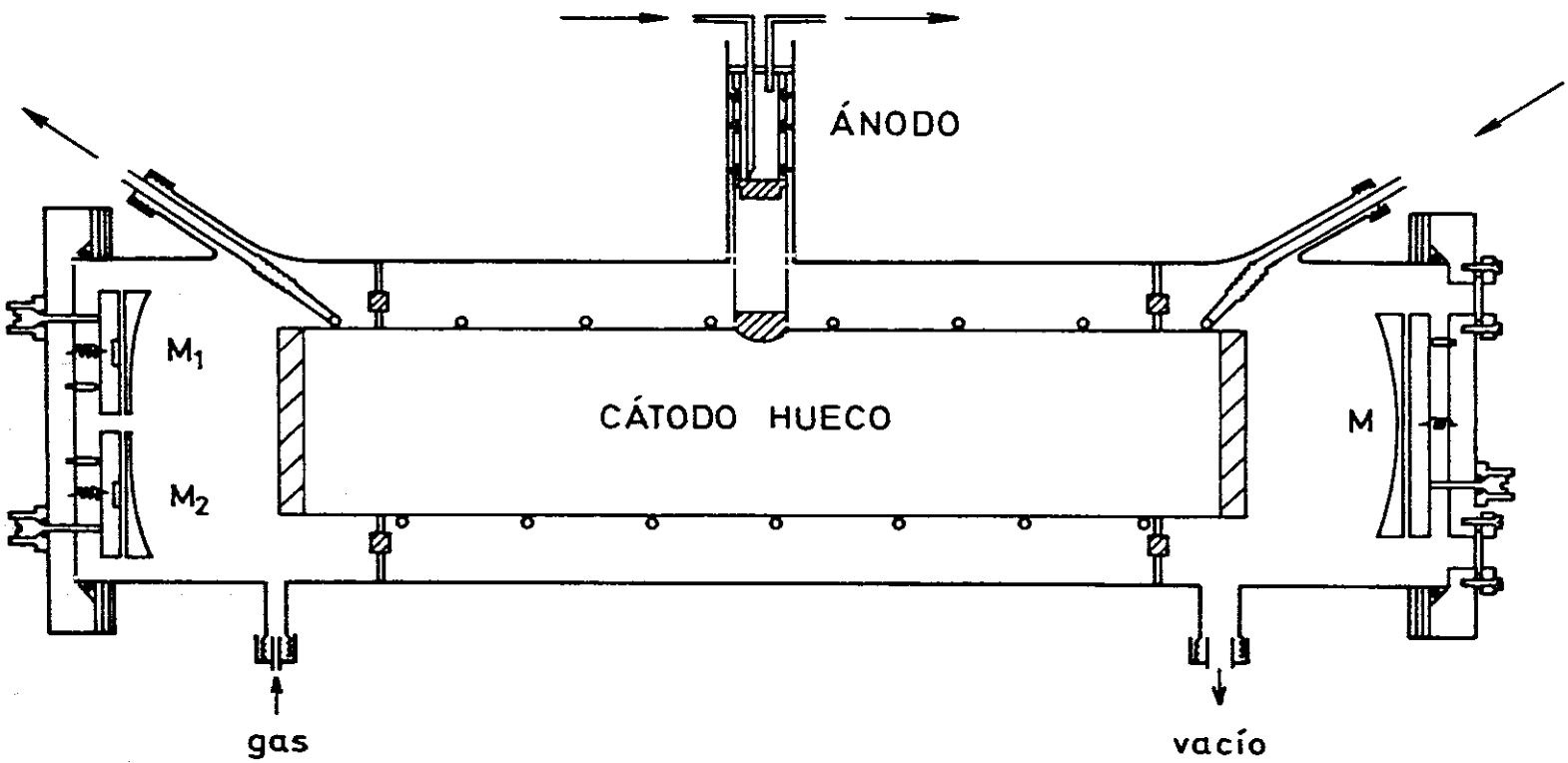


Figura 2.3: Célula de descarga en cátodo hueco. Las flechas indican el sentido del agua de refrigeración de los electrodos.

distancia deseada entre ánodo y cátodo. Con el mismo fin de confinar el volumen de la descarga, se rodean con teflón tanto los extremos del cátodo, como los del tubo de refrigeración.

Como consecuencia de las sucesivas descargas, se van acumulando depósitos sólidos en la superficie de los electrodos, lo que dificulta el ulterior inicio de la descarga, que, si se produce, se muestra mucho más inestable. Cuando ésto ocurre, es suficiente limpiar y pulir la superficie del ánodo para restablecer el modo de operación (cuando se trabaja con hidrocarburos, esta limpieza necesita ser más frecuente). La limpieza del cátodo resulta menos crítica. Para ahorrar tiempo y evitar pulir constantemente la superficie del ánodo, se coloca una lámina circular de acero inoxidable de 0.1 mm de espesor sobre el ánodo, asegurando el contacto eléctrico con una pintura conductora (Nural 11), de manera que basta con cambiar esta lámina cada vez que la superficie esté "sucia".

La célula incorpora un sistema óptico multipaso en montaje de White [WHI42], para aumentar el recorrido óptico en espectroscopía de absorción. Dicho sistema consta de tres espejos cóncavos esféricos de aluminio con el mismo radio de curvatura ($R=951$ mm) situados en el interior de la cámara. La configuración se muestra en la figura 2.4a. Los espejos M_1 y M_2 están colocados muy próximos, según se aprecia en 2.4a, en un extremo de la célula, mientras que el espejo M se sitúa en el extremo contrario. La distancia entre los espejos M_1 y M_2 y el espejo M , se ajusta desde el exterior de tal modo que los centros de curvatura de M_1 y M_2 están sobre la superficie del espejo M , mientras que el centro de curvatura de M se encuentra en el punto medio de separación entre M_1 y M_2 . Dicho montaje establece un sistema de focos conjugados sobre las superficies reflectantes de los espejos, por el cual, toda la luz que parte de un punto de M_1 , llega a M y se refleja en M_2 , y toda la luz que parte de M_2 se vuelve a focalizar en la posición original de M_1 ..., tal como se indica en la figura 2.4b, donde se muestra un ejemplo del camino que

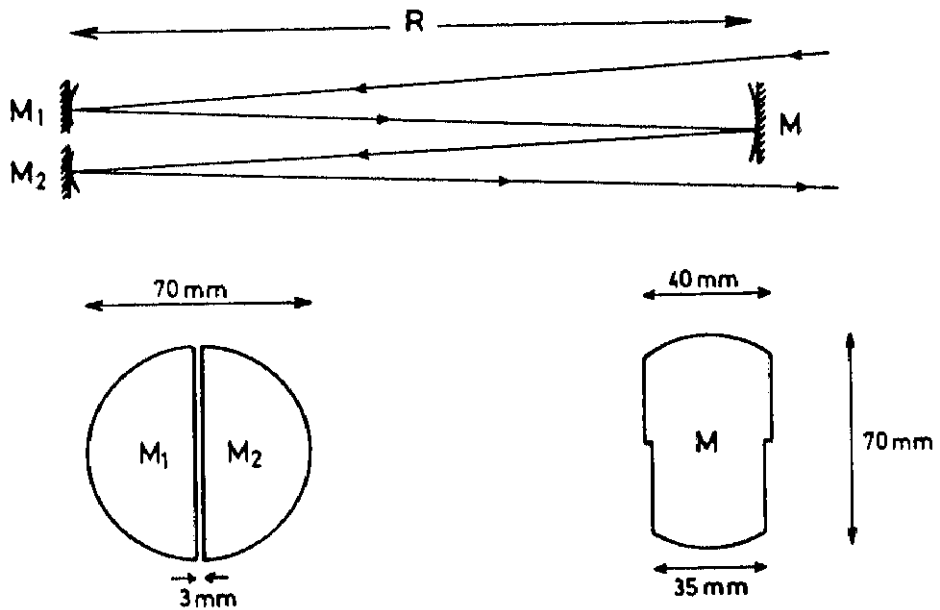


Figura 2.4a: Sistema óptico multipaso, configuración de White.

sigue la luz que entra en la célula para el caso en el que se producen tres reflexiones en el espejo M. Para saber el número de pasos que recorre la luz en el interior de la célula, basta con ver el número de imágenes existentes en el espejo M. Así, si el número de reflexiones en M es N, se obtienen $2N+2$ pasos en el interior de la célula. Para conocer la longitud óptica, basta multiplicar este número por la longitud existente entre los espejos. Utilizando este sistema, se consigue un recorrido óptico en nuestro caso, de hasta 20 metros aproximadamente, que corresponde a 9 reflexiones en el espejo frontal. Sin embargo, suelen usarse recorridos algo menores tratando de optimizar la relación existente entre el camino de absorción y las pérdidas en intensidad del haz luminoso en las sucesivas reflexiones. Por otro lado, la

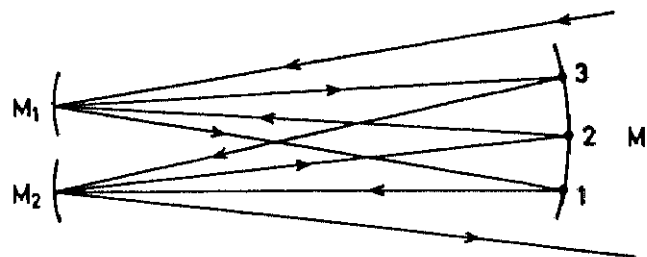


Figura 2.4b: Camino que sigue la luz en el interior de la célula multipaso.

superficie aluminizada de los espejos se ensucia paulatinamente por los vapores del aceite de la rotatoria responsable del bombeo de gases, y por el propio proceso de la descarga, perdiendo reflectividad lentamente hasta que se aluminizan de nuevo.

Los extremos de la célula, de aluminio, soportan cinemáticamente los espejos y sellan la célula a vacío mediante juntas de vitón. El extremo de la célula correspondiente al espejo M, incorpora dos ventanas de F_2Ca , para entrada y salida del haz infrarrojo que se usa en absorción, y ambos extremos disponen de reguladores roscados con cierre hermético, que, como ya se ha mencionado, permiten orientar los espejos desde el exterior, para alinearlos y para conseguir el camino óptico deseado.

2.2.2 SISTEMA DE GASES Y BOMBEO

La célula se mantiene a vacío mediante una bomba mecánica rotatoria (Telstar RD-18)³ y una trampa de nitrógeno líquido, insertada en la línea de bombeo, que permite obtener una presión residual de aproximadamente 10^{-3} mbar. La trampa de nitrógeno líquido provoca la condensación en sus paredes frías de ciertas sustancias, como el aceite de la rotatoria, reduciendo la presencia de residuos en el sistema que, además de perturbar el vacío, pueden contaminar más rápidamente la superficie de los espejos del sistema multipaso.

La descarga eléctrica se efectúa sobre un gas que atraviesa la célula en flujo continuo, como se muestra en la figura 2.5. La extracción de gases se regula mediante la válvula V9 de ángulo recto (Leybod-Heraeus DN25 KF) y distintas conexiones realizadas con accesorios de vacío de 25 mm de diámetro interior, que

³ La rotatoria bombea a una velocidad nominal de 18 m³/h

comunican el sistema de bombeo a la célula de vidrio a través de un tubo flexible de 25 mm de diámetro.

Normalmente, el gas que se introduce en la célula por la entrada A del sistema de conducción de gases, proviene de bombonas comerciales, la presión a la salida de éstas se regula con ayuda de un manoreductor de doble expansión (SEO-

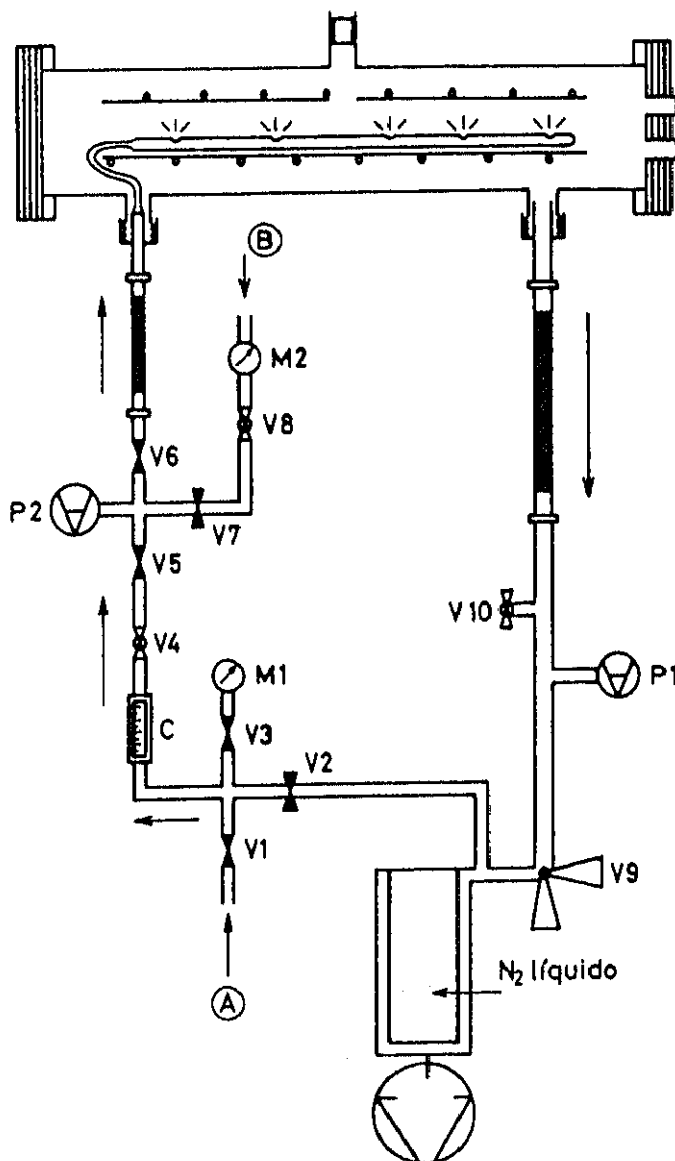


Figura 2.5: Sistema de bombeo y mezcla de gases. Los distintos elementos se explican en el texto.

HB5300/1) y se mide con un manómetro de membrana M1 (Diavac:0-1 bar). Varias válvulas de bola (Whitey B4256-MM), situadas a lo largo de toda la línea, son útiles para aislar distintas zonas, bombear partes separadamente, y definir el sentido de circulación del gas. Así, cuando la célula opera normalmente, la válvula V2 permanece cerrada, abriéndose exclusivamente cuando se desea bombear rápidamente todo el sistema de entrada de gases, por ejemplo cuando se procede a estudiar un nuevo gas. Por lo tanto, el sentido de circulación del gas en el sistema, es el indicado por las flechas en la figura. El flujo de gases en la célula se regula mediante la válvula de ajuste fino V4 (Nupro B6MG-MM). Todo el sistema de conexión de la entrada de gases se ha realizado con ayuda de uniones y componentes Swagelock, tubo de cobre de 6 mm de diámetro externo, y, en contacto con el vidrio, tubo flexible de acero del mismo diámetro, para evitar tensiones mecánicas. Dicho tubo de acero, con extremos rectos, se conecta a la célula, lo mismo que el de extracción de gases, a través de sendos tubos de rosca en vidrio, Quickfit, que forman parte de la misma, con sus correspondientes juntas tóricas y sistemas de cierre.

Aunque habitualmente la célula trabaja con un único gas en estado puro, también se puede producir la descarga con mezcla de dos o más gases. Ésto se consigue haciendo pasar el segundo gas por la entrada B, sin más que abrir la válvula V7 y regulando la entrada con ayuda de la válvula de ajuste fino V8 y del manómetro M2 (Wika:(-1)–1,5 bar), procediendo de forma análoga a la mencionada para A. El control del flujo de gas que atraviesa la célula, se hace mediante un caudalímetro (Rota MIV.03), con rango de medida entre 0,2 y 2 l/min en condiciones normales de presión y temperatura, C en la figura, y las presiones a la entrada y la salida de la célula de descarga se determinan con medidores de presión por conducción térmica tipo Pirani, P1 y P2 (Balzers TPR010), de manera que, en todo momento, se tiene información acerca de la presión de gas que está presente en la cámara. Por último, la finalidad de la válvula V10 es permitir la entrada de aire en la célula, necesaria cuando se quiere abrir la cámara a presión atmosférica.

Para conseguir que la distribución de gas en el interior de la célula sea lo más homogénea posible, se coloca un tubo de vidrio (0,8 cm de diámetro interior y 70 cm de longitud), con cinco orificios equidistantes longitudinales de 1 mm de diámetro, en el interior del cátodo, apoyado por su parte inferior, y conectado por un tubo de goma muy flexible a la toma de gas.

2.2.3 CONEXIONES ELÉCTRICAS

La descarga eléctrica puede establecerse en corriente continua o bien en corriente alterna, modulada a distintas frecuencias. Aunque en las primeras pruebas de funcionamiento de la descarga se ha usado corriente continua, en este apartado se exponen los distintos montajes eléctricos para descargas moduladas, que se han utilizado posteriormente para realizar el método de detección espectroscópica original de este trabajo. Para producir la descarga en corriente continua, basta conectar el polo positivo de un generador de alta tensión a través de una resistencia de carga al ánodo de la célula, mientras que el polo negativo se conecta al cátodo.

La descarga alterna puede realizarse para un amplio rango de frecuencias. En este trabajo se han usado frecuencias comprendidas entre aproximadamente 15 Hz, y dos órdenes de magnitud más, utilizándose distintos esquemas eléctricos para altas y bajas frecuencias, que se muestran a continuación:

El montaje experimental inicial, utilizado para descargas moduladas a alta frecuencia (del orden del KHz), se muestra esquemáticamente en la figura 2.6a.

La señal de onda cuadrada producida por un generador de impulsos comercial de retardo variable (Stanford DG535) se lleva a un amplificador de potencia (1200 W, 110 V) que trabaja en frecuencias de Audio (ALTAIR MF-1200), y su salida se

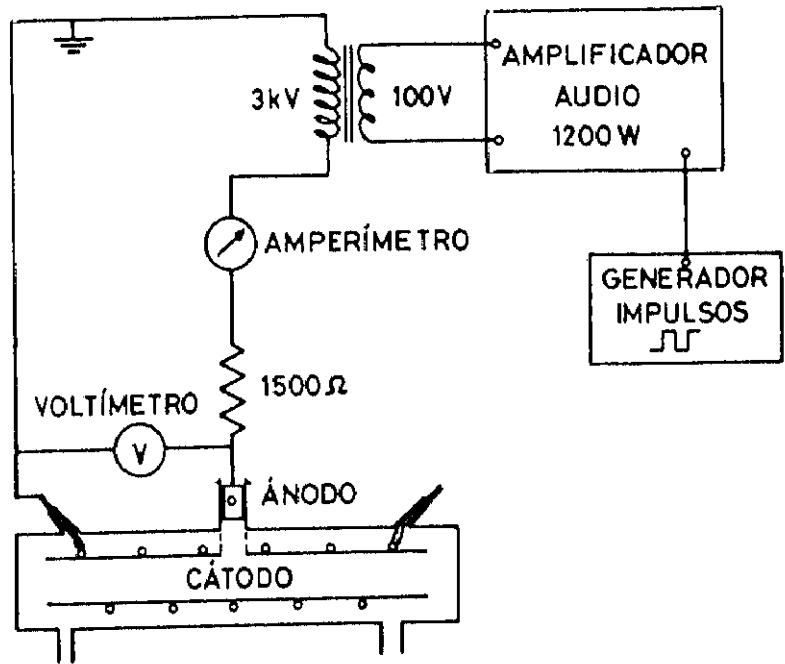


Figura 2.6a: Montaje experimental para la modulación de la descarga a altas frecuencias.

lleva a un transformador de ferrita elevador de voltaje (100 V-3 KV), que opera para frecuencias de hasta 15 KHz. Graduando la ganancia del amplificador, se regula la

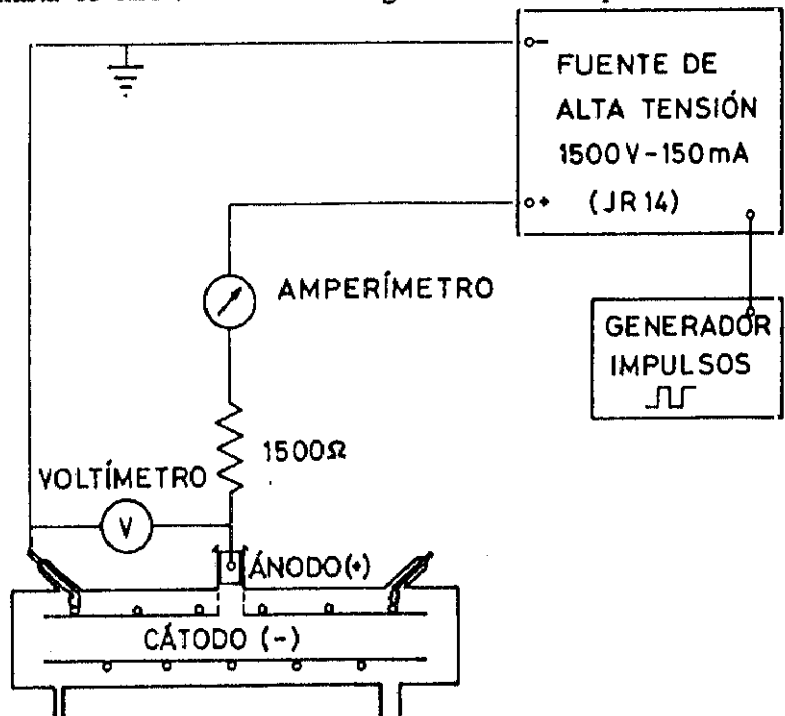


Figura 2.6b: Montaje experimental para la modulación de la descarga a bajas frecuencias.

tensión a la salida del transformador, que se aplica al ánodo de la célula, a través de una resistencia de 1500Ω , que soporta una potencia de 250 W. El control de la tensión y la corriente aplicada a la célula se realiza mediante un voltímetro y un amperímetro dispuestos en el esquema según se muestra en la figura. Para frecuencias inferiores a 100 Hz, la eficiencia del amplificador disminuye notablemente, además por debajo de 50 Hz, no es posible el uso del transformador de ferrita, ya que se reduce mucho la impedancia del primario con el secundario a vacío, lo que aumenta inaceptablemente el consumo de potencia y puede conducir a que se funda el transformador. Por ello, para frecuencias menores, hubo que modificar el montaje anterior. El sistema eléctrico para modulación a bajas frecuencias se muestra en la figura 2.6b .

La señal de onda cuadrada procedente del generador anteriormente citado, se lleva a una fuente de alta tensión, especialmente diseñada para su conmutación a bajas frecuencias, construida en el laboratorio (JR14 (1500 V, 150 mA); el esquema electrónico se muestra al final del capítulo, en la figura 2.10), y se conecta a los electrodos a través de la resistencia de 1500Ω . Este montaje permite trabajar con un rango de frecuencias que abarca desde la corriente continua, hasta algo más de 100 Hz.

2.3 CARACTERIZACIÓN

Es muy difícil hacer una caracterización general de la célula de descarga, ya que hay muchos factores que influyen decisivamente en su comportamiento. Una de las variables fundamentales que determina los rangos de operatividad, es la naturaleza del gas que se introduce en la cámara. En las primeras pruebas de funcionamiento de la célula se usaron fundamentalmente gases nobles, como neon y argon, que permiten operar con mayor limpieza que los hidrocarburos,

comprobando su operatividad y estimando rangos de tensión y corriente para los que la descarga permanecía estable. Así, se muestra como ejemplo la figura 2.7, donde se observan las curvas características (I-V) para neon y argon en descarga modulada a frecuencias del orden de 1 KHz, para distintas presiones de gas.

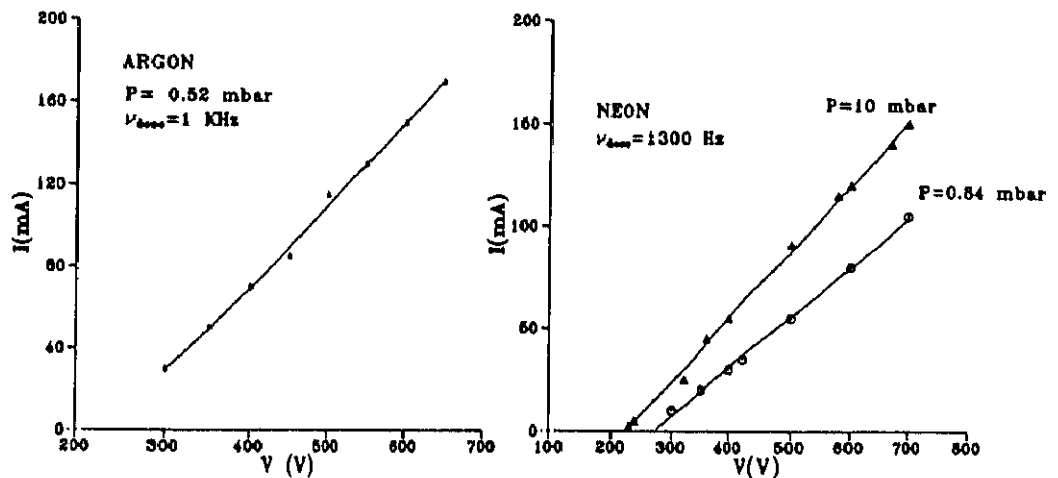


Figura 2.7: Curva característica para neon y argon a distintas presiones.

La descarga se inicia para valores de tensión cercanos a los 1000 V; una vez producida ésta, la tensión entre los electrodos disminuye y pequeñas variaciones de la misma dan lugar a cambios significativos de corriente, como corresponde a este tipo de dispositivos. La descarga permanece estable hasta valores de corriente superiores a 100 mA.

Además del tipo de sustancia, la tensión aplicada sobre los electrodos, y la intensidad de corriente que atraviesa el gas, otros factores que influyen en el comportamiento de la descarga son tanto la presión de gas en la célula, como el flujo que la atraviesa, y la distancia existente entre los electrodos. Así, se ha observado que a medida que aumenta la presión, para un valor de tensión constante, los valores de intensidad de corriente aumentan, hasta un valor máximo, a partir del cual vuelve a decrecer. Este valor depende del tipo de gas presente en la célula, de manera que

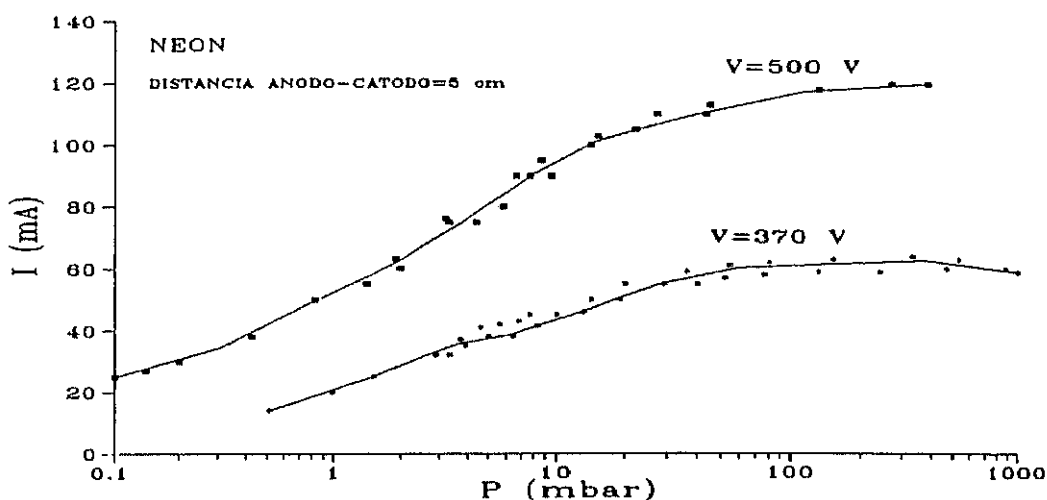


Figura 2.8: Intensidad de corriente en función de la presión para neon, tomando distintos valores de la tensión eléctrica.

la presión idónea de operación dependerá, como se ha indicado, de la naturaleza del gas que soporta la descarga. En la figura 2.8 se muestra la corriente que atraviesa la célula como una función de la presión de gas para neon con una distancia entre electrodos de 5 cm y para dos valores de potencial distintos.

Al disminuir la distancia entre ánodo y cátodo, se pueden alcanzar mayores presiones de gas sin que ésto provoque alteraciones indeseables en el modo de operación de la descarga. Se han probado distancias entre cátodo y ánodo de 3, 5 y 7 cm, para estudiar este efecto, trabajando normalmente con la distancia intermedia de 5 cm, para la que las descargas a las presiones habituales (del orden de 1 mbar), se presentan más estables.

2.4 DESCARGAS DE METANO

Una vez caracterizada la célula de descarga, en cuanto a sus rangos de operación y estabilidad, el siguiente paso fue producir descargas encaminadas a la

producción del radical metilo.

En primer lugar, se efectuaron descargas en metanol en estado de vapor a fin de utilizar este compuesto como precursor. Para utilizar dicho compuesto, el gas que se introduce en la cámara de descarga procede de una célula de vidrio con metanol líquido, provista de una válvula que permite el paso del vapor hacia el sistema. El gas residual de la célula se evacúa, después de congelar el metanol a la temperatura del nitrógeno líquido. Cuando el metanol se licúa de nuevo, se puede medir la presión de vapor del líquido a una temperatura dada mediante un manómetro de membrana (ver figura 2.5) y es introducido en la célula de descarga según se ha explicado en el apartado 2.2.2 de este capítulo. Sin embargo, para dicha sustancia, la descarga se muestra muy inestable y requiere una limpieza muy frecuente del sistema para asegurar su funcionamiento.

Para el gas metano, que se eligió finalmente como precursor, el

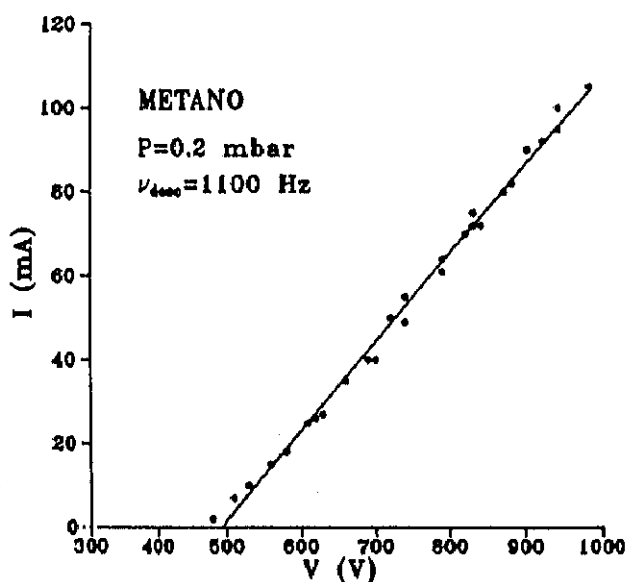


Figura 2.9: Curva característica para metano, en una descarga modulada a 1100 Hz y una presión de 0,2 mbar.

procedimiento de caracterización fue el mismo utilizado para los gases nobles, a saber, estudiar su curva característica I-V y rangos de operatividad estable en función de la presión y de las frecuencias de modulación. No obstante, al abordar posteriormente el estudio espectroscópico hubo que revisar las condiciones de descarga, una vez asegurada la presencia del radical en la misma, con el fin de optimizar la sensibilidad de las medidas. La descarga en metano se ha efectuado modulada a frecuencias comprendidas entre aproximadamente 18 Hz y 3 KHz, manteniéndose estable en todos los rangos. Los valores de presión en los que se ha caracterizado la descarga han estado comprendidos entre 0,1 y 17 mbar, con flujos de gas de aproximadamente 8,6 mbar·l/s, observándose que en un aumento de presión produce el confinamiento de la zona iluminada del cátodo a su parte central más cercana al ánodo, mientras que para presiones menores o iguales a 1 mbar, la descarga se propaga a lo largo de todo el interior del cátodo. Los valores máximos de tensión y corriente aplicados han sido de 1000 V y 105 mA respectivamente. En la figura 2.9 se muestra una de las curvas características I-V para este gas, a una frecuencia de modulación de 1100 Hz.

Los valores que toman las distintas variables no son independientes, de manera que cuando se cambia, por ejemplo la presión del gas, es preciso reajustar los parámetros de tensión y corriente para que la descarga siga operando de modo suficientemente estable, sin introducir fluctuaciones que provoquen excesivo ruido eléctrico en las medidas posteriores.

Otro factor a tener en cuenta en las descargas realizadas con metano es el estado de limpieza de la célula. Ya se ha indicado, que al producir descargas con este gas (al igual que con metanol), se depositan residuos sólidos sobre todo el sistema; en estas condiciones, la operatividad de la descarga empeora notablemente. De manera que, después de un período de tiempo de funcionamiento continuado de la cámara (por ejemplo un día), es necesario aumentar el valor de la tensión aplicada

para que se inicie la descarga, a pesar de lo cual, ésta se muestra mucho más inestable, sufriendo fluctuaciones de corriente de hasta el 50 %, que se ponen de manifiesto en forma de destellos luminosos intermitentes a lo largo de todo el cátodo. Se ha comprobado también que alternativamente, descargas en aproximadamente 1 mbar de aire mantenidas durante algunos minutos eliminan parte de los residuos que se depositan sobre el ánodo, y permiten prolongar el tiempo de medida. No obstante a veces, estos depósitos sólidos interfieren tanto que impiden el inicio de la descarga. En estas condiciones, es conveniente limpiar todo el sistema retirando dichos residuos, aunque generalmente basta con cambiar diariamente la placa circular situada en el ánodo.

En las pruebas iniciales, no se prestó mucha atención al control de flujo en la cámara, ya que las descargas en gases nobles exclusivamente excitan el gas, sin riesgo de cambiar la estructura intrínseca del mismo. Sin embargo, cuando se producen descargas en metano, uno de los efectos de la descarga es la ruptura de enlaces químicos, con lo que buena parte del metano inicial, que actúa como precursor del CH_3 , desaparece y en cambio, aparecen sustancias estables distintas como etileno o etano. Por tanto, es necesario producir un flujo adecuado de metano que garantice su renovación constante en la célula y elimine mediante el bombeo gran cantidad de los productos resultantes de la descarga. Además, se ha observado que, para una misma presión de trabajo, la estabilidad de la descarga es mayor y más duradera al aumentar el flujo de gas. También se han realizado algunas pruebas con mezclas de metano y helio, comprobándose que la estabilidad de la descarga mejora notablemente. En el capítulo 5 de esta Memoria se verá que la adición de helio ha facilitado en algunas ocasiones la asignación de algunas transiciones espectrales.

Una vez establecidos los rangos de operatividad de la descarga de metano, el siguiente paso fue comprobar la presencia del radical metilo. En el capítulo 3 se muestra un estudio por espectroscopía de masas destinado a estimar la eficiencia de

la descarga en la producción del radical.

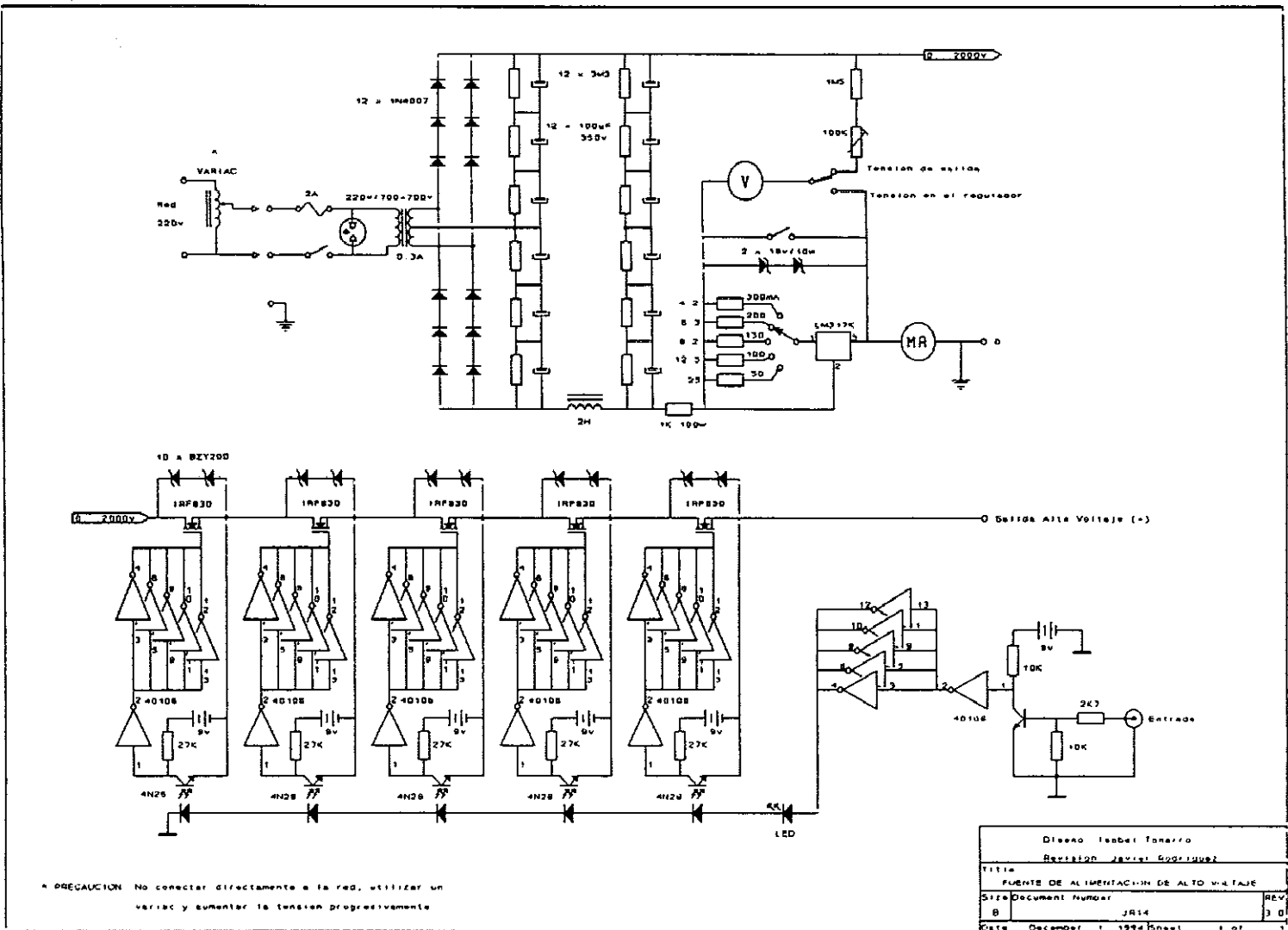


Figura 2.10: Esquema electrónico de la fuente de alta tensión JR14.

Capítulo 3

ESPECTROMETRÍA DE MASAS DEL CH₃ MEDIANTE LA TÉCNICA DE IONIZACIÓN EN EL UMBRAL

3.1 INTRODUCCIÓN

El radical metilo se puede generar mediante diversos métodos experimentales, tal como se cita en el capítulo 1 de esta memoria, a partir de distintas sustancias precursoras. Por citar ejemplos, algunas de las técnicas utilizadas son:

- Pirólisis, a partir de dimetil sulfóxido (DMSO) [HUD83], o di-ter-butil peróxido (DTBP) [YAM81];
- Fotólisis, fundamentalmente a partir de yoduro de metilo (CH_3I) [LAG82], o acetona ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ([DON87], [DON86], [WOO91]).
- Descargas eléctricas luminiscentes ([AMA82^b], [YAM81]) y de radiofrecuencias ([TOY89], [KOJ89], [JAC94]), a partir de las sustancias anteriores u otras como CH_3SH , CH_3OH o CH_4 .

Estas técnicas se han usado tanto en trabajos de espectroscopía óptica, como en estudios de procesos de deposición.

Sin embargo, anteriormente a este trabajo, el radical CH_3 no se había generado mediante descarga en cátodo hueco, pese a que sus propiedades son muy similares a las de las descargas luminiscentes, y su geometría, capaz de proporcionar un largo recorrido óptico en el interior del cátodo, resulta especialmente adecuada para espectroscopía de absorción. En este trabajo se ha elegido dicha técnica de producción, tomando como gas precursor el metano tal como se ha indicado en el capítulo 2.

Una vez comprobada la operatividad de la descarga, resulta necesario comprobar su rendimiento como fuente de radicales CH_3 . La eficiencia de la descarga en la producción de estos radicales, se ha analizado en este trabajo, en primer lugar, por espectrometría de masas mediante un espectrómetro cuadrupolar con ionización por impacto electrónico. Para ello, se ha empleado la técnica de ionización en el umbral ([ELT47]) que se basa en la diferencia existente entre el potencial de disociación del CH_4 para dar CH_3^+ (14,3 eV) y el potencial de ionización del radical libre CH_3 (9,8 eV). La utilización de dicha técnica resultó necesaria para evitar la formación en el ionizador del espectrómetro de fragmentos CH_3^+ a partir del metano precursor, procedente de la célula de descarga en mucha mayor concentración que el radical. En este capítulo se describe la utilización de dicha técnica y los resultados obtenidos con ella. No obstante, en primer lugar, se han incluido unas previsiones de las distintas especies que es posible encontrar en una descarga, comprobadas posteriormente para nuestro caso mediante espectrometría de masas convencional.

3.2 ESPECIES GENERADAS EN LA DESCARGA

Como ya se ha indicado en el capítulo 2, cuando un gas poliatómico a baja presión se somete a una descarga eléctrica, se genera un plasma en el que aparecen, además de iones y radicales neutros, otros productos estables procedentes de los procesos de recombinación.

Una vez iniciada la descarga, el primer proceso que tiene lugar es la colisión de los electrones acelerados por el campo eléctrico, con el gas de llenado, produciendo la ionización y/o disociación del mismo. Los procesos de transporte y colisión electrónicos han sido estudiados con detalle para el CH_4 , y existen varios trabajos donde se estudian las secciones eficaces de los procesos de ionización y

disociación para este gas ([MAR80], [PLE83], [CHA86] y referencias en él).

Además de estos procesos electrónicos, en el plasma también se producen sucesivas colisiones entre el propio CH_4 y los fragmentos generados en los procesos de disociación. Las reacciones químicas homogéneas en fase gaseosa entre el metano y los distintos productos hidrocarbonados también han sido estudiadas con detalle, debido fundamentalmente a la tradicional importancia de estas reacciones en los procesos de combustión ([TSA86], [RAV88], [NIK90]).

Por otro lado, debido al gran interés que vienen suscitando en la actualidad las técnicas de deposición química en fase gaseosa, por su utilidad en procesos de crecimiento de microdiamantes y películas delgadas de carbón amorfo, últimamente se han realizado grandes esfuerzos destinados a proponer modelos cinéticos que reproduzcan el comportamiento completo de los plasmas de CH_4 ([TAC84], [RHA91], [KLI89], [DAV92]), a fin de optimizar la eficiencia de los depósitos, atendiendo a las distintas variables que influyen en dichos procesos (presión del gas, valor del flujo, temperatura...). En estos modelos se incluyen las reacciones heterogéneas que tienen lugar entre la fase gaseosa y la superficie sólida donde se produce el depósito y las pérdidas por difusión.

No es el objetivo de este trabajo presentar un estudio exhaustivo de la cinética que tiene lugar en el plasma de CH_4 generado a partir de una descarga eléctrica, sin embargo, es conveniente presentar un breve repaso de algunas de las reacciones que tienen lugar, para entender qué se esperaba registrar *a priori* en los espectros de masas, y comprender mejor los resultados obtenidos. En este punto, básicamente se tendrán en cuenta las reacciones químicas en fase gaseosa y las ionizaciones y disociaciones por impacto electrónico. La discusión acerca de las reacciones con la superficie donde se produce el depósito y las pérdidas debidas a la difusión se hará en el capítulo 6.

En las tablas 3.1 y 3.2 se presentan algunos de los procesos más relevantes para nuestro estudio, que tienen lugar en presencia de una descarga eléctrica, junto con los valores de las constantes de velocidad de la reacción tomados de las referencias [KLI89], [DAV92] y [TAC84]. En estos trabajos, los autores proponen simulaciones teóricas del plasma de CH_4 partiendo de la ecuación de balance de la densidad de las distintas sustancias presentes. Las predicciones teóricas se comparan con los resultados obtenidos mediante distintas técnicas experimentales en reactores de deposición, donde el plasma es producido, generalmente por radiofrecuencias:

En la referencia [TAC84], se utiliza una frecuencia de modulación de 13,56 MHz. A partir de estudios de absorción infrarroja con una láser de He-Ne emitiendo a $3,39 \mu\text{m}$, que coincide con una de las líneas de la banda de vibración ν_3 del CH_4 , los autores estiman el grado de disociación del metano, y deducen la concentración de distintas sustancias inestables. Asimismo, en dicho trabajo se realiza un estudio de la variación de estas concentraciones, en función de parámetros tales como la potencia de la descarga, la presión del gas y el flujo que atraviesa al reactor.

En la referencia [KLI89] se hace un estudio comparativo entre las predicciones de ciertos modelos teóricos y la variación experimental de las concentraciones de las distintas sustancias presentes en el plasma en función del tiempo, en un reactor de flujo, mediante un filtro de masas cuadrupolar situado en una cámara anexa al reactor. El detector de masas se encuentra orientado en el sentido de avance del gas en el reactor (*downstream*). El estudio de las concentraciones detectadas se efectúa para valores de flujo de gas comprendidos entre 200 y 3 cm^3/min , para una presión de gas de 0,3 torr en el reactor y una temperatura estimada en el plasma de 293 K, con una descarga de 2 MHz y 15 W de potencia.

En la referencia [DAV92], se realiza un estudio de espectroscopía infrarroja

de absorción mediante un láser de diodos sintonizable, en un reactor de deposición que opera a una frecuencia de 20 KHz. A partir de los datos de absorbancia obtenidos, sus autores estudian la concentración en la descarga del radical CH_3 y de especies estables como CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 y C_2H_2 . De la misma forma que las anteriores referencias, Davies *et al.* realizan estudios de dependencia de la concentración de dichas especies en función de distintos parámetros que afectan a los procesos que tienen lugar en el reactor: potencia de la descarga, distancia entre electrodos, flujo de gas y presión.

Tabla 3.1: Reacciones de disociación e ionización por impacto electrónico y constantes de velocidad en un plasma de CH_4 ([KLI89], [TAC84], [DAV92]):

REACCIÓN	K ($10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$)
$e + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + e$	450
$e + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2 + e$	73
$e + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H} + e$	37
$e + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} + e$	1700
$e + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + e$	1700
$e + \text{C}_3\text{H}_x \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4 + e$	2300
$e + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H} + e$	200
$e + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+ + 2e$	478
$e + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} + 2e$	398
$e + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}_2 + 2e$	74
$e + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2 + \text{H} + 2e$	37
$e + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}^+ + 2\text{H}_2 + 2e$	13
$e + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{H}_2 + 2e$	3000
$e + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ + 2e$	3000
$e + \text{C}_3\text{H}_x \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{CH}_3 + 2e$	4000

Tabla 3.2: Reacciones en fase gaseosa entre las sustancias químicas formadas en un plasma de CH₄ ([KLI89], [TAC84], [DAV92]):

REACCIÓN	K (10 ⁻¹⁰ cm ³ /s)
CH ₃ + CH ₃ → C ₂ H ₆	0,37
CH ₃ + H → CH ₄	0,07
CH ₂ + H → CH + H ₂	2,7
CH ₂ + CH ₂ → C ₂ H ₂ + H ₂	0,52
CH ₂ + CH ₃ → C ₂ H ₄ + H	0,33
CH + CH ₄ → C ₂ H ₅	1
CH + C ₂ H ₄ → C ₃ H _x	2
CH + C ₂ H ₆ → C ₃ H _x	4
C ₂ H ₅ + H → CH ₃ + CH ₃	0,6
C ₂ H ₅ + CH ₃ → C ₃ H _x	0,42
C ₂ H ₄ + H → C ₂ H ₅	0,0028
H + H → H ₂	0,00001
CH ₄ ⁺ + CH ₄ → CH ₅ ⁺ + CH ₃	15
CH ₃ ⁺ + CH ₄ → C ₂ H ₅ ⁺ + H ₂	12

Los valores presentados en las tablas dependen de las condiciones experimentales en que se realicen las medidas, por lo tanto con ellas sólo se pretende mostrar un ejemplo más cualitativo que cuantitativo del proceso, a fin de proporcionar una visión general de las especies presentes en la descarga de CH₄, y de las diferentes reactividades que presentan las moléculas inestables allí formadas.

Todas las referencias mencionadas anteriormente, coinciden en afirmar que la especie inestable mayoritaria en estos plasmas es el metilo, el cual está considerado como uno de los radicales más "estables"; otros radicales como el CH,

CH_2 , $\text{C}\dots$, son producidos en menor proporción y, unido a ésto, su alta reactividad hace que se recombinen mucho más rápidamente. Por tanto su concentración en estos plasmas es mucho más pequeña que la correspondiente al CH_3 .

Como productos estables de recombinación, los que aparecen en el plasma en mayor concentración son el C_2H_2 , el C_2H_4 y el C_2H_6 .

En cuanto a los iones formados en el plasma, en la referencia [STU68], en la que se utiliza un montaje especialmente diseñado para la detección de estas partículas cargadas, se estima que son mayoritariamente el CH_5^+ y el C_2H_5^+ . En la referencia [TAC84] también se propone como ión mayoritario el CH_5^+ . En nuestro caso, por consideraciones geométricas, no se espera encontrar iones que lleguen a la zona de ionización del cuadrupolo.

Los datos presentados en las tablas 3.1 y 3.2 sirven como punto de partida para investigar el espectro de masas de la descarga de metano en cátodo hueco, útil para la detección del radical CH_3 y para obtener alguna información adicional sobre la formación de otros productos de recombinación.

3.3 EL ESPECTRÓMETRO DE MASAS. SISTEMA EXPERIMENTAL

Como es bien sabido ([SCO88]), los espectrómetros de masas constan básicamente, en general, de tres elementos fundamentales, a saber:

- Fuente productora de iones a partir de la sustancia neutra a analizar: *ionizador*.
- Sistema capaz de seleccionar las partículas cargadas atendiendo a su

relación masa/carga: *filtro de masas*.

— Colector capaz de recoger los iones seleccionados por el filtro de masas: *detector*.

En este trabajo, se han utilizado dos espectrómetros comerciales con filtro cuadrupolar (en adelante QMS: Quadrupole Mass Selector). Ambos espectrómetros producen la ionización de partículas neutras mediante el impacto de los electrones originados por emisión termoiónica en un filamento de wolframio incandescente, convenientemente acelerados. Los filtros de masas cuadrupolares seleccionan las partículas, previamente ionizadas, atendiendo a su relación masa/carga, mediante campos eléctricos continuos (DC) y de radiofrecuencias (RF), que les son aplicados. Ambos disponen de un sistema de detección de iones mediante un colector tipo Faraday, "Faraday-Cup" si bien uno de ellos incorpora además un multiplicador de electrones secundarios (en adelante SEM: Secondary Electron Multiplier). Los espectrómetros utilizados se describen a continuación.

El sistema experimental utilizado en este capítulo, se muestra esquemáticamente en la figura 3.1. En ella aparecen los elementos básicos del montaje, que consiste en la célula de descarga en cátodo hueco, comunicada con una cámara de alto vacío donde se alojan los cuadrupolos, y la electrónica adicional, necesaria para el registro de las señales procedentes de los espectrómetros. A continuación se hace una descripción detallada de cada elemento:

Espectrómetro cuadrupolar QMS1:—

Consta de un ionizador por impacto electrónico (Extrel, mod. 041-4), un filtro de masas cuadrupolar (Extrel, mod. 7-324-9) y los dos detectores ya citados que pueden ser utilizados alternativamente. El multiplicador de electrones es de tipo channeltron (mod. 4870E, Galileo Electrooptics Corporation). El conjunto ionizador-

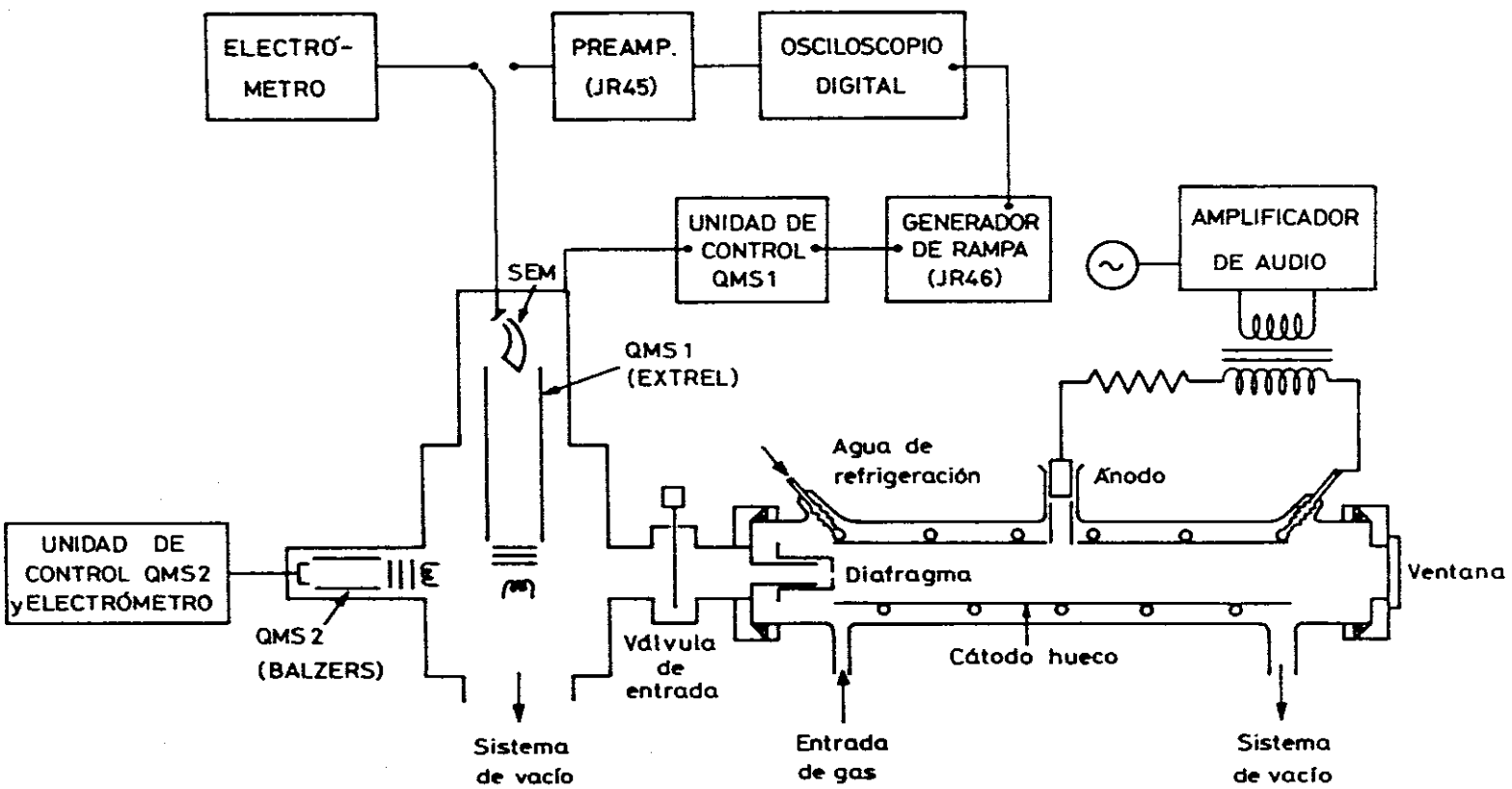


Figura 3.1: Sistema experimental para la detección del radical CH_3 mediante espectrometría de masas. Los elementos presentes en la figura se explican en el texto.

cuadrupolo-multiplicador de electrones (o colector tipo Faraday) forma un grupo compacto que se sitúa en el interior de la cámara, donde tiene lugar la detección.

En el exterior se encuentran los controles del ionizador (Extrel, mod. 020-2) y del cuadrupolo (Extrel, mod. QC-150, con fuente de radiofrecuencia con filtro de alto Q, "High-Q-Head" mod.011-15 a una frecuencia de 1,25 MHz para una corriente máxima de 210 mA); así como la fuente de alta tensión del multiplicador de electrones (Bertan, mod. 205A-05R).

IONIZADOR

Los iones formados se extraen de la región de ionización y se enfocan sobre el filtro de masas por medio de un sistema de lentes electrostáticas cuyos potenciales se controlan individualmente.

La energía cinética de los electrones se puede regular variando su potencial de aceleración entre 3 y 103 eV y, en general, se selecciona empíricamente para hacer máxima la sección eficaz de ionización de la sustancia estudiada. Dicha energía depende ligeramente de otros parámetros como son los potenciales del extractor y de las lentes, las funciones de trabajo y los potenciales de contacto en el ionizador, por tanto es difícil conocer su valor con exactitud. Para conocer la escala absoluta de energías en la ionización de una sustancia desconocida, se puede hacer un calibrado usando una sustancia con una energía umbral de ionización conocida¹. Este espectrómetro presenta la ventaja de poder regular de forma independiente tanto la energía de los electrones como los potenciales antes citados, así como la intensidad de corriente que atraviesa al filamento, de manera que, para cada caso concreto se pueden fijar distintos parámetros, obteniendo las condiciones de operación óptimas

¹ En este trabajo, se ha hecho un calibrado de la energía de los electrones ionizantes utilizando los datos de la sección eficaz del argón cerca de su umbral de ionización, como se muestra en el apartado 3.5.1 de este capítulo.

para realizar el estudio de la sustancia de interés.

FILTRO DE MASAS

La resolución de estos dispositivos suele definirse mediante el cociente $m/\Delta m$, donde m es el valor de la masa transmitida por el filtro y Δm es la anchura del pico. Esta relación depende de los valores de los campos DC y RF aplicados al cuadrupolo [SCO88]. Estos dispositivos ofrecen dos modos de operación posibles: $\Delta m = \text{cte}$ y $m/\Delta m = \text{cte}$. En el primero de ellos, la anchura del pico de la masa transmitida permanece constante, independientemente de la masa a la que se sintonice el filtro. Por ejemplo, si la anchura es de 1 u.m.a. a masa 100 y también 1 u.m.a. a masa 10, el sistema operaría en un modo Δm constante, con $\Delta m = 1$. Por otra parte, si la anchura de la masa transmitida es de 1 u.m.a. a masa 100 (resolución = 100/1) y 0,1 u.m.a. a masa 10 (resolución = 10/0,1), el modo de operación sería $m/\Delta m$ constante, con resolución de 100.

Sin embargo, en la práctica, los filtros de masas cuadrupolares normalmente operan entre los dos modos antes citados. Con este filtro de masas, la resolución que puede alcanzarse también es un valor que el usuario puede seleccionar desde el exterior, disponiendo de distintas escalas para masas bajas (1-40 u.m.a) y para masas altas. La máxima relación masa/carga que puede detectarse es de 360 u.m.a..

El espectrómetro QMS1 permite la selección de dos modos distintos de operación:

— Por una parte, se puede obtener un espectro de la zona de interés seleccionando el modo de barrido continuo (*Sweep*) en la unidad de control del cuadrupolo, para lo cual es necesario fijar, con los controladores dispuestos a tal fin, el valor de la primera masa que se desea estudiar y la anchura del espectro. Este modo de operación permite además realizar repetidos barridos iguales, que proporcionan la posibilidad de hacer un promedio en el espectro de masas, útil para

eliminar el ruido de fondo. En este modo de barrido la amplitud de la señal de radiofrecuencia es controlada por una señal eléctrica exterior, en forma de rampa, comprendida entre 0 y 10 V, que puede generarse de manera periódica, en forma de diente de sierra. El período de dicha señal nunca debe ser inferior al equivalente a varios ciclos del campo de radiofrecuencias del cuadrupolo, para asegurar que en cada punto de la rampa se están filtrando los iones con una relación m/q dada, con la resolución deseada. Con este fin, se ha construido en el laboratorio un generador de rampa con dos salidas (JR46). Una de ellas proporciona una salida periódica variable linealmente entre 0 y 10 V, y se conecta a la unidad de control del cuadrupolo para regular el barrido del espectro de masas. La otra salida da una señal impulsional de -15 V de pico, que coincide con el comienzo de la rampa, y se usa para sincronizar el barrido del instrumento donde la señal es registrada. La duración de la rampa puede variarse entre 0,6 y 200 s (los esquemas electrónicos de los circuitos diseñados en el laboratorio para la realización de este trabajo se muestran al final del capítulo, figuras 3.8 y 3.9).

— Por otra parte, el espectrómetro QMS1 permite seleccionar la relación m/q de modo manual (*Manual mass*), y fijarla en un valor concreto.

DETECTOR

La ganancia del multiplicador de electrones varía entre 10^5 y 10^7 V/A en función de la alta tensión aplicada (hasta un valor máximo de 3000 V). Sin embargo, el valor de dicha ganancia, no sólo depende de la alta tensión aplicada sino que además tiene una fuerte dependencia de otros factores que afectan a su funcionamiento, pudiéndose producir una disminución sustancial de su valor nominal por varias causas. Una de ellas es la contaminación con vapores de hidrocarburos (generalmente procedentes del aceite de las bombas difusoras) que forman capas aislantes en la superficie, disminuyendo la conductividad eléctrica del dispositivo. Por otra parte, la intensidad del flujo de partículas incidentes sobre el multiplicador también afecta a la eficiencia de conversión partícula/electrón, pudiéndose producir

una situación de saturación que impide el modo de funcionamiento deseado. Por último, con el tiempo, estos dispositivos disminuyen su eficiencia de modo sustancial tras muchas horas de trabajo acumuladas. Existen trabajos en la bibliografía que exponen algunas técnicas de regeneración para estos casos, dependiendo de las causas del descenso de su ganancia ([EGI69], [BED72], [GIB84]).

En nuestro caso, al finalizar las medidas que se presentan en este trabajo, el multiplicador de electrones presentó ganancias anómalamente bajas. El motivo de este descenso de eficiencia fue probablemente la exposición ocasional del multiplicador de electrones a flujos de partículas muy intensos, al tratar de discernir entre las señales correspondientes al gas portador, metano, y las del radical metilo, lo que obligó a utilizar un rango dinámico de varios órdenes de magnitud, como se verá más adelante. Otra causa posible fue el no disponer de una presión residual suficientemente buena ($\sim 10^{-6}$ mbar). De hecho, como es sabido, la señal procedente del multiplicador puede recogerse en modo de recuento individual de impulsos o en modo de corriente. Inicialmente se ensayó el primer modo de colección observándose que el radical metilo no podía distinguirse del fondo. Por ello, se aumentó considerablemente el valor de la alta tensión aplicada al multiplicador de electrones, para trabajar en modo de corriente, de manera que forzamos al mismo a trabajar en un régimen de elevada corriente (de hasta $1 \mu\text{A}$ cuando se detectaba el precursor), lo que provocó el descenso en su ganancia. Una vez puesto de manifiesto el problema, se intentaron los tratamientos típicos para estos casos, sin resultado alguno, por lo que finalmente hubo que reemplazar el detector por otro nuevo².

² El primero y más inmediato de los métodos descritos en la bibliografía es dejar reposar al multiplicador durante cierto tiempo, así si el problema es de envejecimiento o saturación por impacto de partículas, el propio dispositivo puede regenerarse y recuperar parte de su ganancia inicial. Otro método a aplicar cuando la pérdida de ganancia es debida a adsorción de vapor de agua, cosa que se produce cuando el detector permanece al aire, es calentar éste a temperaturas de hasta 100°C , para que se desorba el agua. Sin embargo, cuando el problema es de contaminación por otras sustancias, lo más apropiado es someterlo a un método químico, efectuando un baño con sosa cáustica (1 M), que es capaz de retirar las sustancias depositadas en forma de película sobre la superficie, procediendo después al lavado con abundante agua destilada y su posterior secado [GIB84]. En nuestro caso, dejamos reposar el multiplicador durante aproximadamente diez días, sin obtener ningún resultado satisfactorio. Posteriormente, se introdujo el multiplicador en un horno de desecado y después se realizó el tratamiento químico antes expuesto, pero tampoco se produjo un aumento de ganancia.

La señal que recoge el multiplicador (o el "Faraday-Cup") es, en cualquier caso, una señal de corriente que debe registrarse con la electrónica adecuada: contador de impulsos eléctricos, cuando se detectan iones individuales, electrómetro, etc. Cuando el instrumento de medida así lo requiere, resulta imprescindible convertir dicha señal de corriente en voltaje, bien haciéndola pasar por una resistencia eléctrica de valor conocido, bien utilizando un amplificador de corriente a voltaje.

En estas medidas, el espectrómetro QMS1 ha operado con el multiplicador de electrones secundarios (SEM) trabajando en modo de corriente. Dicho espectrómetro se ha utilizado con dos finalidades. Por una parte, para obtener el espectro de masas de las especies presentes en la descarga hasta 360 u.m.a.. Para ello, la señal en corriente dada por el SEM, se ha conectado a un preamplificador con ganancia 10^6 V/A y constante de tiempo de $1,5 \mu\text{s}$, construido en el laboratorio (JR45, su esquema electrónico se muestra en la figura 3.8), y la salida de éste se ha registrado mediante un osciloscopio digital (Tecktronix 2430A) sincronizado con el barrido de masas (mediante el generador de rampa JR46, cuyo esquema electrónico se muestra en la figura 3.9) trabajando en modo de promediado. Por otra parte, fijando de forma manual la relación $m/q=15$, correspondiente a la especie CH_3^+ y recogiendo dicha señal mediante un electrómetro comercial (Keithley 614), se ha estimado la concentración de metilo generado en la descarga, al variar la energía de ionización de los electrones alrededor y por encima del umbral, tal como se describe en el apartado 6.2 de este capítulo.

El segundo espectrómetro utilizado en este trabajo, y que designaremos como QMS2 es de la firma Balzers, mod. QMG 112 y consta de cuatro módulos:

El Analizador (QMA120), que contiene la fuente de iones con su filamento incandescente, el filtro de masas cuadrupolar y el colector tipo "Faraday-Cup". Al

igual que en el caso del espectrómetro QMS1, este módulo opera a vacío en el interior de la cámara.

En el exterior se encuentran la unidad de control (QMS112), la electrónica del filtro de masas (QME112), con sus correspondientes fuentes de tensión (IS112, RF112, HV112), y el amplificador (EP112), con distintos valores de ganancia optativos, que permite la medida de las señales de corriente, muy débiles, proporcionadas por el Faraday Cup.

Este espectrómetro, más sencillo que el anterior, está diseñado para cubrir ciertas aplicaciones específicas. Además del estudio de gases residuales, es útil para la detección de fugas, como medidor de presiones tanto totales como parciales o para medidas de velocidad de bombeo, sin más que seleccionar el modo de operación deseado en la unidad de control.

La máxima resolución que alcanza el espectrómetro es de 0,3 u.m.a. y la máxima relación masa/carga que puede detectarse es de 200 u.m.a.

En contraste con el QMS1, este espectrómetro no permite un control manual directo sobre la energía del haz de electrones ionizantes, sino que, tiene prefijado un valor de 100 eV, para el cual la eficiencia de ionización es elevada, siendo, de hecho, éste el valor para el que están calibrados los patrones de fragmentación de la mayoría de las sustancias [RSC83]. Sin embargo este equipo, más compacto que el QMS1, dispone internamente de un electrómetro para registrar la señal que recoge el detector Faraday-Cup e incorpora una rampa interna de 0-10 V de amplitud para realizar el espectro de masas, con distintas velocidades de barrido (entre 10 y 10^{-3} s/u.m.a.). De esta forma, se puede realizar el registro del espectro de masas mediante un osciloscopio, sincronizando el disparo de éste con la rampa interna del espectrómetro. Los diferentes valores de ganancia del amplificador EP112,

comprendidos entre 10^{-5} y 10^{-11} A/V, conllevan diferentes valores de su constante de tiempo, tanto mayores, cuanto mayor es la ganancia, y que varían entre 0,04 y 60 ms, según las especificaciones del fabricante. Por tanto el uso de los valores mayores de amplificación puede obligar en ciertos casos a emplear las velocidades de barrido más lentas para no distorsionar la señal. Este espectrómetro también permite seleccionar un barrido de masas continuo o bien un valor de relación m/q fijo. Dicho espectrómetro se ha utilizado para detectar la presión parcial del CH_4 procedente de la célula, que como se verá varía con las condiciones de la descarga, y con el propósito de normalizar la señal del QMS1. Para ello, se recoge simultáneamente la señal registrada por ambos espectrómetros, seleccionando en ambos la relación $m/q=15$, mientras en el QMS1 se varía la energía de ionización.

Los espectrómetros de masas utilizados, requieren una presión de trabajo inferior a 10^{-5} mbar. A fin de limitar la presión en la zona de medida de los cuadrupolos frente a la presión de operación de la célula de descarga (aproximadamente 1 mbar), éstos se sitúan, según se muestra en la figura 3.1, en el interior de una cámara de acero inoxidable independiente. Dicha cámara se evacua mediante una bomba rotatoria (Telstar, mod. "Torricelli" RD-35), una bomba difusora de aceite (Edwards Mod. Diffstack 160/300)³, y una trampa de nitrógeno líquido. De esta forma, se alcanza una presión residual en la cámara de aproximadamente $7 \cdot 10^{-7}$ mbar.

La cámara de descarga en cátodo hueco ya se ha descrito con detalle en el capítulo 2. Para estas medidas se prescindió del sistema óptico multipaso, sustituyendo los extremos de la célula que actúan como soportes de los espejos, por otros de las mismas dimensiones. Uno de ellos, dispone de una ventana de vidrio que permite comprobar el aspecto de la descarga, mientras que el otro dispone de un

³ La bomba rotatoria tiene una velocidad de bombeo de $35 \text{ m}^3/\text{h}$, mientras que la difusora bombea a un ritmo de 300 l/s.

sistema de conexión a vacío con la cámara donde se encuentran los cuadrupolos.

La comunicación entre la célula de descarga y la cámara de los cuadrupolos se establece a través de un diafragma de $180\ \mu\text{m}$, colocado en uno de los extremos de la célula mediante un soporte de teflón que permite regular su distancia al cátodo, mientras lo mantiene concéntrico con éste. En la figura 3.2 se muestra detalladamente esta conexión.

El extremo de aluminio que sella la célula de vidrio a vacío, presenta el mismo sistema de acoplamiento roscado con juntas de vitón que el ya descrito en el capítulo 2, pero está horadado en su centro por un orificio circular de 4.5 cm de

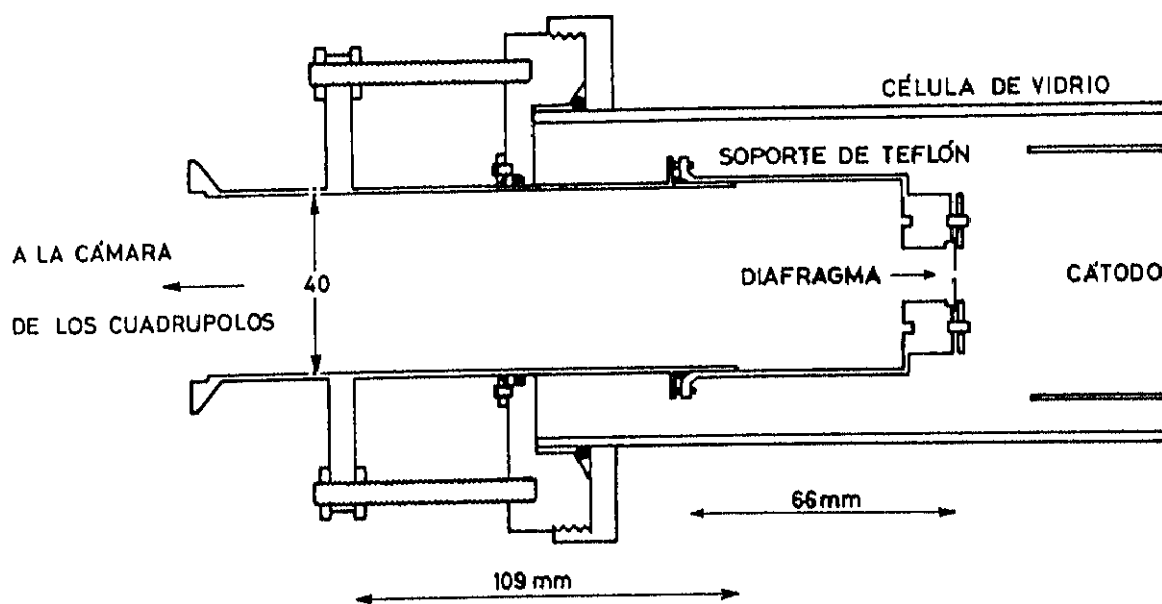


Figura 3.2: Detalle ampliado del extremo de la célula de descarga en conexión con la cámara de los cuadrupolos.

diámetro donde se aloja un tubo de aluminio de 4 cm de diámetro interior. Este tubo

de aluminio está en contacto con el orificio practicado en el extremo de la célula mediante juntas de vitón, que aseguran el sellado a vacío. La salida de dicho tubo al exterior de la célula dispone de una plataforma circular de 13 cm de diámetro con 4 orificios pasantes para permitir el paso de sendas varillas roscadas que, sujetas al extremo de la célula, permiten graduar la distancia entre el diafragma y el cátodo. El extremo exterior del tubo de aluminio (métrica DIN 40 KF), puede unirse a otras conexiones estándar de la misma métrica. En el extremo que se introduce en la célula de descarga, se sitúa un soporte de teflón, unido al tubo de aluminio mediante una junta tórica. En este soporte se aloja el diafragma extractor de $180\ \mu\text{m}$, que sirve de conexión entre los dos sistemas de vacío.

Con esta geometría, si bien no se consigue generar un haz molecular a partir del gas presente en la célula de descarga, que proporcionaría unas condiciones óptimas para el registro de masas, prácticamente libre de colisiones moleculares y con la pared, sí se consigue un aumento considerable del recorrido libre medio de las moléculas que parten de la célula de descarga al pasar éstas a una zona de menor presión, de manera que se garantiza la presencia de moléculas inestables neutras de vida media larga, en la zona de ionización del espectrómetro de masas. Los iones producidos en la descarga no se estima que lleguen a la zona de ionización, ya que debido a su alta reactividad, se recombinan antes de alcanzar el diafragma extractor.

El buen funcionamiento de este montaje requiere que el bombeo del sistema conjunto se inicie por la cámara de los cuadrupolos, hasta un valor de presión aproximado de 0,1 mbar. Una vez alcanzado este valor, se bombea la célula de descarga, continuando al mismo tiempo el bombeo del sistema de vacío donde se encuentran los cuadrupolos. De esta forma se evita el deslizamiento que sufriría el soporte de teflón sobre el tubo de aluminio hasta su total extracción, que se produciría si se iniciase el bombeo desde la célula de descarga, al estar dicho soporte sujeto únicamente por una junta tórica. Una válvula de guillotina permite interrumpir

la comunicación entre ambas cámaras.

En estas medidas, la distancia entre el extremo del cátodo y el diafragma ha sido de 1,5 cm, y entre éste y el cuadrupolo QMS1 de aproximadamente 50 cm. Esta última distancia viene determinada por la geometría del sistema.

El CH_4 se introduce en la célula de descarga por su sistema de entrada de gases en régimen de flujo continuo. Una presión de metano de 0,2 mbar en la cámara de descarga mantenida por un flujo de aproximadamente 2 mbar·l/s, ocasiona una presión total en la cámara de los cuadrupolos de aproximadamente $7 \cdot 10^{-6}$ mbar, un orden de magnitud superior a la presión residual de trabajo.

3.4 ESPECTROS DE MASAS

En la figura 3.3a se muestra el espectro parcial de masas entre 9 y 54 u.m.a., obtenido con el espectrómetro QMS1, tras introducir 0,2 mbar de metano en la célula de descarga en flujo continuo, antes del encendido; en el resto del espectro hasta el valor máximo de 360 u.m.a., que es capaz de detectar este espectrómetro, no se aprecia ningún pico de intensidad mayor que el nivel de ruido. La energía del haz de electrones es de 90 eV.

En esta figura puede observarse que las señales más intensas corresponden a los iones resultantes de la fragmentación del metano con relación masa/carga = 12 (C^+), 13 (CH^+), 14 (CH_2^+), 15 (CH_3^+), 16 (CH_4^+). El patrón de fragmentación del metano por bombardeo de electrones con energía de 90 eV, tomado de la referencia [RSC83], se muestra en la tabla 3.3.

Los picos que aparecen a masas 18, 28 y 32 corresponden a H_2O^+ , N_2^+ y

O_2^+ , derivados del gas residual de la cámara del cuadrupolo, mientras que a las señales registradas a $m/q = 16$ y 17 , contribuyen tanto fragmentos de CH_4^+ y CH_5^+ procedentes de la fragmentación del metano, como O^+ y HO^+ procedentes del gas residual de la cámara.

Tabla 3.3: Patrón de fragmentación del metano a 90 eV

FRAGMENTO	RELACIÓN q/m	INTENSIDAD RELATIVA
H^+	1	16,5
CH^+	12	3,0
CH^+	13	7,8
CH_2^+	14	16
CH_3^+	15	85
CH_4^+	16	100
CH_5^+	17	1,2

Este espectro de masas de la célula conteniendo CH_4 , sin descarga, resulta interesante compararlo con el que se observa al efectuarse la descarga eléctrica, figura 3.3b. Cuando ésto ocurre, cabría esperar, según se expone al comienzo del capítulo, algún cambio en las intensidades relativas de los picos registrados por el espectrómetro, así como la aparición de picos correspondientes a masas mayores, debidos a la contribución de los productos estables que surgen como consecuencia de los procesos de recombinación. En concreto, el objetivo del trabajo descrito en este capítulo era, como ya se ha repetido en varias ocasiones, estimar la densidad del radical CH_3 generado en la descarga. Si como consecuencia de ésta, efectivamente se produjera una concentración suficiente de metilo como para poder distinguirla de

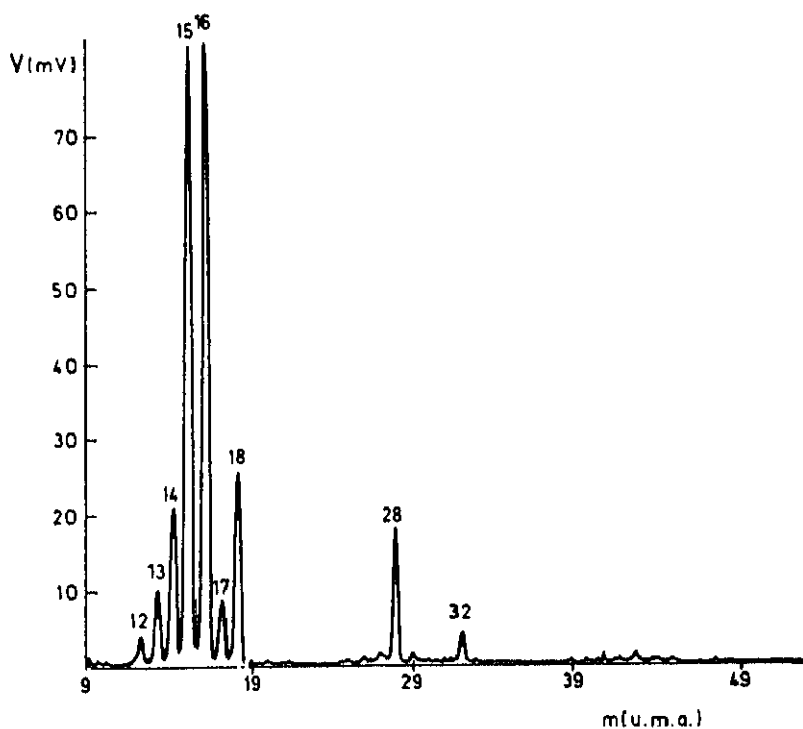


Figura 3.3a: Espectro de masas correspondiente a 0,2 mbar de metano en la cámara de descarga, antes del encendido de ésta.

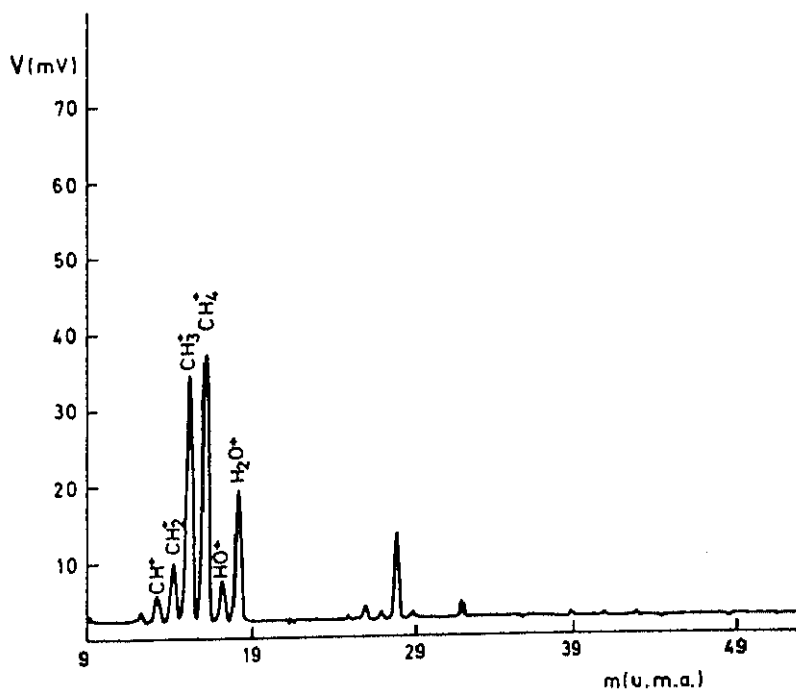


Figura 3.3b: Espectro de masas registrado en las mismas condiciones de presión de CH₄ que la figura 3.3a, pero en presencia de una descarga modulada a 1,2 KHz, con 750 V y 58 mA.

la concentración de metano, debido al proceso adicional de ionización $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+$ por bombardeo electrónico sobre el gas en el ionizador del espectrómetro, la intensidad relativa del pico correspondiente a $m/q=15$ debería aumentar respecto a la observada en el espectro recogido sin descarga, donde la única contribución a esta señal sería la debida al proceso de ionización $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+$. En este caso, simplemente comparando ambos espectros, se podría estimar la concentración del radical generado en la descarga.

Sin embargo, en nuestras condiciones de trabajo, y para la energía de impacto de los electrones de 90 eV, no se aprecia cambio significativo en la intensidad relativa de la señal correspondiente al CH_3^+ ($m/q = 15$), respecto a los restantes picos del patrón de fragmentación del metano. Como puede verse en la figura 3.3b, lo que se produce en presencia de la descarga eléctrica es una disminución sustancial de todos los picos del patrón completo de fragmentación de este gas. Esta disminución puede atribuirse a la variación que tiene lugar en la concentración de CH_4 , como consecuencia de su fragmentación en presencia de la descarga eléctrica hasta llegar a un valor de equilibrio, dado el modo de operación de la célula en flujo continuo con un tiempo de residencia en la célula de unos 5 s.

Las figuras 3.3a y 3.3b escogidas para ilustrar este efecto han sido obtenidas con la misma escala de amplificación del osciloscopio, con el fin de poder comparar ambos espectros de forma inmediata, sin embargo, aumentando la sensibilidad convenientemente, se ha podido poner de manifiesto, en los espectros tomados con descarga, la aparición de picos de pequeña intensidad con valores de la relación masa/carga = 25, 26, 27, correspondientes a los iones C_2H^+ , C_2H_2^+ y C_2H_3^+ , que podrían atribuirse a fragmentos de varios compuestos C_2H_x procedentes de procesos de recombinación y detectados asimismo en algunas de las referencias anteriormente citadas ([TOY89], [KLI89], [DAV90], [RHA91], [TAC84]).

Resulta interesante mencionar aquí una característica fundamental que distingue el proceso de formación del radical CH_3 utilizado en este trabajo de los empleados anteriormente. Hasta el momento, las descargas descritas en la bibliografía han sido generadas con radiofrecuencias que actúan sobre electrodos plano paralelos, entre los cuales la conductividad eléctrica en el seno del plasma es independiente del sentido de la corriente.

Por el contrario, nuestro modo de producción se basa, como es sabido, en una configuración en cátodo hueco, con electrodos de muy diferente forma y tamaño, que actúan como un circuito rectificador. Debido a ello, la descarga sólo se establece durante uno de los dos semiperiodos de la señal alterna, lo que podría en principio dar lugar a una modulación temporal en la concentración de las especies inestables allí originadas; por tanto, una técnica de detección en fase sincronizada con dicha señal parecería adecuada para detectar el radical metilo con la sensibilidad requerida, bien por espectrometría de masas o mediante cualquier otra técnica.

No obstante, a la frecuencia de operación utilizada en este capítulo (1,2 KHz) no se observó modulación alguna en la señal del pico correspondiente a la relación $m/q=15$ en los espectrómetros de masas. Precisamente por ésto se vienen asumiendo implícitamente en este capítulo concentraciones constantes tanto del metilo como de los productos estables involucrados en la descarga, a lo largo de cada período de modulación. Este resultado es fácil de comprender si se tiene en cuenta que el metilo es uno de los radicales hidrocarbonados con mayor vida media, de modo que serían necesarias frecuencias mucho menores para provocar una modulación efectiva en su concentración. Dicho efecto será discutido con más detalle en el capítulo 4 donde se hace uso del mismo para detectar variaciones de absorción en espectroscopía infrarroja. Otro factor que podría intervenir en estas consideraciones, como es la difusión del gas en la cámara del cuadrupolo, ocurre de manera mucho más rápida, como puede deducirse fácilmente de la ley de Fick y de consideraciones geométricas,

y no debe ser tenido en cuenta.

En cuanto al descenso en la concentración de metano observado en la figura 3.3b por efecto de la descarga, a fin de analizarlo con más detalle se consideró conveniente estudiar cómo variaba dicha concentración en función de la potencia eléctrica suministrada. Para ello, se sintonizó en el espectrómetro QMS2 la masa 15 del patrón de fragmentación del CH_4 , y se registró la señal recogida por el Faraday-Cup mediante el electrómetro de la unidad de control de dicho cuadrupolo, para distintos valores de la potencia eléctrica de la descarga. La presión era de 0,25 mbar y el tiempo de residencia en la célula de descarga de 5 s. En la figura 3.4 se muestran los resultados obtenidos. Se han encontrado comportamientos similares para el resto de las masas del patrón de fragmentación del CH_4 .

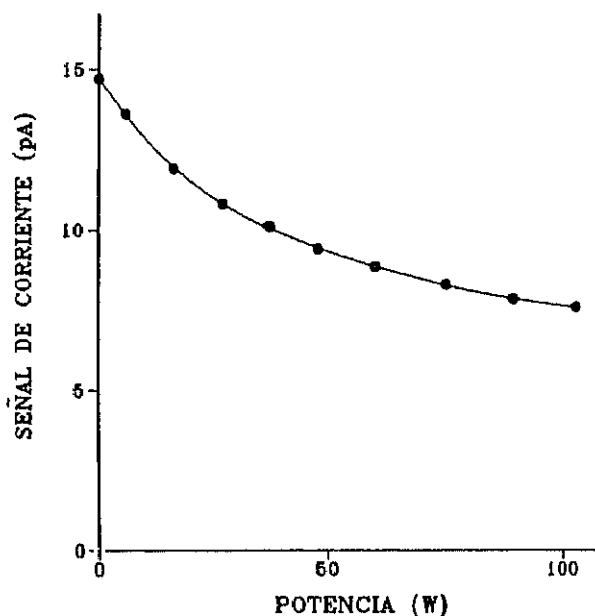


Figura 3.4: Variación de la concentración de metano en función de la potencia de la descarga. El eje de ordenadas representa la señal proporcionada por el detector Faraday-cup del espectrómetro QMS2, cuando se sintoniza la relación m/q correspondiente al metano.

Tras el encendido de la descarga, puede observarse habitualmente un rápido descenso de metano a potencia constante, durante los primeros minutos, hasta alcanzarse un valor estacionario. De hecho, la densidad inicial de CH_4 antes del encendido resultó ser aproximadamente 4 veces mayor que la correspondiente al valor máximo de la figura que se obtiene cuando la potencia tiende a cero. Por tanto, las medidas de la figura 3.4 se recogieron aproximadamente media hora después de iniciarse ésta. Este descenso explica el comportamiento que se observa en el patrón mostrado en la figura 3.3b. Los puntos de la curva de la figura 3.4 son los valores medios de dos series de medidas, tomadas, una para valores de potencia eléctrica crecientes y otra para valores decrecientes, a fin de compensar posibles derivas.

Como puede verse en la figura 3.4, la densidad de CH_4 decae al aumentar la potencia de la descarga, de una forma aproximadamente exponencial, hacia un valor asintótico. Este comportamiento es similar al observado en la referencia [RHA91] para un valor equivalente de flujo y potencia eléctrica en una descarga de radiofrecuencias, donde mediante un filtro de masas cuadrupolar, se efectúan medidas de la variación del grado de disociación del metano en un reactor, en función de la presión, flujo y corriente de la descarga. Asimismo, este resultado está de acuerdo con los valores obtenidos por Davies *et al.* ([DAV91] y [DAV90]) en un reactor de deposición, donde comparando los datos obtenidos por espectrometría de masas, con los de espectroscopía con láser de diodos, se realiza un estudio de la variación de la concentración de metano en función de la intensidad de corriente que atraviesa el reactor, estimando una dependencia aproximadamente exponencial.

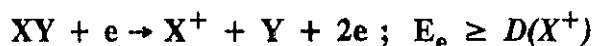
3.5 TÉCNICA DE IONIZACIÓN EN EL UMBRAL

3.5.1 MÉTODO

Como ya se ha indicado en el apartado anterior y queda patente con resultados como los que se muestran en las figuras 3.3a y 3.3b, la cantidad de CH_3 que se forma en la descarga eléctrica no puede ser estimada directamente mediante simple espectrometría de masas, puesto que la concentración de metilo que se produce es menor que la que se necesitaría para poder detectar dicho radical por comparación entre los dos espectros realizados con y sin descarga.

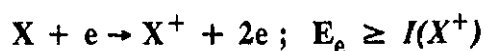
Como ya se mencionó con anterioridad, hay que tener en cuenta que a la señal $m/q=15$ del fragmento CH_3^+ , observada en el espectrómetro a causa del bombardeo electrónico que tiene lugar en el ionizador, contribuyen generalmente dos procesos: la ionización disociativa del CH_4 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+$), presente en cualquier caso en concentración superior a la del CH_3 en varios órdenes de magnitud y la ionización del propio CH_3 generado en el plasma ($\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+$). Por ello, para estimar la concentración del radical generado en la descarga de cátodo hueco, se utilizó una técnica más selectiva como es la de ionización en el umbral, ya usada anteriormente por otros autores ([ELT47], [TOY89]), que se describe a continuación:

Cuando una molécula, XY , es bombardeada con electrones de energía E_e mayor o igual que el potencial de disociación, $D(\text{X}^+)$, necesario para obtener X^+ , existe cierta probabilidad de que experimente ionización disociativa según el siguiente proceso:



Por otro lado, si los radicales X , son generados en el medio a partir de la

sustancia precursora como consecuencia de otros procesos de disociación, previos al bombardeo electrónico, si los electrones que bombardean el medio tienen una energía $E_e \geq I(X^+)$, pueden producirse asimismo iones X^+ a partir del propio fragmento, siendo $I(X^+)$ el potencial de ionización del mismo:



Cuando se da el caso particular de que el potencial de ionización del radical, $I(X^+)$, es menor que el potencial de disociación de la molécula, $D(X^+)$, resulta posible seleccionar un valor de la energía de bombardeo electrónico que sea suficiente para ionizar el radical, pero insuficiente para disociar e ionizar la sustancia precursora. Este fenómeno es justamente en el que se basa la técnica de ionización en el umbral.

En el caso del radical metilo generado a partir del metano, hay una diferencia de aproximadamente 4 eV, entre el umbral de disociación del precursor para dar CH_3^+ ($CH_4 \rightarrow CH_3^+$; 14,3 eV ([TOY89]) y el umbral de ionización del radical ($CH_3 \rightarrow CH_3^+$; 9,8 eV ([RAD85])). Así, cuando se somete una fracción del gas procedente del plasma a un bombardeo de electrones con energías (E_e), comprendidas en el rango $9,8 \leq E_e < 14,3$ eV, la señal detectada por el colector de iones a $m/q=15$ (CH_3^+) debe ser únicamente consecuencia del proceso $CH_3 \rightarrow CH_3^+$, debido a la presencia de radical metilo en el medio donde se produce la ionización. Mientras que para $E_e \geq 14,3$ eV, la señal correspondiente a masa 15 se debe al proceso $CH_4 \rightarrow CH_3^+$, fundamentalmente, frente a la cual la señal procedente del metilo resulta despreciable por su escasa concentración.

En la figura 3.5, donde se muestran los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo para la descarga en cátodo hueco, se pone de manifiesto este efecto. En la figura 3.5a se muestra en escala semilogarítmica la salida en corriente

del espectrómetro de masas QMS1, para CH_3^+ ($m/q=15$) como una función de la energía de impacto de los electrones.

La curva inferior (puntos blancos) se obtuvo sin corriente en la célula de descarga, mientras que la superior (puntos negros) representa la señal para una descarga de 800 V, 90 mA y una frecuencia de modulación de la descarga de 1,2 KHz. La presión de CH_4 en la célula se mantenía en un valor de 0,7 mbar con un

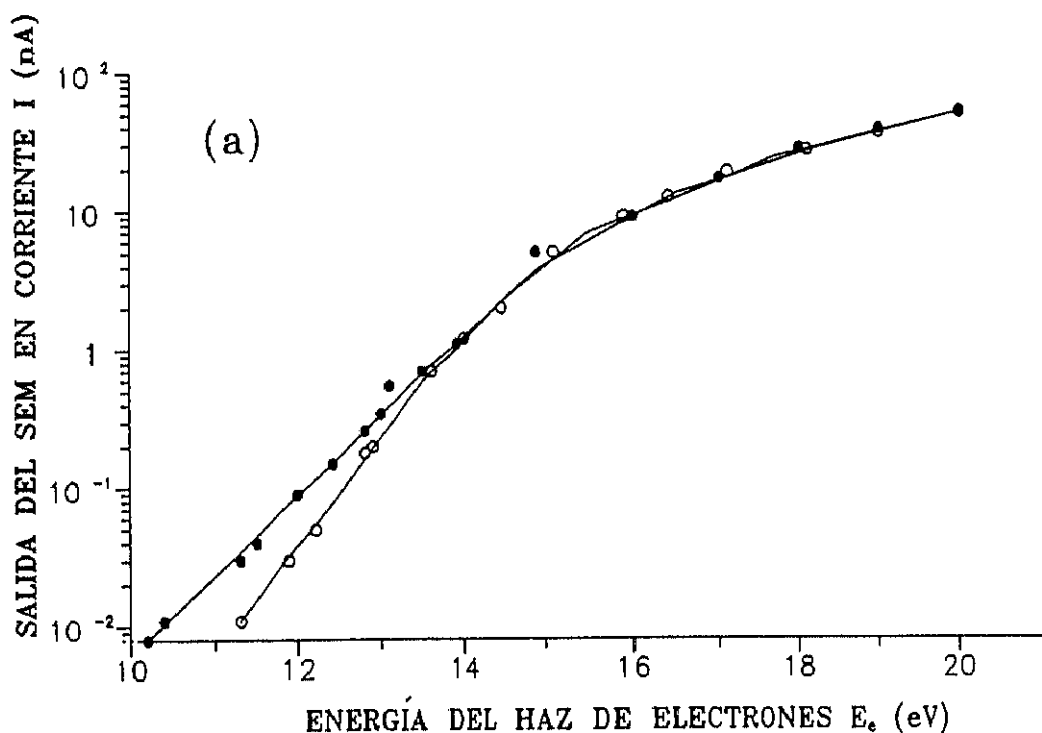


Figura 3.5a: Señal de corriente proporcionada por el multiplicador de electrones del espectrómetro QMS1, en el proceso de ionización del gas presente en la célula de descarga. El espectrómetro está sintonizado a la relación q/m correspondiente al radical metilo, y la señal está normalizada como se explica en el texto. Los puntos blancos corresponden a la señal detectada a esta masa cuando la descarga está apagada. Los puntos negros corresponden a la situación en que la descarga está encendida.

flujo de gas de 2 mbar·l/s. Dado que, como ya ha sido explicado en párrafos anteriores, la concentración global de metano varía considerablemente tras el encendido de la descarga, la necesaria normalización de ambas curvas ha sido llevada a cabo con los datos proporcionados, simultáneamente a la adquisición de éstas, por el espectrómetro de masas QMS2, sintonizado a la relación $m/q=15$, para una energía de 90 eV en su ionizador. En la figura 3.5, el fondo de señal del espectrómetro QMS1, para cada valor de energía, debido a la presión residual de la cámara de vacío, figura restado convenientemente.

La diferencia observable entre las curvas inferior y superior en la figura 3.5a se atribuye a la ionización por impacto electrónico del metilo que fluye por el plasma cuando la descarga está encendida. Como puede verse, la contribución del radical metilo a la señal total de CH_3^+ por encima de 15 eV, es inapreciable, debido a su pequeña concentración comparada con la de metano, a pesar de que la sección eficaz del proceso $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+$ es mayor que la del proceso $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+$ ([CHA86], [BAI84]). Otros posibles procesos de fragmentación de moléculas estables formadas en la descarga por recombinación, tales como C_2H_4 o C_2H_6 , que podrían proporcionar señal en el pico con relación $m/q = 15$, no es probable que lo hagan, ya que por una parte, como se ha visto en el espectro de masas de la descarga en la figura 3.3b, no hay prácticamente trazas de etano ni de otros productos hidrocarbonados de masa mayor que 16; y por otro lado, dicho pico, $m/q=15$, presenta una intensidad relativamente débil en los correspondientes patrones de fragmentación.

En la figura 3.5a puede observarse que la señal recogida por el espectrómetro de masas en ausencia de descarga, no se anula completamente para energías inferiores al umbral de 14,3 eV, como sería de esperar, sino que por debajo de esta energía todavía se obtienen señales apreciables. No obstante en la figura 3.5b, que corresponde a la curva anterior, representada en escala lineal, se observa cómo los

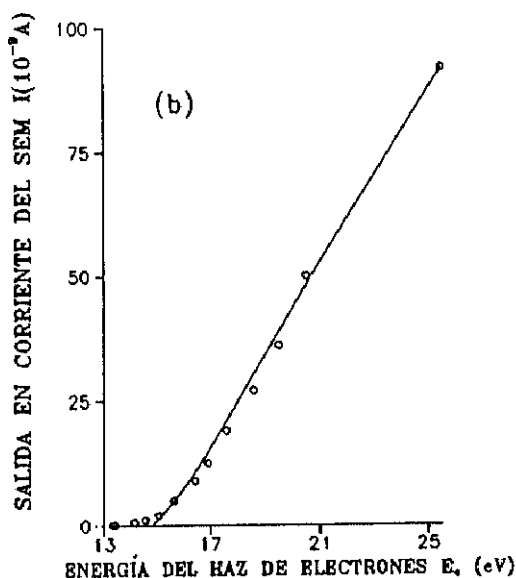


Figura 3.5b: Señal de corriente en función de la energía de los electrones; la línea continua corresponde a los datos de la referencia [CHA86].

resultados experimentales se aproximan al eje de abscisas para esos valores. Más aún, en la misma figura 3.5b puede comprobarse el buen acuerdo existente entre nuestro trabajo y los resultados de Chatham *et al* ([CHA86]). En dicho trabajo se presentaban los datos de sección eficaz del CH_4 obtenidos con un espectrómetro de masas cuadrupolar y energías de ionización comprendidas entre 15 y 300 eV, para condiciones de presión y flujo análogas a las nuestras. El acuerdo entre los resultados de Chatham y los nuestros queda reflejado aún mejor en la figura 3.6 donde los mismos datos han sido normalizados y representados en escala semilogarítmica.

Con estos resultados, en el presente trabajo se ha asumido, al igual que en otros aparecidos en la bibliografía sobre umbrales de ionización, que la señal detectada sin descarga (puntos blancos) para $E_e < 14$ eV es debida únicamente a la dispersión en la distribución de energía de los electrones ionizantes y no a cualquier defecto de medida. En los párrafos siguientes se describe el modo que se ha seguido de determinar la anchura de dicha distribución.

El ensanchamiento en la distribución de energías se ha estimado, al igual que la energía del haz de electrones del ionizador del QMS1, respecto al umbral de ionización del Ar (15,75 eV) ([STE80]), comparando entre los datos experimentales y la convolución con una función de distribución adecuada de la señal $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+$ cerca del umbral.

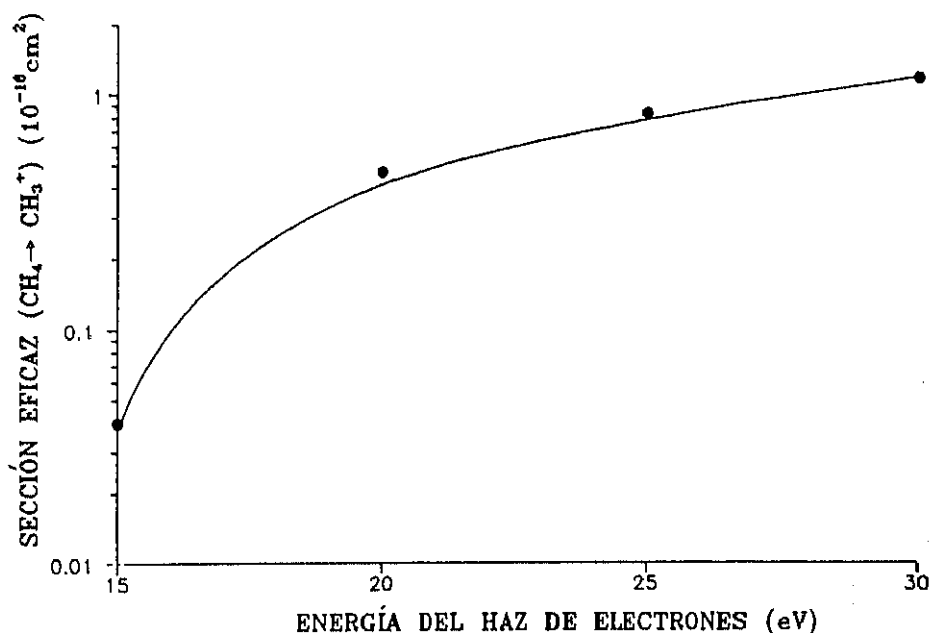


Figura 3.6: Comparación con los datos de sección eficaz de la referencia [CHA86]. Los puntos corresponden a los datos obtenidos en este trabajo normalizados a los valores de dicho trabajo.

Suponiendo que la forma de la distribución de energía de los electrones es aproximadamente gaussiana, se obtiene, como veremos, una varianza de aproximadamente 0,4 eV de anchura.

En la figura 3.7a se ilustra gráficamente el proceso de esta estimación. En dicha figura se muestran, en escala lineal, los datos de la sección eficaz del proceso $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+$, para valores de energía próximos al umbral (15,75 eV), los puntos

representan nuestros resultados experimentales, normalizados a los datos de la referencia [STE80]; la línea discontinua muestra el comportamiento prácticamente lineal que debería seguir la sección eficaz de ionización para valores próximos al umbral, siguiendo la ley de Wannier ([MÄR85]), y la línea continua muestra la convolución de ésta con una distribución gaussiana de varianza 0,4 eV, que es la que mejor se ajusta a los resultados experimentales. En la figura 3.7b se representa un comportamiento análogo para la sección eficaz de ionización del CH_4 . En esta figura se representa nuevamente, el comportamiento de la señal mostrada en la figura 3.5a, correspondiente al gas metano sin descarga eléctrica. Aquí se ha elegido también una escala semilogarítmica para facilitar la comparación entre los resultados

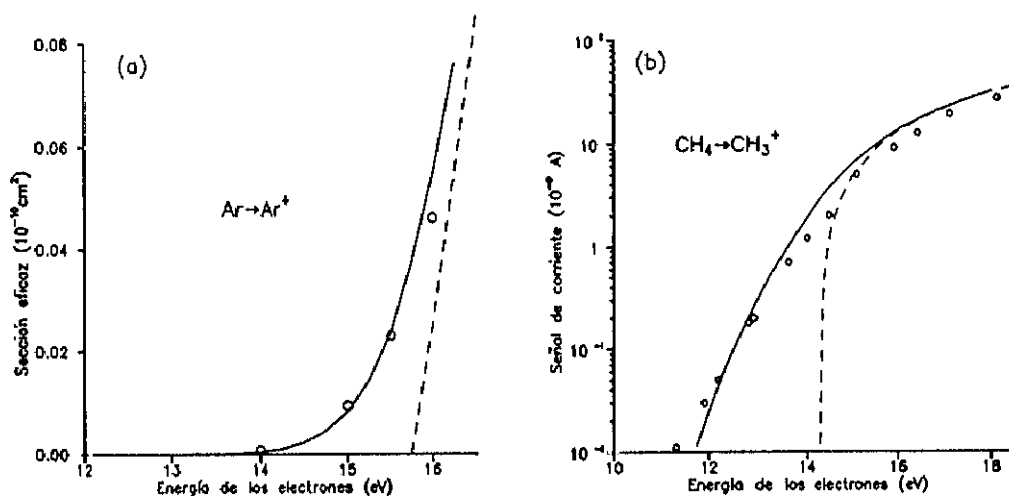


Figura 3.7: Ensanchamiento en la distribución de energía de los electrones, cerca del umbral de ionización. Los puntos representan los datos obtenidos en este trabajo normalizados a los valores de las referencias [STE80] (a) y [CHA86] (b). La línea discontinua representa el comportamiento teórico según la ley de Wannier y la línea continua representa la deconvolución de ésta con una distribución gaussiana con varianzas de 0,4 eV (a) y 0,5 eV (b).

experimentales y el ajuste a bajas energías. La línea discontinua muestra, normalizados a nuestros datos experimentales, los valores teóricos de sección eficaz del CH_4 para el proceso $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+$ ([CHA86]), según la ley de Wannier, cerca

del valor umbral; la línea continua muestra la convolución de esta señal con una distribución de energía gaussiana, para una varianza 0,5 eV, que en este caso es la que ofrece mejor concordancia. Los valores de varianza obtenidos para el Ar y el CH₄ coinciden prácticamente, dentro de la precisión disponible.

3.5.2 EFICIENCIA DE LA DESCARGA

Por lo expuesto en los párrafos anteriores, la densidad de CH₃, [CH₃] = n presente en el plasma de metano es proporcional a la diferencia entre las salidas de corriente del cuadrupolo, ΔI , con y sin descarga, por debajo de 14 eV. La concentración de metilo puede obtenerse por tanto a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta I = I (\text{con descarga}) - I (\text{sin descarga}) = K\sigma(E_e)n \quad (3.1)$$

donde $\sigma(E_e)$ representa la sección eficaz de ionización del CH₃ para cada valor de la energía de impacto electrónico y K es una constante que depende de la sensibilidad del cuadrupolo, de la corriente del haz de electrones y de la eficiencia de colección a través del diafragma extractor.

La constante K puede obtenerse de la señal de CH₃⁺ detectada sin descarga debida a la fragmentación de CH₄ si, en la ecuación (3.1) se sustituye ΔI por I (*sin descarga*), n por la densidad de CH₄, N , y $\sigma(E_e)$ por la sección eficaz del proceso de ionización disociativa del metano. La concentración N se ha estimado a partir de la presión de CH₄ presente en la célula (0,7 mbar) suponiendo una temperatura de 300 K⁴, obteniéndose un valor de $N \sim 1,7 \cdot 10^{16}$ moléculas/cm³. Los valores de la

⁴ En el capítulo 5 se verá que esta suposición es acertada, pero de momento basta recordar aquí que los dos electrodos de la célula están refrigerados por un flujo de agua a temperatura ambiente.

sección eficaz, $\sigma(E_e)$, del proceso $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+$ obtenidos a partir de la referencia [CHA86] se han mostrado en la figura 3.6. Para estimar el valor de la constante K , se han tomado los valores de I (*sin descarga*) correspondientes a energías de 15 y 20 eV. Así se ha estimado un valor de $K \sim 7,5 \cdot 10^{-8}$ A·cm.

Actualmente, no tenemos constancia de la existencia de ninguna medida de las secciones eficaces de ionización para el proceso $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+$, necesarias para

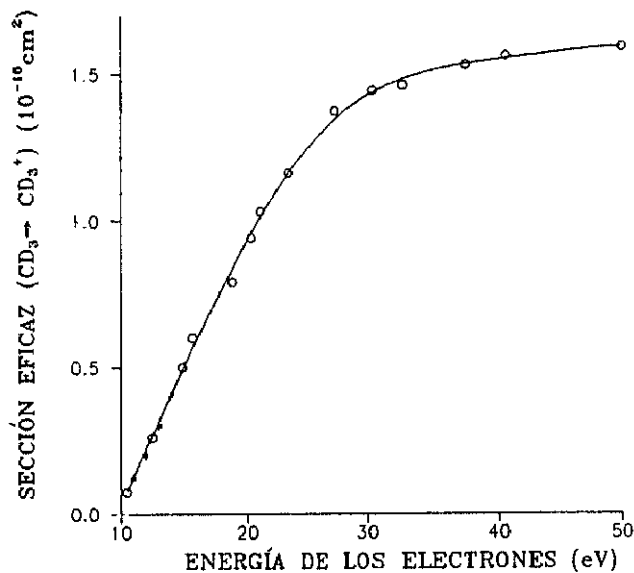


Figura 3.8: Los asteriscos representan los valores interpolados por nosotros en este trabajo. Los puntos blancos representan los datos de la referencia [BAI84].

el presente cálculo de n ; en su defecto, se ha considerado adecuado suponer los mismos valores obtenidos por Baiocchi et al ([BAI84]) para el proceso $\text{CD}_3 \rightarrow \text{CD}_3^+$ para cada energía de los electrones de ionización que se muestran en la figura 3.8. La temperatura del CH_3 se supone de 300 K al igual que para el CH_4 . El valor de la sección eficaz se ha obtenido por interpolación a partir de la figura 3.8, para una

energía de ionización de 12 eV ($\sigma_e = 0,20 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$). Así, sustituyendo este valor en la ecuación (3.1), con el valor de K previamente calculado, y la diferencia observable en la gráfica 3.5a entre las condiciones con y sin descarga para esta energía de ionización, se ha estimado una concentración del radical en la descarga de aproximadamente

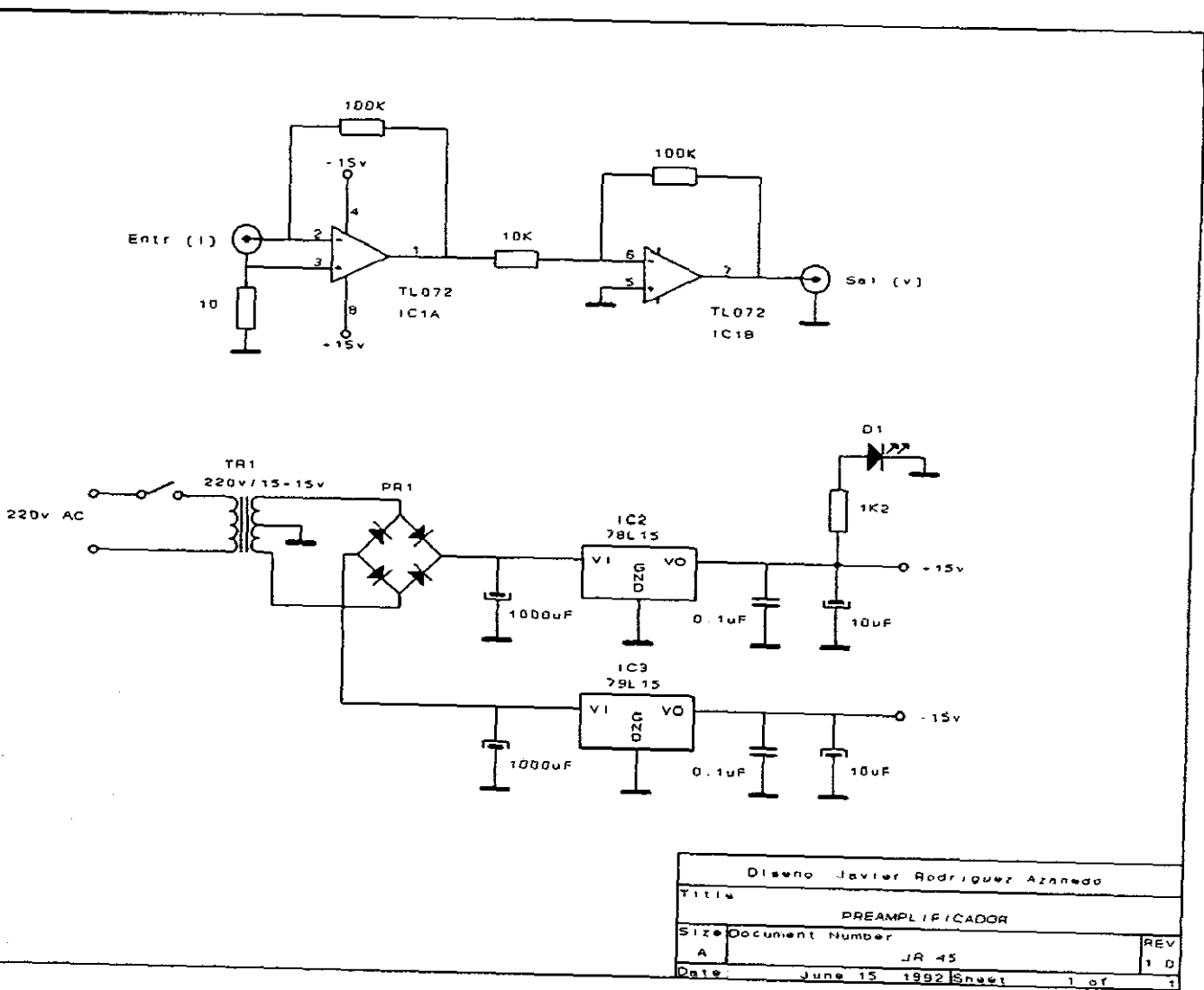
$$[\text{CH}_3] \sim 0,2\% [\text{CH}_4]$$

Para la presión de metano medida en la célula, antes del inicio de la descarga de 0,7 mbar, dicha relación corresponde a una presión parcial de metilo de $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar, equivalente a $3,6 \cdot 10^{13}$ moléculas/cm³. Ahora bien, como ya se ha indicado anteriormente, en el apartado 3.4, la proporción de metano disminuye considerablemente al encender la descarga, hasta alcanzar un valor estacionario para cada valor de la potencia eléctrica. En el presente caso, a partir de la señal proporcionada por el espectrómetro de normalización QMS2, la proporción de metano presente en la célula durante las medidas tomadas con descarga de la figura 3.5a, era aproximadamente del 20% del medido inicialmente. De aquí se deduce una densidad de metilo presente en la descarga del orden de $5,7 \cdot 10^{12}$ moléculas/cm³. De cualquier forma, este dato podrá compararse posteriormente en el capítulo 6 con la estimación efectuada a partir de las medidas espectroscópicas, donde el valor calculado para la concentración del radical será independiente de la concentración de metano presente en el medio.

La concentración relativa de CH₃ obtenida puede compararse con otros valores encontrados en la bibliografía. Por ejemplo, Toyoda et al. ([TOY89]) obtuvieron una concentración de radicales metilo de $4,2 \cdot 10^{11}$ moléculas/cm³ a partir de 0,01 mbar de metano en una descarga con radiofrecuencias; Yamada et al. ([YAM81]) calcularon una concentración de $1,65 \cdot 10^{13}$ moléculas/cm³ a partir de CH₃I, (CH₃)₂CO (con presiones de los precursores del orden de 1 mbar) y otros

componentes, por pirólisis, así como en una descarga modulada a 60 Hz. En la referencia [LAG82], los autores estiman un valor para la concentración de metilo generado de $4,83 \cdot 10^{13}$ moléculas/cm³, pero en régimen impulsional, mediante fotólisis a partir de CH₃I o CH₃OH, con un láser de UV de alta energía (180 mJ/pulso); consiguiéndose una eficiencia del 1% en el máximo del impulso láser ([LAG82]), aunque esto significa una eficiencia media bastante menor, debido a que en esta técnica de producción, las especies se generan en un volumen y durante un intervalo de tiempo mucho más reducidos.

Por todo lo expuesto, la descarga de CH₄ en cátodo hueco demuestra ser una fuente muy adecuada para producir el radical CH₃, particularmente útil para estudios espectroscópicos como el que se describe en los siguientes capítulos.



Diseño Javier Rodríguez Azanedo		
Título		
PREAMPLIFICADOR		
Size	Document Number	REV
A	JR 45	1.0
Date	June 15 1992	Sheet 1 of 1

Figura 3.8: Esquema electrónico del preamplificador JR45

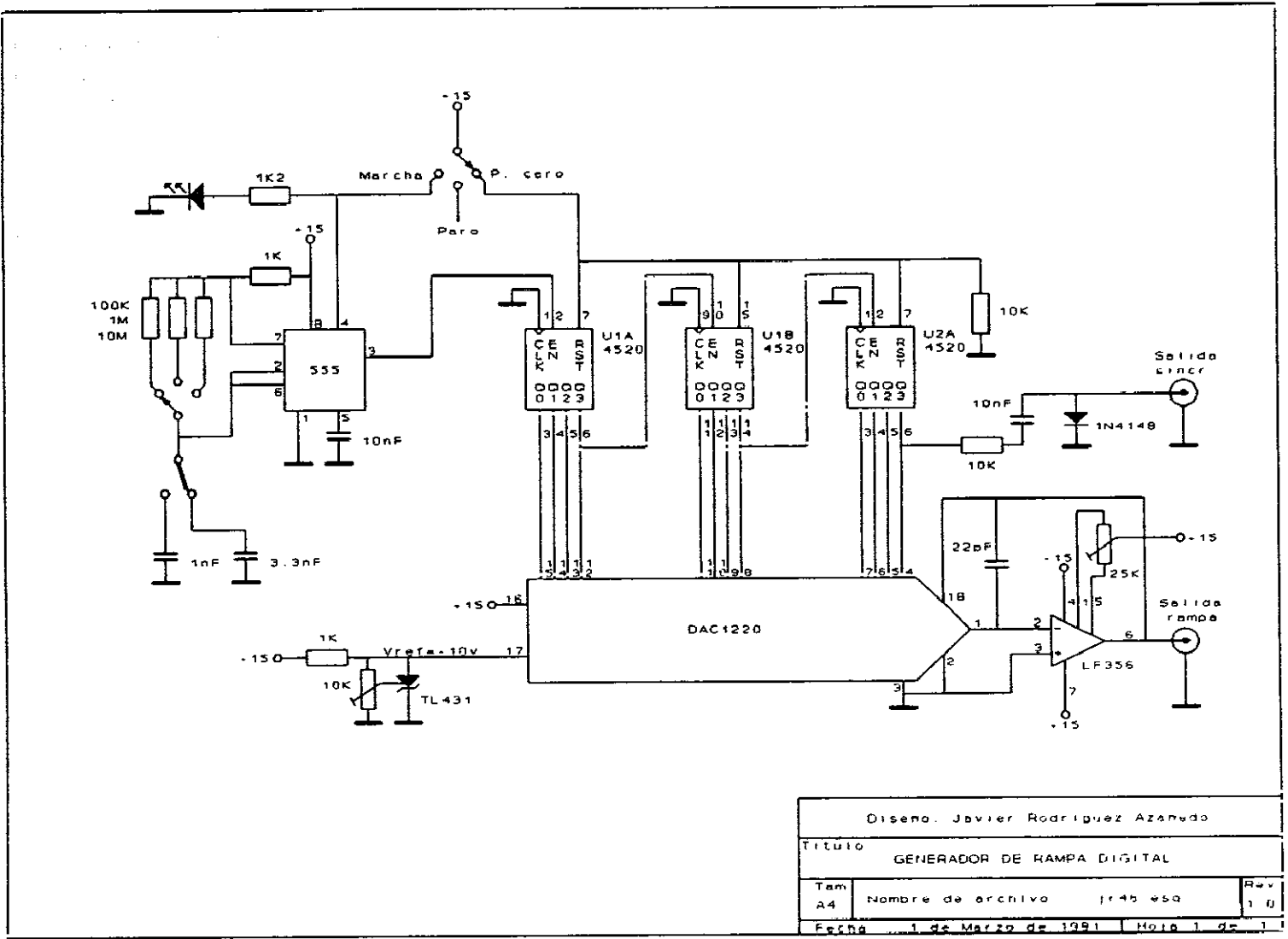


Figura 3.9: Esquema electrónico del generador de rampa digital JR46.

Diseño: Javier Rodríguez Azanudo		
Título: GENERADOR DE RAMPA DIGITAL		
Tam A4	Nombre de archivo: jr46.esq	Rev 1 0
Fecha: 1 de Marzo de 1991	Hoja 1 de 1	

Capítulo 4

DESARROLLO DE LA TÉCNICA DE DOBLE MODULACIÓN PARA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE ESPECIES INESTABLES DE LARGA DURACIÓN

4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE ALTA RESOLUCIÓN

Hasta ahora, el trabajo expuesto en esta memoria, ha sido la puesta a punto de un método de generación de especies intermedias adecuado para espectroscopía de absorción, a partir de una descarga eléctrica con largo recorrido óptico, basada en la configuración de cátodo hueco, y su caracterización para producir el radical CH_3 a partir de CH_4 , mediante espectrometría de masas haciendo uso de la técnica de ionización en el umbral.

En este capítulo, se presenta un método original de detección espectroscópica para especies transitorias de vida relativamente larga, aplicado inicialmente al estudio de la banda ν_3 del radical metilo, pero cuya utilidad adicional hemos podido comprobar además, en lo que concierne al estudio de transiciones que parten de niveles vib-rotacionales altamente excitados de moléculas estables, como se explicará en el capítulo 5.

Antes de exponer el método de detección, conviene hacer una breve descripción del espectrómetro láser por diferencia de frecuencias ópticas utilizado como punto de partida del trabajo, aunque previamente se definirá en el siguiente punto qué entendemos por alta resolución dentro del contexto de la espectroscopía molecular convencional.

4.1.1 CONCEPTO DE ALTA RESOLUCIÓN

En el capítulo 1 ya se ha comentado la conveniencia de recurrir a la alta resolución, entre otros motivos, para evitar el solapamiento de las líneas espectrales. Sin embargo el término "alta resolución" puede resultar ambiguo, ya que este concepto varía sensiblemente con la zona espectral a que se refiere, y además, ha evolucionado notablemente en el transcurso de las últimas décadas. Por ejemplo, en la zona del infrarrojo, en 1945 (año de la primera publicación de los libros sobre Espectroscopía Molecular de Herzberg [HER91]), un espectro de alta resolución se consideraba aquél cuya resolución espectral era de 1 cm^{-1} . Hoy día es posible obtener en la zona del infrarrojo medio, resoluciones de $0,001\text{-}0,002 \text{ cm}^{-1}$ con aparatos comerciales de espectroscopía por Transformada de Fourier e incluso algún orden de magnitud menor con algunos montajes de espectroscopía láser.

En este trabajo, hablaremos de *alta resolución* si la resolución espectral está limitada por la anchura Doppler de las transiciones de la muestra que se estudia:

$$\Delta\nu = 7,163 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

donde $\Delta\nu$ es la anchura Doppler de la transición en estudio, ν_0 es la frecuencia (o el número de ondas) de la misma, T es la temperatura de la muestra (en Kelvin) y M es su masa atómica o molecular (expresada en u.m.a.). A modo de ejemplo, en la tabla 4.1 se muestran algunas anchuras Doppler típicas de una molécula ligera (50 u.m.a.) a temperatura ambiente (300 K):

Tabla 4.1

λ	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
120 nm	83.333	0,15
200 nm	50.000	0,09
300 nm	33.333	0,06
500 nm	20.000	0,035
1000 nm	10.000	0,018
3 μm	3.333	0,006
10 μm	1.000	0,002
100 μm	100	0,0002

Por tanto, en espectroscopía de absorción de alta resolución con fuentes de radiación sintonizable, resulta necesario que la anchura de línea de la radiación sea menor que estos valores, siendo muy adecuada la utilización de algunos sistemas láser como los mencionados en el capítulo 1, expuestos en la tabla 1.1.

En este trabajo, se ha utilizado un espectrómetro por diferencia de frecuencias ópticas para realizar estudios de absorción en la zona del infrarrojo, dentro del límite de resolución Doppler. El espectrómetro utilizado se describe en el apartado siguiente.

4.1.2 ESPECTRÓMETRO POR DIFERENCIA DE FRECUENCIAS ÓPTICAS

El espectrómetro IR por diferencia de frecuencias ópticas, utilizado en este trabajo había sido construido previamente en el laboratorio de *Física Molecular del CSIC* [DOM90] siguiendo el diseño de Pine [PIN78]. Por ello, en este punto no se pretende mostrar un estudio detallado del sistema, pero si hacer una descripción de

sus características relativas al estudio de especies estables, así como del modo de operación utilizado para dichas sustancias, lo que facilitará la comprensión del método original de detección empleado para la observación de especies transitorias.

La técnica en que se basa el espectrómetro consiste en generar radiación infrarroja, a la frecuencia diferencia de dos radiaciones electromagnéticas visibles, por efecto óptico no lineal, a partir de la polarización eléctrica inducida en un cristal birrefringente de LiNbO_3 .

Las radiaciones que inciden sobre el cristal son las emitidas por un láser de Ar^+ (la de mayor frecuencia) y por un láser de colorante (la de menor frecuencia), ambos operando en modo continuo. Éste último está bombeado por otro láser de Ar^+ y emplea como medio activo una disolución de Rhodamina 6G en etilenglicol.

El esquema básico del espectrómetro se muestra en la figura 4.1. El láser de argón, Ar^+1 (Spectra-Physics mod. 165-09), puede emitir 8 líneas diferentes sin necesidad de cambio de ópticas, que se seleccionan mediante un prisma en el interior de la cavidad. En este trabajo se han empleado sólo las líneas de 514,5 y 488 nm (19.429 y 20.486 cm^{-1} respectivamente), por ser las más intensas. La anchura espectral de las líneas es de aproximadamente 6 GHz ($0,2 \text{ cm}^{-1}$).

El láser de colorante en anillo (Spectra-Physics mod.380-D), bombeado por el láser Ar^+2 , es capaz de realizar automáticamente barridos de 30 GHz (1 cm^{-1}) típicamente y hasta 50 GHz ($1,6 \text{ cm}^{-1}$) en algunas zonas espectrales, con una duración seleccionable entre 100 ms y 10 minutos.

Ambos láseres disponen de sendos sistemas de estabilización de la frecuencia (el del láser de colorante es comercial, mientras que el del láser de Ar^+ , fue construido en el laboratorio) para asegurar su funcionamiento monomodo y evitar

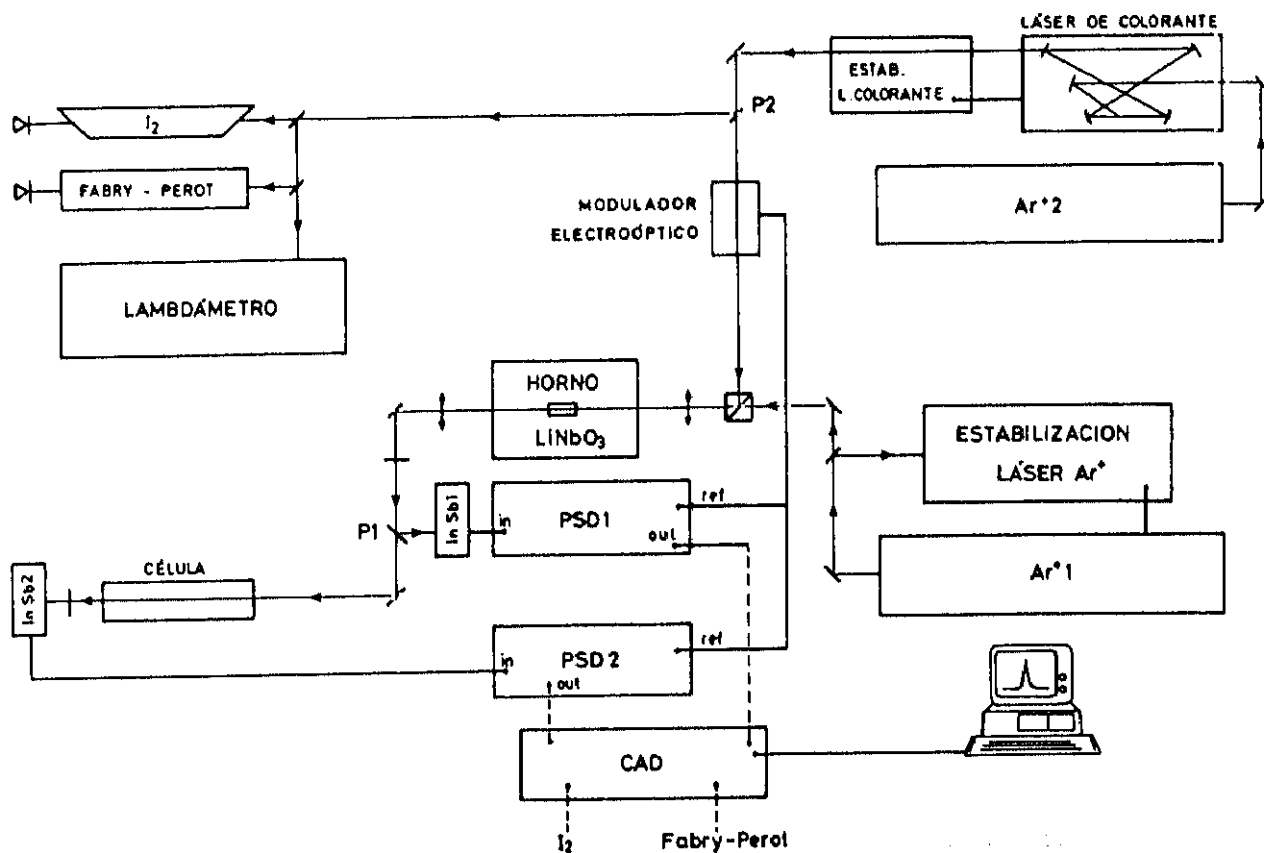


Figura 4.1: Montaje experimental del espectrómetro por diferencia de frecuencias. Los diferentes elementos se explican en el texto.

fluctuaciones de largo y corto término ("jitter") en torno a la frecuencia deseada. Los dos haces que proporcionan los láseres, llegan al cristal no lineal mediante un sistema de lentes, espejos y polarizadores que permiten que los haces incidan sobre el cristal colineales y con polarizaciones perpendiculares (condición necesaria para obtener la frecuencia diferencia a la salida del cristal).

El monocristal de LiNbO_3 es una barra de sección cuadrada (4×4 mm) y 50 mm de longitud. El ajuste de fase en el cristal se consigue mediante el ajuste por temperatura de su birrefringencia, para lo cual, éste debe estar alojado en el interior de un horno adecuado que permita el paso de los haces a su través. Este horno, construido en el laboratorio, proporciona una temperatura ajustable entre 180-450°C con una estabilidad y una uniformidad a lo largo del cristal mejor que 0,05°C.

A la salida del horno, se obtiene una radiación infrarroja cuya frecuencia, para las condiciones óptimas de ajuste de fase y enfoque, es estrictamente la diferencia entre las dos frecuencias visibles que inciden sobre el cristal. La potencia infrarroja obtenida es $\sim 1 \mu\text{W}$ típicamente a partir de 400 mW del láser de Ar^+ y 80 mW del láser de colorante. La anchura de línea de la radiación generada es de 3 MHz (10^{-4} cm^{-1}). El rango de operación del espectrómetro cubre la zona espectral entre 2,2 y 4,2 μm ($4.500\text{-}2.380 \text{ cm}^{-1}$).

El barrido controlado de la frecuencia del láser de colorante, sincronizado con el barrido de la temperatura del horno, determina el barrido en frecuencia de la radiación infrarroja. Sin embargo, este barrido no es lineal en el tiempo por lo que para linealizar los espectros se han usado las marcas de un interferómetro Fabry-Perot. Para obtener una escala absoluta de frecuencias adecuada, se hace un calibrado continuo usando como patrón el espectro de absorción de una molécula conocida. Ésto último limita la precisión de la escala de frecuencias del espectrómetro infrarrojo a 10^{-3} cm^{-1} , correspondiente a la precisión de las frecuencias tabuladas para las transiciones de la molécula de I_2 [GER78]. En algunos casos, para obtener una medida más precisa de ciertas frecuencias, en ausencia de barrido, se ha usado un λ metro construido en el laboratorio [CAN93], que tiene una precisión de 5 en 10^9 y una exactitud de 1 en 10^8 , pudiendo operar para valores de λ comprendidos entre 0,4 y 1,1 μm ($25.000\text{-}9.000 \text{ cm}^{-1}$).

Dicha calibración, a partir de la frecuencia visible que es capaz de medir el lambdámetro, se realiza colocando un partidador de haz de polarización, **P2** (Berhard Halle PTW10, con coeficiente de extinción de 10^3), a la salida del láser de colorante, obteniéndose dos haces. Uno de ellos llega al cristal no lineal para generar el infrarrojo, mientras que el otro se hace incidir sobre el lambdámetro para determinar la frecuencia de la radiación visible del láser de colorante.

En cuanto a la técnica empleada para la detección de la señal infrarroja procedente del láser, hay que tener en cuenta la presencia continua de un fondo de radiación térmica de mayor amplitud, por lo que resulta preciso recurrir a métodos de modulación y detección síncrona. Este punto de la descripción del sistema relativo a la detección, merece la pena estudiarlo algo más en detalle, ya que, aún aplicado a la observación de moléculas estables, ayudará a comprender mejor la técnica de detección de radicales que se expone posteriormente en este capítulo. En este sistema, se escogió la modulación en amplitud del láser y el empleo de amplificadores sensibles a la fase (o amplificadores tipo *Lock-in*).

Para modular exclusivamente la radiación infrarroja generada en el proceso no lineal, se modula en amplitud el láser de colorante mediante un modulador electroóptico (Quantum-Technology Inc. 28-H, formado por tres cristales de ADP).

Los espectros de transmitancia de las sustancias estables a estudiar se obtienen a partir de dos detectores de InSb (Judson Infrared Inc. mod. J10D, refrigerados a 77 K) operando en modo fotovoltaico, dispuestos en configuración de doble haz. La radiación infrarroja generada se divide en dos mediante un partidador de haz, **P1**, situado a la salida del cristal de LiNbO_3 . Una parte del haz, que llamaremos *referencia*, se hace incidir directamente sobre uno de los detectores (**InSb1**) y contiene información acerca de la intensidad de la señal infrarroja generada, con todas las fluctuaciones que sufre como consecuencia de las propias derivas del láser

a largo y corto términos, de efectos etalón al variar la longitud de onda y de variaciones en el ruido de fondo de distintas fuentes presentes en el laboratorio (el propio horno del cristal, los tubos de descarga de los láseres...). La otra parte incide sobre la célula donde está presente el gas que sufre la absorción. La radiación a la salida de dicha célula, que llamaremos señal de absorción o simplemente *señal*, se hace incidir sobre el segundo detector (**InSb2**), y contiene información acerca de las absorciones que se han producido en el gas, acompañadas por las fluctuaciones de intensidad anteriormente citadas. Los detectores de InSb se conectan a sendos amplificadores sensibles a la fase (Standford Research System SR510), **PSD1**, **PSD2** (*Phase Sensitive Detector*), cuyas salidas se dividen entre sí posteriormente mediante un divisor analógico.

Revisemos ahora, muy brevemente, el modo de operación de un amplificador tipo **lock-in**. Como es bien sabido, estos dispositivos son esencialmente filtros electrónicos con una anchura de banda singularmente estrecha en torno a una frecuencia de referencia. Como tales, rechazan la mayoría del ruido presente a otras frecuencias y filtran exclusivamente aquellas señales cuya frecuencia de modulación está cercana a la frecuencia que se elige como referencia ω_{ref} .

Básicamente, la señal de estudio, modulada a una frecuencia ω_s , pasa por tres etapas distintas tras entrar en un **lock-in**:

- Filtrado previo y amplificación
- Multiplicación analógica
- Filtrado de bajas frecuencias.

En la primera etapa, la señal pasa por un filtro de paso-banda convencional centrado en la frecuencia de referencia, que elimina las componentes de frecuencia alejadas de ésta. Un amplificador, acoplado en AC amplifica la señal resultante.

Cada componente de la señal procedente de esta etapa de amplificación y filtrado inicial, modulada a una frecuencia ω_s cercana a la de referencia, se multiplica analógicamente por la señal que se ha tomado como referencia. Dicha multiplicación provoca el desdoblamiento y desplazamiento de cada componente en un valor $\pm \omega_{ref}$, de manera que la salida V , viene dada por:

$$V = \cos(\omega_{ref}t + \phi) \cdot \cos\omega_s t = \frac{1}{2} \{ \cos[(\omega_s + \omega_{ref})t + \phi] + \cos[(\omega_s - \omega_{ref})t + \phi] \}$$

donde ϕ representa el desfase entre las dos señales.

Las componentes de frecuencia suma se eliminan mediante un filtro de paso bajo situado tras el multiplicador, y sólo aquellas componentes de frecuencia diferencia, con frecuencia suficientemente baja para quedar dentro de la anchura de banda del filtro, son transmitidas. La anchura de banda del filtro de paso bajo es inversamente proporcional al tiempo de integración del lock-in. Seleccionando un tiempo de integración suficiente, se puede lograr que prácticamente sólo la componente modulada a una frecuencia exactamente igual a la de referencia atraviese dicho filtro, ($\omega_s - \omega_{ref} = 0$). En tal caso, se obtiene una señal continua proporcional a la amplitud de modulación de dicha señal, la cual puede optimizarse con el ajuste de fase adecuado.

En el sistema utilizado en este trabajo, la señal proporcionada por cada detector fotovoltaico se lleva a cada uno de los dos amplificadores tipo lock-in, como ya se ha indicado. Tras la entrada, en cada lock-in se dispone de un preamplificador de transimpedancia con una ganancia de 10^6 V/A, y tres filtros electrónicos. Los primeros eliminan las señales de ruido a 50 y 100 Hz (interferencias producidas por la frecuencia de la red y su primer armónico) y el tercero es un filtro paso-banda

centrado a la frecuencia de modulación, que elimina las componentes de frecuencia de la señal que estén alejadas de ésta. Tras una nueva etapa de amplificación, la señal centrada a la frecuencia de modulación se multiplica en el multiplicador analógico de alta precisión por una señal sinusoidal generada a partir de la señal de referencia, proporcionada por la unidad de control del modulador electroóptico. A la salida del multiplicador, un filtro de paso bajo, con constante de tiempo seleccionable, recupera la amplitud de la señal y rechaza las componentes de frecuencia que caen fuera de su ancho de banda.

En el estudio de especies estables, la constante de tiempo de los amplificadores se escoge lo más alta posible (ancho de banda menor) siempre que no atenúe las variaciones de la señal infrarroja debidas a absorciones a lo largo del registro de un espectro. Para ello se sigue el criterio de emplear una constante de tiempo inferior a 10 veces el tiempo necesario para barrer un intervalo espectral igual a la anchura media de las transiciones de interés. Cuanto mayor sea la constante de tiempo, tanto mejor será la relación señal/ruido, ya que el ruido aleatorio disminuye con la raíz cuadrada del ancho de banda, y otro tipo de ruidos de frecuencia definida pueden ser rechazados más eficazmente.

Por otra parte, la frecuencia de modulación debe escogerse de modo que el ruido presente a esa frecuencia sea lo menor posible, ya que el lock-in amplifica todas las oscilaciones centradas a la frecuencia de referencia, provengan de la señal o de cualquier fuente de ruido. Por este mismo motivo, el modulador debe situarse lo más cercano posible a la fuente emisora, a fin de modular exclusivamente la radiación emitida por dicha fuente.

En la figura 4.2 se muestra el espectro del ruido que proporciona uno de los dos detectores de InSb. Para obtenerlo, se suprimió la modulación en amplitud de la radiación infrarroja, y se realizó un barrido variando la frecuencia de referencia

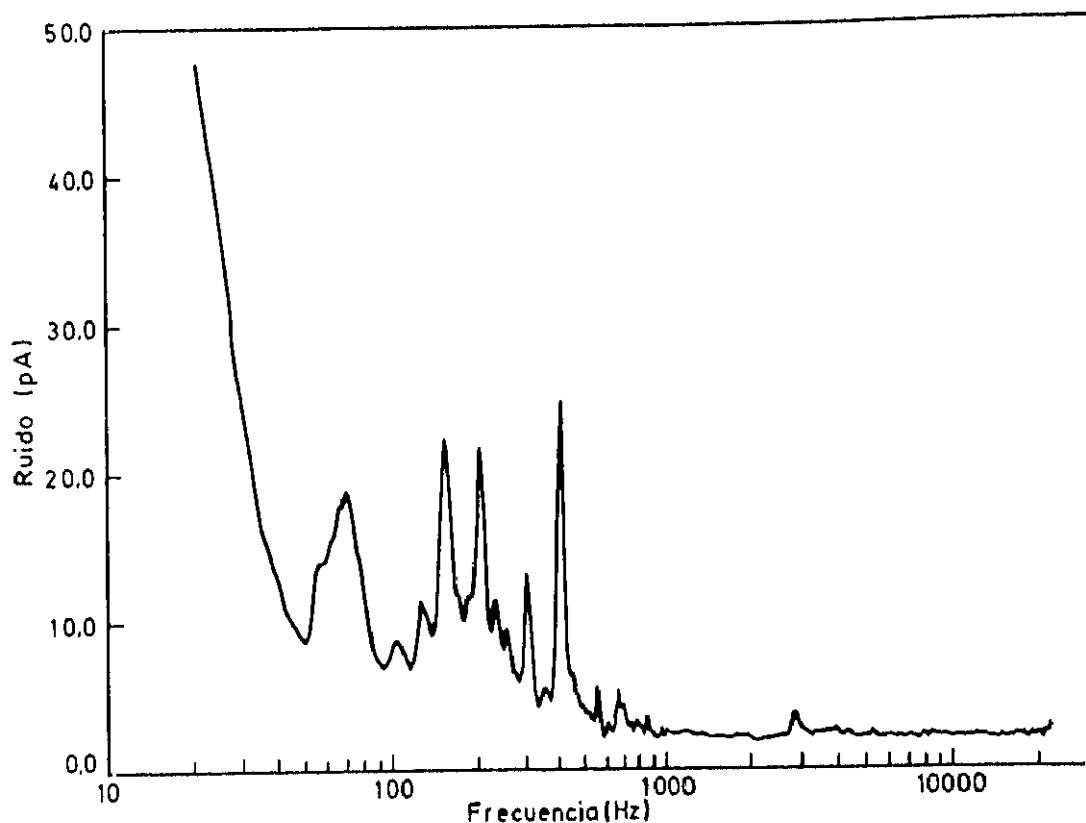


Figura 4.2: Espectro del ruido proporcionado por los detectores infrarrojos. A frecuencias superiores a 1 KHz predomina el ruido del sistema de detección.

del correspondiente amplificador lock-in y operando éste en el modo de registro de ruido. Como en esta medida la radiación infrarroja no está modulada, las variaciones de señal que se representan en este espectro son únicamente las debidas al ruido. Puede observarse que éste se reduce muy significativamente a partir de ~ 1 KHz, lo que justifica que la modulación se efectúe a frecuencias superiores.

A efectos de normalización del fondo continuo y para mejorar aún más la sensibilidad en la detección del espectro, a la salida del lock-in se efectúa un cociente analógico entre la señales de absorción y de referencia, obteniendo de esta forma el espectro de absorción, en primera aproximación, libre de las derivas y fluctuaciones en amplitud del láser, así como de los efectos etalón y las posibles absorciones atmosféricas. De esta forma, es posible obtener en el cociente una relación

señal/ruido $\sim 1000:1$.

El espectro de absorción así obtenido, junto con el espectro patrón de absorción del Iodo y la señal de control del barrido espectral en frecuencia procedente del interferómetro Fabry-Perot, son digitalizadas en un módulo analógico-digital (*Computer interface module* de Stanford Research System mod. SR245), CAD en la figura, enlazado con el ordenador mediante un interfaz (GPIB (*General Purpose Interface Bus*)). El número de muestras que se digitalizan en cada canal, la frecuencia de digitalización y la transmisión de datos son controlados por un programa suministrado por el fabricante del módulo (*SR265 Software Package*). Este programa permite además realizar algunas operaciones matemáticas con los datos obtenidos, visualizarlos en la pantalla del ordenador y almacenarlos en soporte magnético (disco duro o discos flexibles).

4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA MOLÉCULAS INESTABLES DE LARGA DURACIÓN

El sistema láser por diferencia de frecuencias expuesto en el punto anterior, se ha venido utilizando para el estudio espectroscópico de moléculas estables, como la banda ν_1 del CD_3H ([BER89], [DOM90]), la banda ν_1 de la cetena ([DOM90], [ESC94]) o la banda ν_1 del CH_4 ([SAN92]), así como para observaciones de formas de líneas y ensanchamientos por gases nobles ([DOM95]). En dichos estudios, se ha seguido el método de detección expuesto en el punto anterior.

Sin embargo, cuando se pretende realizar un estudio de las mismas características para moléculas inestables, hay que tener en cuenta las dificultades inherentes a la producción y observación de este tipo de sustancias. El método de modular la amplitud del láser y realizar una detección amplificada sintonizada a la

frecuencia de modulación, sirve para eliminar ruidos presentes en la zona a estudiar, y aumenta considerablemente la sensibilidad en la detección de señales de absorción procedentes de moléculas estables. Sin embargo, debido a la alta reactividad de los radicales, éstos están presentes en el medio en una concentración muy escasa, por lo que las señales de absorción de estas sustancias son muchísimo más débiles y difíciles de detectar con la sensibilidad disponible para especies estables, de manera que esta técnica resulta insuficiente para poder distinguir estas señales del ruido de fondo. Y aún se manifiestan dificultades añadidas en su observación cuando en la misma zona aparecen líneas espectrales debidas a las moléculas estables, presentes en el medio inevitablemente, con concentraciones varios órdenes de magnitud mayores.

Éste es el caso del radical CH_3 . Su banda de vibración de tensión C-H degenerada ν_3 , que puede ser cubierta sin discontinuidades por el espectrómetro infrarrojo por diferencia de frecuencias, tiene su origen en torno a $3160,821 \text{ cm}^{-1}$. A esta zona pertenecen la mayor parte de las bandas correspondientes a las vibraciones fundamentales de tensión C-H de los hidrocarburos, de manera que, junto a las transiciones debidas al radical CH_3 , en el espectro de absorción de la célula de descarga, aparecerán también líneas espectrales pertenecientes al CH_4 precursor, así como a otras moléculas hidrocarbonadas estables (C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_6\dots$), procedentes de los procesos de recombinación que tienen lugar en la descarga. Ésto aumenta aún más la dificultad de detectar las líneas espectrales del radical con el método de absorción utilizado hasta ahora en nuestro sistema. Más aún, según la información disponible, si se intentara emplear otro método alternativo de detección basado en la modulación de la frecuencia del láser (en lugar de su amplitud) [OKA80], debido a la gran cantidad de transiciones presentes en la misma zona, el espectro sería prácticamente un continuo de líneas, lo que dificultaría incluso la observación de las transiciones debidas a las moléculas estables.

Por lo tanto, como se ha comentado anteriormente, a la hora de abordar un estudio espectroscópico de estas sustancias, es conveniente recurrir a técnicas de modulación selectiva, atendiendo a alguna propiedad intrínseca del radical a estudiar, que permita discernir las señales debidas a estas especies transitorias de las pertenecientes a las moléculas estables presentes en el mismo medio.

En el capítulo I de esta memoria, ya se han presentado las distintas técnicas utilizadas habitualmente al respecto. Sin embargo, de los tres métodos citados, ninguno de los dos primeros parece definitivamente adecuado para estudiar la banda ν_3 del radical metilo:

- La técnica de modulación de la velocidad es impensable en este caso, por tratarse de una molécula eléctricamente neutra y ser esta técnica exclusivamente útil para el estudio de iones.
- El método de modulación Zeeman podría resultar un buen candidato para este radical (ya que la presencia de electrones desapareados, le confieren propiedades paramagnéticas). Como se ha mencionado anteriormente, esta técnica fue ya utilizada en 1982 por Amano *et al.*, observando por primera vez en alta resolución, algunas de las líneas de esta banda de vibración fundamental del radical, con un espectrómetro infrarrojo de características similares al nuestro. Sin embargo, para la mayoría de las transiciones observadas, el desdoblamiento de spín-rotación es del mismo orden que la anchura de las líneas, por lo que el método no resulta todo lo eficiente que cabría esperar.

Para especies producidas en descarga, en principio, el método más general es la modulación de la concentración, interrumpiendo la descarga periódicamente y realizando una detección sensible a la fase. En el punto siguiente, se expone más

detalladamente la técnica.

4.2.1 MÉTODO DE MODULACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN

Ya se ha expuesto en el capítulo 1 de esta memoria, el fundamento de la técnica. Sin embargo, merece la pena estudiarla un poco más con detalle en este punto, puesto que es el método que se decidió como más adecuado para realizar nuestro estudio, y posteriormente se complementó para mejorar la sensibilidad en la detección.

Como ya se ha explicado anteriormente, la base de esta técnica consiste en modular la concentración de las especies inestables, modulando la fuente generadora a frecuencias adecuadas para los procesos de creación y destrucción de tales especies, y realizar una detección sensible a la fase.

En la figura 4.3 se muestra un esquema que ilustra la base del método. La figura superior representa la señal de excitación que genera las moléculas inestables, modulada senoidalmente en función del tiempo, dicha modulación, en el caso de descargas eléctricas, es frecuente aplicarla en forma de onda cuadrada. En la figura central se representa el comportamiento temporal que sigue la concentración de moléculas inestables, generadas por la señal superior, y en la figura inferior se muestra, con variaciones muy exageradas frente a la realidad, la señal que da cuenta de la evolución temporal que sigue la concentración de las moléculas estables precursoras.

Como puede verse en dicha figura, si la fuente de generación se modula a una frecuencia f ($=1/T$), los procesos de producción de las especies inestables se modularán en principio, para descargas eléctricas independientes del sentido del

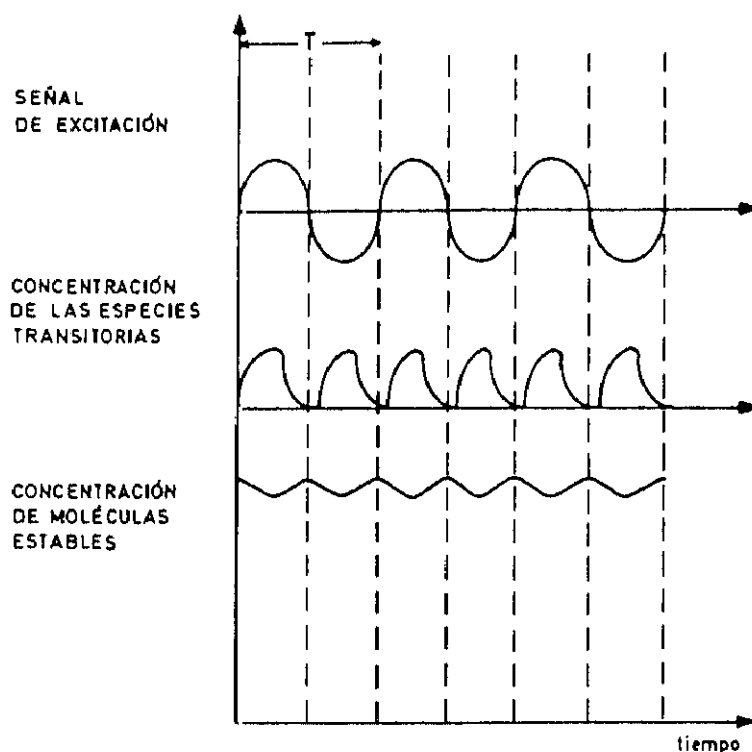


Figura 4.3: Principio del método de modulación de la concentración.

campo eléctrico, a dos veces esta frecuencia, lo que se traduce en una modulación de las concentraciones con análogo comportamiento. Para observar esta variación en la concentración se realiza una detección en fase. En el caso de la figura 4.3, la frecuencia de sincronismo para la demodulación de la señal se tomará como el doble de la frecuencia de excitación ($2f$). De esta forma, se observarán casi exclusivamente las especies inestables buscadas, ya que las variaciones en concentración de las especies estables y las especies con tiempo de vida media largo, son prácticamente inapreciables durante cada semiperiodo de excitación.

El límite máximo permisible para la frecuencia de modulación es inversamente proporcional a la vida media de la especie intermedia a estudiar, a fin de que ésta tenga el tiempo suficiente para generarse y recombinarse totalmente en cada semiperiodo de modulación. Por otra parte, es conveniente que esta frecuencia no sea demasiado baja, dada la distribución espectral típica del ruido eléctrico. Como se muestra en la figura 4.4, y como se vio también en la respuesta de los propios

detectores de infrarrojo (figura 4.2), la amplitud de dicho ruido es inversamente proporcional a la frecuencia de modulación, por lo que es conveniente tomar valores lo más altos posibles, para eliminar ruidos presentes en la detección. De hecho cuando se utiliza esta técnica, normalmente se usan frecuencias de modulación del orden de los KHz.

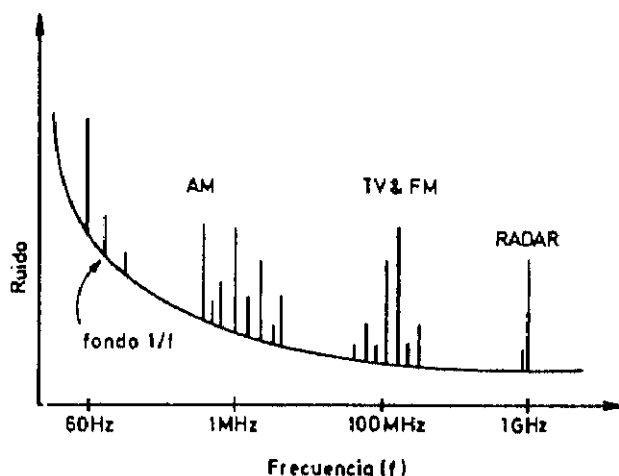


Figura 4.4: Espectro típico de ruido eléctrico en cualquier dispositivo electrónico.

Como puede verse tras lo expuesto anteriormente, uno de los factores fundamentales a tener en cuenta cuando se efectúa una modulación de la concentración, es la elección de la frecuencia óptima para cada especie a estudiar, adquiriendo el compromiso entre el tiempo de vida media de la molécula transitoria, y el ruido eléctrico presente a dicha frecuencia que no perturbe la observación de la señal modulada.

Veamos ahora qué ocurre cuando la fuente generadora de radicales es una **descarga en cátodo hueco**. Como ya se ha mencionado a lo largo de esta memoria, cuando la descarga se efectúa en dicha configuración, la diferencia geométrica entre ambos electrodos hace que el dispositivo se comporte como un **rectificador eléctrico** frente a la modulación de la descarga, dejando pasar corriente sólo en los semiperiodos en que el ánodo es positivo frente al cátodo. En estos semiperiodos, por tanto, tendrán lugar los procesos de producción y excitación en la descarga, mientras que en los semiperiodos en que el cátodo es positivo, se producirán los procesos de recombinación y relajación.

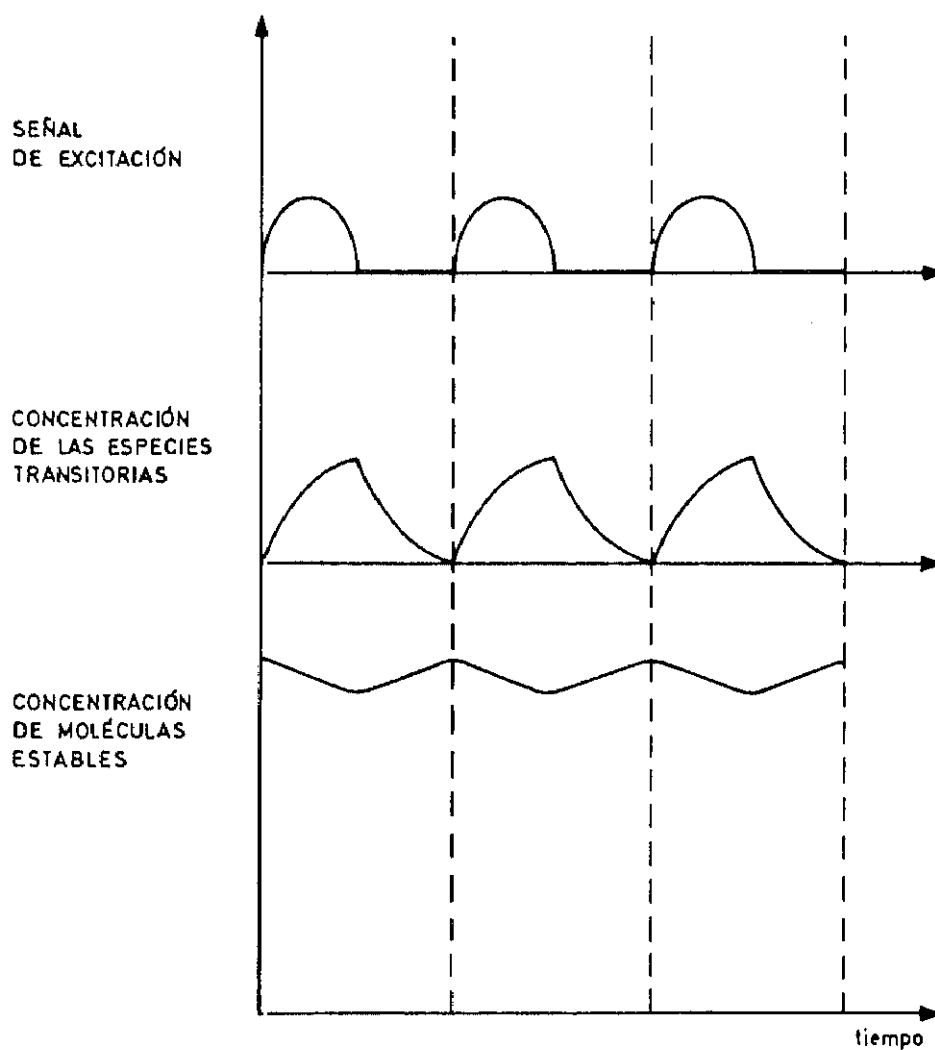


Figura 4.5: Método de modulación de la concentración para especies producidas en descarga modulada en cátodo hueco.

En la figura 4.5 se muestra la modulación de concentración para las especies presentes en una descarga en cátodo hueco. De nuevo, las especies de vida media corta muestran una concentración que sigue el proceso de excitación (figura central), pero en este caso a la propia frecuencia f ; mientras que las especies de vida media larga y las especies estables, no varían apreciablemente en concentración a lo largo de cada periodo (figura inferior, de nuevo la variación se muestra muy aumentada). Por tanto, después de la demodulación a la frecuencia f , las señales debidas a las moléculas estables resultan despreciables frente a las primeras.

En el caso del radical metilo, su tiempo de vida media se estima del orden del milisegundo ([HER71]). Por tanto, para obtener una modulación efectiva de su concentración, resulta preciso aplicar frecuencias de modulación muy inferiores a las habitualmente utilizadas en esta técnica. Pero, dado que en ese caso el ruido eléctrico es mucho mayor, el método de modular exclusivamente la descarga puede no proporcionar la sensibilidad deseada, hecho que pudo constatarse en nuestro caso. Por ello, en este trabajo se presenta un nuevo método de detección, que aunque se basa en la modulación de la concentración, hace uso también de la modulación adicional de la radiación, utilizada en el espectrómetro láser del laboratorio para espectroscopía de especies estables. Dicho método se explica en el punto siguiente.

4.2.2 TÉCNICA DE DOBLE MODULACIÓN

El nuevo método que se describe a continuación se basa en realizar una **doble modulación**, tanto de la **amplitud del láser** como de la **amplitud de la descarga**, a dos frecuencias que difieren en varios órdenes de magnitud, y efectuar posteriormente la **detección mediante dos sistemas de amplificación sensibles a la fase, conectados en serie**. En la figura 4.6 se ilustra el método. En la parte superior de la figura se indica el modo de operación, mostrando esquemáticamente los dispositivos empleados:

La amplitud del haz infrarrojo, procedente del cristal de LiNbO_3 , se modula a alta frecuencia, $f_1 \sim 15 \text{ KHz}$, antes de llegar a la célula de absorción¹. Esta modulación se encuentra dentro del rango de frecuencias adecuado para los

¹ La modulación del haz infrarrojo es consecuencia de la modulación del haz visible procedente del láser de colorante, como se ha explicado en el apartado 4.1.2. Por no volver a la figura 4.1, se ha considerado más intuitiva la colocación del modulador electroóptico en esta figura, que sólo pretende poner de manifiesto la modulación del haz infrarrojo.

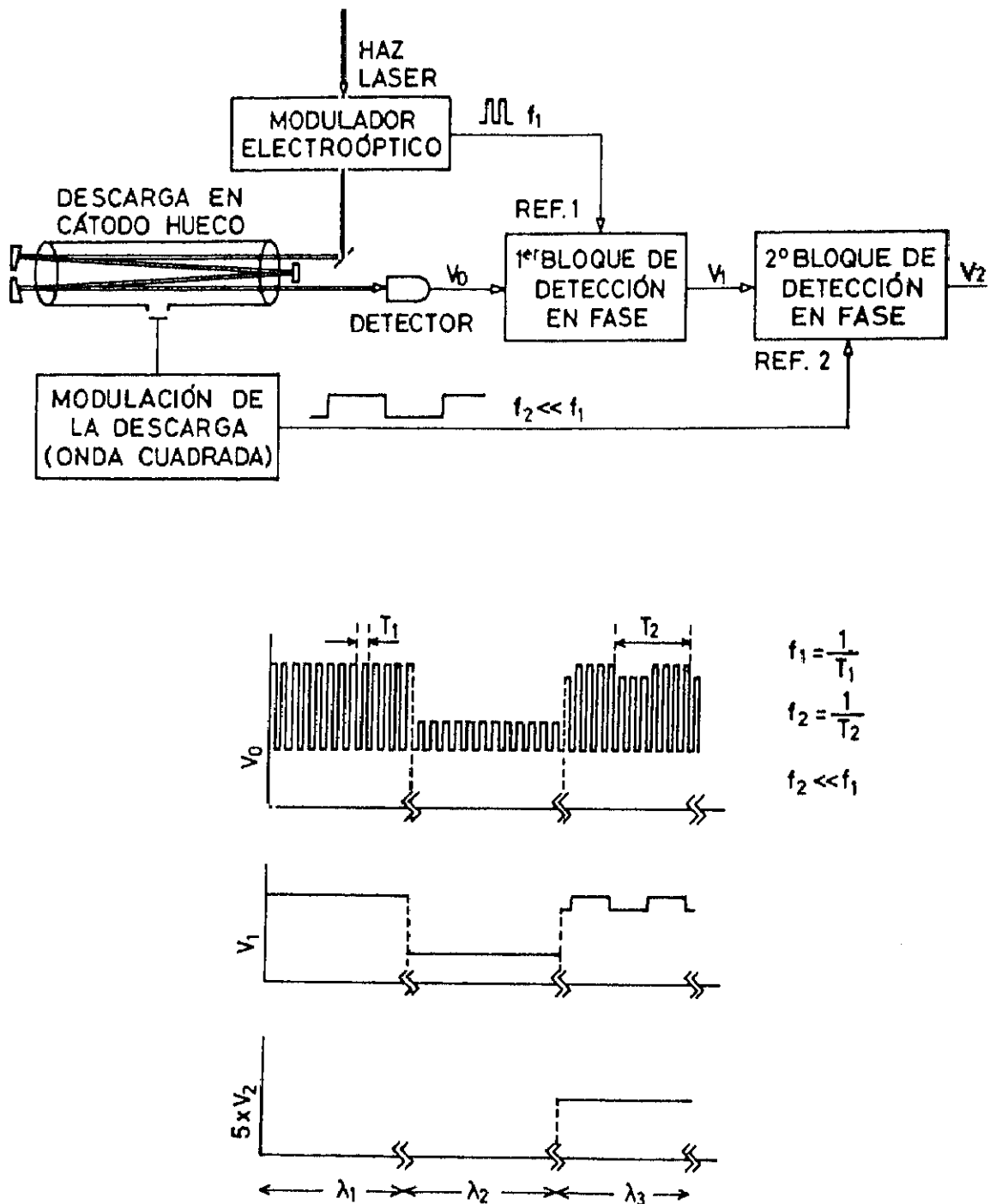


Figura 4.6: Esquema del sistema de detección correspondiente al método de doble modulación. En la figura superior se muestran los dos sistemas de detección en fase conectados en serie. En la figura inferior, se muestra el esquema de las señales que detectan los distintos elementos que forman el sistema. (Ver texto)

detectores del espectrómetro infrarrojo. Por otra parte, la descarga en cátodo hueco se modula a bajas frecuencias, $f_2 \sim$ decenas de Hz, con el fin de producir una modulación efectiva de las especies inestables de vida media relativamente larga (como es el caso del radical metilo).

Un detector de infrarrojo recoge el haz del láser, tras haber atravesado éste la célula de descarga varias veces mediante el sistema óptico multipaso. La respuesta de dicho detector, V_0 , contiene información acerca de todas las señales infrarrojas que llegan al mismo. Tiene dos componentes de frecuencia bien definidas, f_1 y f_2 , acompañadas por muchas otras (que no se representan) de ruido, debidas a las radiaciones de cuerpo negro del laboratorio y del horno del cristal de LiNbO_3 y a las inestabilidades en amplitud de los láseres. Dicha respuesta se registra mediante un primer bloque de detección sensible a la fase², sincronizado a la frecuencia de modulación del láser f_1 . La constante de integración utilizada para esta primera etapa de detección en fase se toma lo suficientemente pequeña para no amortiguar de manera significativa la modulación a baja frecuencia f_2 de la descarga. De esta forma el lock-in suministra una señal proporcional a la amplitud de la señal centrada a la frecuencia f_1 , y elimina las señales de alta frecuencia del ruido presente en la zona de estudio, así como todas las componentes de baja frecuencia, exceptuando aquellas que estén moduladas a la frecuencia del láser. Tras este primer filtrado, la señal a la salida del primer bloque de detección, V_1 , da información, en primera aproximación, del espectro de transmitancia de las distintas sustancias presentes en la célula de descarga, donde las señales debidas al radical son tan débiles, que se enmascaran aún entre el ruido de fondo. Esta señal se lleva a la entrada de un segundo bloque de detección sensible a la fase, sincronizado a la frecuencia de la descarga f_2 . De esta forma, se eliminan todas las señales con frecuencias distintas de esta frecuencia de modulación, de manera que la salida de este segundo bloque

² Este primer bloque de detección consta de los dos amplificadores sensibles a la fase, para recoger la señal de referencia y la señal de absorción, como se describirá en el siguiente apartado.

de detección, V_2 , proporciona una señal debida a las variaciones producidas a la frecuencia de modulación de la descarga en el espectro de transmitancia. En este caso, la constante de tiempo ha de ser lo suficientemente larga, para poder suprimir de forma eficiente las componentes de ruido de baja frecuencia subsistentes de la primera etapa de amplificación. Así, es posible observar las pequeñas señales de absorción de radicales moduladas a la frecuencia de la descarga.

En la parte inferior de la figura 4.6 se muestra un esquema de las señales V_0 , V_1 y V_2 mencionadas anteriormente para tres longitudes de onda bien distintas del espectro.

- λ_1 pertenece a la región espectral donde el gas presente en la célula no sufre ninguna absorción.
- λ_2 corresponde a la región espectral donde tiene lugar alguna absorción de moléculas estables presentes en el medio, cuya concentración y/o densidad de población no cambian significativamente por efecto de la descarga³.
- λ_3 pertenece al rango de longitudes de onda donde tiene lugar la absorción de moléculas inestables producidas por efecto de la descarga, y por tanto su concentración varía cada vez que se enciende y se apaga ésta.

Las fluctuaciones debidas al ruido no se han incluido, por simplificar las figuras, de manera que se presenta un caso ideal para comprender mejor los procesos de filtrado en los sistemas de detección.

En la parte de la figura en la que se representa V_0 en el eje de ordenadas, que

³ En el capítulo 5 se verá que esta afirmación no es del todo cierta, ya que para niveles de vib-rotac altamente excitados, la descarga produce unas variaciones en la densidad de población que pueden detectarse con este método. Sin embargo, se pretende mostrar una exposición cronológica de la investigación, y este hecho fue constatado con posterioridad al establecimiento del método, que fue ideado para detectar exclusivamente señales procedentes de las moléculas inestables.

da cuenta de la señal que recoge el detector de infrarrojo, se pueden apreciar, particularmente para λ_3 , las dos frecuencias de modulación de la señal, bien diferenciadas, sobre un "continuo" debido al fondo infrarrojo presente en el entorno.

El espectro de transmitancia, V_1 , tiene su máximo en la zona donde el gas presente en la célula no sufre ninguna absorción (λ_1). Sin embargo, se observa un descenso de dicha señal en la región espectral donde tiene lugar alguna absorción de moléculas estables (λ_2). Es importante notar aquí, que las señales de transmitancia para λ_1 y λ_2 en V_1 no están moduladas, y por tanto, darán una señal cero en V_2 en ambos casos. Puede apreciarse también cómo el fondo "continuo" se suprime en V_1 .

En el rango de longitudes de onda donde tienen lugar las absorciones de las especies transitorias (λ_3) se observan, tras el filtrado por el primer bloque de detección (V_1), las variaciones de transmitancia debidas al cambio que sufre la concentración de tales especies en cada período completo (T_2) de encendido y apagado de la descarga⁴. Estas pequeñas variaciones en el espectro de transmitancia (V_1), que aquí se muestran agrandadas y sin ruido, serán las únicas señales que filtra el segundo bloque de detección, sincronizado a la frecuencia f_2 . De esta forma, V_2 proporciona el **espectro de variación de transmitancia** que se produce como consecuencia de la modulación de la descarga. Siendo un método de detección de cero, la señal V_2 puede ser convenientemente amplificada para una mejor observación, sin los límites severos de saturación de la espectroscopía de transmitancia convencional.

Para las especies transitorias, cuya concentración desaparece completamente durante el semiperiodo de descarga apagada, la señal de absorción puede obtenerse

⁴ En la figura exageradas, para ilustrar el método. En las medidas reales, esta señal modulada a la frecuencia de la descarga es tan débil que no se aprecia en el espectro de transmitancia, sino que queda enmascarada entre el ruido presente en la detección, que se ha omitido en la figura.

de la relación entre V_2 y la línea base del espectro de transmitancia V_1 a la longitud de onda λ_3 , prácticamente continua. Con este método, la absorción de especies estables e inestables puede evaluarse simultánea, pero independientemente, observando los espectros V_1 (transmitancia) y V_2 (variación de transmitancia) respectivamente. Normalmente la absorción de una molécula inestable es tan pequeña, debido a su baja concentración, que puede considerarse una dependencia lineal entre V_2 y su densidad⁵.

4.2.3 SISTEMA EXPERIMENTAL

El sistema experimental utilizado para el desarrollo de la técnica de doble modulación, se muestra esquemáticamente en la figura 4.7. La mayor parte de los componentes han sido ya descritos con anterioridad. El sistema láser por diferencia de frecuencias se ha presentado al inicio de este capítulo y se ha representado en la figura 4.1. La célula de descarga en cátodo hueco se ha explicado con detalle en el capítulo 2 de esta memoria.

La diferencia entre las figuras 4.7 y 4.1 consiste, aparte de la sustitución de la célula de absorción convencional por la célula de descarga en cátodo hueco, en la presencia de un tercer lock-in (PSD3), que constituye el segundo bloque de detección sensible a la fase mencionado en el apartado anterior. El primer bloque de detección está constituido por los amplificadores PSD1 y PSD2, sintonizados a la frecuencia de modulación del haz infrarrojo, f_I , proporcionada por el modulador electroóptico. De nuevo, el amplificador PSD1 registra la amplitud de referencia de la radiación infrarroja del láser, proporcionada por el detector InSb1. Al amplificador PSD2, le llega la señal recogida por el segundo detector (InSb2), que proporciona información

⁵ En primera aproximación, y sólo cuando las absorciones son inferiores al 14% [THO88].

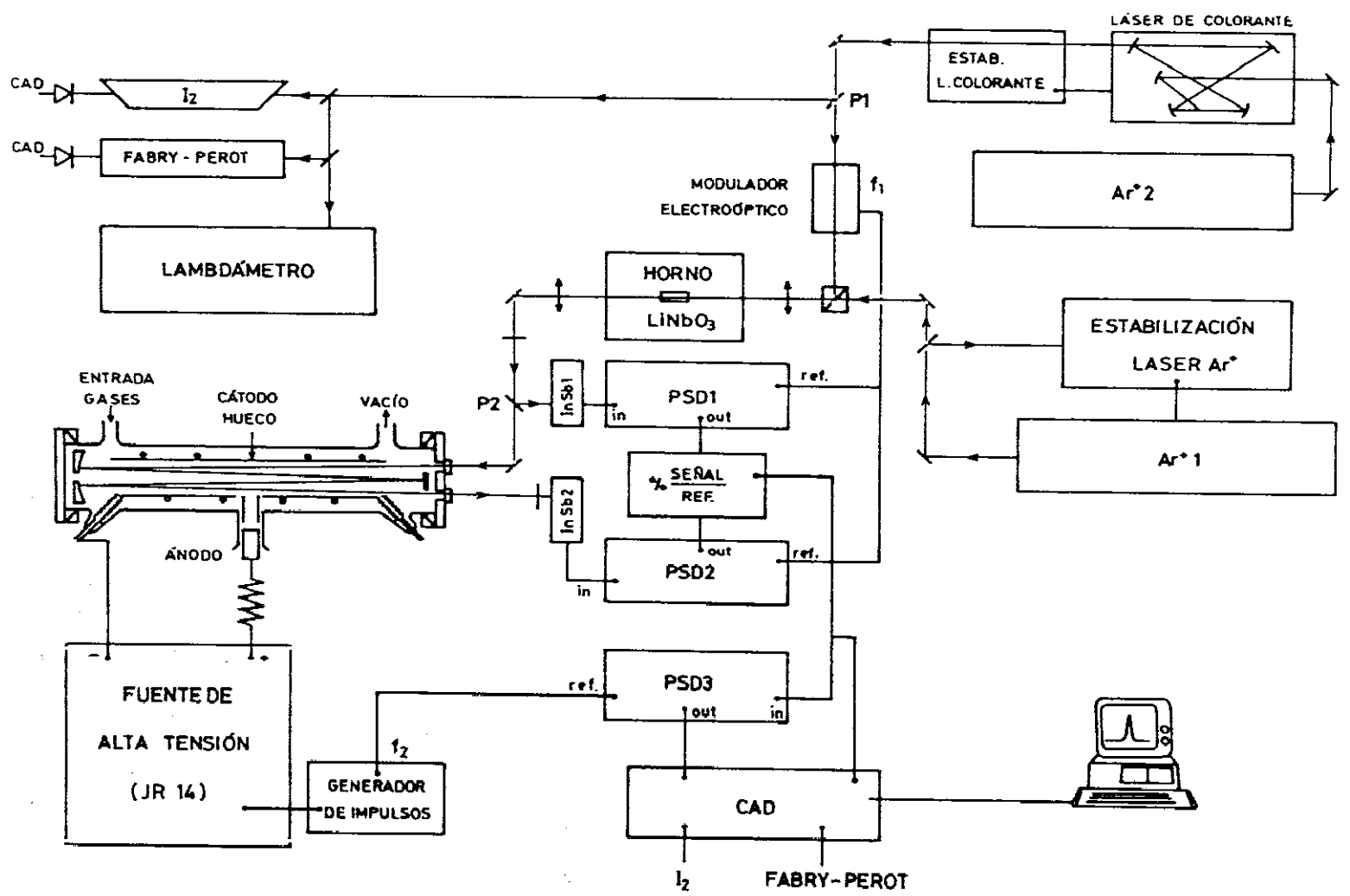


Figura 4.7: Sistema experimental, para el empleo de la técnica de doble modulación, todos los dispositivos mostrados se explican en el texto.

acerca de las absorciones que se producen en la célula de descarga. La constante de tiempo utilizada en estos amplificadores ha sido la mínima disponible de este modelo de lock-in (1 ms), de manera que las señales moduladas a la baja frecuencia de la descarga puedan pasar el filtro pasa-bajo de este primer bloque de detección sin apenas distorsionarse. Para reducir el ruido en la detección y a efectos de normalización, ambas señales se conectan a un procesador analógico (*Analog Processor Module* de Stanford Research System mod. SR235), indicado como ÷ en la figura, seleccionando el modo de operación de cociente entre las dos señales⁶ y utilizando una constante de tiempo de 1 ms. La salida de este módulo analógico se registra por dos vías distintas; por una parte se lleva a un convertidor analógico digital, y se almacena en el ordenador como espectro de transmitancia de las sustancias presentes en la célula, y por otra, se lleva a la entrada del tercer amplificador sensible a la fase, PSD3, sintonizado a la frecuencia de modulación de la descarga, f_2 para filtrar sólo las señales presentes a esta frecuencia. La constante de tiempo utilizada para este tercer lock-in se ha tomado de 1 s para realizar un filtrado efectivo, pero compatible con un barrido del espectrómetro no excesivamente lento, y así mejorar la sensibilidad de la detección. La salida del tercer lock-in se lleva también al convertidor analógico digital y se almacena en el ordenador como espectro de variación de transmitancia producida por efecto de la descarga. Dos entradas adicionales del convertidor analógico-digital permiten almacenar asimismo el espectro de absorción del Iodo como referencia, y las marcas de un etalón para la linealización de los espectros.

Es conveniente hacer notar aquí que, a causa del encendido y apagado repetitivo de la descarga, el ruido eléctrico aumenta considerablemente en todo el sistema, de manera que la relación señal/ruido en la detección disminuye de forma acentuada respecto a la que se obtiene en otros casos.

⁶ Se intentó también utilizar otro método para reducir el ruido basado en la sustracción de ambas señales ([NES84]), pero no resultó efectivo en este caso.

Además, el modo de operación se hace más difícil ya que dicho ruido eléctrico influye asimismo notablemente en la estabilidad de los láseres, provocando en repetidas ocasiones el desanclado en frecuencia de los mismos, que es preciso reajustar. Con objeto de disminuir la frecuencia de estos reajustes, se efectúa un apantallamiento eléctrico de la célula de descarga, rodeando una cobertura de metacrilato que la protege lateralmente, con papel de aluminio y alejándola lo más posible del resto del sistema, dentro de las limitaciones espaciales impuestas por la mesa óptica. De esta forma, si bien no se consigue una completa estabilidad en el modo de operación de los láseres, al menos se consigue una mejora considerable, y la relación señal/ruido aumenta apreciablemente.

Por otra parte, la propia emisión luminosa de la descarga proporciona una señal continua que llega incluso a saturar los detectores, en algunas de las ocasiones, especialmente sus componentes visibles y de ultravioleta. Para evitarlo se aumenta lo más posible el camino óptico entre los detectores y la célula de descarga mediante espejos y se colocan algunos diafragmas que permiten el paso del haz colimado del láser, y no de la radiación divergente de emisión. Asimismo, se han utilizado unos filtros de germanio.

4.2.4 EJEMPLOS

Para ilustrar los resultados que se obtienen con el método de doble modulación, en la figura 4.8 se presenta un ejemplo de los espectros de transmitancia (figuras superiores) y de variación de transmitancia (figuras inferiores) registrados en torno a la línea ${}^1Q_0(2)$ de la banda ν_3 del CH_3 . Estos espectros se han obtenido con una presión de CH_4 en la célula de descarga de 1 mbar, en flujo continuo de 7 mbar·l/s. El haz infrarrojo tiene un recorrido óptico en el interior del cátodo de 8,4 m (lo que corresponde a 5 reflexiones en el espejo frontal). La anchura del eje

horizontal corresponde a un barrido de $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

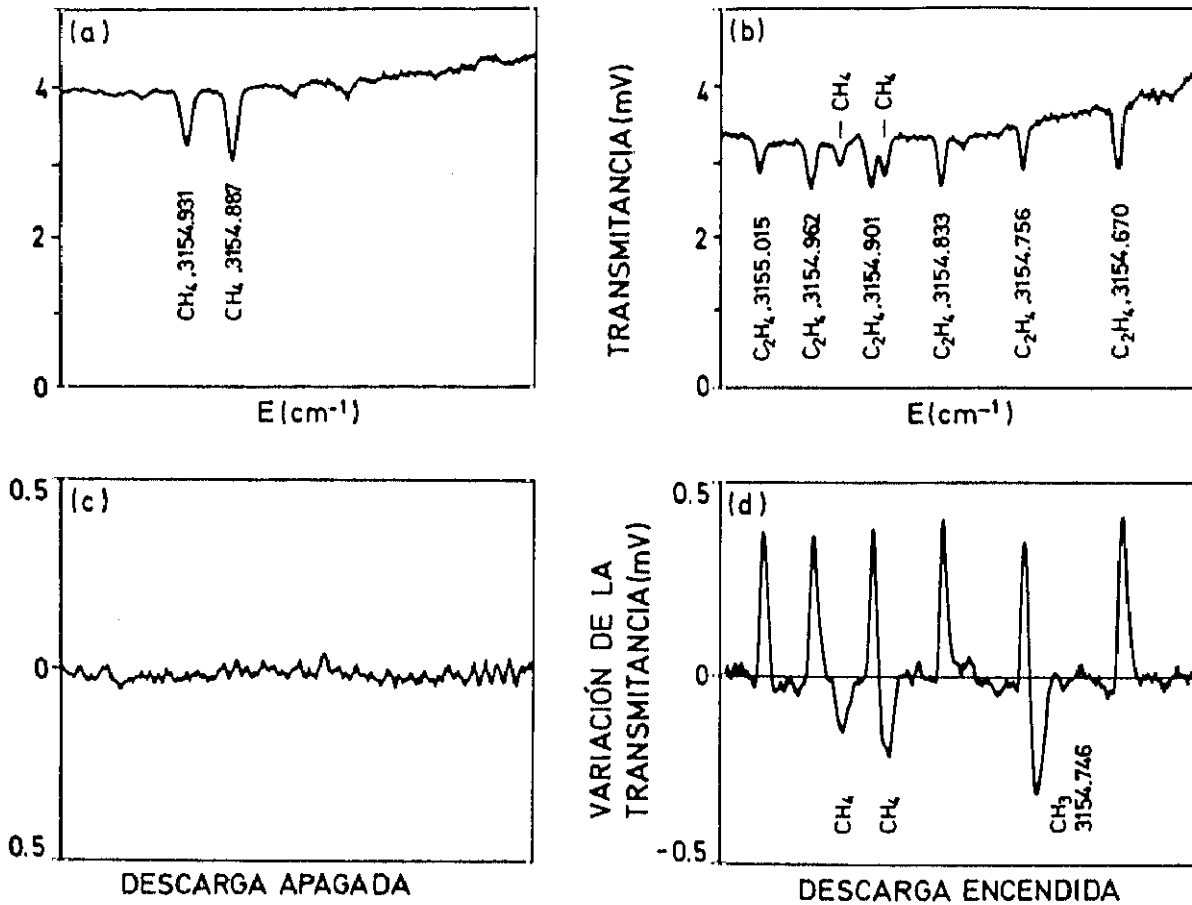


Figura 4.8: Ejemplo de los registros efectuados mediante la técnica de doble modulación. Las figuras superiores corresponden al espectro de transmitancia registrado mediante el primer bloque de detección. Las figuras inferiores corresponden al espectro de variación de transmitancia que registra el segundo bloque de detección sincronizado a la frecuencia de la descarga. En la figura inferior de la derecha (descarga encendida) (d), se observa una línea centrada a $3154,746 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al radical metilo.

Los espectros de la izquierda, (a) y (c), se han tomado sin descarga eléctrica. Las figuras de la derecha, (b) y (d), corresponden a los espectros recogidos en las

mismas condiciones de presión, flujo y camino óptico, pero en presencia de una descarga eléctrica, con valores de tensión y corriente de 800 V y 45 mA, respectivamente, modulada a 64 Hz⁷.

Las figuras superiores (a) y (b), muestran los **espectros de transmitancia** registrados mediante el primer bloque de detección sensible a la fase sincronizado a la frecuencia de modulación del láser.

Sin descarga, (a), sólo se observan dos picos pertenecientes al gas presente en la célula. Se han identificado como transiciones prohibidas R_{12} de la banda ν_3 del CH_4 [TAR75], cuyas frecuencias son 3154,9311 y 3154,8872 cm^{-1} .

Con la descarga encendida, (b), se pueden observar los picos registrados en (a) con menor intensidad y además, aparecen otras transiciones pertenecientes a la banda ν_9 del C_2H_4 [PIN80], presente en el plasma como producto de recombinación de la descarga. La causa de la disminución de la intensidad en las líneas debidas al metano, es la reducción que sufre la concentración de dicho gas en los primeros momentos de iniciarse la descarga, como ya se ha explicado en el capítulo 3 de esta memoria. Sin embargo, una vez establecida la descarga, esta concentración alcanza un valor estacionario y posteriormente no se espera ninguna variación significativa durante cada período de modulación de la misma.

Las figuras inferiores (c) y (d) muestran los **espectros de variación de transmitancia** registrados en el segundo bloque de detección sensible a la fase, sincronizado a la frecuencia de modulación de la descarga. Dichos espectros están amplificados 50 veces respecto a los espectros superiores, de acuerdo con la ganancia del tercer lock-in, calibrada previamente.

⁷ Se han realizado distintas pruebas variando la frecuencia de la modulación de la descarga, observándose una notable disminución de la señal debida al radical, para frecuencias superiores a 80 Hz.

Sin descarga, (c), dado que no existe ninguna señal modulada a dicha frecuencia, a la salida del segundo bloque de detección sólo se observa ruido en el registro. En la figura (d), que corresponde al espectro de variación de transmitancia por efecto de la descarga, pueden observarse las mismas transiciones que en el espectro (b), así como la línea perteneciente al radical metilo a $3154,746\text{ cm}^{-1}$, que resultaba imposible de distinguir frente al ruido de fondo en el espectro (b).

Como se verá posteriormente, la señal debida al CH_3 puede interpretarse como una verdadera variación en su concentración por la modulación de la descarga, pero según todo lo expuesto anteriormente, era de esperar que en (d), al no haber variaciones moduladas apreciables en la concentración de las especies estables, exclusivamente fuera observable la línea debida a este radical, en primera aproximación. Sin embargo, como decimos, en este espectro de variación de transmitancia aparecen también transiciones pertenecientes a las moléculas estables. Asimismo, puede observarse que dichas transiciones aparecen con intensidades de distinto signo. La presencia de estos picos puede explicarse por la variación en la población de los niveles de vib-rotación de estas especies por efecto de la descarga y se justificará con detalle en el capítulo 5.

En los siguientes capítulos se muestra el estudio realizado a partir de los espectros observados mediante esta técnica, tanto para el radical, como para las especies estables presentes en la descarga.

Capítulo 5

APLICACIONES

En el capítulo anterior ya se ha presentado un ejemplo de los espectros observados mediante el método de doble modulación empleado en este trabajo. Dicho método no sólo ha proporcionado la sensibilidad necesaria para detectar las transiciones pertenecientes al radical metilo, sino que a partir de él se puede obtener información muy valiosa sobre las transiciones entre niveles vib-rotacionales altamente excitados de las especies estables involucradas en la descarga.

Este capítulo está destinado a caracterizar e interpretar la información que, a partir de dicha técnica original de detección, puede obtenerse relativa tanto al estudio del radical metilo, como al de dichas moléculas estables; para ello, conviene realizar previamente un breve repaso de algunos de los conceptos básicos en espectroscopía de absorción.

5.1 CONCEPTOS BÁSICOS EN ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

A continuación se presentan algunas definiciones básicas, acerca de las formas y fuerzas de línea y las temperaturas vib-rotacional y traslacional que se pretende estudiar, a partir de los espectros registrados en absorción¹. Con ello se desea explicar el origen de las variaciones de transmitancia que sufren las líneas de absorción de las moléculas estables por efecto de la descarga eléctrica modulada.

¹ No es la intención de este apartado el presentar un estudio detallado, sino definir las magnitudes que pueden dar información en el trabajo presentado en esta Memoria. Para más información, se pueden consultar, por ejemplo, las referencias [DEM82], [RAO76], [RAO85] y [THO88].

De acuerdo con la ley de Lamber-Beer, la transmisión de una radiación monocromática a través de una muestra de gas homogénea, viene dada por la expresión:

$$I(\nu) = I_0 e^{-xk(\nu)} \quad (5.1)$$

donde $I(\nu)$ representa la intensidad transmitida por la muestra e I_0 es la intensidad de la radiación incidente; x es conocido habitualmente como densidad óptica y da idea del número de moléculas absorbentes existentes en el recorrido del haz luminoso. Si la densidad de moléculas capaces de absorber la radiación es N_{ν_0} y el haz de luz atraviesa una región de longitud l , podemos escribir $x = N_{\nu_0} \cdot l$. Si suponemos una situación de equilibrio termodinámico, dicha densidad seguirá una distribución de Boltzmann de la forma:

$$N_{\nu_0} = \frac{n}{Q(T)} g_0 e^{-\frac{E_0}{KT}} \quad (5.2)$$

donde n representa la densidad total de moléculas por unidad de volumen; $Q(T)$ es la función de partición, que depende de la temperatura; g_0 es la degeneración del nivel inferior de la transición, E_0 su energía vib-rotacional, K la constante de Boltzmann y T la temperatura.

La cantidad $k(\nu)$ es el coeficiente de absorción a la frecuencia ν y tiene unidades de l/x . Es muy habitual incluir la densidad de moléculas en el nivel de partida, N_{ν_0} , en el coeficiente de absorción, teniendo entonces la relación:

$$I(\nu) = I_0 e^{-\alpha(\nu)l} \tag{5.3}$$

de manera que $\alpha(\nu)$ tiene unidades de l/l (generalmente cm^{-1}).

El coeficiente $k(\nu)$ para una línea de absorción puede escribirse como:

$$k(\nu) = S f(\nu - \nu_0) \tag{5.4}$$

donde S es la intensidad de línea o fuerza de línea, correspondiente al coeficiente de absorción integrado:

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} k(\nu) d\nu \tag{5.5}$$

y $f(\nu - \nu_0)$, es la forma de línea normalizada a la unidad. Para gases a baja presión, el ensanchamiento espectral es básicamente debido al movimiento térmico de las moléculas, por tanto se puede considerar que el perfil de línea sigue una distribución gaussiana, de la forma:

$$f(\nu - \nu_0) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{2}{\Delta \nu_D} \exp \left[-(\ln 2) \left(\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta \nu_D} \right)^2 \right] \tag{5.6}$$

donde

$$\Delta \nu_D \approx 7,163 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \tag{5.7}$$

es la anchura Doppler, medida a media altura de la transición que se observa, siendo T la temperatura (expresada en K) y M la masa molecular de la sustancia que se estudia (expresada en u.m.a.)

En general, hay que tener en cuenta que al perfil que se observa experimentalmente en la línea de absorción contribuyen, además del ensanchamiento Doppler anteriormente citado, la función instrumental del espectrómetro. Por lo tanto, en rigor, para calcular el valor de la intensidad o fuerza de línea absoluta, hay que hacer uso de una expresión similar a la (5.5), pero realizando la integral extendida a todas las frecuencias del perfil de línea experimental. En nuestro caso, puesto que utilizamos un espectrómetro láser con una anchura de línea de aproximadamente 10^{-4} cm^{-1} , la función instrumental del sistema no influye en el perfil de las líneas observadas, ya que el ensanchamiento Doppler para la molécula de metano en esta zona espectral, a una temperatura de aproximadamente 300 K, es del orden de $9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

En el desarrollo de esta Memoria, ya se ha utilizado el término transmitancia en varias ocasiones. Como es bien sabido, cuando hablamos de *transmitancia*, $\tau(\nu)$, nos estamos refiriendo al cociente:

$$\frac{I(\nu)}{I_0} = \tau(\nu) = e^{-k(\nu)x} \quad (5.8)$$

Se define la *absorbancia*, $A(\nu)$, como:

$$A(\nu) = -\ln \tau(\nu) = k(\nu)x \quad (5.9)$$

En la práctica, a menudo es más habitual trabajar en términos de absorción, $a(\nu)$, de manera que se puede escribir la expresión (5.1) de la forma:

$$a(\nu) = I_0 - I(\nu) = I_0(1 - e^{-k(\nu)x}) \quad (5.10)$$

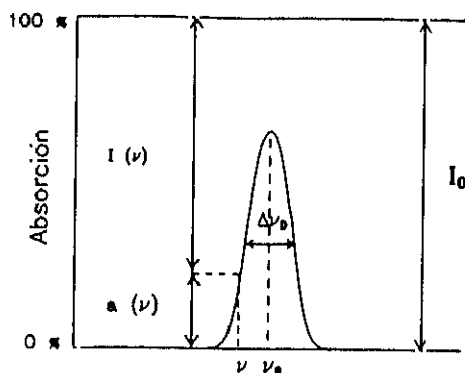


Figura 5.1: Perfil de línea de absorción, centrada a la frecuencia ν_0 .

En la figura 5.1 se muestra un perfil típico de absorción para una transición centrada a la frecuencia ν_0 y cuyo ensanchamiento es únicamente debido al movimiento térmico de las moléculas (forma de línea gaussiana).

De todo lo anterior se deduce que a partir del espectro experimental, en principio, podría calcularse el coeficiente de absorción de la muestra para cada frecuencia

ν , y por tanto la fuerza de línea, S , para cada transición espectral, conociendo la concentración del gas, la distribución de estados y el recorrido óptico de la luz en su interior.

Sin embargo, a efectos prácticos, resulta más útil realizar un estudio de la relación de intensidades entre líneas. Se puede evaluar la fuerza de línea relativa entre dos transiciones distintas de la misma sustancia a partir de los valores de los coeficientes de absorción en el punto máximo del perfil de cada una, es decir, particularizar la expresión (5.4) para cada caso en que $\nu = \nu_0$:

$$S = \frac{k(\nu_0)}{f(\nu - \nu_0)|_{\nu = \nu_0}} \tag{5.11}$$

donde $k(\nu_0)$ se puede calcular directamente del espectro experimental. No obstante, resulta más directo el cálculo del coeficiente de absorción $\alpha(\nu_0)$ mediante la expresión:

$$\alpha(\nu_0) = -\frac{1}{l} \ln \left(\frac{I(\nu_0)}{I_0} \right) = k(\nu_0)N_{\nu_0} \tag{5.12}$$

el valor de $\alpha(\nu_0)$ será proporcional a la densidad de las moléculas presentes en el medio en el nivel de partida de la transición. Éste es el dato inmediato que se puede obtener directamente del espectro experimental.

Siempre que el medio de estudio se encuentre en una situación de equilibrio termodinámico, tomando dos transiciones de la misma sustancia registradas en idénticas condiciones físicas, con máximos de absorción en ν_1 y ν_2 , teniendo en cuenta las expresiones anteriores, podremos estimar la relación entre sus coeficientes de absorción α_1/α_2 :

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \propto \frac{\nu_1 g_1}{\nu_2 g_2} e^{-\frac{(E_1 - E_2)}{KT}} \quad (5.13)$$

donde, de nuevo g_i son los factores de degeneración de los niveles inferiores de las transiciones y E_i sus energías vib-rotacionales. De esta forma, conocidos los datos espectroscópicos en la ecuación (5.13), se puede estimar la temperatura del medio, en primera aproximación, a partir del espectro experimental.

Asimismo puede hacerse una estimación de la temperatura traslacional, a partir de las anchuras Doppler observadas, según se ha mostrado en la expresión (5.7). De tal forma que, puede comprobarse si realmente nos encontramos en una situación de equilibrio termodinámico, comparando esta última, con la temperatura vib-rotacional estimada a partir de la relación (5.13).

Veamos ahora qué valores pueden ser alterados por la presencia de la descarga eléctrica modulada, para averiguar de qué modo se verá afectada la forma e intensidad de las líneas.

5.2 APLICACIONES AL ESTUDIO DEL CH₄ Y OTRAS MOLÉCULAS ESTABLES.

Dada la inesperada variación de transmitancia observada en algunas transiciones pertenecientes a moléculas estables mediante el método de doble modulación, como se muestra al final del capítulo anterior, se consideró necesario estudiar el origen de dicho fenómeno. En este apartado se explicará el efecto que produce la descarga eléctrica modulada sobre las transiciones vib-rotacionales de moléculas estables presentes en el plasma.

5.2.1 FORMAS E INTENSIDADES DE LÍNEA EN PRESENCIA DE LA DESCARGA ELÉCTRICA MODULADA. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA EN EL PLASMA

Como ya se ha mencionado anteriormente, las líneas vib-rotacionales de moléculas estables sufren un cambio en su transmitancia por efecto de la descarga eléctrica. Ésto se pone de manifiesto por la aparición de la mayoría de estas líneas espectrales en el segundo bloque de detección en fase sincronizado a la frecuencia de la descarga, como ya se ha mostrado en la figura 4.8. También se ha indicado que el signo, la amplitud y hasta la forma de estas líneas siguen un comportamiento distinto entre sí. Algunas de ellas, aparecen muy amplificadas en relación con el espectro de transmitancia convencional, otras aparecen muy débiles, otras incluso se desdoblan.

Las líneas relativamente más intensas observadas en el espectro registrado mediante el tercer lock-in (segundo bloque de detección), fueron identificadas sistemáticamente como transiciones que parten de niveles de energía vib-rotacional

altamente excitados. Para transiciones que parten de niveles de energía próximos al fundamental, aparecen señales de signo contrario y con una amplitud relativamente menor. Estos hechos no pueden deberse a variaciones en la concentración de las especies estables, puesto que en tal caso la variación observada para cada línea dependería de su respectiva transmitancia, con la misma constante de proporcionalidad para todas ellas; pero pueden interpretarse como una **variación modulada de la temperatura efectiva, por efecto de la descarga**. Además, también se observan distintas formas de línea, que pueden explicarse cada una, como la diferencia entre dos perfiles de anchura Doppler distinta, con distinta intensidad. A continuación se presenta el estudio realizado para justificar esta afirmación.

Puesto que se observa este comportamiento tan diferente para transiciones que parten de niveles energéticos distintos, veamos cómo varía la densidad de población de un nivel j cuando se produce un pequeño cambio de temperatura por efecto de la descarga. Siguiendo la expresión de la distribución de Boltzmann, podemos escribir:

$$\frac{\partial N_j}{\partial T} = n g_j e^{-\frac{E_j}{KT}} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{Q(T)} \right) + \frac{1}{Q(T)} \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{E_j}{KT} \right) \right] \quad (5.14)$$

El valor de la función de partición $Q(T)$, en rigor, sería el producto de las funciones de partición vibracional y rotacional, ya que se están estudiando transiciones vib-rotacionales. Sin embargo, cálculos previos realizados tomando este producto, nos indican que la variación en la densidad de población respecto a la temperatura, debida al factor vibracional, es totalmente despreciable frente a la parte rotacional, por lo que tomamos sólo ésta última.

$$Q(T) \sim 1.02704 \sqrt{\frac{T^3}{A \cdot B \cdot C}} \quad (5.15)$$

Con estos valores, obtenemos:

$$\frac{\partial N_j}{\partial T} = N_j \left(\frac{2E_j - 3KT}{2KT^2} \right) \quad (5.16)$$

con lo que:

$$\frac{\Delta N_j}{N_j} = \left(\frac{2E_j - 3KT}{2KT^2} \right) \Delta T \quad (5.17)$$

De manera que si como consecuencia de la descarga se produce un aumento de la temperatura del gas (ΔT), las intensidades de las transiciones que parten de distintos niveles energéticos experimentarán cambios diferentes, dependiendo de las variaciones sufridas en sus correspondientes densidades de población.

Por lo tanto, si para una transición determinada conocemos la energía de su nivel inferior, E_j , y la temperatura del medio en el semiperiodo sin descarga, T , en principio, podremos estimar el cambio de temperatura ΔT observando la variación de transmitancia dada por el tercer lock-in.

Para una primera estimación del valor de T , y dadas las características de alta resolución del espectrómetro utilizado, se puede averiguar el valor de la temperatura traslacional en el semiperiodo sin descarga, estudiando las anchuras Doppler de algunas de las transiciones del CH_4 observadas en el espectro de transmitancia, puesto que en dicho espectro registrado mediante el primer bloque de detección, no se aprecia apenas cambio en la forma de estas líneas por efecto de la descarga, ya que queda enmascarado dentro del nivel de ruido. La medida directa de la anchura de línea nos proporcionará el valor de la temperatura traslacional del medio a partir de la expresión (5.7). Realizando una medida sistemática de esta anchura, para

distintas transiciones observadas en este trabajo, se ha calculado la temperatura correspondiente a dicho semiperiodo sin descarga. De igual forma, se puede obtener una medida en primera aproximación de la temperatura vib-rotacional durante el semiperiodo sin descarga, a partir de la relación de intensidades entre algunas de las líneas del metano en el espectro de transmitancia. Dicha temperatura coincide con la temperatura traslacional dentro de los márgenes de error, por lo que puede deducirse que se alcanza el equilibrio térmico; y coincide asimismo con la temperatura de partida de la célula, es decir, con la temperatura del agua de refrigeración (300 K).

En cuanto a las variaciones de intensidad que pueden experimentar las transiciones que parten de distintos niveles de energía, tal como puede observarse a partir de la expresión (5.17), si una transición parte de un nivel hipotético de energía tal que $2E_j \sim 3KT$ ($E_j \sim 313 \text{ cm}^{-1}$ para la temperatura inicial de 300 K), puede predecirse que la densidad de población de dicho nivel no se verá prácticamente afectada en el semiperiodo de descarga encendida y por lo tanto no se apreciará ninguna señal distinguible del ruido en el espectro registrado mediante el tercer lock-in. Sin embargo, si $2E_j > 3KT$, el incremento de temperatura en la descarga producirá un aumento en su densidad de población, con lo que en el semiperiodo de descarga encendida, la absorción será también mayor, y aparecerá una línea en el registro sincronizado a la frecuencia de la descarga, con una **amplitud negativa**. Para el caso contrario, $2E_j < 3KT$, el aumento de temperatura por efecto de la descarga, producirá un descenso en la densidad de población del nivel; en este caso la absorción disminuirá, y se observará una señal de **amplitud positiva** en dicho bloque de detección. Por tanto, ésto afectará a la intensidad de las líneas observadas, y es la causa de la aparición de líneas con amplitudes de signo contrario en el registro realizado mediante el tercer lock-in.

Tratemos de predecir ahora, a modo de ejemplo la forma que pueden llegar

a adquirir las líneas que se detectan en este segundo bloque de detección. Una vez más, partimos de la base de que lo que observamos en el tercer lock-in sincronizado a la frecuencia de la descarga es la diferencia, entre la transmitancia del medio con y sin descarga:

$$\tau_{lock-in\ 3} = \tau_{con\ descarga} - \tau_{sin\ descarga}$$

Podemos hacer una simulación teórica de los perfiles de transmitancia con y sin descarga, cuya diferencia sea únicamente la originada por un aumento de temperatura. Para ello, se genera una primera línea de absorbancia de forma gaussiana para una temperatura dada, según la expresión:

$$A(\nu) \propto \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{2}{\Delta \nu_D} \frac{e^{-\frac{E_j}{KT}}}{Q(T)} \exp \left[-(\ln 2) \left(\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta \nu_D} \right)^2 \right] \quad (5.18)$$

Para la misma transición, se genera a continuación un segundo perfil de absorbancia variando las condiciones de temperatura. De esta forma, en el segundo perfil se producirá un ensanchamiento Doppler de la línea, respecto a la inicial, además de una variación en su densidad de población, es decir, en su absorción. Una vez convertidos en transmitancia mediante la relación (5.9), se restan ambos.

En la expresión (5.18) el símbolo de proporcionalidad indica la omisión de ciertos factores que, siendo constantes para cada transición, no afectan a la diferencia entre ambos perfiles². De nuevo, $\Delta \nu_D$ es la anchura Doppler de la transición centrada a la frecuencia ν_0 ; $Q(T)$ es la función de partición que depende de la temperatura; E_j la energía vib-rotacional del nivel inferior de la transición, K la constante de Boltzmann y T la temperatura vib-rotacional.

² aunque sí se ha incluido el factor $2 (\ln 2 / \pi)^{1/2}$ a efectos de normalización.

A continuación se expone gráficamente el resultado de estas simulaciones para distintas transiciones centradas en 3100 cm^{-1} con una absorción inicial (para la temperatura de 300 K correspondiente al semiperiodo sin descarga) del 50%. En la figura 5.2 se muestra el comportamiento que siguen dos transiciones que parten de niveles de energía muy distintos y bastante distanciados del valor de 313 cm^{-1} , correspondiente a la condición $2E_j \sim 3KT$ para 300 K, en presencia de la descarga eléctrica.

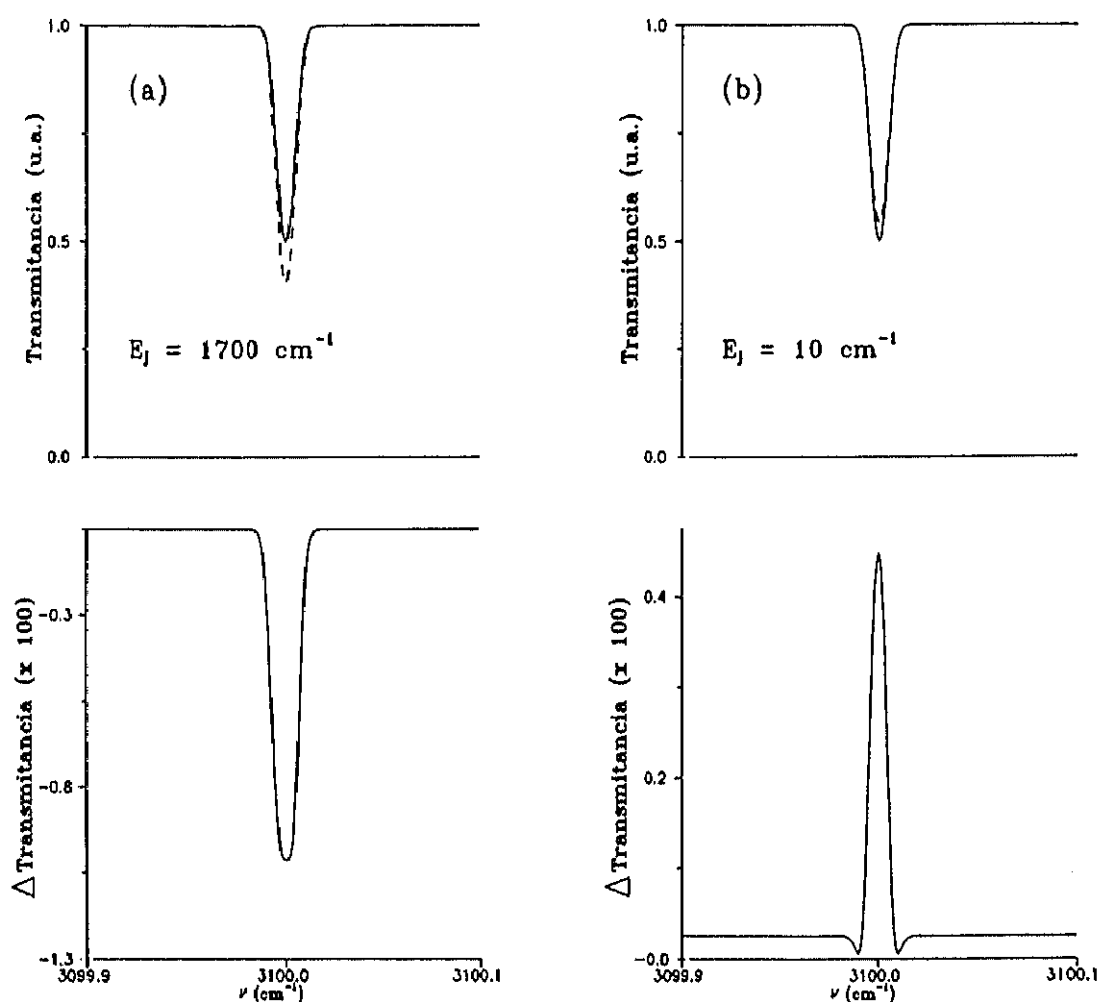


Figura 5.2: Ejemplo que muestra los distintos signos de las amplitudes de las líneas de variación de transmittancia observadas en el segundo bloque de detección, considerando un aumento de la temperatura de 20 K por efecto de la descarga.

Las figuras de la derecha (a) corresponden a la transición antes citada cuando su nivel inferior de energía está en torno a 1700 cm^{-1} , mientras que en las figuras de la derecha (b), la transición parte de un nivel con $E_j = 10 \text{ cm}^{-1}$. En las figuras superiores están presentes los dos perfiles de línea generados a partir de la expresión (5.18), en uno de los cuales se ha tomado una temperatura de 300 K, correspondiente al semiperiodo sin descarga (trazo continuo) y en el otro se ha variado de forma independiente tanto la temperatura traslacional (anchura Doppler) como la temperatura vib-rotacional, con aumentos de temperatura $\Delta T \sim 20 \text{ K}$, que corresponde al semiperiodo en el que la descarga está encendida (trazo discontinuo). De manera que estas figuras dan cuenta de los efectos que produce la descarga sobre el perfil de línea, dependiendo del nivel energético del que parte la transición. Es decir, las **figuras superiores** corresponden a lo que se observaría mediante el primer bloque de detección en fase (**espectro de transmitancia**), en ausencia de ruido.

En las figuras inferiores se muestra, ampliada convenientemente, la diferencia entre las dos gaussianas mostradas en las figuras superiores (con distinta anchura y distinta intensidad), ésto es, las **figuras inferiores** dan cuenta de lo que se observa en el segundo bloque de detección sintonizado a la frecuencia de modulación de la descarga (**espectro de variación de transmitancia**).

Se puede observar cómo, para una misma variación de temperatura, el comportamiento de ambas transiciones es totalmente opuesto. La transición que parte de un nivel más excitado (a), experimenta un aumento en su densidad de población, en el semiperiodo en que la descarga está encendida, con lo que la diferencia entre los dos perfiles de transmitancia tendrá una amplitud negativa. De manera inversa, cuando la transición parte de un nivel energético más cercano al fundamental (b), éste se despuebla por efecto de la descarga, por lo que la absorción se hace más débil y de esta forma, la diferencia entre los dos perfiles tendrá una amplitud positiva. Por supuesto, a este efecto hay que añadir el ensachamiento Doppler que

se produce al aumentar la temperatura. Sin embargo, para los valores de temperatura estimados en este trabajo, el ensanchamiento producido es muy pequeño y por tanto para las transiciones mostradas en la figura 5.2, el efecto predominante debido al pequeño aumento de temperatura consecuencia de la descarga, es una considerable variación en la densidad de población de los niveles de partida, por lo que las transiciones de estas características sufren un cambio significativo en sus absorciones. De esta forma pueden entenderse los distingos signos de las **amplitudes observadas en las líneas registradas mediante el tercer lock-in**, como se había mencionado anteriormente.

Sin embargo, a medida que el nivel inferior de la transición se encuentra más próximo al valor de $3KT/2 = 313 \text{ cm}^{-1}$, mencionado anteriormente, la variación en la densidad de población se hace cada vez más pequeña. En estos casos, por tanto, el efecto predominante en la diferencia observable mediante el tercer lock-in, será debido al pequeño ensanchamiento que sufre el perfil de línea debido al aumento de temperatura, lo cual será apreciable si se dispone de la suficiente amplificación en el segundo bloque de detección en fase.

Para mostrar gráficamente este caso, que ayudará a entender las **formas de línea** observadas, en la figura 5.3 se muestra otra simulación donde de nuevo se han generado dos perfiles de absorbancia centrados en 3100 cm^{-1} , el primero de ellos con una temperatura de 300 K, y el segundo con un aumento de temperatura de 20 K tanto en la amplitud de las líneas (Temperatura vib-rotacional), como en el ensanchamiento Doppler (Temperatura traslacional). Los valores de las energías del nivel de partida de las transiciones se han tomado ahora cercanos al valor de 313 cm^{-1} ; así en las figuras de la izquierda, (a), se representa una transición que parte de un nivel energético de aproximadamente 413 cm^{-1} , mientras que las figuras de la derecha, (b), representan la misma transición partiendo de 213 cm^{-1} . En este caso pues, no se espera una gran variación en la densidad de población, de hecho,

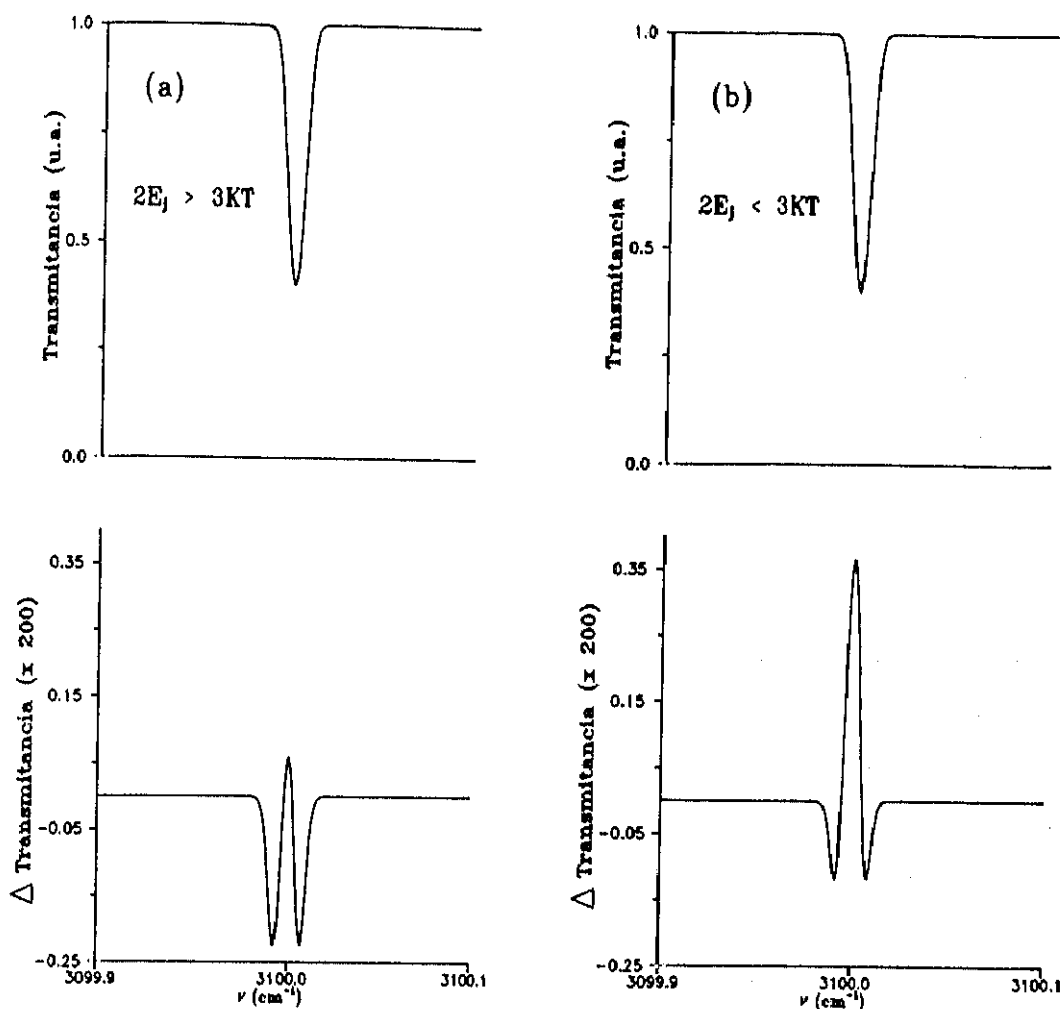


Figura 5.3: Forma de las líneas de variación de transmitancia observadas en el segundo bloque de detección. Se ha tomado un aumento de 20 K por efecto de la descarga, tanto de la temperatura traslacional (ensanchamiento Doppler), como de la vib-rotacional (amplitud).

como se muestra en la figuras superiores, en el espectro de transmitancia no se observa prácticamente ninguna diferencia en la intensidad de los dos perfiles, sino que quedan superpuestos. De nuevo la señal que se registra en el tercer lock-in, será la diferencia entre los dos perfiles de línea con y sin descarga (figuras inferiores)³.

³ Nótese que en este caso el factor de amplificación en el registro obtenido mediante el tercer lock-in es el doble que el que se ha presentado en la figura 5.2.

Como ya se ha indicado, en este caso, el efecto predominante es la diferencia de anchuras, lo que provoca un desdoblamiento en la forma de las líneas observadas en el espectro de variación de transmitancia.

Por supuesto, los ejemplos mostrados corresponden a situaciones teóricas, en ausencia de ruido, que pretenden explicar las formas de las líneas registradas sincronamente con la frecuencia de la descarga. En ellos se demuestra que la forma e intensidad de las líneas observadas en el tercer lock-in dependen mucho del nivel energético del que parte la transición, así como del valor de la absorbancia de la línea en el semiperiodo sin descarga. En la mayoría de las transiciones observadas experimentalmente, el efecto dominante ha sido la variación en la densidad de población. Para los valores de temperatura que se alcanzan en este trabajo, no se produce un gran ensanchamiento del perfil de línea por efecto de la descarga, por lo que para niveles energéticos muy altos o muy próximos al fundamental, no aparecen excesivos desdoblamientos en las formas de línea registradas en el tercer lock-in, este efecto se observa más claramente para transiciones que parten de niveles energéticos próximos al valor correspondiente a la condición $2E_j \sim 3KT$, como se ha mostrado en la figura 5.3.

Según lo expuesto hasta aquí, y teniendo en cuenta las formas de línea experimentales de la figura 4.8, parece claro que la diferencia de transmitancia observada para moléculas estables, se puede explicar como consecuencia de la variación de temperatura que se produce en el medio en presencia de la descarga eléctrica. La cual produce, por una parte un pequeño ensanchamiento en la forma de la línea y por otra parte, una variación en la densidad de población del nivel energético del que parte la transición.

Veamos ahora como, en la práctica, a partir de los espectros experimentales se puede deducir cuantitativamente esta temperatura. Para ello, de nuevo, siguiendo

la expresión de Lamber-Beer y midiendo en el centro de una transición ν_j , en el espectro de transmitancia, podemos hallar un valor proporcional a la población de dicho nivel de partida N_j a temperatura T_0 (situación correspondiente al semiperiodo sin descarga).

$$k(\nu_j)l.N_j(T_0) = -\ln\left(\frac{I_{\nu_j}(T_0)}{I_0}\right) \quad (5.19)$$

Asimismo, en presencia de la descarga eléctrica, podemos estimar:

$$k(\nu_j)l.N_j(T_D) = k(\nu_j)l [\Delta N_j + N_j(T_0)] = -\ln\left(\frac{I_{\nu_j}(T_0)+I_{3L}}{I_0}\right) \quad (5.20)$$

donde los datos $I_{\nu_j}(T_0)$ e I_0 se toman del espectro de transmitancia convencional (registrado mediante el primer bloque de detección), e I_{3L} , es la lectura que proporciona el tercer lock-in (segundo bloque de detección)⁴. De manera que de la observación conjunta de los dos espectros registrados simultáneamente (transmitancia y variación de transmitancia), podemos obtener directamente los datos necesarios para estimar la variación relativa de población de los niveles inferiores de las transiciones observadas, y de esta forma estimar la variación de temperatura vibracional que se produce por efecto de la descarga, sin más que comparar las expresiones (5.19) y (5.20) con la (5.17). Una vez que conocemos este dato,

⁴ En esta medida hay que tener en cuenta el factor de amplificación que proporciona el tercer lock-in. Asimismo, hay que tener en cuenta la calibración que presenta el dispositivo cuando se realiza la lectura de la medida mediante otro dispositivo externo (osciloscopio, ordenador...), como es este caso en que se ha llevado la señal del lock-in al ordenador. Según las especificaciones del fabricante, en estos casos, el fondo de escala del lock-in proporciona en el dispositivo externo de medida una lectura de ± 10 V. Sin embargo en nuestro caso, se pudo comprobar que en realidad, la lectura obtenida en dicho dispositivo es de ± 4 V, para el fondo de escala del lock-in, y dicho dato es el que se ha tenido en cuenta en los ajustes, de manera que en todos los espectros mostrados a lo largo de esta memoria, se ha incluido dicha calibración en el factor de amplificación que se presenta.

realizamos un ajuste teórico, según se ha indicado anteriormente, variando también la temperatura traslacional, hasta encontrar la mejor concordancia con el perfil experimental.

En la figura 5.4 se muestran los espectros de transmitancia y de variación de transmitancia para tres transiciones de metano que parten de niveles energéticos muy distanciados entre sí.

Las figuras de la izquierda, a_1 y a_2 , muestran los espectros de la línea R_4 ($4, A_2, 1 \rightarrow 5, A_1, 1$) de la banda caliente $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ [BRO81] a una frecuencia de $3060,8768 \text{ cm}^{-1}$ y de la línea R_{12} ($12, A_1, 1 \rightarrow 13, A_2, 3$) de la banda de combinación $\nu_2 + \nu_4$ [BRO82] a $3060,8508 \text{ cm}^{-1}$, sus niveles de energía inferior se encuentran a $1640,1239$ y $814,6462 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente [LOL82].

En la parte derecha, b_1 y b_2 , se muestra la línea P_1 ($1, F_1, 1 \rightarrow 0, F_2, 1$) de la banda de combinación $\nu_2 + \nu_4$ a $2819,8335 \text{ cm}^{-1}$, su nivel de energía inferior se encuentra a tan sólo $10,4815 \text{ cm}^{-1}$. Las condiciones de operación para estos registros han sido de 1 mbar de metano, en presencia de una descarga eléctrica de 900 V y 95 mA, modulada a una frecuencia de 18 Hz.

Las figuras superiores, a_1 y b_1 , muestran los espectros de transmitancia registrados mediante el primer bloque de detección sincronizado a la frecuencia de modulación del láser. Las figuras inferiores muestran los espectros de variación de transmitancia registrados mediante el segundo bloque de detección sincronizado a la frecuencia de modulación de la descarga, convenientemente amplificados. Las líneas discontinuas muestran el mejor ajuste a la diferencia entre dos distribuciones gaussianas, con diferentes anchuras de línea y amplitudes, para las variaciones de población obtenidas experimentalmente a partir de estos espectros.

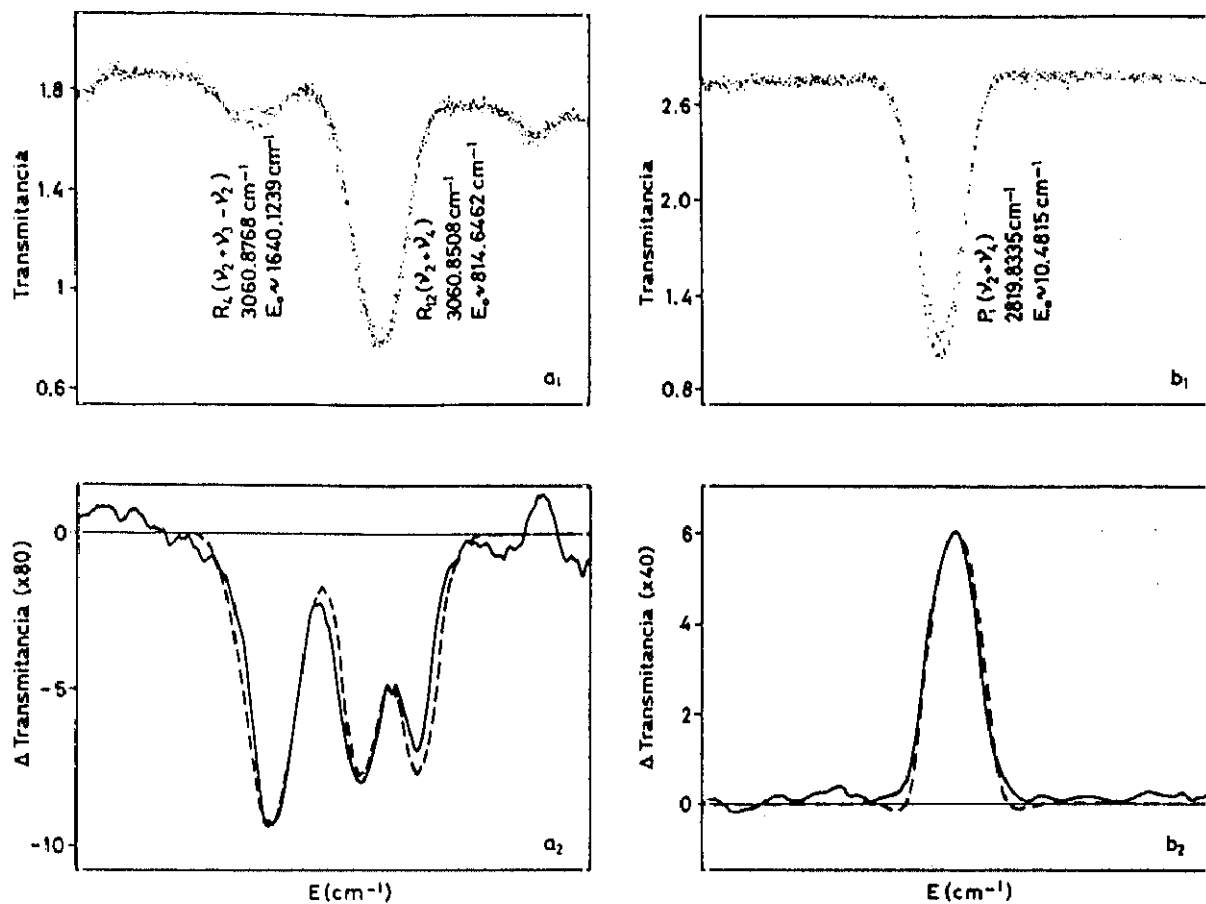


Figura 5.4: Espectros de transmitancia y de variación de transmitancia para metano en presencia de descarga. Las líneas discontinuas muestran los mejores ajustes teóricos.

Las variaciones de transmitancia observadas por efecto de la descarga son de -8%, +10% y +40% para las líneas procedentes de los niveles de energía de 10, 814 y 1640 cm⁻¹ respectivamente. Puede observarse cómo la variación en transmitancia aumenta considerablemente con la energía del nivel, siendo bastante mayor para la línea centrada en 3060,8768 cm⁻¹ de la banda caliente.

De los ajustes teóricos, líneas discontinuas en las figuras 5.4 a_2 y 5.4 b_2 , y teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, se estima, a partir de las anchuras de línea, un aumento de la temperatura traslacional de $(14 \pm 3)^\circ\text{C}$ sobre la temperatura ambiente, en los semiperiodos de descarga encendida. A partir de las diferencias de intensidad, puede estimarse un aumento de la temperatura vib-rotacional de $(16 \pm 2)^\circ\text{C}$. Ambas temperaturas coinciden dentro del margen de error, por lo que puede considerarse que en cada semiperiodo de descarga se alcanza el equilibrio térmico. Cuando se consideran espectros tomados en distintos días, tratando de imponer las mismas condiciones físicas, la dispersión en temperaturas alrededor de estos valores es algo mayor, de aproximadamente $\pm 4^\circ\text{C}$, debido probablemente, a pequeñas variaciones en el modo exacto de operación de la descarga.

A la vista de los resultados, con un aumento de temperatura de tan sólo unos 15°C , puede afirmarse que, en lo referente a las especies neutras, la descarga en cátodo hueco refrigerada con agua es esencialmente fría, si se compara con otros tipos de plasmas, como por ejemplo los generados con descargas en arco, donde los aumentos de temperatura son de miles de grados.

En la figura 5.5 se muestra otro ejemplo de los espectros registrados en un intervalo espectral de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ($t=200\text{s}$) de barrido del espectrómetro infrarrojo, en torno a 2828 cm^{-1} . En la figura de la izquierda se representa el espectro de transmitancia, registrado mediante el primer bloque de detección. Las condiciones de registro han sido de una presión de CH_4 de 1 mbar en flujo de aproximadamente $7 \text{ mbar}\cdot\text{l/s}$, en presencia de una descarga eléctrica de 800 V y 90 mA modulada a 18,17 Hz. El recorrido óptico de la luz en el interior de la célula es de 1,4 m.

En esta figura, aparecen bien diferenciadas tres transiciones de la banda de combinación $\nu_2 + \nu_4$ del CH_4 [BRO82]; la línea que indica la flecha en el dibujo ($Q_2(2, F_2, 1) \rightarrow (2, F_1, 1)$) se muestra ampliada en la parte superior derecha de la figura. En

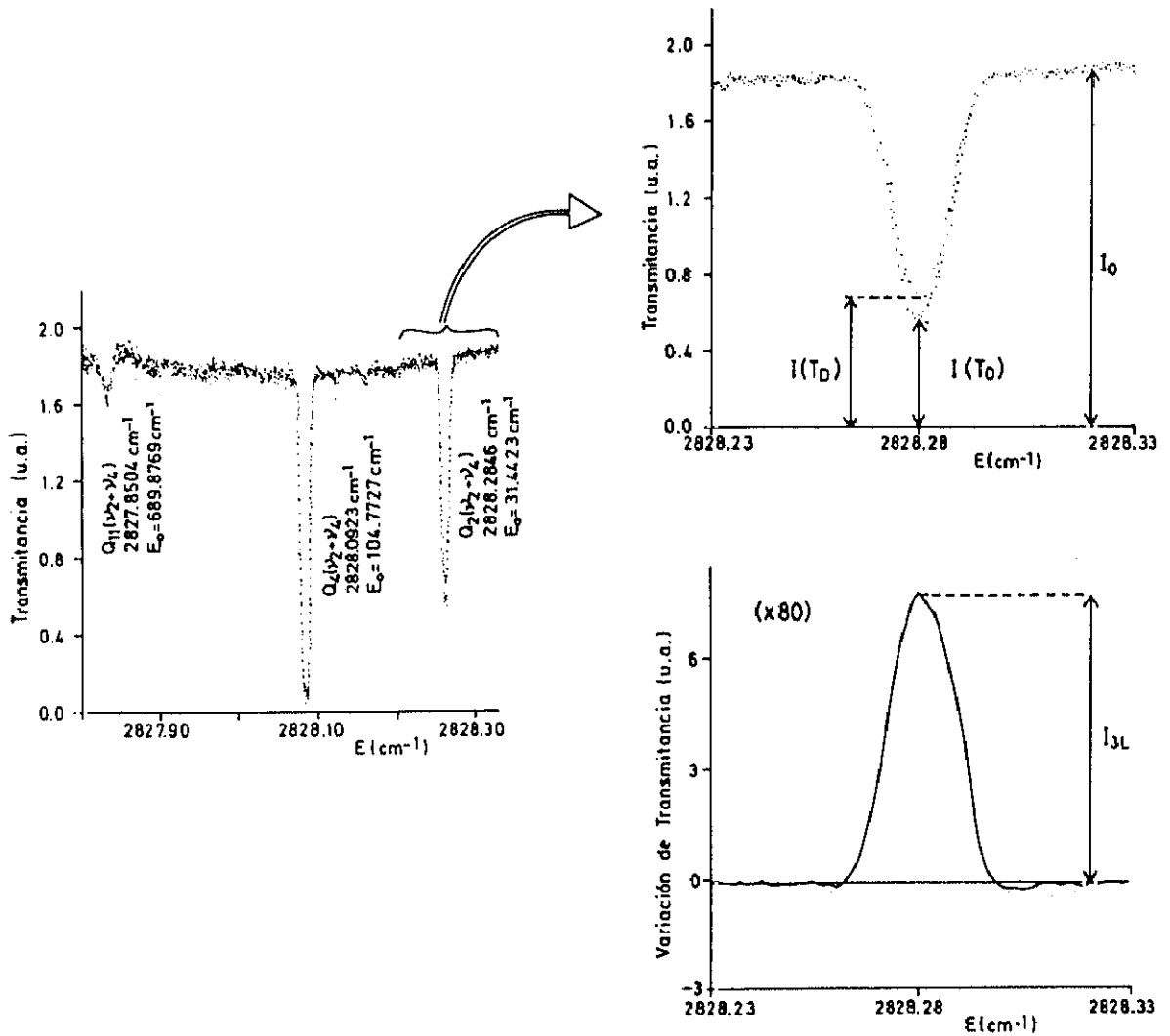


Figura 5.5: Espectro de 0,5 cm⁻¹ en torno a la zona 2828 cm⁻¹ (izquierda). En la parte derecha se muestran ampliados los espectros de transmitancia (superior) y de variación de transmitancia (inferior) de la línea centrada en 2828,2846 cm⁻¹.

ella aparece uno de los pocos casos observados experimentalmente en los cuales, en el espectro de transmitancia se pueden adivinar dos perfiles de absorción no superpuestos; uno de ellos corresponde a la transmitancia en presencia de la descarga, y el otro da idea de la transmitancia en el semiperiodo en que la descarga está apagada. La figura presentada en la parte inferior muestra la forma de la misma

transición registrada mediante el segundo bloque de detección, sincronizado a la frecuencia de la descarga, y por tanto indica la diferencia entre los dos perfiles de línea mostrados en la figura superior, amplificada 80 veces respecto al espectro de transmitancia superior. Puesto que la energía de su nivel de partida está en torno a $31,44 \text{ cm}^{-1}$, la variación de temperatura producida por efecto de la descarga, provoca un descenso en su densidad de población, y así la señal registrada mediante el segundo bloque de detección en fase, tiene una amplitud positiva, tal como se ha expuesto anteriormente y se muestra en la figura. Observando este comportamiento en el tercer lock-in, podemos saber cuál de los dos perfiles pertenece al semiperiodo de descarga apagada. De manera que el valor de $I_{\nu}(T_0)$ en las expresiones (5.19) y (5.20), se tomaría aquí según se indica en la figura. Sin embargo, en la mayoría de los otros casos, como ya se ha indicado, no se aprecia esta diferencia, por lo que la medida de $I_{\nu}(T_0)$ se efectúa a partir del único perfil "medio" observado en el espectro de transmitancia.

A la vista de la figura 5.5, podría pensarse que si todas las transiciones fueran como la aquí mostrada, la información del tercer lock-in no sería necesaria, ya que en el espectro de transmitancia se podría observar la diferencia entre los dos perfiles de línea con y sin descarga. Sin embargo, esta figura se ha tomado por ser un ejemplo particularmente ilustrativo del proceso físico, pero en la mayoría de los espectros de transmitancia observados en el primer bloque de detección, no se aprecia ninguna diferencia entre ambos semiperiodos, con y sin descarga, dentro del nivel de ruido. Además, incluso cuando esta diferencia es observable, en ninguno de los casos se consigue la misma sensibilidad que la obtenida con el segundo bloque de detección.

Como puede verse, mediante el método de doble modulación se puede obtener una información muy precisa acerca de la variación de temperatura del metano y otras especies estables involucradas en la descarga en cátodo hueco.

Este método también parece fácilmente extensible a otros tipos de descargas, por ejemplo, descargas de microondas o radiofrecuencias, siempre que pueda aplicarseles superpuesta una modulación de amplitud a baja frecuencia.

5.2.2 IDENTIFICACIÓN DE TRANSICIONES MUY DÉBILES DESDE NIVELES VIBRACIONALES ALTAMENTE EXCITADOS

La asignación de transiciones de especies estables procedentes de niveles de energía altamente excitados se realiza habitualmente obteniendo su espectro de transmitancia a dos temperaturas bastante diferentes [BRO82] y observando las diferencias producidas en las intensidades de las líneas. En principio, la sensibilidad del método resulta tanto mayor cuanto mayor es el incremento de temperatura. Como método regulador de la misma, aparte de los hornos y baños refrigerantes convencionales, se han llegado a aplicar descargas de radiofrecuencias de amplitud continua, para elevar la temperatura varios miles de grados y producir un sensible aumento de la población de los niveles excitados, pudiéndose de esta forma estudiar transiciones rotacionales con niveles energéticos de partida bastante altos ([HIL87], [BUS79]). Sin embargo, con estos métodos, un considerable número de líneas muy débiles se enmascaran con el ruido o solapan con otras transiciones más intensas, ensanchadas además por efecto de la temperatura y sus variaciones de absorbancia son difíciles de cuantificar con la precisión necesaria para poder asignar completamente y sin ambigüedad el espectro.

A diferencia de lo anterior y por ser un "método de cero" (o método en el que el nivel de fondo continuo es nulo), la detección sensible a la fase de las variaciones de transmitancia producidas con una descarga modulada proporciona, incluso para cambios muy pequeños en la temperatura efectiva, una sensibilidad lo suficientemente elevada como para detectar transiciones procedentes de niveles

altamente excitados, que a menudo no pueden detectarse en los espectros de transmitancia convencionales. En la figura 5.6 se muestra un claro ejemplo de este hecho, obtenido con nuestro sistema experimental para el caso del metano.

La figura superior, *a*, es el espectro de transmitancia en la zona de 3109 cm^{-1} de 0,5 mbar de CH_4 con un recorrido óptico en el interior de la célula de 16 m. La figura central, *b*, es el espectro de variación de transmitancia en presencia de la descarga eléctrica modulada a 60 Hz. En él puede observarse una de las líneas pertenecientes al radical CH_3 a $3108,798\text{ cm}^{-1}$, que de momento no tomaremos en consideración. Las líneas presentes a $3109,064$, $3109,122$ y $3109,304\text{ cm}^{-1}$, a la izquierda de esta figura, son tres transiciones R_8 de la banda de vibración fundamental ν_3 del CH_4 [TAR75], cuyos niveles inferiores de energía están situados en torno a $376,7\text{ cm}^{-1}$ del fundamental.

Las líneas que aparecen a $3108,712$, $3108,675$ y $3108,493\text{ cm}^{-1}$, a la derecha de la figura, son transiciones R_{10} de la banda caliente $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ del CH_4 [HUN81]. Sus niveles inferiores de energía se encuentran a $1827,3975$, $1827,2918$ y $1826,8843\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Estas transiciones aparecen muy débiles en el espectro de transmitancia (*a*), y sin embargo muestran unas señales muy intensas en el espectro de variación de transmitancia con la descarga modulada (*b*), atribuible a un gran aumento de población.

Por el contrario, las transiciones pertenecientes a la banda ν_3 anteriormente mencionadas, que tienen mayores densidades de población en su nivel de partida, pero parten de niveles de energía inferiores, proporcionan señales mucho más débiles en el espectro *b*.

Mucho más destacable es el caso de las líneas que aparecen a $3109,166$ y $3109,206\text{ cm}^{-1}$ (señaladas con un asterisco en la figura 5.6 (*b*)). No tenemos noticia

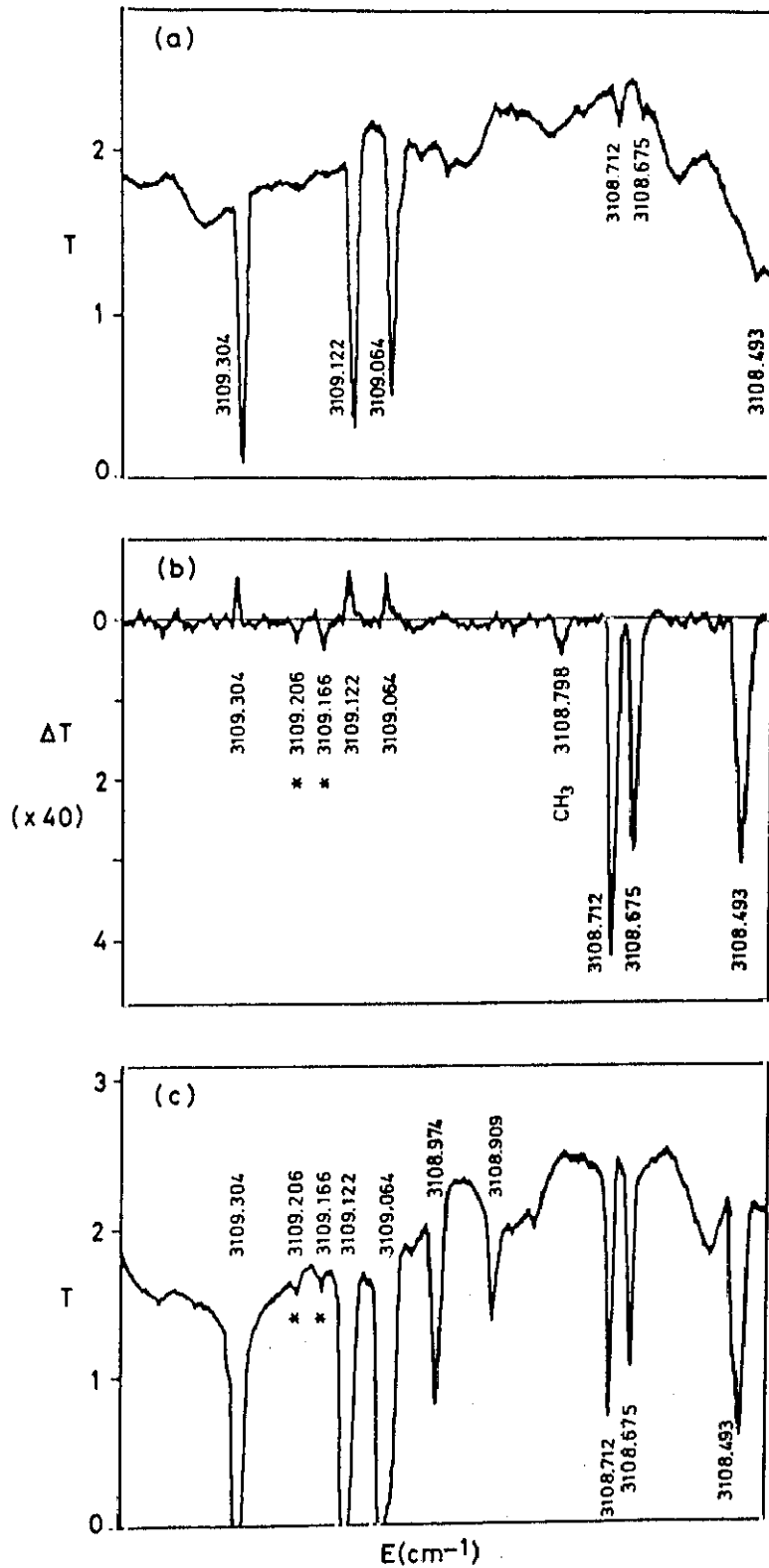


Figura 5.6: Ejemplo significativo de la sensibilidad del método de doble modulación para la detección de transiciones procedentes de niveles altamente excitados.

de ninguna observación previa de estas líneas. Son tan débiles, que para poder detectarlas en el espectro de absorción convencional hizo falta una presión de metano de 10 mbar con el mismo recorrido óptico en la célula de absorción que el correspondiente al registro de menor presión, como se muestra en la figura inferior, c, donde puede apreciarse la consiguiente saturación de muchas de las líneas restantes. Sin embargo estas dos líneas, aunque débiles, pueden apreciarse claramente en el espectro de variación de transmitancia b, obtenido a una presión 20 veces inferior. A partir de la figura (c), haciendo una estimación de intensidades relativas entre éstas y las otras líneas presentes ya identificadas [HUN81], se puede estimar un valor para la fuerza de línea S , de aproximadamente $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ para ambas transiciones. Teniendo en cuenta las figuras (a) y (b), ésto implica variaciones de transmitancia con la descarga a 0,5 mbar de CH_4 del 40% y 35% respectivamente. Para un aumento de la temperatura desde 300 hasta $318 \pm 3 \text{ K}$, que se deduce de las variaciones de transmitancia de las otras líneas presentes en ambos registros, pasando a variaciones de densidad de población y de nuevo haciendo uso de la expresión (5.17), se puede estimar por lo tanto un valor para los niveles inferiores de dichas transiciones de 1700 y 1530 cm^{-1} respectivamente con un error aproximado de $\pm 15\%$.

Posteriormente a la realización de este cálculo, recibimos unas predicciones teóricas aún sin publicar [HIL93], de las transiciones del metano en esta zona espectral. En ellas, y como se muestra en la Tabla 5.1, figuran dos líneas a frecuencias 3109,172 y 3109,193 cm^{-1} , identificadas como una línea R_8 de la banda caliente $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ y una línea Q_7 perteneciente a la banda $\nu_1 + \nu_2 - \nu_4$, con niveles energéticos de partida de 1919 y 1636 cm^{-1} respectivamente. Dentro de los márgenes de error, puede observarse el buen acuerdo con los datos estimados mediante nuestro método, obtenidos con variaciones de temperatura de apenas unas decenas de grados.

Tabla 5.1:

	ν_1 (cm ⁻¹)	E_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	E_2 (cm ⁻¹)
Observado *	3109,166	1700 ± 250	3109,206	1530 ± 230
Calculado **	3109,172	1919	3109,193	1636
Asignación **	$R_8(\nu_2 + \nu_3 - \nu_2)$		$Q_7(\nu_1 + \nu_2 - \nu_4)$	

* Este trabajo. ** Predicciones de la referencia [HIL93].

La transición a 3108,974 cm⁻¹ que puede observarse en las figuras (a) y (c) es una transición R₈ de la banda de vibración normal ν_3 del metano. Su absorbancia es relativamente débil, la energía inferior de la transición está a 373,82 cm⁻¹, muy próximo al valor de 313 cm⁻¹ correspondiente a la condición $2E_j \sim 3KT$ para T=300 K, y por tanto su nivel inferior no sufre un cambio significativo en su densidad de población, por lo que, como es de esperar, apenas se aprecia en la figura (b).

Otra línea a 3108,909 cm⁻¹ permanece aún sin identificar. A partir de la figura (b), donde no se aprecian para ella cambios de transmitancia, puede pensarse que procede de un nivel energético próximo al ya citado de 313 cm⁻¹.

De forma análoga a la expuesta aquí, se han examinado otras transiciones del metano en distintas zonas espectrales, siempre próximas a las líneas del radical CH₃ de interés primordial en este trabajo. Algunas de ellas, no habiendo sido observadas antes experimentalmente, se han identificado según las predicciones teóricas de las referencias [HIL93] y [CHA93], tal como se muestra en la tabla 5.2.

Tabla 5.2: Transiciones de bandas calientes y sobretonos del metano que no se habían observado experimentalmente con anterioridad a este trabajo.

ν_{obs} (cm ⁻¹)	ν_{calc} (cm ⁻¹)	Asignación	E_0 (cm ⁻¹)**
3072,7349	3072,7569* 3072,7569**	Q ₁₁ (2ν ₂)	690
3100,7278	3100,7284* 3100,7300**	Q ₁₁ (2ν ₂)	689
3100,7798	3100,7849* 3100,7197**	Q ₁₃ (2ν ₂)	950
3153,3109	3153,3113**	R ₉ (ν ₃ +ν ₄ -ν ₄)	1775
3153,3887	3153,3992**	R ₁₄ (2ν ₂ +ν ₄ -ν ₄)	2400
3153,5125	3153,5125* 3153,5125**	R ₁₉ (ν ₂ +ν ₄)	1976

* referencia [CHA93]; ** referencia [HIL93], en esta referencia los errores de las líneas no observadas experimentalmente con anterioridad pueden ser de hasta 0,1 cm⁻¹.

Como resumen, se puede asegurar que la presencia de la descarga eléctrica produce pequeños cambios en la temperatura efectiva del gas, lo que implica variaciones en la anchura Doppler y en la población de los niveles energéticos de las transiciones vib-rotacionales observadas para moléculas estables.

Estos cambios pueden detectarse con una alta sensibilidad mediante el método de doble modulación expuesto en este trabajo, aplicable también a otro tipo de descargas. Este hecho resulta muy útil para determinar la temperatura del plasma y para identificar transiciones de bandas calientes de estas especies, cuya observación resulta prácticamente imposible mediante otros métodos. En este apartado se ha

presentado sólo un breve estudio para el gas metano utilizado como precursor del metilo en la célula de descarga, sin embargo todo lo expuesto anteriormente es igualmente válido para el resto de las moléculas estables presentes en el plasma.

Para poder evaluar hasta qué valores de frecuencia en la modulación de la descarga es aplicable este método al estudio de bandas calientes de moléculas estables, considerando los procesos de relajación, es conveniente realizar un estudio de la evolución temporal de la población de los niveles excitados. Para el caso del metano, ésto se describirá en el capítulo 6.

5.3 APLICACIÓN AL ESTUDIO DE LA BANDA ν_3 DEL RADICAL METILO

Como ya se ha repetido en múltiples ocasiones, el objetivo inicial del presente trabajo era el de evaluar la utilidad y validez del método de doble modulación expuesto en esta memoria tomando como ejemplo el caso del radical CH_3 en la región espectral de 3000 cm^{-1} . Por lo tanto, no se ha considerado necesario realizar un estudio espectroscópico exhaustivo de la banda de vibración fundamental ν_3 del radical metilo, cuyas constantes vib-rotacionales ya se conocen, sino que a partir de las transiciones observadas (tanto del radical, como de las especies estables presentes en el medio) se ha creído más conveniente caracterizar el método y obtener información acerca de los procesos físicos que tienen lugar en presencia de la descarga eléctrica modulada.

En este apartado se expone la aplicación del método espectroscópico desarrollado en este trabajo al estudio del radical CH_3 . Por ello a continuación se presentan las líneas de la banda de vibración ν_3 del radical que han sido observadas mediante dicha técnica de doble modulación, así como algunas consideraciones de

tipo práctico en el registro de los espectros, que ayudarán a comprender mejor las posibilidades de la técnica.

En la tabla 5.3 se muestran las transiciones pertenecientes al radical metilo que se han observado en este trabajo, junto con los datos existentes en la bibliografía, tomados de la referencia [AMA82], y los valores de las predicciones teóricas de las frecuencias para dichas líneas.

Tabla 5.3: Transiciones del radical CH_3 observadas en este trabajo.

$\nu_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$ presente trabajo	$\nu_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$ [AMA82]	$\nu_{\text{calc}}(\text{cm}^{-1})$ [ESC93]*	Asignación
3072,913	—————	3072,9067	$\text{PP}_9(9)$
3101,042	—————	3101,0400	$\text{PP}_6(6)$
3108,798	—————	3108,8015	$\text{PP}_3(4)$
3153,324	3153,3250	3153,3232	${}^r\text{Q}_0(4)$
3154,746	3154,7468	3154,7463	${}^r\text{Q}_0(2)$

* a partir de las constantes vib-rotacionales dadas en la referencia [AMA82^b].

Ya se han mostrado algunos espectros donde aparecen dos de estas líneas. Así, en la figura 4.8 se mostró el espectro obtenido en torno a 3154 cm^{-1} , donde se puede observar la transición ${}^r\text{Q}_0(2)$ a $3154,746 \text{ cm}^{-1}$ en el segundo bloque de detección sincronizado a la frecuencia de la descarga. En la figura 5.6 se ha mostrado el espectro registrado en torno a la zona de 3108 cm^{-1} , donde se observa la transición $\text{PP}_3(4)$ a $3108,8015 \text{ cm}^{-1}$.

Veamos ahora algunos detalles de tipo práctico para la correcta asignación de

las transiciones debidas al radical obtenidas mediante esta técnica.

Como ya se ha comentado con anterioridad, el método de detección expuesto en esta Memoria fue ideado para la observación de líneas pertenecientes al radical mediante el segundo bloque de detección sincronizado a la frecuencia de la descarga. Sin embargo, la aparición de líneas pertenecientes al CH_4 , al C_2H_4 o a otras moléculas estables en la misma zona espectral, en el espectro de variación de transmitancia, hacen difícil la observación directa del radical en muchos de los casos. Por ello es muy conveniente la completa identificación de las líneas pertenecientes a estas moléculas estables. A tal fin, en casos de ambigüedad, se efectúa un registro de la misma zona espectral, introduciendo dichos gases (metano, etano o etileno) en la célula de descarga a mayores presiones (hasta 10 mbar), sin efectuar la descarga eléctrica, para de esta manera, poder identificar sin error la presencia de líneas pertenecientes al metilo.

Pese a todo, cuando en la zona de estudio aparecen bandas calientes de estas moléculas estables, en la mayoría de los casos son tan débiles a temperatura ambiente, que no es posible su observación en el espectro de transmitancia (incluso para las citadas "altas presiones") y sin embargo con la descarga encendida, pueden aparecer en el espectro de variación de transmitancia, solapándose a veces con las líneas del radical. Cuando ésto ocurre, se puede añadir un gas tampón o "amortiguador" (del inglés "buffer gas") que favorezca la relajación de estos niveles altamente excitados. En este trabajo, se ha observado que al añadir cierta cantidad de He (1-6 mbar) se produce un descenso gradual en el espectro de variación de transmitancia de las señales debidas a las moléculas estables generadas en los procesos de recombinación en la descarga (C_2H_4 , C_2H_6), y del propio CH_4 precursor, mientras que las amplitudes de las señales debidas al radical permanecen prácticamente inalteradas, para la misma presión del gas precursor. De esta forma se pueden distinguir inambiguamente las señales debidas al metilo de otras

pertenecientes al CH_4 , C_2H_4 o al C_2H_6 que pudieran solapar en la misma zona espectral.

Por otra parte, se ha observado una fuerte dependencia en la intensidad de las líneas que se observan en el espectro de variación de transmitancia con la presión del gas presente en la descarga, en ausencia de gas amortiguador. En la figura 5.7 se muestra un ejemplo de este efecto, en ella se muestran los espectros observados en torno a la zona de 3153 cm^{-1} , correspondiente a la transición ${}^1\text{Q}_0(4)$ del metilo, para distintas presiones del CH_4 precursor. Las figuras de la izquierda muestran los espectros de transmitancia. En ellos pueden observarse dos líneas pertenecientes al CH_4 , así como una transición debida al etileno (C_2H_4) (en los dos registros superiores, tomados a menor presión) identificada como una transición P_{11} de su banda de vibración fundamental ν_9 centrada en $3153,523\text{ cm}^{-1}$ [PIN80]. Las líneas del CH_4 observadas corresponden a dos transiciones R_6 de su sobretono $2\nu_2$ centradas en $3153,199$ y $3153,447\text{ cm}^{-1}$ [HUN82], (sus niveles inferiores de energía están en torno a 220 cm^{-1}).

La absorción de la transición ${}^1\text{Q}_0(4)$ del radical metilo es tan débil, que en dichos espectros de transmitancia queda enmascarada entre el ruido de fondo y sólo puede observarse en los registros obtenidos mediante el segundo bloque de detección, ésto es, en los espectros de variación de transmitancia (figuras de la derecha). De la misma forma, en los espectros de variación de transmitancia, aparecen dos transiciones más del metano que no pueden observarse en el espectro de transmitancia. No habiendo sido observados experimentalmente con anterioridad, se han identificado como una transición R_9 de la banda caliente $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ de esta molécula, centrada en $3153,311\text{ cm}^{-1}$ ($E_0 \sim 1775\text{ cm}^{-1}$) y una transición R_{14} de la banda $2\nu_2 + \nu_4 - \nu_4$ centrada en $3153,389\text{ cm}^{-1}$ ($E_0 \sim 2400\text{ cm}^{-1}$), según las predicciones de la referencia [HIL93], tal como se ha mostrado en la tabla 5.2. Siendo sus niveles inferiores de energía tan elevados, sus absorciones son demasiado

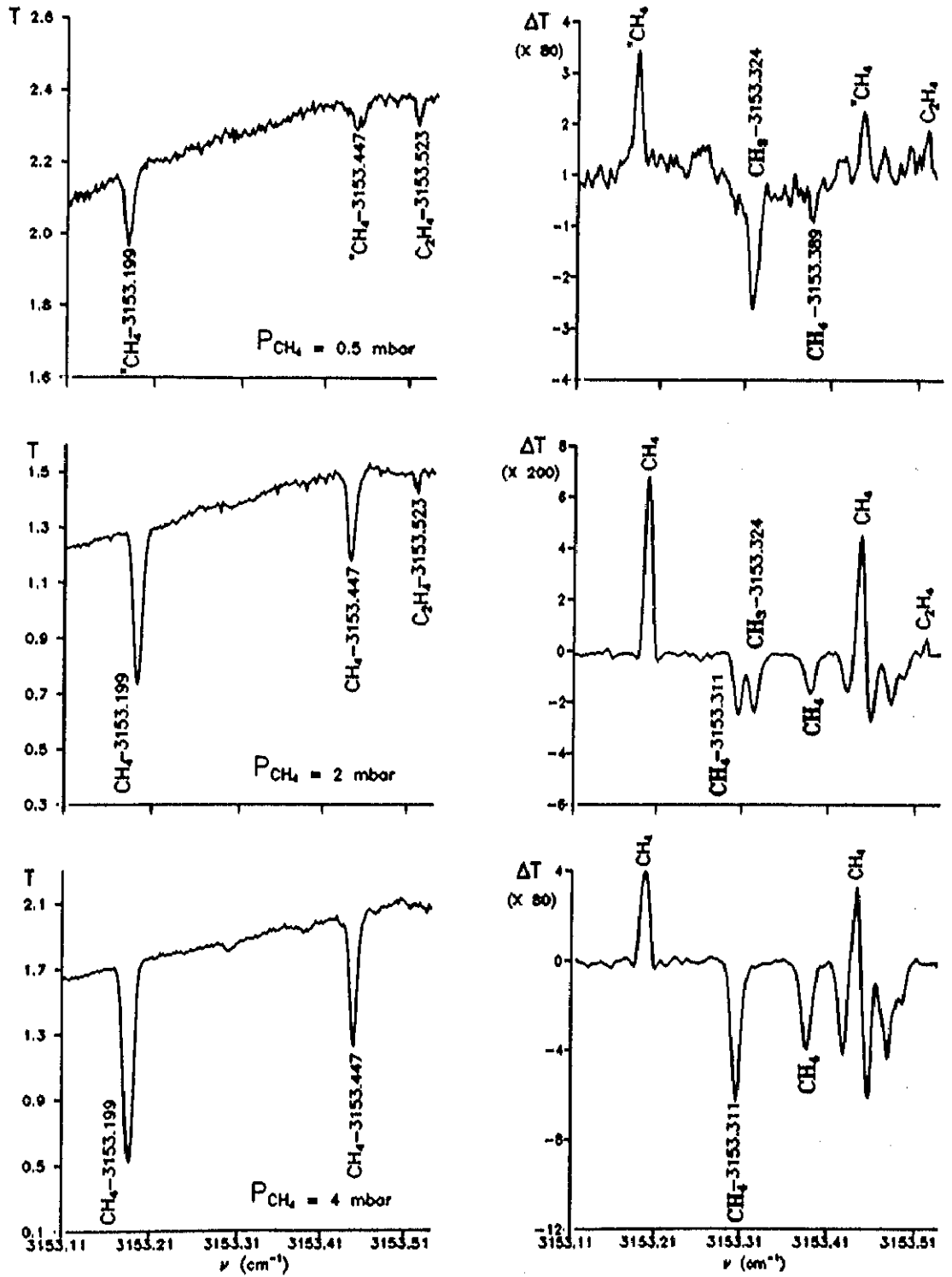


Figura 5.7: Comportamiento de los espectros de absorción observados en función de la presión de metano presente en la célula de descarga.

apreciarse en el espectro de transmitancia a la temperatura estimada en la descarga. Más aún, incluso en el espectro realizado con una presión de metano de 10 mbar en la célula de descarga, quedaban enmascaradas entre el ruido de fondo del registro.

De arriba a abajo en la figura, las presiones de metano han sido de 0,5, 2 y 4 mbar. Puede observarse cómo a medida que aumenta la presión de metano en la descarga, la señal debida al metilo y al etileno disminuyen de forma acusada hasta su completa desaparición para la presión de 4 mbar, donde las únicas líneas que permanecen son debidas al metano precursor. Relacionado probablemente con lo anterior, conviene recordar que ya se había observado un comportamiento distinto de la descarga eléctrica cuando opera con distintas presiones para las mismas condiciones de corriente y tensión, como se ha explicado en el capítulo 2 de esta memoria. Así, la zona luminiscente de la descarga sensible a la vista, se va extendiendo a lo largo del cátodo a medida que la presión disminuye, llegando a salir de la zona limitada por éste para presiones del orden de 0,5 mbar. Sin embargo, para presiones mayores esta zona luminiscente se va limitando a la zona central del cátodo enfrentada con el ánodo, lo que permite suponer que fuera de esa zona la eficiencia de disociación es muy pequeña, y sin embargo se produce mayor calentamiento. La presión de metano puro para la cual la parte "visible" de la descarga se propaga más uniformemente a lo largo de todo el interior del cátodo se ha comprobado estar en torno a 1 mbar, y éste ha sido el valor de presión utilizado habitualmente en el registro de los espectros.

Ya se ha explicado en los apartados precedentes de este capítulo, que la observación de transiciones debidas a moléculas estables en el segundo bloque de detección es únicamente consecuencia de la variación de la población térmica que sufren los niveles energéticos inferiores de dichas transiciones, y no de cambios significativos en su concentración a lo largo de cada periodo de modulación de la descarga. En cambio, para el caso del metilo, vamos a ver que ocurre todo lo

descarga. En cambio, para el caso del metilo, vamos a ver que ocurre todo lo contrario.

Las transiciones pertenecientes al radical estudiadas aquí, parten de niveles energéticos propios de una banda de vibración fundamental, cuyas poblaciones sólo pueden sufrir variaciones relativamente pequeñas con el ligero cambio de temperatura producido por efecto de la descarga. Además, la concentración del radical se ha comprobado, como se verá en el capítulo siguiente, que desaparece totalmente después de apagar la descarga en cada semiperiodo de modulación. Por lo tanto, la variación de transmitancia observada en las señales debidas al metilo, puede atribuirse totalmente a una **verdadera variación de la concentración del radical**, desde cero hasta el valor estacionario alcanzado en el plasma, como se esperaba del método. Además, las formas y amplitudes de las líneas del CH_3 observadas en el segundo bloque de detección coinciden, en este caso, con lo que se vería directamente en el espectro de transmitancia del primer bloque de detección, si no estuviera enmascarado por el ruido.

De ésto se deduce que, en principio, se puede estimar el valor de su temperatura Doppler a partir de la correspondiente anchura de línea. Analizando las transiciones observadas para moléculas estables, como se ha mostrado en los apartados precedentes, se había estimado una temperatura de (315 ± 5) K, en presencia de la descarga eléctrica. Este dato coincide, dentro del margen de error, con la estimación realizada a partir de las transiciones del radical a partir de la medida de la anchura de línea y mediante el estudio de la relación de intensidades de las distintas líneas, comparadas con las predicciones de la referencia [ESC93], ésto es (300 ± 20) K.

Asimismo, se pueden obtener directamente los coeficientes de absorción de las transiciones del metilo a partir de las intensidades de las líneas observadas en el

espectro de variación de transmitancia, debiendo tener en cuenta el espectro de transmitancia sólo para conocer el valor de la amplitud de la línea base en la correspondiente longitud de onda. A partir de estos datos de los coeficientes de absorción, una vez conocida la concentración del radical, se puede calcular el momento dipolar de la banda ν_3 , estudiada en este trabajo, como se expondrá en el capítulo 6.

En el capítulo siguiente, pues, se presenta un estudio de la evolución temporal de las señales de transmitancia observadas en este trabajo, tanto para el metano precursor, como para el radical metilo. Ésto último permitirá realizar una estimación del valor de la concentración del metilo generado en la descarga, necesario para efectuar el cálculo del momento dipolar de la banda ν_3 del radical.

Capítulo 6

ESTUDIO DE TRANSITORIOS. MEDIDA DEL MOMENTO DIPOLAR DE LA BANDA ν_3 DEL RADICAL CH_3 Y DE SU COEFICIENTE DE CAPTURA EN LA SUPERFICIE

6.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio de evolución temporal, relativamente lenta, que sufren las señales de transmitancia observadas para las moléculas estables presentes en el medio, tras el encendido de la descarga, así como la evolución temporal más rápida, que sufren las señales de variación de transmitancia tanto para el metilo generado, como para las especies estables involucradas, durante un periodo completo de modulación de la descarga.

En primer lugar, se presentará un breve estudio acerca de las variaciones que sufren las concentraciones de las moléculas estables tras el encendido inicial de la descarga. Según se había observado en el capítulo 3, al iniciarse la descarga se producía un importante descenso de la concentración de metano hasta alcanzar un valor estacionario, por tanto, resultaba conveniente comprobar a partir de qué momento las medidas espectroscópicas podían realizarse en condiciones adecuadas de equilibrio. Asimismo, era interesante conocer la rapidez con que se renovaba el metano precursor en el seno de la descarga, dado el modo de operación de la célula en flujo continuo de gas; para ello, se observaba la evolución de la concentración del metano tras el apagado completo de la descarga. Este estudio de la variación temporal de las sustancias estables a largo término (del orden de 20-30 s) lo denominaremos "Estudio de transitorios lentos".

En segundo lugar, se presentará la evolución temporal de las señales de variación transmitancia durante un periodo completo de modulación de la descarga (~ 50 ms), tanto para el metano precursor, como para el radical generado, lo que llamaremos "Estudio de transitorios rápidos". Dicho estudio temporal, para las señales debidas al metano o cualquier otra molécula estable, nos proporcionará

información acerca de la evolución en el tiempo que sigue la densidad de población de los niveles inferiores de las transiciones observadas, en presencia de la descarga eléctrica modulada, la cual depende fundamentalmente de los procesos de relajación y difusión particulares del sistema. De esta forma, entre otras cosas se puede estimar, en cada caso, hasta qué valores de frecuencia el método de doble modulación expuesto en esta memoria es válido para la detección de transiciones vibrotacionales de las sustancias estables con niveles de partida altamente excitados.

Por otra parte, el estudio temporal de las señales de transmitancia debidas al radical en cada periodo, nos proporcionará información acerca del comportamiento que sigue la concentración del metilo generado en el medio, con lo cual, como se verá se puede obtener el valor de la densidad del radical que se ha generado en nuestro sistema experimental. Este dato resulta imprescindible para realizar el cálculo del momento dipolar de la banda de vibración fundamental estudiada en este trabajo. Además, estudiando los procesos que producen la desaparición del radical en el medio, se puede obtener información acerca de la probabilidad de deposición del mismo en las paredes del cátodo. Datos como éste son muy requeridos en los estudios de los procesos de crecimiento de diamantes o formación de películas delgadas de material amorfo.

6.2 ESTUDIO DE TRANSITORIOS LENTOS

Ya se ha visto, según se indica en el capítulo 3 de esta Memoria, por espectrometría de masas, que una gran parte del metano precursor sufre disociación por efecto de la descarga. Este mismo comportamiento ha sido constatado en la intensidad de las líneas del metano observadas en los espectros de transmitancia realizados con y sin descarga, con el sistema láser por diferencia de frecuencias. Por tanto, es interesante estimar la proporción de metano que se destruye, así como las

cantidades de otras moléculas estables que aparecen como consecuencia de los procesos de recombinación. Además, es muy importante estimar el tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio en las concentraciones de estas especies una vez iniciada la descarga, lo que nos permite decidir a partir de qué momento las medidas pueden ser tomadas en régimen estacionario de descarga modulada.

Para ello, utilizamos el sistema de detección explicado en el capítulo 4 de esta Memoria, pero fijando la frecuencia del láser de colorante y por tanto de la radiación infrarroja al máximo de la transición que queremos estudiar, almacenando directamente la señal de transmitancia proporcionada por el primer bloque de detección en fase, en la memoria de un ordenador.

De esta forma se puede observar la evolución temporal de la señal de transmitancia, durante los primeros instantes siguientes al encendido (y apagado) de la descarga. Dado que a partir de la absorción es posible deducir la concentración de la sustancia mediante la ley de Lambert-Beer, podemos estimar la variación que sufre la concentración de las sustancias estables en estas condiciones, como se muestra en la figura 6.1, donde se representa dicha variación para tres de estas sustancias estables (metano (CH_4), etano (C_2H_6) y etileno (C_2H_4)), durante los 30 segundos siguientes al encendido inicial de la descarga. La señal debida al metano corresponde a una línea de su banda ν_3 sintonizada a $3012,711 \text{ cm}^{-1}$ [GRA79]. Las señales correspondientes al C_2H_6 y C_2H_4 se sintonizan a frecuencias de $3012,9707$ y $3001,0459 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente [PIN80]. Todas ellas corresponden a una descarga de 1000 V y 50 mA , modulada a una frecuencia de 310 Hz , con una presión de metano en la célula de 1 mbar y un flujo de $2,9 \text{ mbar}\cdot\text{l/s}$; el recorrido óptico del láser en su interior fue de aproximadamente 8 m , y la constante de tiempo del primer bloque de detección de 10 ms .

En esta figura se puede ver que para el caso del metano, se produce un

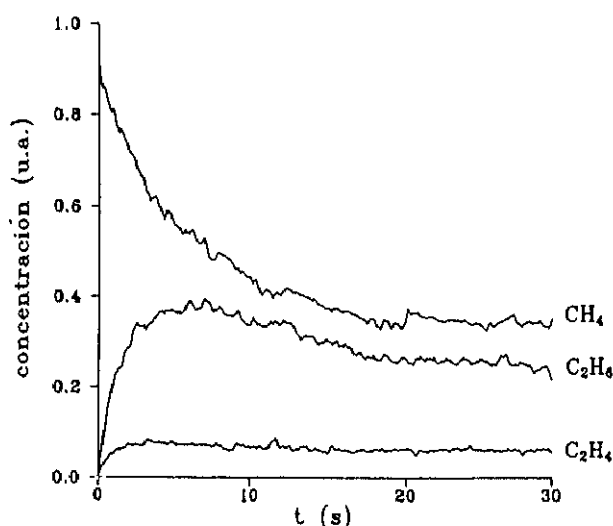


Figura 6.1: Comportamiento de las señales debidas a moléculas estables durante los 30 primeros segundos tras el encendido inicial de la descarga.

descenso inicial de la concentración, de forma prácticamente exponencial, al encenderse la descarga, pero pasados aproximadamente los primeros 20 segundos, ésta alcanza un valor estacionario. Para el caso del etano y del etileno, se observa un aumento inicial de la señal desde cero, dado que estas sustancias se generan por efecto de la descarga¹, pero al igual que ocurre con el CH₄, a los pocos segundos de establecerse ésta, sus concentraciones alcanzan un valor constante.

Se puede también estimar el porcentaje de metano que se destruye por efecto de la descarga, y el porcentaje de las otras sustancias detectadas como productos de recombinación en el proceso. Para el caso del CH₄, basta comparar los espectros observados en este trabajo con y sin descarga. Para las otras dos especies estables, estos datos se han estimado comparando las intensidades de las líneas de C₂H₄ y C₂H₆ observadas en este trabajo en presencia de la descarga eléctrica, con los datos de la bibliografía [PIN80]. De esta forma se obtiene, a partir de 1 mbar de CH₄ en la célula de descarga, unas presiones de $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ mbar para el C₂H₄ y de $\sim 10^{-3}$

¹ Las señales correspondientes a estas sustancias, no están a la misma escala que la mostrada del metano, que está normalizada a la unidad.

mbar para el C_2H_6 , una vez alcanzado el estado estacionario.

En cuanto a la renovación del metano en la célula de cátodo hueco, una vez apagada la descarga, en la figura 6.2 se muestra una curva de variación de la concentración del metano similar a la mostrada anteriormente en la figura 6.1, pero en los instantes siguientes al apagado total de la descarga. El flujo de gas estimado para estas medidas es, como ya se ha indicado, de $2,9 \text{ mbar}\cdot\text{l/s}$, lo que implica para un volumen de $6,4 \text{ l}$, un tiempo medio de residencia de gas en la célula de aproximadamente 3 s . Se puede observar cómo al apagarse la descarga, la concentración de metano se reestablece a su valor inicial prácticamente a los 20 s después del apagado total de la descarga.

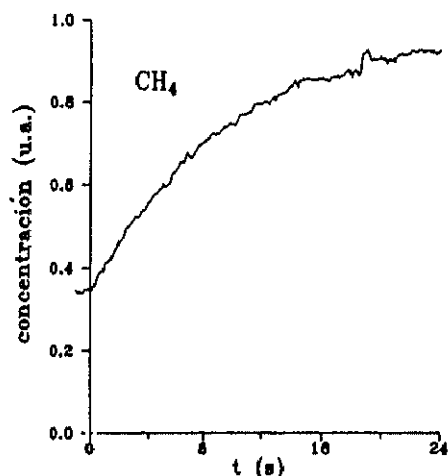


Figura 6.2: Evolución temporal de la concentración de metano tras el apagado completo de la descarga.

A continuación se exponen las variaciones temporales de intensidad de algunas de las transiciones observadas durante el periodo completo de modulación de la descarga, una vez alcanzado el nivel estacionario en la concentración de las moléculas estables. Para ello, en el siguiente punto se describe el esquema experimental y el método de operación utilizados para la realización de dichas medidas.

6.3 SISTEMA EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DE LOS TRANSITORIOS RÁPIDOS

Para realizar el estudio de la evolución temporal de las sustancias presentes en la descarga, frente a la modulación de la misma, se ha utilizado el sistema experimental esquematizado en la figura 6.3. Todos los dispositivos presentes en la figura se han descrito con anterioridad. En ella se muestran, de nuevo, la célula de descarga en cátodo hueco, el haz láser procedente del espectrómetro infrarrojo, el primer bloque de detección sensible a la fase mostrado en el capítulo 4 y el osciloscopio digital que ya fue utilizado en la parte del trabajo descrita en el capítulo 3.

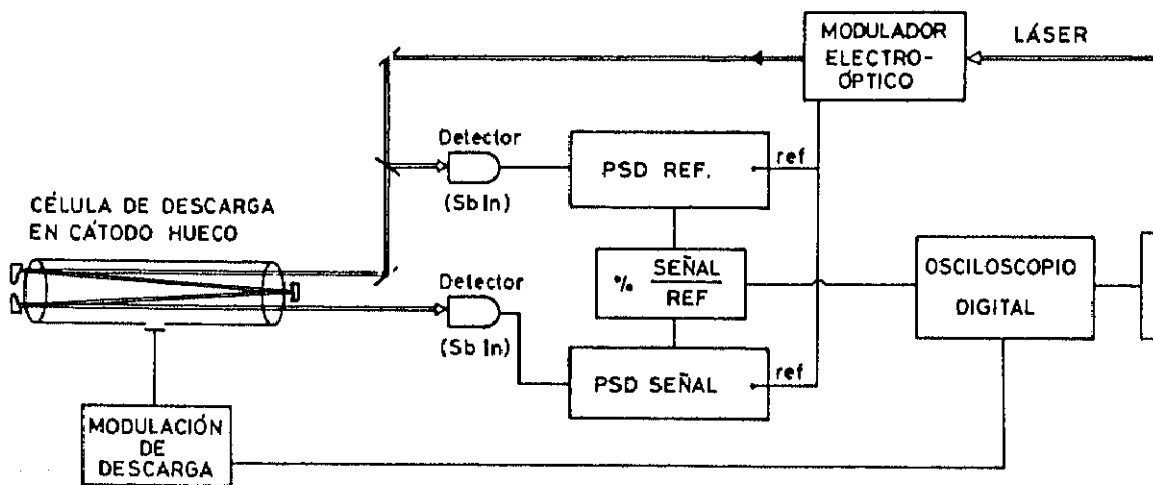


Figura 6.3 Esquema experimental para el estudio temporal de las señales de transmitancia registradas en el primer bloque de detección.

En este caso, al igual que en apartado anterior, se cambia el modo de

operación del espectrómetro, que en lugar de realizar barridos espectrales, opera a una frecuencia fija del láser de colorante, para la cual el infrarrojo generado coincide con el valor de la transición para la que queremos realizar el estudio temporal. La adquisición de estos datos se efectúa en cada caso, tras un barrido espectral de la zona donde está presente la transición, de esta forma regulamos más exactamente el valor de la frecuencia en el máximo de la misma.

La señal de transmitancia, dada como el cociente entre la señal y la referencia a través del primer bloque de detección en fase, se lleva al canal 1 del osciloscopio digital antes citado. Como en el caso de la doble detección en fase, la constante de tiempo de este primer bloque de detección se elige lo menor posible, en torno a 1 ms, con ello la señal que llega al osciloscopio sigue, con muy pocas distorsiones, la modulación de la descarga a baja frecuencia.

Al segundo canal de registro del osciloscopio, se conecta la señal proporcionada por el generador de onda cuadrada empleado para modular la descarga en amplitud. Esta señal se utiliza a su vez como disparo externo para sintonizar la base de tiempos del osciloscopio; de esta forma, se observa directa y simultáneamente en pantalla la variación temporal que sufre la absorción de la transición seleccionada, y la función excitadora de la descarga, como se indica en la figura 6.3. La señal que registra el osciloscopio se almacena en un ordenador personal, mediante un programa que permite la comunicación entre los dos dispositivos. Una vez almacenados, se pueden operar los registros obtenidos haciendo uso de las relaciones que existen entre la transmitancia y la densidad de población (como la expresión 5.19 expuesta en el capítulo anterior).

Debido a las bajas frecuencias de modulación utilizadas en este trabajo (~ 20 Hz), el filtro de corriente continua del osciloscopio, interpuesto internamente cuando opera en modo de corriente alterna, distorsiona las señales

considerablemente; para evitarlo, y a la vez eliminar la componente continua de la señal de transmitancia, en su lugar se utiliza un filtro externo de paso-alto con una constante de tiempo de 10 s.

Se elige el modo de operación de promediado de la señal en el osciloscopio, trabajando con el valor máximo de promediados que es capaz de realizar (ésto es, 256). Para cada transición a estudiar, se registran en cada barrido del osciloscopio 3 periodos completos de modulación de la descarga, de acuerdo con la escala temporal seleccionada (10 ms/división). En las curvas de decaimiento temporal registradas mediante este sistema y mostradas en este capítulo se ha calculado un valor medio entre las señales pertenecientes a los tres periodos para mejorar aún más la relación señal/ruido sobre los 256 promedios.

Para recuperar la forma verdadera del decaimiento temporal de la transmitancia, se ha efectuado la deconvolución de la señal registrada, con la función instrumental del primer bloque de detección, formado por los dos amplificadores

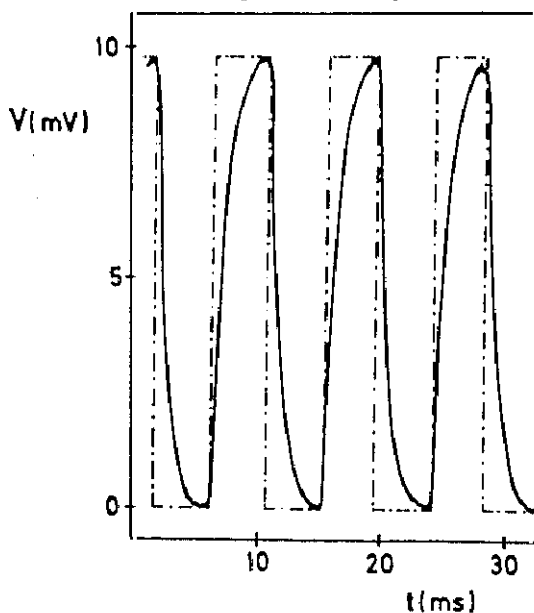


Figura 6.4: Tiempo de respuesta instrumental a una señal de modulación de pulso cuadrado de 114 Hz.

sensibles a la fase y el divisor analógico, de la figura 6.3, con constantes de tiempo de 1 ms en todos ellos.

Para calibrar con exactitud el tiempo de respuesta total del primer bloque de detección se empleó un modulador electro-mecánico (*chopper*) con un disco giratorio de dos aspas, situado inmediatamente delante del detector de la señal, donde se focalizó el haz IR. La frecuencia de dicho

modulador se fijó en 114 Hz, tal como se muestra en la figura 6.4, donde se observa la señal de referencia del *chopper* y la señal infrarroja registrada por la primera etapa de detección del sistema, en ausencia de descarga. Para un diámetro del foco luminoso infrarrojo de aproximadamente 0,1 mm y teniendo en cuenta la velocidad lineal de las aspas del *chopper* en el punto de corte, con un radio de giro de aproximadamente 3 cm, el tiempo que el borde de dichas aspas tarda en cortar el haz del láser se estima del orden de 0,01 ms, que puede considerarse despreciable frente a la constante de tiempo esperada.

Ajustando algunas de las caídas mostradas en la figura 6.4 a funciones exponenciales, se ha estimado una constante de tiempo para el primer bloque de detección en $(1,1 \pm 0,1)$ ms, prácticamente coincidente con el de cada elemento de dicho bloque actuando por separado.

6.4 MEDIDAS EN METANO

Como ya se ha mencionado en la Introducción de este capítulo, conociendo el comportamiento temporal que sigue la densidad de población de los niveles excitados del CH_4 , se puede evaluar hasta qué valores máximos de frecuencia de modulación y bajo qué condiciones, puede utilizarse el método descrito en el capítulo anterior, y extenderse para la observación de transiciones correspondientes a niveles energéticos altamente excitados en moléculas estables. En cualquier caso, un límite superior a la frecuencia de modulación y al tipo de procesos temporales que es posible estudiar con el método aquí expuesto, lo impone la propia constante de tiempo instrumental, tal como se ha visto en el apartado anterior.

Una vez que las concentraciones de las moléculas estables alcanzan el equilibrio (es decir, al menos 20 segundos después del encendido de la descarga), se

puede observar, en régimen estacionario, la evolución temporal de la absorción de algunas de las transiciones pertenecientes al metano durante un periodo completo de modulación de la descarga, mediante el esquema experimental descrito en el apartado anterior. Teniendo en cuenta la relación que existe entre la transmitancia de una transición y la densidad de población de su nivel de partida, esta evolución temporal de la absorción dará directamente información acerca de la consiguiente variación en el tiempo que sigue la densidad de población mencionada.

La figura 6.5 se muestra como un ejemplo de estas medidas. En ella se observa la modulación de la transmitancia de la línea centrada en $2819,833 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a una transición P_1 ($(1, F_1, 1 \rightarrow 0, F_2, 1)$) de la banda de combinación $\nu_2 + \nu_4$ del CH_4 , tras ser registrada mediante el osciloscopio y convenientemente

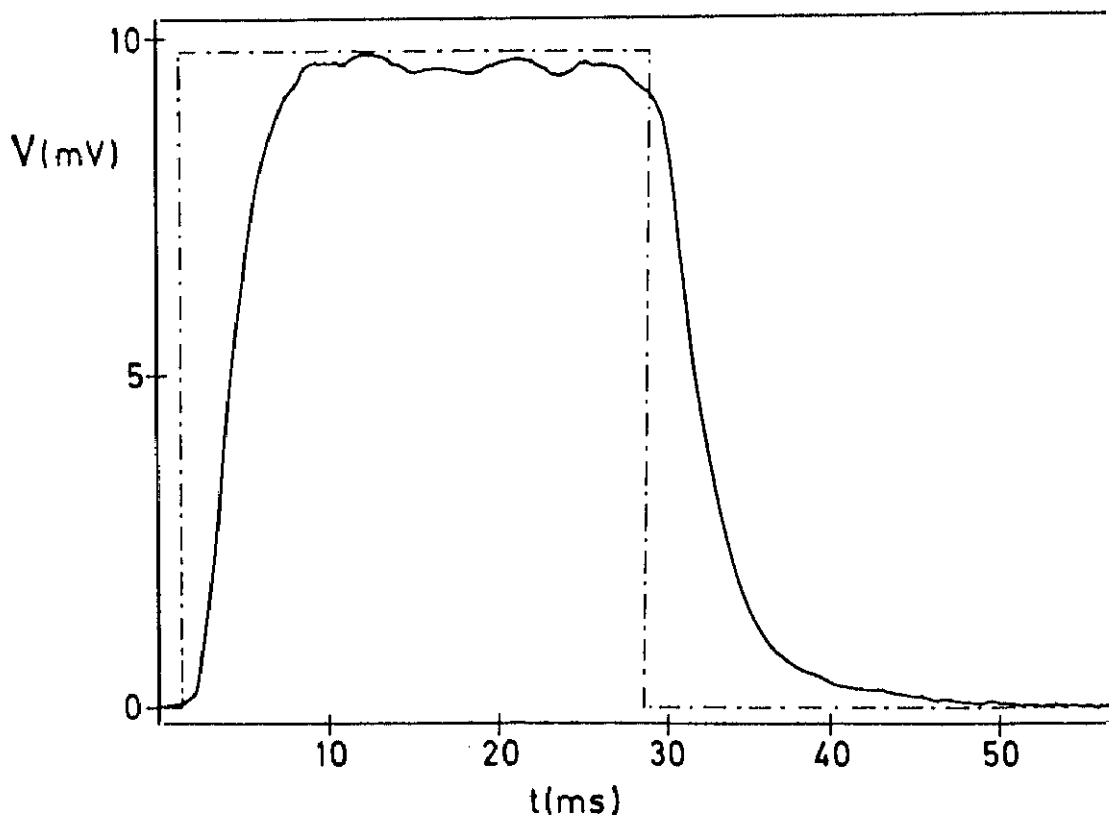


Figura 6.5: Variación de la señal de transmitancia durante un periodo completo de modulación de la descarga, para una transición P_1 de la banda de combinación $\nu_2 + \nu_4$ del metano.

promediada. La forma de línea de esta transición ya ha sido mostrada en la figura 5.5, el registro temporal mostrado ahora en la figura 6.5 corresponde a las mismas condiciones experimentales del registro espectral, ésto es una descarga eléctrica de 90 mA de corriente y 820 V de tensión, modulada a 18,17 Hz, para una presión de metano de 1 mbar en flujo de 6,9 mbar·l/s.

Siguiendo el método ya indicado, la curva presentada está deconvolucionada con la función de aparato del primer bloque de detección sensible a la fase. A partir de esta figura, estudiando el semiperiodo en que la descarga está apagada, puede estimarse la vida media del nivel inferior de la transición, $(1, F_1, 1)$, en aproximadamente 3 ms. El análisis de transitorios de otros niveles vib-rotacionales excitados del metano, muestra resultados similares.

A continuación se presenta un breve repaso de las vías de desactivación que pueden seguir estas moléculas de CH_4 excitadas en el semiperiodo de descarga: difusión y relajación colisional, para comprobar si los datos temporales obtenidos son consistentes con las previsiones teóricas.

6.5 DESEXCITACIÓN DEL METANO POR DIFUSIÓN Y RELAJACIÓN

6.5.1 DIFUSIÓN

En un medio gaseoso no en equilibrio, la teoría de la difusión resulta muy útil para calcular la variación de la concentración de las especies excitadas, por colisiones sobre las paredes del recipiente que lo contiene. Dicho estudio puede

efectuarse atendiendo a la ley de Fick para la difusión [MCD89]:

$$\bar{J} = -D \bar{\nabla}N \quad (6.1)$$

donde \bar{J} es la densidad de flujo de moléculas y $\bar{\nabla}N$ es el gradiente de la densidad de población. El coeficiente de difusión D , suponiendo el modelo clásico de esferas rígidas, viene dado por la expresión:

$$D = \frac{\bar{v}\lambda_m}{3} = 0,002628 \frac{\sqrt{T^3/M}}{p\sigma^2} \quad \left(\frac{cm^2}{s}\right) \quad (6.2)$$

donde \bar{v} es la velocidad media, λ_m el recorrido libre medio, T la temperatura del medio (medida en K), M la masa atómica o molecular (16 u.m.a. para el CH_4), p la presión medida en atmósferas y σ el diámetro efectivo de la molécula expresado en Å ($\sigma = 3,79 \text{ Å}$ para el CH_4 [HIR54]).

La resolución de la ecuación de Fick implica que la frecuencia ν_D característica para la pérdida de moléculas por difusión, viene dada por:

$$\nu_D = \frac{1}{\tau_D} = \frac{D}{\Lambda^2} \quad (6.3)$$

donde Λ^2 es la "longitud fundamental de difusión", que depende de las dimensiones del recipiente. En general, este factor también depende de la proporción de moléculas que golpean sobre la pared y vuelven al medio por colisión elástica, y de la proporción de ellas que reaccionan o se desexcitan sobre la superficie sólida, como se verá en el apartado 6.6.2, para el caso de especies reactivas. Pero si suponemos adicionalmente, que la densidad de moléculas de metano excitadas se hace cero en las proximidades del recipiente, lo que equivale a suponer que la probabilidad de

desexcitación por colisión con la pared es 1, siguiendo la formulación desarrollada por Chantry [CHA87] podemos tomar el valor $\Lambda^2 = \Lambda_0^2$ donde Λ_0^2 depende exclusivamente de la geometría del recipiente. Para un cilindro de radio r y altura h , Λ_0 viene dada por la expresión:

$$\frac{1}{\Lambda_0^2} = \left(\frac{\pi}{h}\right)^2 + \left(\frac{2,405}{r}\right)^2 \quad (6.4)$$

Para nuestra célula de descarga en cátodo hueco, a partir de la expresión (6.4), obtenemos un valor de $\Lambda_0^2 \sim 1,1 \text{ cm}^2$. Tomando este dato en la expresión (6.3) y calculando el coeficiente de difusión, D , para una presión de 1 mbar de metano, se obtiene un tiempo de difusión de aproximadamente 4,5 ms.

Sin embargo, para una estimación más correcta de este dato, deberíamos tener en cuenta que una gran parte del metano desaparece durante los primeros instantes del encendido de la descarga. Considerando la diferencia en las señales de absorbancias de las líneas del metano entre las situaciones de descarga apagada y encendida, una vez que se estabiliza ésta, podemos suponer que se destruye aproximadamente hasta el 70% del metano inicial. En este caso, si se desprecia en primera aproximación, la contribución de otras especies que aparecen en la descarga, el valor de τ_D puede disminuir hasta un valor de aproximadamente 1,4 ms; aunque para ser más exactos, habría que tener en cuenta que simultáneamente, por efecto de dicha descarga, aparecen otros gases, algunos más ligeros como el H_2 , otros más pesados como el C_2H_6 o el C_2H_4 , cuyo efecto cuantitativo en el tiempo de difusión no conocemos. No tenemos datos suficientes para calcular de forma más precisa esta influencia, sin embargo, cualitativamente, sería razonable pensar que en este caso, dicho tiempo de difusión sería mayor que el valor calculado de 1,4 ms, correspondiente a una presión de 0,3 mbar de CH_4 puro en la célula de descarga, aunque no superior a los 4,5 ms estimados para 1 mbar de la especie pura.

6.5.2 RELAJACIÓN COLISIONAL

Para estimar el tiempo de relajación colisional, veamos las vías de desactivación posibles entre los niveles energéticos involucrados en las transiciones observadas para el caso del metano.

En primer lugar, como es bien sabido, para el caso del CH_4 sus niveles electrónicos excitados son de tipo Rydberg con superficies de potencial por encima del límite de disociación y por tanto, inestables [HER91^b]. Por consiguiente, aunque las descargas en cátodo hueco se caracterizan típicamente por poblar principalmente niveles muy altos de energía, en este caso, los del metano no serán tenidos en cuenta.

La relajación rotacional de una molécula puede caracterizarse por una única constante de tiempo β_r , para la relajación conjunta de todos los niveles rotacionales. Dicha constante viene expresada en general como:

$$\beta_r = \frac{Z_r}{Z} \quad (6.5)$$

donde Z_r es el número promedio de colisiones necesarias para la transferencia de energía ($Z_r = 12$ para CH_4 a 300 K [LAM77]), y Z es el número promedio de colisiones que experimenta la molécula por segundo en el seno de un gas. Para 1 mbar de CH_4 a 300 K, $Z = 12 \cdot 10^6$ colisiones/s [MCD89]. Por lo tanto, el tiempo de relajación rotacional en nuestras condiciones de trabajo, se estima en $\beta_r = 1 \mu\text{s}$, muy pequeño en comparación con la escala de tiempos de nuestros resultados.

De esta forma, la desexcitación de los niveles excitados vibracionalmente

podría ser el proceso clave en la desactivación colisional completa del CH_4 en fase gaseosa. Veamos los posibles caminos de dicha desexcitación. En la figura 6.6 se muestran los niveles vibracionales del metano. En primer lugar, en cuanto a la relajación entre distintos niveles vibracionales, hay que tener en cuenta que la relajación vibracional entre los niveles superiores y el nivel $\nu_4 = 1$ del metano es muy rápida [LAM77], por

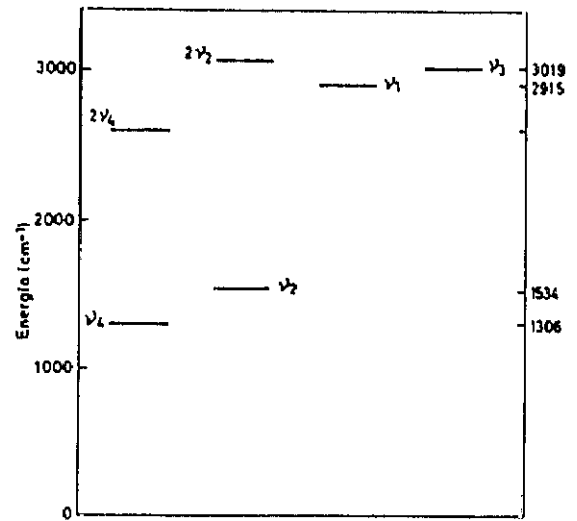


Figura 6.6: Niveles de energía vibracional del CH_4 .

tanto no parece probable que ésta sea la responsable de la desexcitación observada en este trabajo. De hecho, cada uno de los modos de vibración de energía superior (ν_2 , ν_1 , ν_3) pueden transferir su energía al nivel más bajo, ν_4 , mucho más rápidamente de lo que se produce la transferencia vibración-traslación desde dicho nivel.

Sin embargo, el metano muestra el número de colisiones más alto, entre las moléculas poliatómicas que contienen más de dos átomos de hidrógeno, necesario para la transferencia de energía vibración-traslación ($Z_V = 15.160$ a 300 K, [LAM77], [PER86]). A partir de este valor, y teniendo en cuenta que el tiempo de desexcitación por transferencia de energía vibración-traslación viene dado por el cociente: $\tau_{V-T} = Z_V/Z$, el tiempo de desactivación puede estimarse en aproximadamente 1,5 ms para 1 mbar de CH_4 puro. Sin embargo, como dicho tiempo de relajación es inversamente proporcional a la presión [PER86], si tenemos en cuenta el descenso del 70% estimado en la concentración de CH_4 , podría estimarse un valor de 4,6 ms para esta magnitud en el seno de la descarga.

Como puede verse, a pesar de que los decaimientos por difusión y relajación siguen comportamientos opuestos con la presión, en este caso ambos presentan valores similares. Dentro de la imprecisión en la estimación de la concentración de metano durante la descarga, y despreciando el efecto de otras especies, los valores situados entre los datos superiores e inferiores están de acuerdo en ambos casos con el decaimiento en la población de los niveles del metano observados experimentalmente de 3 ms. Así, se puede asumir que ambos procesos pueden intervenir simultáneamente en la desexcitación del metano en la descarga.

Citándolo a modo de comparación, en la referencia [HIL87], se presenta un cálculo similar al realizado aquí, relacionado con la observación del espectro de microondas del metano. Para ello, el gas se somete a una excitación continua de radiofrecuencias que permite aumentar la población de los niveles vibracionales ν_2 y ν_4 de partida. El diámetro de su tubo es el mismo que el de nuestro cátodo: 5 cm, pero su presión de metano es considerablemente menor. Por tanto, ellos obtienen que la difusión para 110 mTorr (0,15 mbar) de CH_4 , es la principal responsable, en su caso, de la relajación del gas ya que estiman un tiempo de difusión de 0,6 ms; siendo la relajación vibracional considerablemente más lenta (12 ms).

Como resumen, en la tabla 6.1 se presentan los datos temporales de interés, estimados en este apartado, para nuestras condiciones experimentales.

Tabla 6.1: Datos temporales de los distintos procesos de desexcitación para CH_4

<i>Presión de CH_4 (mbar)</i>	τ_D (ms)	τ_{V-T}	τ_{exp} (ms)
1 (metano sin disociar)	4,5	1,5	~ 3
0,3 (metano disociado al 70% por efecto de la descarga)	1,4	4,6	

A partir de estas estimaciones puede deducirse que para las condiciones físicas consideradas aquí, frecuencias de modulación menores o iguales a 200 Hz, son adecuadas para aplicar este método de doble modulación a la asignación de niveles altamente excitados. Para otras especies con decaimientos más rápidos, la frecuencia máxima de operación estará limitada, como ya se ha dicho, por las constantes de tiempo más bajas disponibles en los aparatos de medida.

6.6 EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LA CONCENTRACIÓN DE METILO EN LA DESCARGA

En el caso del radical CH_3 , los procesos que intervienen en el decaimiento de la señal de transmitancia en el semiperiodo en que la descarga está apagada, son distintos a los mostrados en el apartado anterior. Dicha señal de transmitancia es proporcional, en este caso, a la concentración del radical, como ya se ha mencionado. Por ello, su decaimiento temporal en cada periodo completo de modulación no será consecuencia de la desexcitación de un nivel vibracional, como en el caso del CH_4 , sino que será debido a la desaparición del radical, que se recombina rápidamente para dar lugar a otras especies estables. Veamos pues, de entre las vías de desaparición del CH_3 , las predominantes cuando éste se encuentra en un medio donde la especie mayoritaria es el metano.

Es un hecho demostrado que la reacción química más significativa en fase gaseosa para la desaparición del CH_3 en un medio donde la sustancia predominante es el metano ([YAM81], [TOY89]) es la recombinación del radical consigo mismo para producir etano:



Por otra parte, los radicales metilo, también desaparecen por deposición en las paredes del recipiente que los contiene, y la rapidez de este proceso está gobernada por la difusión de los radicales hacia las paredes del recipiente, K_2 , y el correspondiente coeficiente de captura en las mismas:



Por lo tanto, la variación temporal de la concentración del radical, $[\text{CH}_3] = n$, puede expresarse como:

$$\frac{dn}{dt} = -2K_1n^2 - K_2n \quad (6.6)$$

donde K_1 es la constante de velocidad de la reacción para el proceso de recombinación del CH_3 para dar C_2H_6 en fase gaseosa y K_2 es la constante que nos indica la rapidez de pérdida del radical por difusión y reacciones con la superficie.

Cuando la vía principal de desaparición es el proceso de recombinación, como ocurre generalmente en las condiciones físicas de los casos que hemos encontrado en la bibliografía, la resolución de la expresión (6.6), proporciona un comportamiento de la concentración del metilo de la forma:

$$n = \frac{n_0}{1 + 2n_0K_1t} \quad (6.7)$$

obsérvese que en este caso, la concentración relativa del radical, n/n_0 , en cada momento, depende de la concentración, n_0 , en el instante inicial.

Sin embargo, cuando los procesos predominantes son la difusión y las reacciones con la superficie, la solución de la ecuación diferencial (6.6), es:

$$n = n_0 e^{-K_2 t} \quad (6.8)$$

respondiendo la concentración relativa, n/n_0 , únicamente a una función exponencial.

Pero, en general, cuando se tienen en cuenta ambos procesos, la solución completa de la ecuación diferencial (6.6), viene dada por:

$$n = \frac{n_0 K_2 e^{-K_2 t}}{2n_0 K_1 (1 - e^{-K_2 t}) + K_2} \quad (6.9)$$

Como puede verse, debido al carácter de segundo orden de la ecuación (6.6) (recombinación bimolecular), la relación n/n_0 en la solución de la ecuación diferencial es sensible a la concentración inicial n_0 . Ésto nos conduce, para el caso muy particular del metilo y su recombinación preferente consigo mismo, al hecho de que su concentración durante la descarga puede deducirse directamente de su evolución temporal posterior al apagado de ésta, cosa que no puede aplicarse a la mayoría de los radicales.

La figura 6.7 muestra la evolución temporal de la densidad del metilo normalizada, una vez que la descarga se apaga, en el semiperiodo de modulación correspondiente. Las señales mostradas están tratadas convenientemente, según la expresión de Lamber-Beer, como se ha estudiado en el capítulo 5, para obtener la proporcionalidad entre la transmitancia y la concentración. Como ya se ha indicado anteriormente, la señal está deconvolucionada con la función de aparato del sistema de detección.

La señal se ha obtenido a partir del decaimiento de la línea de absorción correspondiente a la transición ${}^1Q_0(4)$, observada para una presión de metano en la célula de 1 mbar, en presencia de una descarga eléctrica de 800 V y 90 mA,

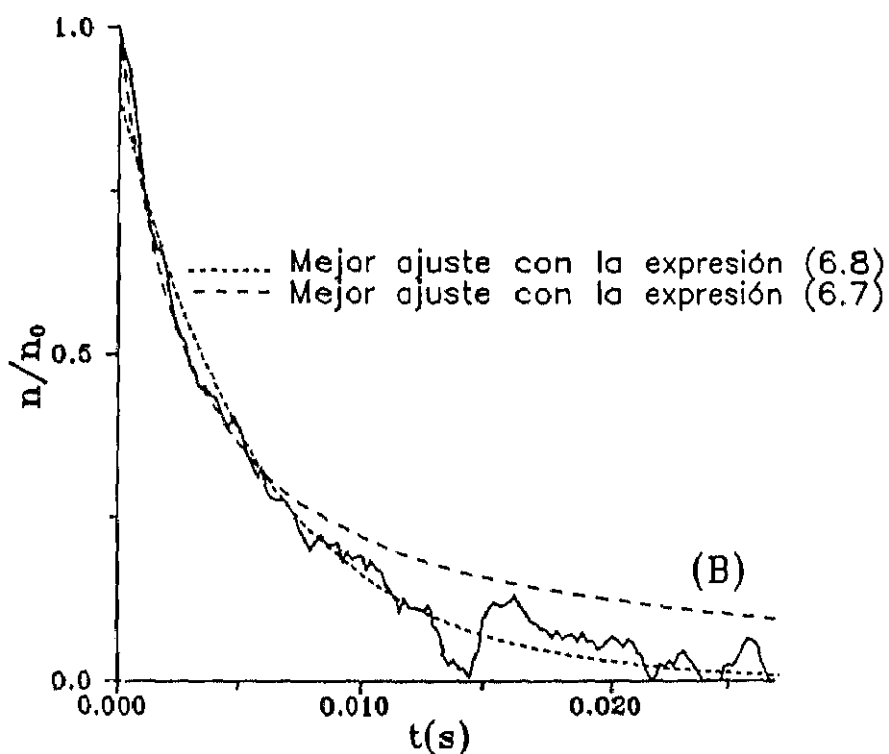
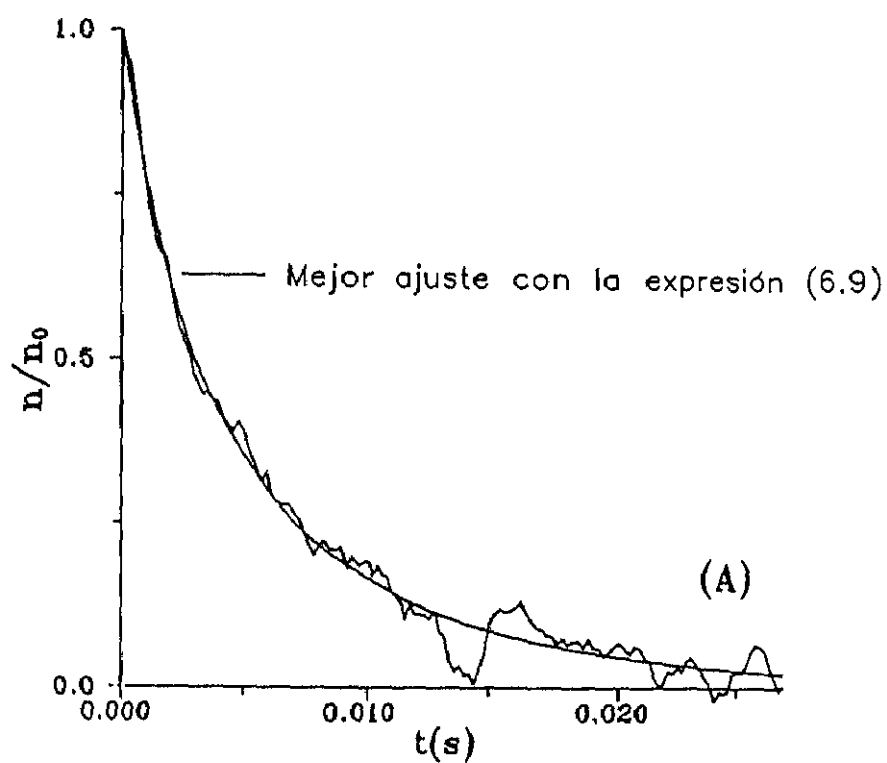


Figura 6.7: Evolución temporal de la concentración del radical en un semiperiodo de apagado de la descarga en cátodo hueco; los distintos ajustes se explican en el texto.

modulada a $18,17 \text{ Hz}^2$. En la figura inferior (B) se muestran los mejores ajustes obtenidos a partir de las expresiones (6.7) y (6.8) cuando se toma como único proceso responsable en el decaimiento de la concentración, bien la recombinación, bien la difusión, de forma independiente. Como puede verse en la figura, en contraste con otros trabajos de la bibliografía acerca de la disminución de la concentración de CH_3 , realizados en condiciones físicas muy distintas ([YAM81], [AMA82^b], [TOY89], [LAG82]), esta curva no puede ajustarse suponiendo sólo el caso extremo de la recombinación total en fase gaseosa dada por la ecuación (6.7). En efecto, el comportamiento que sigue la expresión (6.7) se ajusta a nuestra situación experimental sólo durante los primeros segundos tras el apagado de la descarga, e inversamente, cuando ha transcurrido más tiempo, el decaimiento de la densidad del radical parece ajustarse mejor al proceso de pérdida por difusión de la expresión (6.8). Por tanto, para ajustar la curva completamente, se necesita la solución general de la ecuación diferencial dada en la expresión (6.9), donde se tienen en cuenta ambos procesos de forma conjunta, tal como se muestra en la figura superior (A). Dado el buen acuerdo que es posible obtener de esta manera entre el ajuste teórico y el valor experimental, se puede afirmar que en nuestras condiciones, los dos procesos tomados aquí son responsables, a la vez, de la desaparición del radical en el semiperiodo en que la fuente de excitación no actúa sobre el medio. A modo de comparación, se puede citar la referencia [ITA89], donde los autores encuentran un comportamiento análogo para el radical SiH_3 en una descarga de SiH_4 .

En la figura 6.7 (A) se muestra la curva correspondiente al valor medio de los mejores ajustes obtenidos a partir de las tres curvas de decaimiento registradas en una misma pantalla del osciloscopio con un promediado sobre 256 barridos.

² Dicha transición se ha mostrado en la figura 5.7, sin embargo, las condiciones en las que se ha registrado este decaimiento temporal corresponde a las condiciones de operación del registro espectral que se muestra posteriormente en la figura 6.8.

Mediante estos ajustes, los valores medios calculados, para los parámetros de interés han sido:

$$2n_0K_1 = 149 \pm 25 \text{ s}^{-1}$$

$$K_2 = 144 \pm 27 \text{ s}^{-1}$$

Donde los errores se expresan como la desviación estándar del conjunto de los tres resultados, y están en buen acuerdo con los errores estadísticos obtenidos independientemente a partir del ajuste de cada una de las tres curvas a la ecuación (6.9).

6.6.1 CONCENTRACIÓN DE CH_3 GENERADO EN LA DESCARGA

A partir del valor experimental de $2n_0K_1$, se puede calcular la concentración del radical que se produce en la descarga, una vez conocido el valor de la constante K_1 . Sin embargo, esta constante depende de la temperatura y de la composición del medio. Existen numerosos trabajos en la bibliografía donde se estudia su dependencia para el proceso de recombinación del metilo por colisión entre tres cuerpos³. En nuestro caso, para la temperatura que se ha estimado de aproximadamente 300 K en el plasma, se ha encontrado un buen acuerdo entre los valores publicados de K_1 sin la presencia de un gas tampón ([TOY89], [LAG82]) y los que consideran dicho gas, en la zonas de presiones muy bajas (*fall-off*). El valor que hemos utilizado para dicha constante:

$$K_1 = (4,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

³ Por poner algún ejemplo se pueden consultar [MAC83], [MAC85], [TSA86], [SLA88].

se ha obtenido extrapolando los datos de las referencias [MAC82], [MAC83] y [SLA88] para una presión nula de argón como gas tampón, a una temperatura de 300 K, y está de acuerdo con los valores tomados en las referencias [TOY89] y [LAG82] sin gas tampón, para la misma temperatura ($4,3 \cdot 10^{-11}$ y $4,7 \cdot 10^{-11}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente). De esta forma, a partir de la descarga en 1 mbar de CH_4 , en las condiciones expuestas en la figura 6.7, obtenemos una **concentración de metilo en los semiperiodos de descarga encendida de:**

$$n_0 = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{12} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$$

equivalente a una presión parcial de $6,3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Este dato resulta esencial para la estimación de los momentos dipolares de las transiciones a partir de los coeficientes de absorción. Conviene resaltar que, al contrario de lo que ocurría en la obtención de esta magnitud por espectrometría de masas con ionización en el umbral (capítulo 3), **la estimación del presente valor no depende de la concentración del metano precursor**, lo que resulta mucho más fiable, dado el grado de disociación observado por efecto de la descarga. En el capítulo 3 se estimó mediante espectrometría de masas con ionización en el umbral, una concentración del radical de aproximadamente $5,7 \cdot 10^{12}$ moléculas/ cm^3 . La diferencia entre ambos resultados puede atribuirse a que las condiciones físicas de presión inicial de metano, flujo, frecuencia de modulación y potencia aplicada difieren apreciablemente.

6.6.2 COEFICIENTE DE CAPTURA EN LA SUPERFICIE, S, PARA EL RADICAL CH_3

Ya se ha comentado la importancia que tiene el radical CH_3 en los procesos de deposición química en fase gaseosa para la producción de microdiamantes y

películas delgadas de material amorfo ricas en carbono, llevados a cabo, en muchos de los casos, a partir de descargas de CH_4 e H_2 , ya que parece que el radical CH_3 es la especie intermedia fundamental en estos procesos. Recientemente se han desarrollado algunos modelos cinéticos, para caracterizar el comportamiento de estos plasmas. Sin embargo, para poder aplicar dichos modelos teóricos, es necesario asignar un valor para el coeficiente que da la probabilidad de captura del radical en las superficies de crecimiento de tales películas (*Sticking Coefficient: S*).

Por supuesto este dato no es un valor fijo, puesto que depende de las condiciones experimentales. Sin embargo, para los estudios teóricos encontrados en la bibliografía, que simulan el comportamiento de los plasmas de metano en estos procesos, se vienen suponiendo distintos valores para el coeficiente S del radical CH_3 a partir de medidas indirectas de las constantes de crecimiento de los depósitos, ya que hasta ahora, no existen datos experimentales directos [CEL91]. Por tanto, es interesante, aún sabiendo que nuestras condiciones experimentales son particulares, estimar un valor que pueda resultar orientativo para tales propósitos. A continuación se presenta la estimación efectuada para dicho valor, a partir de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo.

La rapidez en la variación de la densidad de partículas n , debido a la difusión, viene dado por la ley de Fick, según se ha mostrado en la expresión (6.1), la cual implica que la densidad de partículas varía con una constante de tiempo, τ_D , según se ha mostrado anteriormente en (6.3)

$$\tau_D = \frac{1}{K_2} = \frac{\Lambda^2}{D} \quad (6.10)$$

donde de nuevo, D es el coeficiente de difusión [HIR54]. En este trabajo, τ_D se puede obtener a partir del valor calculado para K_2 ($K_2 = 144 \text{ s}^{-1}$), tras el ajuste del

decaimiento temporal de la concentración del radical (figura 6.7 (A)) con la expresión (6.9), una vez conocido el valor de Λ .

Al estudiar la difusión del radical, resultan importantes las reacciones heterogéneas, ésto es, los procesos que tienen lugar entre el gas y la superficie del recipiente que lo contiene. Por tanto, considerando tanto la recombinación como la reflexión del radical en las superficies, se puede aplicar la formulación desarrollada por Chantry [CHAN87], y en ese caso, se define:

$$\Lambda^2 = \Lambda_0^2 + l_0 \lambda \quad (6.11)$$

donde Λ_0 es el valor definido previamente en la expresión (6.4), es decir, la longitud fundamental de la difusión en la célula, que depende de la geometría. Su expresión para un cilindro de radio r y altura h , ya se ha expuesto en la ecuación (6.4). El valor de l_0 , se puede tomar como:

$$l_0 = \frac{\text{volumen del contenedor}}{\text{área de la superficie del contenedor}} = \frac{r}{2} \quad (6.12)$$

y el valor de λ viene dado por la expresión:

$$\lambda = \frac{2(1+R)}{3(1-R)} \lambda_m = \frac{4\lambda_m}{3S} \quad (6.13)$$

donde R y S son los coeficientes de reflexión y captura en la pared ("sticking coefficient") respectivamente ($R+S=1$); λ_m es el recorrido libre medio, y la aproximación dada en la expresión (6.13) es válida cuando $S \ll 1$.

Ya que el coeficiente de difusión $D \sim \bar{v} \lambda_m / 3$ [HIR54], siendo \bar{v} la velocidad media, a partir de (6.2) y (6.11) obtendremos:

$$\tau_D = \frac{1}{K_2} = \frac{\Lambda_0^2}{D} + \frac{2r}{S\bar{v}} \quad (6.14)$$

Entonces, si suponemos que el coeficiente de difusión del CH_3 en la descarga, D , es igual al valor que podría tener en un medio consistente en CH_4 puro, sustituyendo los valores apropiados en la expresión (6.14), se obtiene:

$$S = (3,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$$

La suposición realizada en cuanto al coeficiente de difusión del radical es razonable si se tiene en cuenta que el CH_4 es el componente mayoritario en la descarga. Además los diámetros efectivos de otros componentes orgánicos que aparecen como productos de la recombinación, como el etano o el etileno, son muy similares a los del metano. Sin embargo, el H_2 que también se forma en la descarga tiene un diámetro efectivo mucho menor. Si se hubiera tenido en cuenta el efecto debido al hidrógeno, el valor del coeficiente de difusión habría sido algo mayor, con lo que el valor del coeficiente S habría sido algo más pequeño del valor dado anteriormente. No obstante, si hubiera una considerable producción de H_2 a partir de CH_4 , se observaría un aumento significativo en la presión de la célula de descarga, mientras que para los relativamente elevados valores de flujo de metano utilizados en este trabajo, no se ha observado dicho incremento de presión. Además, las presiones parciales obtenidas en este trabajo para C_2H_4 ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ mbar) y C_2H_6 ($\sim 10^{-3}$ mbar), sugieren que no aparece una gran cantidad de H_2 en el proceso.

Veamos ahora si el valor estimado experimentalmente en este trabajo para el coeficiente S confirma los otros valores propuestos en la bibliografía.

En la referencia [TOY89], a partir de un trabajo realizado por espectrometría

de masas, los autores concluyen que un límite superior para el valor de este coeficiente debería ser $S < 10^{-3}$, suponiendo por tanto que prácticamente toda la pérdida del radical se debe a su recombinación en fase gaseosa. De forma análoga, en la referencia [RHA91], comparando con las recientes determinaciones de los valores de S para el radical SiH_3 en plasmas de SiH_4 , se supone un valor de $S = 0,003$ para CH_3 . Sin embargo, Tashibana *et al.* en 1984 habían concluido que valores como éste eran demasiado bajos para el coeficiente S . Quizá la mayor dificultad experimental inmersa en los resultados de la referencia [TOY89] radica en que en ese experimento la densidad de CH_3 es considerablemente inferior a la nuestra, lo que hace que la desaparición del metilo por recombinación consigo mismo sea más lenta y se superponga totalmente en el tiempo a los procesos de difusión.

En la referencia [DAV90], a partir del diagnóstico mediante un láser de diodos, de plasmas de metano producidos en un reactor de deposición, se deduce que si el CH_3 es la especie fundamental en la producción de películas ricas en carbono, bajo sus condiciones experimentales, S debe tener un valor mayor que 0,02. En la referencia [KLI89], los autores desarrollan un modelo autoconsistente de deposición en una descarga luminiscente en radiofrecuencias, suponiendo un valor de S para el CH_3 de 0,03.

Como puede verse, nuestro resultado experimental $S = 0,033 \pm 0,006$, confirma estas últimas suposiciones; por lo tanto, a pesar de que nuestras condiciones experimentales no son completamente similares a las empleadas en los procesos de deposición, el valor de S obtenido aquí puede contribuir a confirmar la validez de los modelos teóricos, en el sentido de que probablemente la especie fundamental en estos procesos, de crecimiento de diamantes por deposición en fase gaseosa, sea ciertamente el radical CH_3 .

6.7 CÁLCULO DEL MOMENTO DIPOLAR DE LA BANDA ν_3 DEL RADICAL METILO.

Ya se ha comentado en el capítulo 1 y a lo largo de toda esta Memoria, la importancia que presenta el estudio del radical metilo en diferentes campos de investigación. Sin volver a repetir lo anteriormente escrito, hay que hacer notar que el estudio de la banda ν_3 del radical es de suma importancia para la identificación de esta especie en la estratosfera y en el espacio interestelar, donde se la supone relativamente abundante, dado que esta banda, al contrario de lo que ocurre con la ν_2 más estudiada, cae en la zona espectral de $3 \mu\text{m}$, donde existe una ventana espectral en la atmósfera terrestre. Sin embargo, para obtener una estimación precisa de la concentración absoluta de este radical en tales medios, a partir de las medidas de intensidad de las líneas espectrales observadas, es necesario conocer con precisión el valor de los momentos dipolares de sus bandas de vibración, y para la banda ν_3 del radical metilo no existe prácticamente información previa.

El único resultado indirecto publicado respecto a su intensidad data de 1970, proporcionado por un experimento realizado mediante espectroscopía por Transformada de Fourier a partir de una matriz de metilo en neon. En este trabajo, Snelson mostraba que la absorbancia de la banda ν_3 era aproximadamente 9 veces más débil que la correspondiente a la banda de vibración ν_2 . Sólo a partir de este dato, junto con valores teóricos y experimentales publicados posteriormente acerca de la banda ν_2 , se ha podido calcular la intensidad de la banda ν_3 hasta el momento. Sin embargo, estimaciones indirectas más recientes a partir de espectroscopía por efecto Zeeman y medidas de emisión, sugieren que dicho valor para esta banda debería ser incluso menor [DON87],[AMA83], [WOR89].

De cualquier forma, anteriormente al presente trabajo, no se había medido el momento dipolar de esta banda de vibración. A partir de las medidas de absorción de las transiciones vib-rotacionales estudiadas aquí, se ha obtenido por primera vez, de forma experimental, este dato, que resulta indispensable para la caracterización espectroscópica del radical.

Para realizar el cálculo, se han tenido en cuenta los datos experimentales obtenidos a partir de la línea ${}^1Q_0(4)$ de la banda ν_3 del radical, centrada en $3153,324 \text{ cm}^{-1}$. Esta zona espectral se ha mostrado ya en el capítulo anterior en la figura 5.7, donde se observaba la dependencia de las intensidades de cada especie con las condiciones experimentales. Se presenta ahora la figura 6.8 donde se observan de nuevo los espectros de transmitancia (A) y de variación de transmitancia (B) para la misma zona, pero registrados en las condiciones experimentales para las que se han efectuado los estudios temporales expuestos en la sección 6.5 de este capítulo, relativos a la medida de la concentración de CH_3 (ésto es, 1 mbar de CH_4 en flujo de $6,9 \text{ mbar}\cdot\text{l/s}$, descarga de 800 V y 90 mA modulada a una frecuencia de 18,17 Hz). A partir de la figura 6.8, se ha estimado la absorción de la línea perteneciente al radical, en el centro de la transición, en:

$$\frac{a(\nu_0)}{a_0} = 0,0098 \pm 0,0007$$

donde el valor de a_0 se ha estimado a partir del espectro de transmitancia (figura superior) y $a(\nu_0)$, es el valor medido en el centro de la línea del radical a partir del espectro de variación de transmitancia (figura inferior), con la corrección correspondiente del factor de escala.

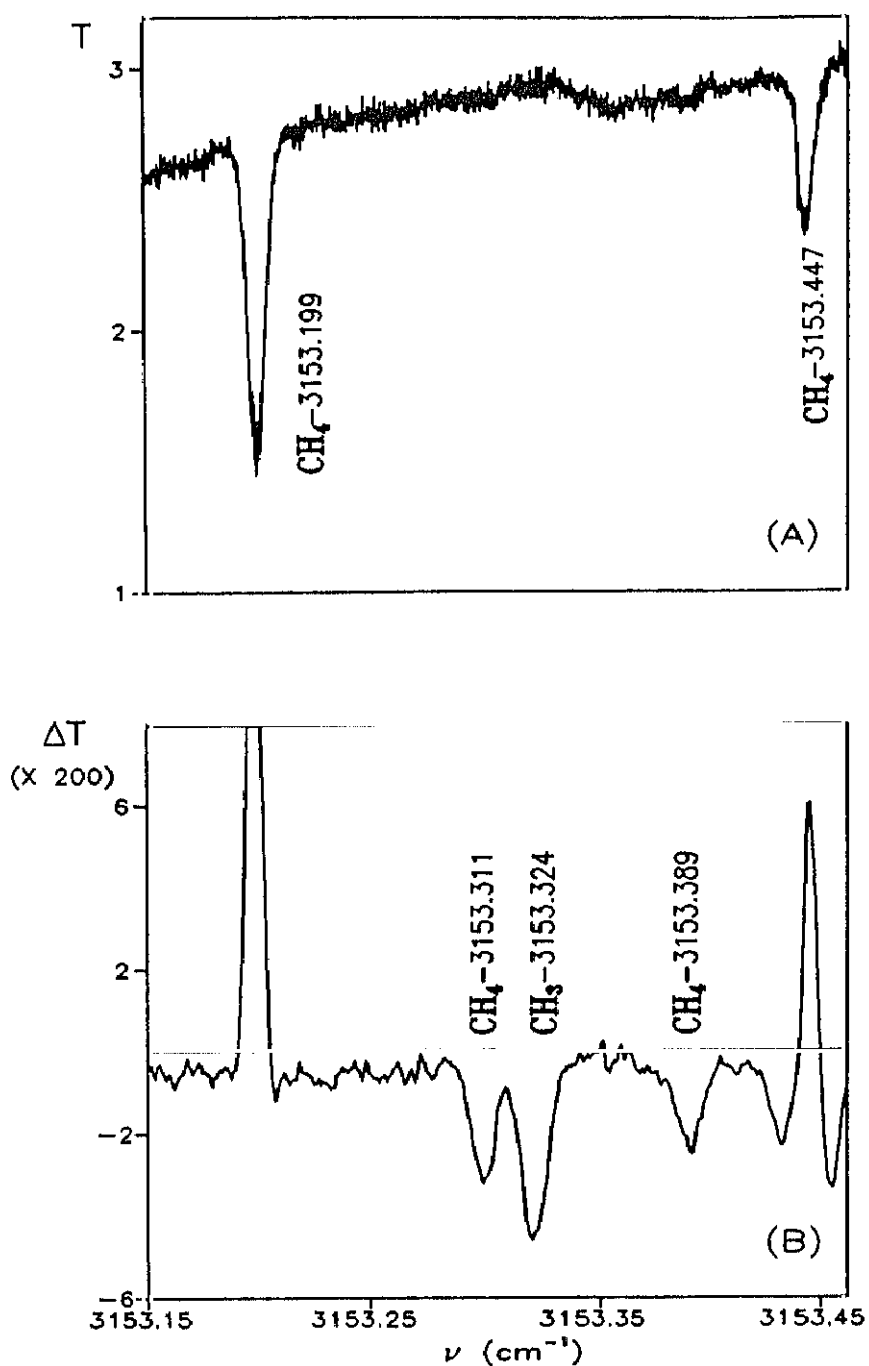


Figura 6.8: Espectros de transmitancia (A) y variación de transmitancia (B), en la zona espectral cercana a la transición ${}^1Q_0(4)$ de la banda ν_3 del radical metilo ($3153,324 \text{ cm}^{-1}$).

Para una longitud óptica a través del cátodo en la célula multipaso de 840 cm, a partir de la relación:

$$\alpha(\nu_0) \approx -\frac{1}{l} \ln \left(1 - \frac{\alpha(\nu_0)}{a_0} \right) \quad (6.15)$$

el coeficiente de absorción de la línea se estima en:

$$\alpha = (1,17 \pm 0,08) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

suponiendo una distribución homogénea de CH_3 dentro del camino iluminado en el interior del cátodo, durante cada semiperiodo de descarga encendida.

Para calcular el valor del coeficiente de absorción en el máximo de la transición, se ha considerado como recorrido óptico el valor indicado anteriormente, correspondiente a 12 pasos en el interior del cátodo de la célula de 70 cm. Al realizar el cálculo de errores, se ha tenido en cuenta la imprecisión con que puede afectar a esta medida el hecho de que la descarga y la región de existencia de los radicales pueda no quedar limitada exactamente al interior del cátodo, sino extenderse o reducirse algo por sus extremos. Así, se ha estimado un error en la longitud óptica de ± 5 cm en cada paso. La concentración del radical en el interior del cátodo, en las proximidades de su eje por donde pasa el láser, se ha estimado uniforme, considerando la distribución geométrica del campo eléctrico y los fenómenos de difusión. Conviene recordar que la presión de metano elegida para esta medida (1 mbar) es aquella en la que se apreciaba una mayor uniformidad en la iluminación interna del cátodo.

La relación entre el coeficiente de absorción α de una transición ($m \rightarrow n$) a una frecuencia ν_{mn} con semianchura Doppler $\delta\nu_D$, y el momento dipolar de la banda

de vibración [YAM81] viene dado por la expresión:

$$\alpha = \frac{8\pi^3 \nu_{mn}}{3hc \delta \nu_D} |\mu_{mn}|^2 (N_m - N_n) \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (6.16)$$

donde [HER91]:

$$N_m = [CH_3]_0 \frac{g_N g_K g_I}{Q_r Q_{NS} Q_v} e^{-\frac{E_m}{KT}} : \text{Densidad de población del estado } m$$

$$E_m = E(N, K) : \text{energía rotacional del estado } m \quad (E_n - E_m = h\nu_{mn})$$

$$Q_r = \frac{1}{\sigma} 1,02704 \sqrt{\frac{T^3}{B^2 C}} : \text{función de partición rotacional}$$

σ : número de simetría (= 6 para D_{3h})

$$Q_v = \prod_i (1 - \exp(-\omega_i hc/KT))^{-d_i} : \text{función de partición vibracional}$$

Q_{NS} : Función de spin nuclear (8 para CH_3)

$$g_K = 1 \quad (K=0) ; g_I = 4 ; g_N = 2N+1$$

$\mu_{nm} = \langle m | \mu | n \rangle$: elemento de matriz del momento dipolar

$$|\mu_{nm}|^2 = A_{NK} \mu^2 \quad (A_{NK} : \text{Factor de Hönl-London: } 2 \text{ para } K=0, \Delta K=+1.)$$

μ : momento dipolar de la banda de vibración.

En la expresión de la función de partición vibracional se han tenido sólo en cuenta los modos de vibración más bajos para el CH_3 , $\omega_2 = 606 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega_4 = 1396 \text{ cm}^{-1}$ (para ambos $d_i = -1$). Los valores de las constantes rotacionales B y C , así como los datos de la energía rotacional se han tomado a partir de la referencia [YAM81], como se muestra en la tabla 6.2.

Tabla 6.2: Constantes moleculares (en cm^{-1}) para el radical CH_3 en el estado fundamental [YAM81]

E	B	C	D_N	D_{NK}	D_K
0,0	9,57789	4,74202	0,0007699	-0,001358	0,000634

El valor de la energía vib-rotacional para el nivel (N,K) , viene dado por la expresión:

$$E(N,K) = E_0 + BN(N+1) + (C-B)K^2 - D_N N^2(N+1)^2 - D_{NK} N(N+1)K^2 - D_K K^4 + \dots$$

donde los términos séxticos y superiores no se han tenido en cuenta en el cálculo.

Sustituyendo los valores del coeficiente de absorción α , obtenido a partir del registro mostrado en la figura 6.8, y de la concentración del metilo generado $[\text{CH}_3]_0$, estimado a partir de la figura 6.7 según se ha explicado en el apartado 6.6.1, el momento dipolar resulta ser:

$$\mu_{\nu_3} = 0,029 \pm 0,005 D$$

En el cálculo de errores, se han tenido en cuenta las imprecisiones cometidas en las medidas de temperatura, de concentración del radical y del coeficiente de absorción.

Como ya se ha mencionado, anteriormente a este trabajo, no tenemos noticia de ningún estudio que proporcione el valor del momento dipolar de la banda de vibración ν_3 del radical CH_3 , por lo tanto este resultado es completamente original.

A diferencia de la banda de tensión C-H degenerada ν_3 , el momento dipolar para la banda de vibración de flexión fuera del plano, ν_2 , del metilo, notablemente más intensa, fue medida por Yamada *et al.* en 1982, proporcionando un valor de

$$\mu_{\nu_2} = 0,280 \pm 0,049 D$$

lo cual parece estar en buen acuerdo con el valor que puede deducirse de la medida de la intensidad de la banda estudiada por McCurdy *et al.* en 1989, pero ser ligeramente superior al valor teórico de la referencia [BOT83] ($\mu_{\nu_2} = 0,22 D$) obtenido usando cálculos *ab initio*.

Por otra parte, como ya se ha indicado, en las medidas de absorción por Transformada de Fourier, realizadas en matriz [SNE70], se había obtenido una relación de absorbancias de $A_2/A_3 \sim 9$ entre ambas bandas fundamentales de vibración, lo que implicaría una relación entre sus momentos dipolares de $\mu_{\nu_2}/\mu_{\nu_3} \sim 3$. A partir de este resultado, y teniendo en cuenta el dato experimental de Yamada *et al.* para el valor del momento dipolar de la banda ν_2 , se puede suponer un valor de dicha magnitud para el caso de la banda ν_3 de 0,09 D, considerablemente mayor que el obtenido en el presente cálculo. Sin embargo, como ya se ha mencionado, estudios experimentales realizados posteriormente, predecían indirectamente que este valor debería ser notoriamente menor ([DON87], [AMA83], [WOR89]). Como puede verse, nuestro resultado (0,029 D) confirma esta idea.

Para intentar clarificar el origen de este desacuerdo, hay que tener en cuenta un punto importante en el cálculo del valor del momento dipolar de la banda ν_2 . El valor de la constante de recombinación K_1 usada en el trabajo de Yamada *et al.* para estimar su concentración de radicales metilo, podría no ser lo suficientemente apropiada si se tienen en cuenta los valores de dicha constante publicados con posterioridad a su trabajo. Esta misma idea también ha sido expresada por McCurdy *et al.*, a pesar del aparente buen acuerdo entre los resultados de Yamada *et al.* y los suyos.

En la referencia [YAM82], los autores consideran un valor para dicha constante de recombinación de $K_1 = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a partir de los datos de la referencia [LAG82], quienes medían a una temperatura de 300 K en un rango de presiones entre 2 y 20 Torr de Ar o He, sin encontrar variación apreciable del valor de K_1 con la presión. Sin embargo, como ya se ha mencionado, datos más recientes publicados en la bibliografía muestran que existe una dependencia importante de la composición y la presión del gas presente en el medio, así como de la temperatura, en el estudio de esta constante. Tales medidas sugieren que, bajo las condiciones de la referencia [YAM82] en la que se usa di-ter-butil-peróxido (DTBP) como tercer cuerpo y con una temperatura de 600 K, la constante de recombinación debería ser mucho más pequeña. El verdadero valor para la constante, necesario en el estudio de la referencia [YAM82], es difícil de determinar, ya que no sabemos la rapidez con que recombina el radical cuando está presente DTPB como tercer cuerpo. Sin embargo, para poder comparar el valor del momento dipolar estimado por *Yamada et al.* con nuestro cálculo, hemos estimado un valor de $K_1 \sim (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, para las condiciones de trabajo existentes en dicha referencia. Esta estimación se ha obtenido a partir de las referencias [MAC83], [MAC85] [SLA88], donde los autores emplean mezclas de azometano/argon y acetona/argon; extrapolando para una temperatura de 577 K (más próximo al valor de 600 K), para una presión nula de argon. Recalculando con este valor de K_1 , obtenemos para la banda de vibración ν_2 un valor de su momento dipolar de aproximadamente:

$$\mu_{\nu_2}(\text{corregido}) = 0,129 \pm 0,022 D$$

menor incluso de la mitad del estimado originalmente.

Ahora si comparamos este dato con el calculado experimentalmente por nosotros para la banda ν_3 , obtenemos una relación entre los valores de los momentos dipolares de ambas bandas de:

$$\frac{\mu_{\nu_2}}{\mu_{\nu_3}} = 4,4 \pm 1,6$$

De esta forma, el valor calculado en este trabajo para el momento dipolar de la banda ν_3 del radical CH_3 está en buen acuerdo con el dato estimado en la referencia [SNE70], dentro de los márgenes de error y, habiendo sido medido por primera vez, confirma las suposiciones respecto a la debilidad de esta banda de vibración fundamental.

Capítulo 7

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Como ya se ha indicado, el presente trabajo se planteó con la intención de desarrollar y poner a punto una técnica de producción y detección espectroscópica de moléculas inestables. Como objetivo concreto se propuso el estudio de la débil banda de vibración ν_3 del radical metilo por espectroscopía infrarroja de alta resolución, y la obtención de su momento dipolar, no determinado con anterioridad.

Atendiendo a los objetivos iniciales, y de forma muy esquemática, el trabajo realizado se puede resumir en dos grandes bloques:

1) *Puesta a punto y caracterización de un sistema para producir especies transitorias:*

Se ha efectuado la puesta a punto y caracterización de una célula de descarga en cátodo hueco, construída en el laboratorio, con sus electrodos refrigerados con agua, que incorpora un sistema óptico multipaso siguiendo la configuración de White. Como sustancia precursora para la generación del radical CH_3 se ha utilizado metano, por ser ésta la especie, de entre otras opciones ensayadas, para la cual la descarga se mantiene más estable en sus rangos de operación.

Una vez caracterizado el modo de operación de la descarga en el seno de este gas, se ha confirmado la existencia del radical en el plasma generado, recurriendo a la espectrometría de masas con ionización en el umbral, que ha permitido distinguir entre el precursor metano y las débiles señales proporcionadas por el radical producido en el medio.

2) *Desarrollo de un método de detección espectroscópica:*

Una vez garantizada la presencia del radical en la célula de descarga, el siguiente paso ha sido la detección de su banda de vibración fundamental ν_3 mediante

espectroscopía de absorción infrarroja de alta resolución, haciendo uso de un espectrómetro infrarrojo por diferencia de frecuencias ópticas.

Dada la dificultad que supone la observación de la débil banda ν_3 del radical CH_3 , se ha buscado un método de detección lo suficientemente sensible. En vista de que la modulación Zeeman utilizada por otros autores, no resulta del todo eficiente para esta banda, se ha utilizado una técnica basada en la modulación de la concentración. Sin embargo, para obtener una modulación efectiva en la concentración del radical CH_3 , dado que éste tiene un tiempo de vida media relativamente elevado (del orden de 1 ms), las altas frecuencias de modulación usadas habitualmente en esta técnica resultan inapropiadas, por lo que se han realizado modulaciones de la descarga a frecuencias mucho menores (del orden de unas decenas de Hz).

Con el fin, primordial para nuestras medidas, de eliminar el ruido eléctrico inherente a la detección de toda señal de baja frecuencia, se ha desarrollado un método original de detección, especialmente adecuado para especies que, como el CH_3 , aún siendo inestables, poseen un tiempo de vida media relativamente largo. La técnica consiste en efectuar una doble modulación en amplitud tanto para la radiación infrarroja (con frecuencias del orden de decenas de KHz), como para la descarga en cátodo hueco (con frecuencias del orden de decenas de Hz), y realizar una doble detección sensible a la fase.

Tras analizar los resultados obtenidos a partir de los espectros registrados, se ha abordado un estudio temporal de las señales de transmitancia observadas experimentalmente.

A continuación se exponen las conclusiones generales que pueden obtenerse del trabajo realizado:

- La célula de descarga en cátodo hueco ha demostrado ser muy apropiada para la producción del radical CH_3 a partir del gas CH_4 . En ella se ha obtenido una eficiencia de aproximadamente 0,2% frente al metano existente en la descarga, muy similar a la conseguida por otros métodos. Por sus características eléctricas y geométricas resulta especialmente idónea para espectroscopía de absorción con modulación de la concentración. Asimismo, al estar refrigerada con agua, es esencialmente "fría" respecto a las especies neutras involucradas, lo que es aconsejable en espectroscopía de alta resolución, ya que limita el ensanchamiento Doppler.
- El método de detección espectroscópica desarrollado en este trabajo, al que hemos llamado *Técnica de doble modulación*, ha resultado ser extremadamente sensible. Al contrario que otras técnicas de modulación de especies inestables, como son la modulación Zeeman, la modulación en velocidad o la modulación del láser en frecuencias, esta técnica especial de modular la concentración ha proporcionado directamente el espectro de transmitancia, de perfil no dispersivo, del radical metilo. Permite, además la observación simultánea, pero independiente, de los espectros de transmitancia de especies estables presentes en la descarga. Aunque sólo se ha efectuado el estudio para el radical CH_3 , el método parece ventajoso para abordar un estudio espectroscópico de otras moléculas inestables con vida media "elevada".
- Con el empleo de esta técnica se han observado cinco transiciones vibracionales de la débil banda de vibración del radical metilo, de las cuales, sólo dos habían sido previamente observadas de forma experimental. Se han

analizado las intensidades de estas líneas y se ha determinado el coeficiente de absorción para la transición ${}^1Q_0(4)$, resultando ser $\alpha = (1,17 \pm 0,08) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

- El método ha resultado ser extremadamente sensible a las variaciones de población que sufren los niveles vib-rotacionales de moléculas estables, por efecto de la temperatura, lo que ha permitido observar algunas transiciones del metano pertenecientes a bandas calientes, cuyas frecuencias habían sido predichas teóricamente, pero no habían sido observadas experimentalmente con anterioridad a este trabajo. Así, esta técnica resulta, en general, muy útil para observar las débiles transiciones de moléculas estables procedentes de niveles de energía elevada, al detectar de forma amplificadas las variaciones de población térmica que se producen con pequeñas variaciones de temperatura. El método ha demostrado ser muy preciso para estimar la variación de temperatura que se produce como consecuencia de la descarga. Esta variación ha resultado ser de sólo unos 15 K.

- La modulación de la concentración por efecto de la descarga a la frecuencia adecuada para cada especie inestable a estudiar, permite realizar estudios temporales, que pueden proporcionar información acerca de la cinética de los procesos resultantes. En concreto, el estudio temporal realizado para las transiciones del radical CH_3 , facilita el cálculo de la concentración absoluta del mismo generado en la descarga. Con ayuda de este dato, y teniendo en cuenta la absorción de la transición ${}^1Q_0(4)$ del radical, se ha estimado por primera vez el momento dipolar de la banda ν_3 del radical metilo. El valor obtenido en este trabajo, $\mu_{\nu_3} = (0.029 \pm 0.005) D$, confirma las suposiciones por parte de otros autores acerca de la debilidad de esta banda y está en buen acuerdo con la única referencia experimental indirecta existente con anterioridad, donde se estimaban las relaciones de intensidad para las distintas

bandas del radical. Asimismo este estudio temporal ha permitido medir por primera vez su coeficiente de captura en una superficie, $S = 0.033 \pm 0.006$. Este valor en sí mismo, y sobre todo el abrir la posibilidad de aplicar un método de medida como éste a distintas condiciones experimentales, puede ser de gran utilidad en el conocimiento de los procesos de crecimiento de diamantes y películas policristalinas mediante deposición en fase gaseosa.

Anexo

PUBLICACIONES

Mass spectroscopic study of CH₃ radicals produced in a hollow cathode discharge cell

M. M. Sanz, L. Abad, V. J. Herrero, and I. Tanarro
Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Serrano 123, 28006 Madrid, Spain

(Received 11 October 1991; accepted for publication 19 February 1992)

Neutral CH₃ radicals in a hollow cathode discharge cell containing methane have been detected with a quadrupole mass spectrometer, using the threshold ionization technique. With the experimental conditions employed in this work the measured efficiency in CH₃ production has been 0.2%, which is higher than that shown for other types of discharges in the bibliography. On the other hand a high depletion of the CH₄ density has been observed and the mass spectrum of the discharge shows the appearance of compounds at $m = 25$, 26, and 27, proceeding from recombination processes.

1. INTRODUCTION

The methyl radical is one of the most important molecular free radicals in chemical reactions. It may be one of the most abundant free radicals in the interstellar medium, as shown by calculations of the molecular evolution of dark clouds.¹ It has been identified as the most dominant deposition species in methane rf glow-discharge plasmas used for depositing amorphous and diamond-like films² and it plays an important role during the initial stages of hydrocarbon combustion and in atmospheric chemistry. So, production of CH₃ in the laboratory is nowadays of great interest in order to characterize it spectroscopically for its atmospheric and interstellar space observation^{3,4} and also to obtain thin films with better efficiency and accuracy.²

Being chemically unstable, CH₃ has been produced from various compounds in the laboratory, mainly by UV laser photolysis,⁵ pyrolysis,⁶ and glow discharge,^{7,8} for optical spectroscopic studies and by rf excitation and glow discharges^{2,9,10} for deposition work. But so far, to our knowledge, CH₃ has not been produced in a hollow cathode discharge cell, although its electrical characteristics are well known and similar to those of glow discharges, its behavior may clarify the carbon deposition processes on metal chambers employed for fusion and plasma studies and moreover it is recognized to be a very good source for spectroscopic studies.

In fact, hollow cathode discharges can be produced with dc, ac, or pulsed current, which enables the use of different kinds of detection schemes; they are stable over a large range of currents and pressures, they can be used to measure substances very difficult to evaporate, and thanks to the low temperature of the gases involved in this type of discharge, with adequate refrigeration of the cathode, spectra can be obtained with better resolution (Doppler limited) than in other sources. With some new designs^{11,12} these discharges can present a long optical path for absorption spectroscopy in a multipass cell (White cell configuration¹³). At the same time they allow the use of the very sensitive optogalvanic detection method. On the other hand designs with a smaller cathode are useful for emission

studies¹⁴ and are expected to be very adequate for the new techniques of stimulated Raman spectroscopy.

To prove CH₃ formation in a hollow cathode discharge cell, a quadrupole mass spectrometer can be used as a way of measuring the absolute efficiency of radical formation in the discharge, if a threshold ionization technique is introduced in order to eliminate abundant formation of fragment CH₃⁺ ions from the parent gas CH₄. The threshold ionization technique is based on the difference between the appearance potential of dissociative ionization of CH₄ to give CH₃⁺ and the ionization potential of the free radical (CH₃ → CH₃⁺).^{9,10}

In this work a hollow cathode discharge cell has been built and used for the first time to produce methyl radicals from CH₄ discharges and its absolute density has been measured by the threshold mass spectrometric method, proving a good efficiency in CH₃ production. A very significant depletion of the parent molecule CH₄ with the electric power of the discharge has been observed, and looking for the mechanism of the formation and destruction of transient species and heavy compound deposition, the mass spectra of the discharge has been obtained up to 360 amu.

II. EXPERIMENTAL SETUP

The apparatus used in this work is shown schematically in Fig. 1. For CH₃ detection a quadrupole mass spectrometer Extrel (mass analyzer 7-324-9, power and high Q-head 011-15), with a secondary electron multiplier (SEM) in the current mode as detector and a Keithley 614 electrometer were employed, varying electron impact energy and using the threshold mass spectrometric technique. This quadrupole was used also to obtain the mass spectrum of the discharge up to 360 amu with the aid of a digital Tektronix 2430 A oscilloscope in the average mode. A second quadrupole mass spectrometer Balzers QMG 112 with a Faraday cup was used as a partial pressure detector for studies of CH₄ depletion with electrical power and for normalization purposes. The chamber with the two mass spectrometers was backed up by means of a 35 m³/h rotary

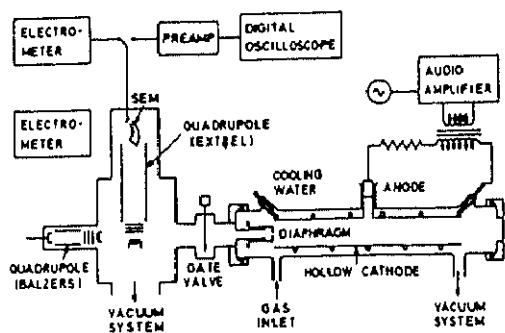


FIG. 1. Schematic diagram of the experimental setup.

pump, a 300 ℓ/s oil pump, and a liquid nitrogen trap. A vacuum of 7.10^{-5} Pa was achieved before gas input.

The hollow cathode discharge cell was based on the design of Dynamus and Van den Heuvel¹⁵ with a 5-cm-diam, 70-cm-long copper cathode and a stainless-steel anode, both refrigerated by water. The anode has a diameter of 15 mm and is mounted on a side arm at midpoint of the cell. The discharge strikes from the anode through a hole cut in the cathode. Occurrence of the discharge outside the cathode tube was prevented by Teflon seals and a glass tube inserted between the electrodes. Maintenance of the discharge for different ranges of pressure at constant voltage can be controlled by varying the length of this glass tube, which establishes the distance between electrodes; a value of 6 cm maintained the discharge over a wide range of pressures around the values used here. Nevertheless the stability of the discharge is strongly affected by dirtiness of the electrodes and cleaning the solid residues of the discharge in the cell is more frequently necessary when working at the highest values of CH_4 pressure or electrical power. A 1200 W audio amplifier fed by a sine wave generator drove a step-up transformer to produce a 3 kV, 1200 Hz voltage which was applied to the anode of the cell through a 1500 Ω ballast resistor. The cell acts as a rectifier and passes current only on those half-cycles for which the anode is positive. Since the CH_3 radical is known to have a relatively long lifetime, above 1 ms for relatively small pressures of CH_4 ,^{9,16} a significant modulation in CH_3 density was not expected at this frequency of excitation.

Communication between the discharge cell and the quadrupoles' chamber was established by a gate valve and an aperture with a diameter of 180 μm , inserted just in the center of one of the cathode ends with the aid of a distance adjustable Teflon support. A flow of about 5×10^{-5} mol s^{-1} of research grade CH_4 through the cell was maintained by a 18 m^3/h rotary pump and a liquid-nitrogen trap inserted in the pumping line. With a mean pressure in the discharge cell of 20 Pa a total pressure about 2×10^{-4} Pa in the quadrupole chamber was obtained.

III. RESULTS

In Fig. 2 the depletion of CH_4 concentration with electric power of the discharge at a constant pressure of 25 Pa

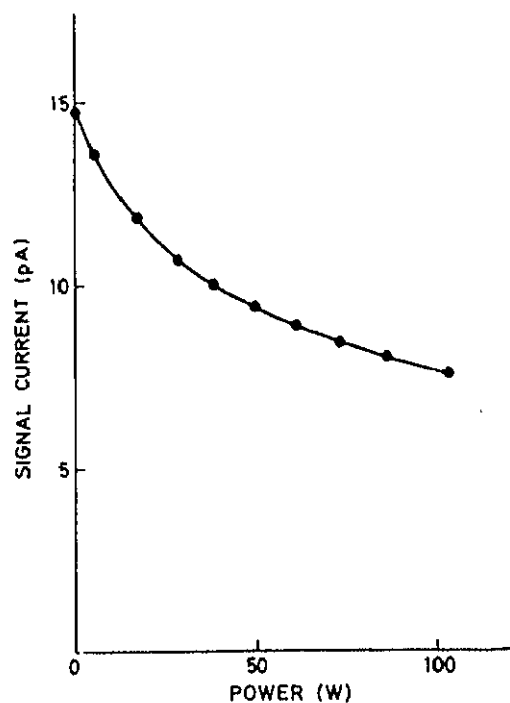


FIG. 2. Depletion of CH_4 density with the electric power of the discharge. $P = 25$ Pa.

and a residence time of 5 s is shown, as detected with a Faraday cup of the Balzers mass spectrometer. It was monitored at 15 amu of the CH_4 fragmentation pattern with electron ionization energy of 100 eV. These measurements were taken about half an hour after the discharge was established because a rapid decrease in CH_4 density at constant power was observed during the first minutes, until it was fully stabilized. In fact the initial density of CH_4 before discharge setting was four times larger than the one corresponding to the maximum value given in Fig. 2 (0 W). This CH_4 depletion is consistent with the calculated experimental dissociation rates of Ref. 17 for an equivalent value of flux and electrical power in a rf discharge.

As can be seen in Fig. 2, the CH_4 number density falls with increasing power in an approximately exponential shape. This is in agreement with the result obtained by Davies and Martineau¹⁸ on a deposition reactor, measured with infrared diode laser absorption spectroscopy. Similar results were obtained in the present work for all the masses of the CH_4 fragmentation pattern, as measured from the mass spectra of methane for several power values of a hollow cathode discharge.

A mass spectrum of the discharge up to 360 amu was also obtained to investigate the formation of compounds heavier than 16 amu as a result of recombination between light products. Kline *et al.*² and Rhallabi and Catherine have estimated the most likely homogeneous and heterogeneous reaction paths leading to the deposition of amorphous carbon thin films in methane glow discharge. To

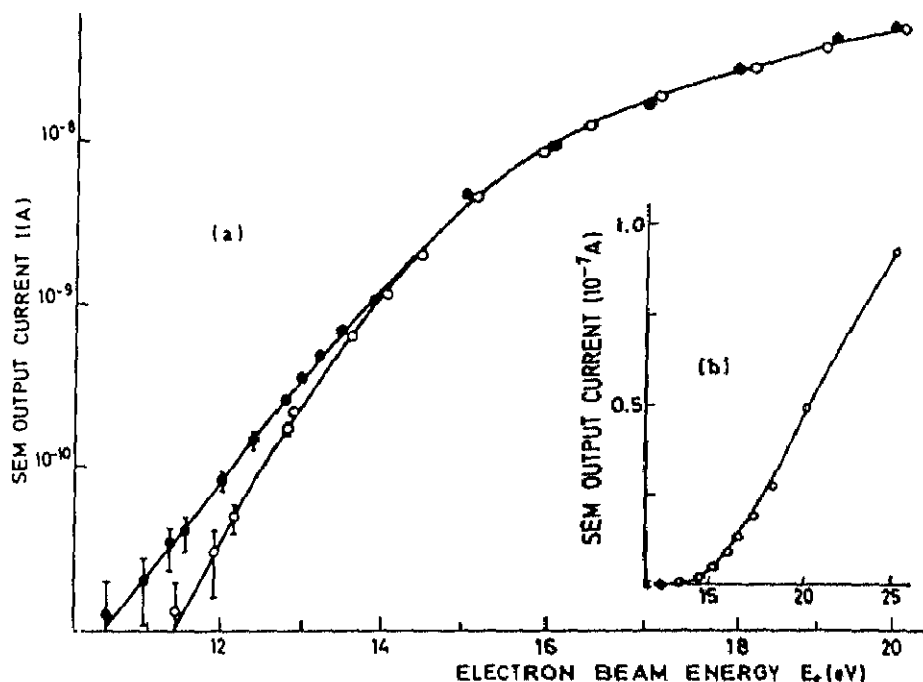


FIG. 3. Quadrupole mass spectrometer CH_3^+ output current as a function of electron beam energy E_e . (a) Open circles: discharge off. Dots: discharge on (800 V, 95 mA, 1.2 KHz, 70 Pa) using a semilogarithmic scale. (b) The same discharge off results (open circles) and Ref. 22 data (continuous line) in a linear scale.

oda *et al.*⁹ and Studniarz and Franklin,¹⁹ detected CH_5^+ and C_2H_5^+ as the most abundant ions and Davies and Martineau¹⁸ have measured a significant concentration of C_2H_4 in a deposition reactor. In our mass spectrum an increase in concentration was not observed for any mass up to 360 amu (with the available sensitivity and background level), except for those of $m/e = 25, 26,$ and 27 , belonging to C_2H^+ , C_2H_2^+ , and C_2H_3^+ , for which a significant increase was observed with the discharge on. These products can be thought to be due to the fragmentation pattern of some of the C_2H_x compounds detected in the preceding works.

Figure 3(a) shows a semilogarithmic plot of the output current of the Extrel quadrupole mass spectrometer for CH_3^+ ($m/e = 15$) as a function of electron beam ionization energy. The lower curve (open circles) was obtained without current in the hollow cathode discharge cell, whereas the upper one (dots) was obtained with a discharge of 800 V, 95 mA, at a modulation frequency of 1.2 KHz. Pressure in the cell was maintained at 70 Pa and measured with a Pirani gauge. The electron beam energy of the Extrel ionizer was calibrated by measuring the ionization threshold of argon (15.75 eV).²⁰ The electron energy scale thus obtained is further corroborated by the good concordance between the output current curve as a function of electron energy for the $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+$ process (discharge off condition) and the results of Chatham *et al.*²² for the same system, as can be seen in Figs. 3(b) and 4 (in Fig. 4 the output currents of the present experiment have

been normalized to the absolute cross section values determined by the mentioned authors). The spread in the electron energy distribution of our experiment is not exactly known, we have made a rough estimate of its value from the deconvolution of the $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+$ signal near threshold. Assuming a gaussian for the approximate shape of the electron energy distribution we get a variance of ~ 0.3 eV.

There is a difference of about 4 eV between the dissociative ionization threshold of $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+$ (14.3 eV)⁹ and the CH_3 radical ionization threshold (9.8 eV).²¹ Due to this fact, the signal corresponding to the $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+$ process [see Fig. 3(b)] is expected to fall very steeply for values of the electron energy below the threshold for ionization (the remaining signal being caused by spread of the electron energy distribution), thus the observable difference between upper and lower curve in Fig. 3(a) is attributed to electron impact ionization of CH_3 effusing from the plasma when the discharge is on. Other possible sources of the $m/e = 15$ signal are very unlikely under the conditions of the present experiment. As indicated, before no significant increase in the signal of ethane was observed in the monitor detector (run at 90 eV electron energy) when the discharge was on; in any case the threshold for the dissociative ionization of C_2H_6 to give CH_3^+ is very similar to that of CH_4 and the cross section is much smaller than for $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+$.²² Excited methane or any other species formed in the discharge are not expected to reach the ionization region of the detector (placed at a distance of ~ 50 cm from the sampling hole) but rather to decay either by

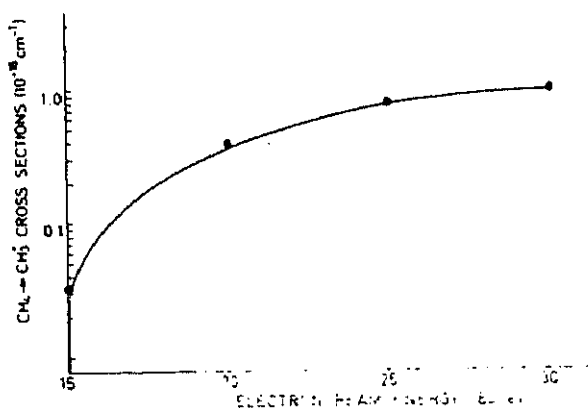


FIG. 4. $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+$ quadrupole output signal without discharge (dots) normalized to the absolute cross sections of Ref. 22 (continuous line).

spontaneous emission or by collisional quenching. As can be seen in Fig. 3(a), the contribution of the methyl radical to the total CH_3^+ signal above 15 eV is negligible due to its small concentration as compared with CH_4 although, in agreement with Refs. 22 and 23, the $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+$ cross sections are supposedly larger than those for $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+$.

Therefore the CH_3 density n in the plasma is proportional to the difference between both quadrupole output currents ΔI below ~ 14 eV and, following Ref. 9, it can be obtained from the equation

$$\begin{aligned} \Delta I &= I(\text{discharge on}) - I(\text{discharge off}) \\ &= K\sigma(E_e)n, \end{aligned} \quad (1)$$

where $\sigma(E_e)$ represents the CH_3 ionization cross section for each value of electron impact energy and K is a constant which depends on the sensitivity of the quadrupole mass spectrometer, the electron beam current and the efficiency of the CH_3 radical collection across the extracting hole. K can be obtained from the discharge-off CH_3^+ signal due to CH_4 fragmentation if Eq. (1) is applied replacing n by CH_4 density and $\sigma(E_e)$ by the dissociative ionization cross section.

Experimental I (discharge off) values for the $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+$ process between 15 and 30 eV are shown in Fig. 4 (dots) and normalized to the absolute cross sections of Chatham *et al.*²² (continuous line), giving a very good agreement between them. Ionization cross sections for $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+$ are assumed to be almost the same as those obtained by Baiocchi *et al.* with $\text{CD}_3 \rightarrow \text{CD}_3^+$ ²³ for each electron ionization energy. CH_3 temperature is supposed to be equal to that of CH_4 (~ 300 K).

Using this procedure we have obtained, with the conditions given before, a concentration of CH_3 radicals corresponding to a 0.2% efficiency in CH_3 production from the CH_4 parent gas. This value can be compared with the value of 0.1% obtained by Toyoda *et al.* in a methane rf discharge.⁹ Yamada *et al.*¹⁶ obtained an efficiency of 0.05% from CH_3I , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ and other compounds by pyrolysis or in a 60 Hz discharge, as measured by diode laser ab-

sorption spectroscopy. Until now, to our knowledge, only UV laser photolysis of CH_3I or CH_3OH with high laser energy (180 mJ/pulse) have been proven to be a more efficient method in peak CH_3 production (1%),²⁴ although the mean efficiency is smaller.

IV. CONCLUSIONS

In this work a hollow cathode of CH_4 discharge cell has been used as a source of CH_3 radicals and a relatively high efficiency in methyl production has been proven. So hollow cathode discharges seem to be useful sources of CH_3 production for spectroscopic and deposition applications.

ACKNOWLEDGMENT

This work was made with partial financial support of the Spanish CICYT (projects PB89-0041 and PB87-0273).

- ¹H. Suzuki, *Prog. Theor. Phys.* **62**, 936 (1979).
- ²L. E. Kline, W. D. Partlow, and W. E. Bies, *J. Appl. Phys.* **65**, 70 (1989).
- ³P. F. Bernath, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41**, 91 (1990).
- ⁴M. E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 1387 (1990).
- ⁵J. M. Frye, T. J. Sears, and D. Leitner, *J. Chem. Phys.* **88**, 5300 (1988).
- ⁶J. W. Hudgens, T. G. DiGiuseppe, and M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **79**, 571 (1983).
- ⁷T. Amano and P. F. Bernath, *J. Chem. Phys.* **77**, 5284 (1982).
- ⁸C. Yamada, E. Hirota, and K. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.* **75**, 5256 (1981).
- ⁹H. Toyoda, H. Kojima, and H. Sugai, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1507 (1989).
- ¹⁰H. Sugai, H. Kojima, A. Ishida, and H. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2616 (1990).
- ¹¹S. C. Foster and McKellar, *J. Chem. Phys.* **81**, 3424 (1984).
- ¹²T. Amano and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **83**, 3721 (1985).
- ¹³J. U. White, *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 285 (1942).
- ¹⁴J. Czakov and Zs. Szilvassy, in *Improved Hollow Cathode Lamps for Atomic Spectroscopy*, edited by S. Caroli (Wiley, New York, 1985).
- ¹⁵F. C. Van den Heuvel and A. Dynamus, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 219 (1982).
- ¹⁶C. Yamada, E. Hirota, and K. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.* **75**, 5256 (1981).
- ¹⁷A. Rhallabi and Y. Catherine, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 270 (1991).
- ¹⁸P. B. Davies and P. M. Martineau, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 237 (1990).
- ¹⁹S. A. Studniarz and J. L. Franklin, *J. Chem. Phys.* **49**, 2652 (1968).
- ²⁰K. Stefan, H. Helm, and T. D. Märk, *J. Chem. Phys.* **73**, 3763 (1980).
- ²¹A. A. Radzig and B. M. Smirnov, Eds. *Reference Data of Atoms, Molecules and Ions* (Springer, Berlin, 1985), p. 418.
- ²²H. Chatham, D. Hilks, R. Robertson, and A. Gallager, *J. Chem. Phys.* **81**, 1770 (1984).
- ²³F. A. Baiocchi, R. C. Weizel, and R. S. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 771 (1984).
- ²⁴G. A. Laguna and S. L. Baughcum, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 568 (1982).

Double modulation-high resolution infrared spectroscopic technique: The ν_3 band of the CH_3 radical and excited states of CH_4 in a hollow cathode discharge

I. Tanarro, M. M. Sanz, D. Bermejo, C. Domingo, and J. Santos
Inst. de Estructura de la Materia, CSIC, Serrano 123, 28006 Madrid, Spain

(Received 12 July 1993; accepted 21 September 1993)

In this work several lines of the ν_3 fundamental band of the CH_3 radical have been detected in a refrigerated hollow cathode discharge multipass cell filled with CH_4 , by using a discharge and laser amplitude double modulation technique, with a difference frequency laser spectrometer and a double phase sensitive detection. Bands of the precursor CH_4 and of C_2H_4 and C_2H_6 produced in the discharge have been observed too. By Doppler broadening and absorption variations, the increase of temperature with the establishment of the discharge has been tested. It is only $\sim 15^\circ\text{C}$. Nevertheless, a very high sensitivity in transmittance variations with temperature is achieved for transitions from highly excited levels of stable species. The method proposed can be very useful for the assignment of very weak bands.

I. INTRODUCTION

The methyl radical is one of the most important intermediates in chemical reactions. Calculations of the molecular evolution of dark clouds in the interstellar medium have shown that CH_3 may be one of the most abundant free radicals.¹ In hydrocarbon combustion, CH_3 recombination may be a key step in the formation of two-carbon species^{2,3} and it has been considered to be the key active species in deposition of various kinds of carbon thin films from a discharge plasma.^{4,5}

The methyl radical is a planar molecule belonging to the D_{3h} point group and optical emission in the visible region is forbidden from its first excited electronic state.⁶ Further Rydberg series, which are all predissociated, have been detected^{7,8} by resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectroscopy. In its electronic ground state, three of its four fundamental vibrational modes have been observed. The out-of-plane bending vibration, ν_2 , was observed by Yamada *et al.*⁹ at 606.4531 cm^{-1} by using a diode laser; Amano *et al.*^{10,11} detected the ν_3 C-H stretching mode fundamental at 3160.821 cm^{-1} with a difference frequency laser spectrometer; and the infrared inactive symmetric stretching frequency, ν_1 , was observed at 3004.8 cm^{-1} by coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS).^{12,13} The remaining fundamental frequency, ν_4 , probably lies very close to its Ne matrix value¹⁴ of 1396 cm^{-1} . Because of its symmetry, no rotational transitions in the millimeter or far-infrared region are expected, but the high resolution infrared experiments provide a very accurate description of the rotational structure of the ground electronic state of CH_3 . More limited information is available from the lower resolution CARS spectrum.

Due to its relatively large oscillator strength,^{15,16} the diode-laser infrared spectrum of the ν_2 band has been frequently used for testing the CH_3 role in several photolysis,¹⁷ combustion, and discharge processes,¹⁸⁻²⁰ but similar measurements making use of the ν_3 band have not been published since its experimental observation and assignment in 1982.^{10,11} This region, where the vib-rotational

C-H stretching bands appear,^{22,23} is covered without discontinuities by the difference frequency laser system initially developed by Pine²¹ and would be very useful to characterize a major part of the species involved in hydrocarbon processes. Besides, although the ν_3 band would be necessary to detect interstellar CH_3 radicals, making use of the atmospheric window at $3\text{ }\mu\text{m}$, to date not even the transition dipole moment is accurately known, the only datum reported being that of the Ne matrix experiment,¹⁴ which showed that its absorbance was around eight or nine times smaller than that of the ν_2 band. More recently work suggests that it is even weaker.²⁴

The main problem in obtaining the spectrum of a transient species is to distinguish it from the spectra of the parent molecules and other stable products, which are usually present with several orders of magnitude higher concentrations. Several methods have been developed, but none of them seems to be definitively adequate for the methyl radical. This species is one of the more stable hydrocarbon radicals. Its lifetime is a function of its concentration because recombination in the gas phase to give ethane is, besides surface reactions, the main way of disappearance.²⁵⁻²⁷ For this reason the well-known spectroscopic method for the detection of transients based on discharge modulation and phase sensitive detection^{28,29} cannot be used for CH_3 at the appropriate high modulation frequencies, where electrical noise is low. Being a neutral, velocity-modulation laser spectroscopy³⁰ is unsuitable. Moreover, source-frequency modulation can neither be used for the ν_3 band because the lines due to the parent molecules of CH_3 and the reaction products are so congested that the spectrum recorded with this technique looks almost continuous. In Ref. 11, Zeeman modulation was used as the best choice for the observation of the ν_3 band of the paramagnetic CH_3 , among the other much stronger diamagnetic products, in spite of being a very inefficient method, due to the fact that spin-rotation splitting was of the same magnitude than the linewidth.²⁴

In this work a new high resolution spectroscopic

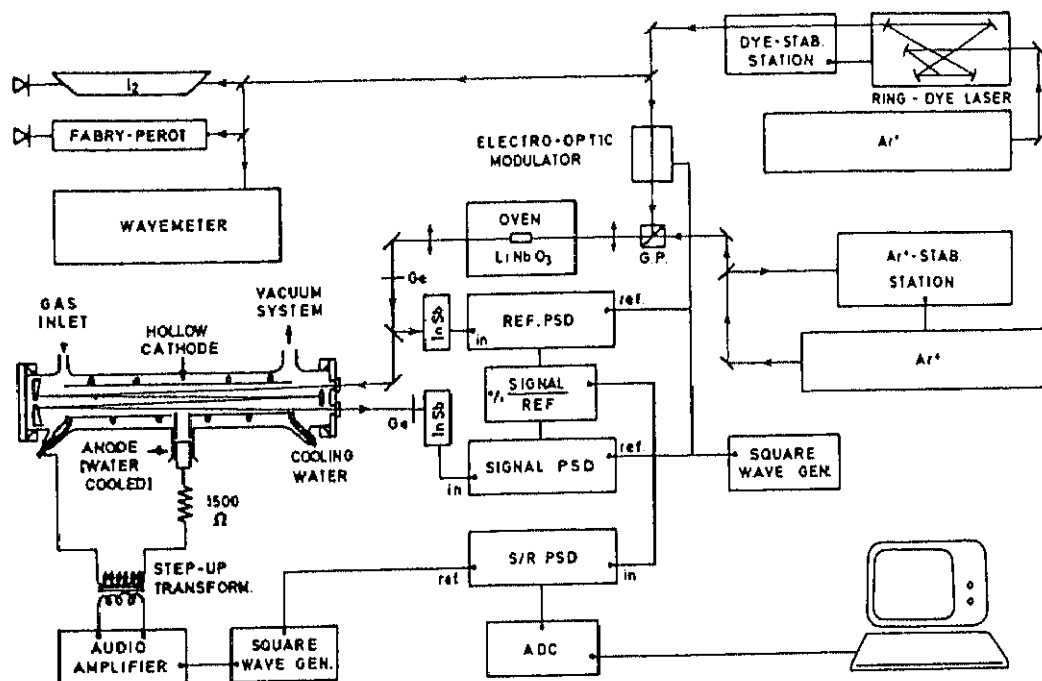


FIG. 1. Schematic diagram of the experimental setup.

method to study the weak ν_3 band of the CH₃ radical is described. It is based on a difference frequency laser spectrometer and a double discharge-laser-amplitude modulation, with a double phase-sensitive detection. In contrast to Zeeman or source frequency modulation techniques, it provides directly the nondispersive profile transmittance spectrum of CH₃, which allows one to obtain easily the dipole moment once its concentration is known. On the other hand, this method allows the observation at the same time, but separately, of the transmittance spectra of stable species involved in the discharge, and can be very useful in order to characterize the whole behavior of this and other very interesting physical systems involving hydrocarbons.

The technique has also proved to be very sensitive to thermal population variations of stable species in the discharge. For highly excited levels, it provides greatly enhanced absorption signals for small changes in temperature, making this spectroscopic method a valuable tool for the assignment of vib-rotational transitions from these levels. As an example, the behavior of several lines of CH₄ has been observed. In fact, for this major air pollutant,^{31,32} increasing $\sim 1\%$ per year due to anthropogenic causes, 9% of transitions are still unidentified³³ in the region around 3000 cm⁻¹, where lines belonging to the ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$, and $2\nu_4$ bands of ¹²CH₄ and ¹³CH₄ (pentad region)^{34,35} mix with the hot bands $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ and $\nu_2 + \nu_3 - \nu_3$ and with forbidden transitions, and where the theoretical analysis fails to reproduce all the experimental data, particularly at higher J values.

II. EXPERIMENTAL METHOD

The experimental setup used in this work is shown schematically in Fig. 1. The difference-frequency laser spectrometer has been described previously.³⁶ It has been constructed in our laboratory,³⁷ following the design of Pine.²¹ Briefly, the output of a frequency stabilized Ar⁺ laser is mixed collinearly with that of a ring dye laser (Spectra Physics 380-D) and focused into a 5 cm long, a -cut LiNbO₃ crystal, held in a temperature controlled oven (stability better than 0.05 °C) to achieve phase matching. About 1 μ W of IR radiation, 3 MHz linewidth, is generated at 3000 cm⁻¹ from 400 mW Ar⁺ and 80 mW dye laser intensities, linewidth being mainly limited by the dye laser frequency jitter. The wavelength coverage is from 2.2 to 4.2 μ m, limited by the LiNbO₃ crystal. IR radiation is modulated at high frequency (15 kHz) by means of an electro-optic modulator situated at the output of the dye laser. Two liquid nitrogen refrigerated InSb detectors (Judson IR-JD10), in a dual beam configuration, and two lock-in amplifiers (Stanford Research Systems SR510), synchronized with the electro-optic modulator, are used to obtain the transmittance spectrum. It is given as the ratio between signal and reference outputs, divided analogically for noise reduction purposes. Although the generated IR power is 10⁴–10⁵ times greater than the noise equivalent power of the detectors, in spite of the dual phase sensitive detection and ratio normalization process, the best signal/noise ratio attained in the transmittance spectrum is about

IG³ because of interference fringes, dye laser instabilities, and IR beam wandering. A subtraction method³⁸ was proved to be even less efficient in this case.

Usually the I₂ absorption spectrum has been used as frequency standard for the dye laser radiation, which limits the absolute accuracy of the frequency scale of the IR spectrometer to 10⁻³ cm⁻¹, according to the accuracy of the tabulated I₂ wave numbers.³⁹ For a better accuracy, a wavemeter built in our laboratory⁴⁰ has been used in some cases for fixed wavelengths. It has a precision of 5 in 10⁹ and an accuracy of 1 in 10⁸, and operates between 0.4 and 1.1 μm. In other cases, IR lines of C₂H₄ and C₂H₆ appearing in the discharge have been used for the calibration.²² Marks of a Fabry-Perot interferometer allow one to linearize the spectra.

Methyl radical and methane excitation have been obtained with a current modulated, methane hollow cathode discharge,^{29,41} refrigerated by water, in a multipass White cell.⁴² Its construction was based following the design of Van den Heuvel and Dynamus⁴³ and is described elsewhere.^{44,45} The cathode is a copper cylinder, 70 cm long and 5 cm wide. The stainless steel anode is mounted on a side arm, in front of a hole drilled in the midpoint of the cathode. A circular piece cut from a stainless steel sheet 0.1 mm thick is placed on the anode surface and changed each time the cell is cleaned. Good electrical contact between the anode and the sheet is obtained with a conductive paint (Nural 11). This avoids the need of polishing the surface of the anode. A glass tube, inserted between electrodes, prevents occurrence of the discharge outside the cathode. In order to obtain a good pressure distribution of CH₄ in the cell and a more uniform discharge along the cathode, gas was supplied through a glass tube (diameter: 1 cm) with small holes along it, placed inside the cathode.

Efficiency of CH₃ production in the discharge, operating at a modulation frequency of 1.2 kHz, was previously tested by mass spectrometry^{44,45} with a quadrupole, using the threshold ionization technique²⁶ and the difference between the appearance potential of dissociative ionization of CH₄ to give CH₃ (14.3 eV)⁴⁶ and the ionization potential of the free radical CH₃ (9.8 eV).⁴⁷ In that case, given the relatively high modulation frequency, methyl radical concentration was supposed to be approximately constant at the stationary regime, its value being 0.2% of the remaining CH₄, for a 95 mA, 800 V, 2 mbar of pure CH₄ discharge. In the present work a low discharge modulation frequency is essential for the formation and complete disappearance of CH₃ during each modulation period. To obtain it a 1500 V, 150 mA dc source made in our laboratory, feeding a set of transistors activated with a square-wave generator, has been used for frequencies below 50 Hz. An audioamplifier with a set-up transformer has been used for higher frequencies.

The transmittance signal, that is to say, the ratio between absorption and reference signals, with the two lock-in amplifiers operating at their shortest time constants (1 ms), feeds a third lock-in amplifier synchronized at the frequency of the discharge. Its pre- and post-time constants are 1 s. The output of this third lock-in gives directly the

variation in the transmittance spectrum of the cell due to the modulation of the discharge, resulting from the appearance of transient species and from the variation in the level population of the stable species. The amplitude of these modulated signals is usually so small that they cannot be appreciated directly in the transmittance spectrum. Some attempts without laser modulation and a single lock-in synchronized to the frequency of the discharge, similar to those used for other radicals,^{29,48} were unsuccessful in this case, due to the background noise level and the IR laser instabilities, which are both large in comparison to the weak CH₃ signals at the required low discharge modulation frequencies. Endo *et al.*⁴⁹ used double phase sensitive detection for similar reasons, with discharge and source frequency modulation to obtain the diode laser spectrum of the SF radical.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. CH₃ transitions

The goal of this work was not to obtain the complete spectra of CH₃ or CH₄ in the 3000 cm⁻¹ region, but to test the usefulness of the new spectroscopic method and to obtain the transition dipole moment of the ν₃ band of CH₃.⁵⁰ With this method five lines of the ν₃ band of the methyl radical at 3072.913, 3101.042, 3108.798, 3153.324, and 3154.746 cm⁻¹ have been observed until now. Among them, only those at 3153.324 and 3154.746 cm⁻¹ had been observed before.^{10,11} The predicted positions of the other three,⁵¹ with the molecular constants of CH₃ given by Amano *et al.*,¹¹ were 3072.9067, 3101.0400, and 3108.8015 cm⁻¹. Their intensities were estimated to be similar to those of the former two lines at a moderate temperature (around 300 or 400 K), and two or three times stronger than many of the other observed lines reported in Ref. 11, but very close lying lines of C₂H₄ made it difficult to assign them to CH₃ directly. The addition of 1–6 mbar of He produced a gradual decrease of C₂H₄ signals up to their complete disappearance, while the amplitude of CH₃ lines did not change.

Figure 2 is an example of the transmittance spectra and variation of transmittance (third lock-in) spectra in the region around the ²Q₀(2) line of CH₃. To obtain these spectra, 1 mbar of pure CH₄ at a 7 l mbar/s gas flow rate has been used in the hollow cathode discharge cell, operating at 64 Hz, 800 V, 45 mA, with an optical path of 8.4 m along the discharge. Previous attempts varying the frequency of the discharge showed a large depletion of the CH₃ signal for values higher than 80 Hz. Transition ²Q₀(2) has been selected to be shown here because its corresponding Zeeman spectrum appears in Fig. 2 of the mentioned work of Amano *et al.*¹¹

Figures 2(a) and 2(c) show the spectra with discharge off; Figs. 2(b) and 2(d) have been obtained with discharge on. Figures 2(a) and 2(b) show the transmittance spectra. Without discharge (a), only two peaks belonging to CH₄ appear. They are two R₁₂ forbidden lines of the ν₃ band of CH₄⁵² at 3154.9311 and 3154.8872 cm⁻¹. With discharge on (b), these maxima deplete because of a net decrease in methane concentration, and other transitions belonging to

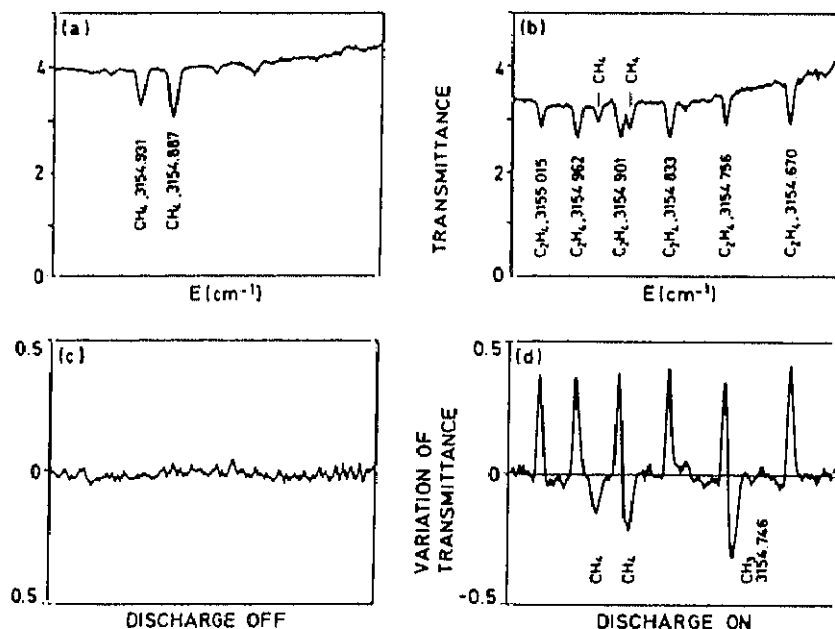


FIG. 2. Example of the spectra obtained in this work in the region around the ${}^{\circ}Q_0(2)$ line of CH₃ at 3154.746 cm⁻¹. Figures on the left show spectra with discharge off; figures on the right have been obtained with discharge on. Upper figures show the transmittance spectra. Lower figures show the variation of transmittance spectra.

the product C₂H₄ appear. In other spectral regions, some C₂H₄ transitions appeared too.²² In Figs. 2(c) and 2(d), the "modulated variation of transmittance" spectra are shown. Spectra 2(c) and 2(d) are amplified 50 times in relation with spectra 2(a) and 2(b), according to the gain scale of the third lock-in. With discharge off Fig. 2(c), only noise is recorded. With discharge on Fig. 2(d) the CH₄ and C₂H₄ transitions observed in the transmittance spectrum 2(b), as well as the ${}^{\circ}Q_0(2)$ line of CH₃ at 3154.746 cm⁻¹, can be seen. Signals of opposite sign appear. The signal due to CH₃ can be explained as a true variation in concentration, as long as [CH₃] follows modulation cycle. Nevertheless positive or negative peaks of the stable species in this spectrum can be assigned, respectively, to a depletion or growth in population of the lower energy level of each transition; this will be explained in more detail below.

From Fig. 2, an absorption coefficient of the ${}^{\circ}Q_0(2)$ CH₃ line $\sim 2.5 \times 10^{-6}$ cm⁻¹ is estimated. For the best signal/noise ratio attainable in the transmittance spectrum, a minimum detectable absorption coefficient of 10⁻⁷ cm⁻¹ can be inferred.

For the methyl radical, whose population disappears completely within each modulation period, the translational temperature may be evaluated from the Doppler linewidth in the third lock-in spectrum, which in this case is proportional to the absorbance spectrum. The observed mean broadening (FWHM) of 0.0099 ± 0.0008 cm⁻¹, corresponds to an effective temperature of 290 ± 50 K. From the intensity relations among the observed CH₃ lines, a rotational temperature of 300 K ($\pm 10\%$) is inferred.

B. CH₄ transitions

As mentioned in Sec. III A the objective of the discharge and laser amplitude double modulation method was to detect the weak ν_3 transitions of the methyl radical in order to obtain its transition dipole moment, making use of its modulation in concentration at low frequency. As the density of stable species involved in the CH₄ discharge was not supposed to change appreciably during each modulation period at the stationary state, i.e., ~ 15 s after the discharge is turned on, it could be thought that only lines belonging to unstable species would appear in the variation of transmittance spectrum. Nevertheless several lines of CH₄, C₂H₄, and C₂H₆ appeared in this third lock-in spectrum and besides some of them were greatly enhanced in comparison with the conventional transmittance spectrum. As methane is the most abundant of the stable species in the discharge, its spectrum was more exhaustively studied here.

The most enhanced CH₄ lines in the variation of transmittance spectrum were transitions from high energy levels. Transitions from low energy levels showed signals of opposite sign with a smaller relative amplitude. These facts cannot be due to variations of CH₄ concentration and could be explained by a variation of the effective temperature, modulated with the discharge. On the other hand, different line shapes were observed for CH₄ transitions in the third lock-in spectra. These spectra, once converted to variation of population distributions with the aid of the transmittance spectra, ranged from near Gaussian func-

242

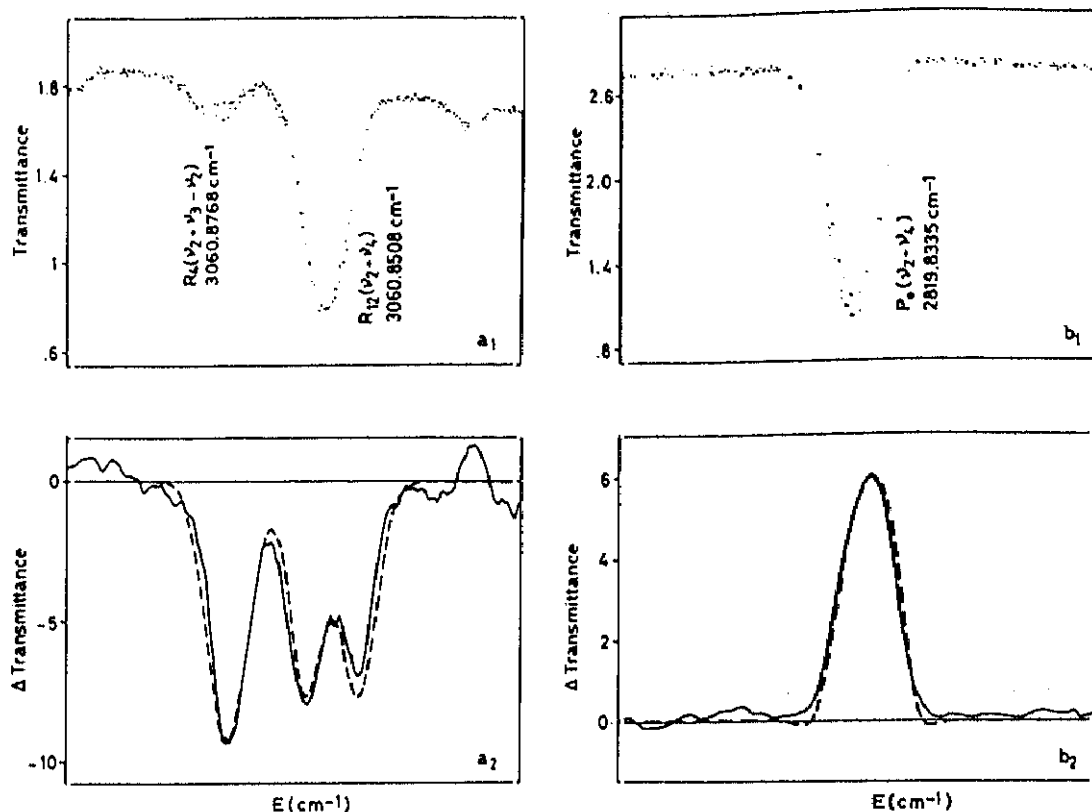
Tanarro *et al.*: CH₃ radical and excited states of CH₄

FIG. 3. Transmittance spectra of CH₄ (up) and variation of CH₄ transmittance spectra (down) due to an increase in temperature during the discharge. Three CH₄ lines from very different low energy levels are shown. The broken lines are the best theoretical fits. From these, an increase of $\sim 15^\circ$ above ambient temperature is inferred (see the text).

tions with different linewidths to symmetrical functions with a dip at their line center. All of them could be explained as a difference between two Doppler broadened distributions at two different translational temperatures, their shapes depending on the intensity relation between both curves, which involves vib-rotational temperature variation. Figure 3 shows some representative cases.

Figures 3(a₁) and 3(a₂) show the spectra of the R₄ line (4, A₂, 1 → 5, A₁, 1) of the hot band $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ ⁵³ at 3060.8768 cm⁻¹, and the R₁₂ line (12, A₁, 1 → 13, A₂, 3) of the $\nu_2 + \nu_4$ band⁵⁴ at 3060.8508 cm⁻¹, their lower energy levels being at 1640.1239 and 814.6462 cm⁻¹, respectively.⁵⁵ In Figs. 3(b₁) and 3(b₂) is shown the P₁ line (1, F₁, 1 → 0, F₂, 1) of the $\nu_2 + \nu_4$ band at 2819.8335 cm⁻¹, the energy of its lower level being 10.4815 cm⁻¹. Figures 3(a₁) and 3(b₁) correspond to the transmittance spectra of the discharge, operating at 1 mbar CH₄, 18 Hz, 900 V, 95 mA, for the mentioned lines. Figures 3(a₂) and 3(b₂) are their variation of transmittance spectra. The broken curves are the best fits of the difference between two Gaussian distributions, with different linewidths and amplitudes, to the variations in population experimentally obtained from these spectra. Variations in transmittance are +40%, +10%, and -8% for the lines arising from the energy

levels at 1640, 814, and 10 cm⁻¹, respectively. It can be seen how the variation in transmittance strikingly increases with the energy of the lower level, being large enough for the line at 3060.8768 cm⁻¹ of the hot band to be appreciable directly on the transmittance spectrum 3(a₁) as a dispersion of measurements at this peak remarkably higher than that attributed to noise. From linewidths, a mean translational increase of (14 ± 3) °C above ambient temperature may be deduced from discharge off to discharge on. From differences in intensities a mean increase in vib-rotational temperature of (16 ± 2) °C is inferred.²³ As can be seen, a remarkably high precision in the temperature determination of CH₄ in the discharge is achieved with this method. The mean quadratic error increases slightly (up to ± 4 °C) when spectra of discharges obtained in different days are considered. This may be due to small differences in the discharge conditions. Similar results are obtained with ethylene produced in the discharge. They coincide well with CH₃ results. From these data the low increase in temperature of neutral species attained with the hollow cathode discharge can be noticed.

The assignment of transitions of stable species arising from levels of high energy is usually achieved by obtaining, in a neutral medium, their transmittance spectra at two

very different temperatures.⁵⁴ Alternatively, a few results have been reported for microwave spectroscopy by using rf discharges of continuous amplitude in order to increase the population of excited levels.^{56,57} In both cases, very weak lines may be buried in noise or overlapped with more intense transitions, and variations in their absorbance due to temperature variation may be hardly noticeable.

Being a "zero method," the detection of phase sensitive transmittance variations with a modulated discharge provides, even for very small changes in the effective temperature, an enhanced sensitivity, large enough to detect transitions from highly excited levels, which often are not observable in the conventional transmittance spectrum. Figure 4 shows an example of this fact. Figure 4(a) is the transmittance spectrum around 3109 cm^{-1} of 1 mbar of CH_4 with an optical path length of 16 m. Figure 4(b) is the variation of transmittance spectrum of the discharge. One line of the methyl radical at 3108.798 cm^{-1} appears in this region; all the remaining lines belong to methane. Lines at 3109.064 , 3109.122 , and 3109.304 cm^{-1} are three R_3 forbidden transitions of the ν_3 band.⁵² The energy of their lower levels is close to 376 cm^{-1} . Lines at 3108.712 , 3108.675 , and 3108.493 cm^{-1} are R_{10} transitions of the $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ hot band.⁵⁸ The energies of their lower energy levels are 1827.3975 , 1827.2918 , and 1826.8843 cm^{-1} , respectively. Being very weak in the transmittance spectrum 4(a), transitions of the hot band provide a very large signal in transmittance variation with the modulated discharge. Conversely, transitions from the ν_3 band, with much larger absorption coefficients but involving lower energy levels, provide small signals in Fig. 4(b) spectrum. More striking is the case of the lines at 3109.166 and 3109.206 cm^{-1} . To our knowledge, they still remain unidentified. They are so weak that 10 mbar of CH_4 and 12 m of optical path (with the resultant saturations of the most intense lines) have been needed to detect them in the transmittance spectrum 4(c). Nevertheless they can be seen clearly in Fig. 4(b). From Fig. 4(c) line strengths of $1.8 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-2}\text{ atm}^{-1}$ for both lines are obtained. Taking into account Figs. 4(a) and 4(b), this implies variations in transmittance of 40% and 35%, respectively, with the discharge. Then, for an increment in temperature from 300 to $318 \pm 3\text{ K}$ as deduced in this spectrum from the other lines, and from a spherical top molecule rotational partition function, lower energy levels of these transitions with values 1700 and 1530 cm^{-1} ($\pm 25\%$) may be inferred. The line at 3108.974 cm^{-1} , which can be seen in Fig. 4(c) is a R_3 transition of the ν_3 band; the energy of its lower level is 373.82 cm^{-1} . Being that its absorbance is relatively weak and that the energy of its lower level is not high, it cannot be seen in Fig. 4(b). One line at 3108.909 cm^{-1} remains unidentified. As it is not seen in Fig. 4(b) it may be thought that the energy of its lower level is small. In a similar way CH_4 transitions in the spectral regions around the CH_3 lines reported here have been examined and several unassigned transitions of CH_4 have been found. Some of them, that had not been observed before, have been identified according to Champion's predictions.⁵⁹ This is the case of the lines at 3072.7349 ($Q_{11}(2\nu_2)$), 3100.7798 ($Q_{13}(2\nu_2)$),

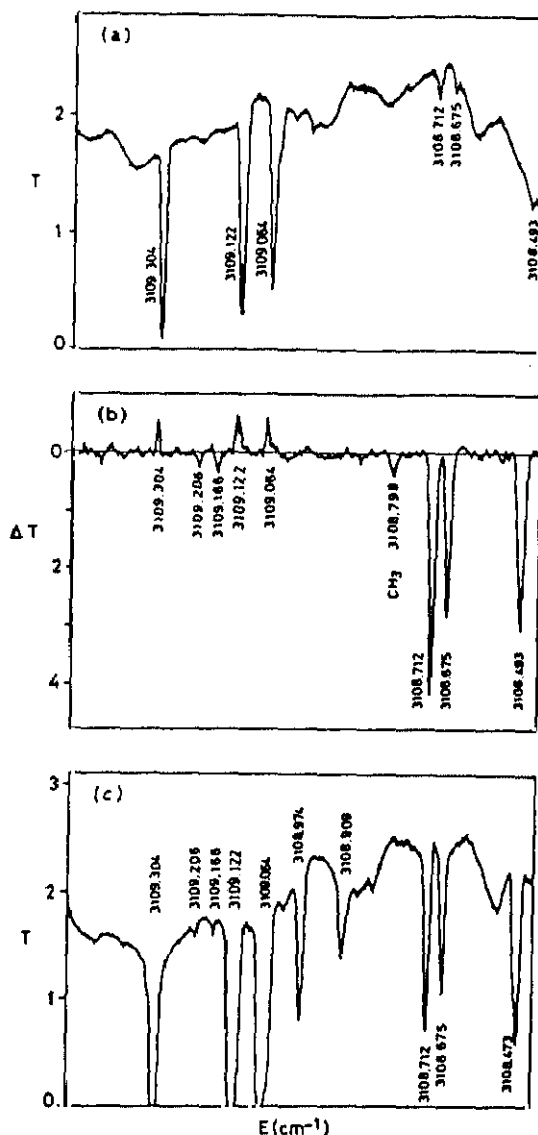


FIG. 4. Significant example of the enhanced sensitivity of the double modulation method to detect transitions from highly excited levels. (a) and (b) are transmittance T and variation of transmittance ΔT spectra obtained with 1 mbar of CH_4 in the multipass cell. ΔT signals of three lines from departure levels of high energy ($\sim 1827\text{ cm}^{-1}$), at the right-hand side of the figure, are remarkably higher than these for transitions from departure levels of low energy ($\sim 376\text{ cm}^{-1}$), at the left-hand side. Even more, 10 times higher CH_4 pressure is necessary (c) to appreciate in the T spectrum two very weak lines which can be seen in the ΔT spectrum at 3109.166 and 3109.206 cm^{-1} .

3100.7278 ($Q_{11}(2\nu_2)$), and 3153.5125 cm^{-1} ($R_{19}(2\nu_4)$). A more systematic work employing this technique seems very promising in order to complete the whole assignment of the CH_4 spectrum in this region.

C. CH_4 transients

As was said before, it is known that methyl radical disappearance has long decay times; thus, a low modula-

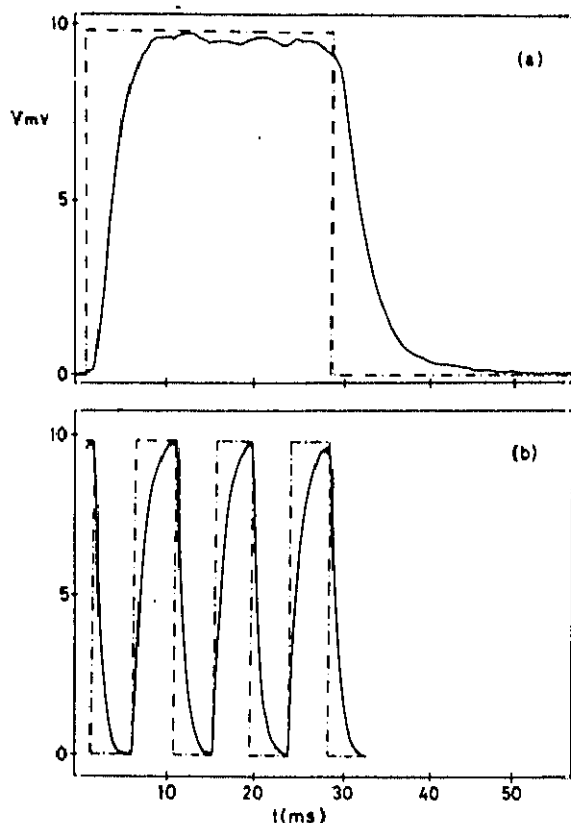


FIG. 5. (a) Temporal evolution of methane energy levels population during one discharge modulation period. (b) Instrumental time response to a square wave modulation signal.

tion frequency of the discharge is necessary to modulate efficiently its concentration. In a similar way, the knowledge of the temporal evolution of the population of CH₄ excited levels at short term is necessary in order to evaluate whether this double modulation method may be extended or not to higher discharge frequencies. Therefore, once equilibrium in the stationary concentrations of stable species was attained, that is to say ~ 15 s after the initial turn on of the discharge, the temporal evolution of CH₄ lines was observed during the whole discharge modulation period. CH₃ transients have been studied also and will be published elsewhere.⁵⁰ To carry out the present study, the transmittance signal, as given by the ratio between signal and reference lock-in outputs, which is usually collected by the third lock in, has been analyzed with a Tektronix 2430A digital oscilloscope working in the average mode. An external high pass filter, $RC=1$ s, removed the dc current. Figure 5(a) is the modulated variation in transmittance of the $\nu_2+\nu_4$ band P_0 line at 2819.833 cm^{-1} . Lock ins 1 and 2 time constants are 1 ms. Instrumental time response of the whole system is represented in Fig. 5(b). It has been obtained with a mechanical chopper, placed just before the signal detector, where the IR beam is focused. From this figure, it can be roughly estimated that the CH₄

($1, F_1, 1$) effective lifetime is ~ 3 ms. Transient analysis of transitions from other vib-rotational excited levels show similar results. The following justifies this result.

Hilico *et al.*,⁵⁶ working with a methane rf discharge at ambient temperature, estimated that the lifetime of excited CH₄ levels was limited by wall deactivation, since the diffusion time from the axis to the wall of the cell, where the excitation was destroyed, was one order of magnitude smaller than the collisional deactivation time for the 110 mTorr of CH₄ used in their work (diffusion time ~ 0.6 ms, collisional deactivation time ~ 12 ms, at 300 K). In our case the geometry and dimensions of the discharge, but not the pressure, are very similar to theirs. Let us see how CH₄ pressure changes these values.

To estimate the diffusion time τ_d , assuming that the walls represent a net sink for the diffusing particles, Fick's law

$$dn/dt = D \cdot \nabla^2 n$$

implies⁶⁰

$$\tau_d = L^2/D,$$

where D is the diffusion coefficient, inversely proportional to pressure,⁶⁰ and L the cell fundamental mode diffusion length. For a circular cylinder of length h and radius r , L is given by the equation⁶¹

$$1/L^2 = (\pi/h)^2 + (2.405/r)^2$$

so a value of $L^2 \sim 1.1\text{ cm}^2$ for the hollow cathode used in the discharge cell is deduced. For 1 mbar of pure CH₄ a diffusion time of 4.5 ms is obtained. Nevertheless, for a correct estimation of τ_d we should take into account that a great part of CH₄ disappears in the discharge. Considering the difference in absorbance signals of the CH₄ lines between discharge off and discharge on, once it is stabilized (i.e., once a transient time ~ 15 s after the discharge is turned on has elapsed), we can assume that up to 70% of methane is destroyed. Then, neglecting the contribution to CH₄ diffusion from other species appearing in the discharge, τ_d would decrease up to ~ 1.4 ms.

In relation with collisional deactivation time, it is known that all electronically excited states of CH₄ are of the Rydberg type and are unstable, their potential surfaces lying above the lowest dissociation limit.⁶² Rotational excitation transfer can be characterized by a single, very small rotational collision number ($Z_r=12$ for CH₄ at 300 K),⁶³ which implies a rotational relaxation time, $\tau_r=1\text{ }\mu\text{s}$ for 1 mbar of CH₄, very small in comparison with the time scale of the experiment. So relaxation from excited vibrational levels should be the key process of the whole collisional deactivation of CH₄ in the gas phase. Although vibrational relaxation among upper levels and the $\nu_4=1$ level is fast,⁶³ methane shows the highest collision number for vibration-translation energy transfer^{63,64} among polyatomic molecules containing more than two hydrogen atoms ($Z_v=15160$ at 300 K). From this value a collisional deactivation time ~ 2 ms would be inferred here if 1 mbar of pure CH₄ were considered. Nevertheless, as relaxation time is inversely proportional to pressure, a value of 4.6 ms

would result for a 70% decrease of CH₄ in the discharge. As can be seen, although diffusion and relaxation decays follow opposite behavior with pressure, in this case they have very similar values. Within the uncertainty of the methane concentration during the discharge and the effect of other species, the values placed between their upper and lower limits agree with the population decay of CH₄ levels experimentally observed. Then it may be assumed that both processes can be responsible for the temporal variation of transmittance in the discharge. From these results it may be deduced that for the physical condition and the cell dimensions considered here, modulation frequencies of CH₄ discharges below ~200 Hz are suitable to apply this method for the assignment of highly excited levels. For other species with faster decays, the highest frequency of operation may be limited by the lower available instrumental time constants.

IV. CONCLUSIONS

In this work a new double-modulation, high resolution spectroscopic method, giving nondispersive line shapes, is reported. It proves to be very sensitive to detect long lived transient species. With it some new lines of the weak ν_3 band of the methyl radical have been observed.

The method provides a powerful tool to detect population variations with temperature of very weak transitions from highly excited levels of CH₄ and other stable species produced in the discharge. Its application may help very significantly to their spectroscopic assignment.

Using this method the temperature characterization of several neutral species involved in the hollow cathode discharge has been tested and remarkably low temperatures have been obtained. An extension of this spectroscopic method to microwave or radio-frequency discharges, extensively used for different physical processes, seems possible with a low frequency amplitude modulation of their electrical power sources.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank Dr. R. Escribano for the computation of wavelengths and intensities of all transitions of the ν_3 band of CH₃. Dr. J. P. Champion sent us the whole relation of the CH₄ pentad transitions belonging to the observed regions. Dr. A. R. W. McKellar gave us very useful information about the design of the hollow cathode multipass cell. The difference frequency laser spectrometer was built by Dr. J. L. Domenech and the high resolution wavemeter was made by Dr. P. Cancio as a part of their respective doctoral thesis work. This work was made with the financial support of the Spanish CICYT (Projects Nos. PB89-0041 and PB91-0128).

¹H. Suzuki, Prog. Theor. Phys. 62, 936 (1979).

²U. Meier and K. Kohse-Höinghaus, Chem. Phys. Lett. 142, 498 (1987).

³I. R. Slagle, D. Gutman, J. W. Davies, and M. J. Pilling, J. Phys. Chem. 92, 2435 (1988).

⁴H. Sugai, H. Kojima, A. Ishida, and H. Toyoda, Appl. Phys. Lett. 56, 2616 (1990).

⁵F. G. Celii and J. E. Butler, Annu. Rev. Phys. Chem. 42, 643 (1991).

⁶S. C. Foster and T. A. Miller, J. Phys. Chem. 93, 5986 (1989).

⁷J. W. Hudgens, T. G. Guiseppe, and M. C. Lin, J. Chem. Phys. 79, 571 (1983).

⁸F. C. Celii and J. E. Butler, J. Appl. Phys. 71, 2877 (1992).

⁹C. Yamada, E. Hirota, and K. Kawaguchi, J. Chem. Phys. 75, 5256 (1981).

¹⁰T. Amano, P. F. Bernath, and C. Yamada, Nature 296, 372 (1982).

¹¹T. Amano, P. F. Bernath, C. Yamada, Y. Endo, and E. Hirota, J. Chem. Phys. 77, 5284 (1982).

¹²P. L. Holt, K. E. McCurdy, R. B. Weisman, J. S. Adams, and P. S. Engel, J. Chem. Phys. 81, 3349 (1984).

¹³N. E. Triggs, M. Zahedi, J. W. Nibler, P. DeBarber, and J. J. Valentini, J. Chem. Phys. 96, 1822 (1992).

¹⁴A. Snelson, J. Phys. Chem. 74, 537 (1970).

¹⁵C. Yamada and E. Hirota, J. Chem. Phys. 78, 669 (1983).

¹⁶J. Wormhoudt and K. E. McCurdy, Chem. Phys. Lett. 156, 47 (1989).

¹⁷T. Suzuki and E. Hirota, J. Chem. Phys. 98, 2387 (1993).

¹⁸G. A. Laguna and S. L. Baughcum, Chem. Phys. Lett. 88, 568 (1982).

¹⁹F. G. Celii, P. E. Pehrsson, H. T. Wang, and J. E. Butler, Appl. Phys. Lett. 52, 2043 (1988).

²⁰P. B. Davies and P. M. Martineau, Appl. Phys. Lett. 57, 237 (1990).

²¹A. S. Pine, J. Opt. Soc. Am. 64, 1683 (1974).

²²A. S. Pine, Report No. NSF/ASRA/DAR 78-24562, Washington, 1980.

²³G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Krieger, FL, 1991).

²⁴T. Amano, Bull. Soc. Chim. Belg. 92, 565 (1983).

²⁵L. E. Kline, W. D. Partlow, and W. E. Bies, J. Appl. Phys. 65, 70 (1989).

²⁶H. Toyoda, H. Kojima, and H. Sugai, Appl. Phys. Lett. 54, 1507 (1989).

²⁷M. T. Macpherson, M. J. Pilling, and M. J. C. Smith, J. Phys. Chem. 89, 2268 (1985).

²⁸T. J. Sears, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 83, 111 (1987).

²⁹S. C. Foster and A. R. W. McKellar, J. Chem. Phys. 81, 3424 (1984).

³⁰C. S. Gudeman and R. J. Saykally, Annu. Rev. Phys. Chem. 35, 387 (1984).

³¹L. S. Rothman, R. R. Gamache, R. H. Tipping, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, D. Chris Benner, V. Malathy Devi, J. M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Perrin, A. Goldman, S. T. Massie, L. R. Brown, and R. A. Toth, J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer 48, 469 (1992).

³²N. Husson, B. Bonnet, N. A. Scott, and A. Chedin, J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer 48, 509 (1992).

³³L. R. Brown, J. S. Margolis, J. P. Champion, J. C. Hilico, J. M. Jouvard, M. Loete, C. C. Chackerian Jr., G. Tarrago, and D. Chris Benner, J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer 48, 617 (1992).

³⁴R. A. Toth, L. R. Brown, R. H. Hunt, and L. S. Rothman, Appl. Opt. 20, 932 (1981).

³⁵L. S. Rothman, Appl. Opt. 20, 791 (1981).

³⁶D. Bermejo, J. L. Domenech, P. Cancio, J. Santos, and R. Escribano, *Laser Spectroscopy IX* (Academic, New York, 1989), p. 126.

³⁷J. L. Domenech, Ph.D. thesis, Universidad Complutense de Madrid, 1990 (unpublished).

³⁸D. J. Nesbitt, H. Petek, C. S. Gudeman, C. B. Moore, and R. J. Saykally, J. Chem. Phys. 81, 5281 (1984).

³⁹S. Gerstenkorn and P. Luc, *Atlas du Spectre d'Absorption de la Molecule d'Iode* (CNRS, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 1978).

⁴⁰P. Cancio, Ph.D. thesis, Universidad Autónoma de Madrid, 1992 (unpublished).

⁴¹T. Amano and K. Tanaka, J. Chem. Phys. 83, 3721 (1985).

⁴²J. U. White, J. Opt. Soc. Am. 32, 285 (1942).

⁴³F. C. Van den Heuvel and A. Dynamus, Chem. Phys. Lett. 92, 219 (1982).

⁴⁴M. M. Sanz, L. Abad, V. J. Herrero, and I. Tanarro, J. Appl. Phys. 71, 5372 (1992).

⁴⁵D. Bermejo, P. Cancio, C. Domingo, R. Escribano, V. J. Herrero, J. Santos, M. M. Sanz, and I. Tanarro, at the First South European Conference on Atomic and Molecular Physics, Gandia, Spain, 1992 (unpublished).

⁴⁶H. Chatham, D. Hils, R. Robertson, and A. Gallagher, J. Chem. Phys. 81, 1770 (1984).

- ³⁷ *Reference Data of Atoms, Molecules, and Ions*, edited by A. A. Radzig and B. M. Smirnov (Springer, Berlin, 1985), p. 418.
- ³⁸ P. F. Bernath, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 91 (1990).
- ³⁹ Y. Endo, K. Nagai, C. Yamada, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **97**, 213 (1983).
- ⁴⁰ I. Tanarro, M. M. Sanz, D. Bermejo, C. Domingo, and J. Santos, *J. Chem. Phys.* (submitted).
- ⁴¹ R. Escribano (private communication).
- ⁴² G. Tarrago, M. Dang-Nhu, G. Poussiguet, G. Guelachvili, and C. Amiot, *J. Mol. Spectrosc.* **57**, 246 (1975).
- ⁴³ L. R. Brown, R. A. Toth, R. H. Hunt, and J. W. Brault, *J. Mol. Spectrosc.* **89**, 528 (1981).
- ⁴⁴ L. R. Brown, R. A. Toth, A. G. Robiette, J. E. Lohck, R. H. Hunt, and J. W. Brault, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 317 (1982).
- ⁴⁵ J. E. Lohck, A. G. Robiette, L. R. Brown, and R. H. Hunt, *J. Mol. Spectrosc.* **92**, 229 (1982).
- ⁴⁶ J. C. Hilico, M. Loete, J. P. Champion, J. L. Destombes, and M. Bogey, *J. Mol. Spectrosc.* **122**, 381 (1987).
- ⁴⁷ B. R. Bustruel, C. Demuynck-Marliere, J. L. Destombes, and G. Journal, *Chem. Phys. Lett.* **67**, 178 (1979).
- ⁴⁸ R. H. Hunt, L. R. Brown, R. A. Toth, and J. W. Brault, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 118 (1981).
- ⁴⁹ J. P. Champion (private communication).
- ⁵⁰ J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York, 1954), pp. 545, 581.
- ⁵¹ P. J. Chantry, *J. Appl. Phys.* **62**, 1141 (1987).
- ⁵² G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Krieger, FL, 1991).
- ⁵³ J. D. Lambert, *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases* (Clarendon, Oxford, 1977), p. 64.
- ⁵⁴ M. Y. Perrin and G. Jolicard, *Chem. Phys. Lett.* **127**, 118 (1986).

5862

Reprinted from *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98.
Copyright © 1994 by the American Chemical Society and reprinted by permission of the copyright owner.

Transition Dipole Moment of the ν_3 Band of CH_3

I. Tanarro,^{*} M. M. Sanz, C. Domingo, D. Bermejo, J. Santos, and J. L. Domenech

Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Serrano 123, 28006 Madrid, Spain

Received: March 14, 1994^{*}

The transition dipole moment of the ν_3 band of the methyl radical has been measured for the first time. A new discharge laser amplitude double modulation method with a difference frequency laser spectrometer and a hollow cathode discharge cell has been used. The CH_3 concentration has been estimated from the absorption decay when the discharge is turned off. The transition dipole moment is found to be $\mu_{\nu_3} = 0.029 \pm 0.005$ D.

Introduction

Methyl radicals play an important role in many chemical processes. They participate in most combustion systems,¹ they are involved in atmospheric chemistry through the reaction of methane with OH, Cl and O(¹D),² and moreover, it is thought that CH_3 may be one of the most abundant free radicals in the interstellar medium.³

In its ground state the methyl radical is a planar molecule belonging to the D_{3h} point group. Because of its symmetry, no electrical dipole rotational transitions in the millimeter or far-infrared regions are expected for this radical,^{4,5} and optical emission in the visible or UV spectrum is also forbidden for most of its states.^{6,7} Laser-induced fluorescence (LIF) and resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectroscopy via predissociative states are usually significantly quenched.⁸ The observation of the IR rovibrational transitions is thus a very suitable way of detecting this radical and for that purpose the IR spectrum of the ν_2 out-of-plane bending vibration,⁹ at 606.45 cm^{-1} , whose band strength has been reported before,¹⁰ is usually employed.

The ν_3 in-plane degenerate C-H stretching band of CH_3 is much weaker than the ν_2 band in the IR spectrum. Zeeman and frequency modulation spectroscopic techniques were required in order to achieve enough sensitivity to obtain its high-resolution spectrum for the first time.^{11,12} In spite of that, the understanding of this spectrum is very interesting for population distribution and dynamic studies;^{4,13} moreover, since this band lies in the $3\text{-}\mu\text{m}$ atmospheric window, it may provide a very useful tool to achieve the expected detection of the methyl radical in the stratosphere and in the space. Nevertheless, measurements of absolute concentration require a precise knowledge of the dipole moments, and there is very little information for the ν_3 band of CH_3 . The only result reported about its intensity was that from a Ne matrix experiment,¹⁴ which showed that its absorbance was around 9 times weaker than that of the ν_2 band; this result, together with the theoretical¹⁵ and experimental values¹⁰ of the ν_2 band dipole moment, allows to estimate the intensity of the ν_3 band. However, indirect estimations from Zeeman spectroscopy^{11,12} and emission measurements^{16,17} suggest an even smaller value for this intensity.¹⁸

In this work, the measurement of the dipole moment of the ν_3 band of CH_3 is reported for the first time. In order to obtain it, the absorption intensities of several rovibrational transitions of this band were measured. The radical was produced in a hollow cathode discharge cell, by using a CH_4 discharge, and the spectrum was obtained by means of a discharge and laser amplitude double

modulation spectroscopic technique, with a difference frequency laser spectrometer and a double phase sensitive detection method.^{19,20} To measure the CH_3 density, one of the ν_3 rovibrational transitions was selected. Its absorption decay with time, due mainly to diffusion and recombination of the radicals in the gas phase, was observed when the discharge was turned off. The required data about the gas-phase recombination rate constants were obtained from the literature.^{1,21-25}

Experimental Setup

The spectroscopic technique used in this work is based on an IR difference frequency laser spectrometer and on the well-known concentration modulation method, in a modulated electrical discharge. This method, at discharge frequencies above 1 kHz, where background noise is low, has been employed usually without laser amplitude modulation for detecting fast disappearing unstable species.^{26,27} However, CH_3 is one of the most stable hydrocarbon radicals, so that a low modulation frequency ($\sim \text{Hz}$) of the discharge is essential to obtain an effective modulation of its concentration. Unfortunately, at low modulation frequencies background noise goes up, making very difficult any signal recovery, even when phase-sensitive detection is employed. Besides, the ν_3 band of CH_3 is so weak that, for the concentration values reached in the discharge, its absorption remains buried under noise in the transmittance spectrum. Furthermore, numerous transitions belonging to the CH_4 precursor or to other stable reaction products (C_2H_4 , C_2H_6) appear in the spectral region of the ν_3 band of CH_3 , where the C-H stretching hydrocarbon bands are found.²⁸⁻³⁰ For this reason, a double modulation and phase-sensitive detection method was employed in this work.

The description of the experimental setup used here is reported in ref 19. Briefly, the IR radiation is generated by a difference frequency laser spectrometer built in our laboratory³¹ following the design of Pine.³² The infrared beam is amplitude modulated at 1.5 kHz by an electrooptic modulator and polarizer arrangement in the ring dye laser path; it travels several times through the absorption cell and is detected with phase-sensitive detection. One part of the beam is split before the cell and used for noise reduction and IR power normalization purposes, as is usually done to obtain the transmittance spectra of stable species. Two lock-in amplifiers and one analog divider are used. The time constant of this whole system is 1 ms.

The methyl radical is produced by a low frequency modulated, hollow cathode discharge, in a White configuration multipass cell. The cathode is a copper cylinder, 70 cm long and 5 cm wide. The stainless steel anode is mounted on a side arm, in front of a hole drilled in the midpoint of the cathode. The electrodes are water-cooled. The discharge is established in a continuous flow

^{*} To whom correspondence should be addressed.

^{*} Abstract published in *Advance ACS Abstracts*, May 1, 1994.

Transition Dipole Moment of the ν_3 Band of CH_3

rate of methane. In order to ensure a uniform methyl radical distribution inside the cathode, CH_4 was supplied through a glass tube of the same length than the cathode, placed inside it, with a diameter of 1 cm and small holes along it. The optical path of the laser beam, with its multiple traversals was located as close to the axis of symmetry of the cathode as possible, in such a way that it was contained in the region of the negative glow discharge, where the values of luminosity and electric potential are nearly constant. To detect CH_3 , a second phase-sensitive detection stage, with another lock-in amplifier collecting the transmittance signal given by the first stage and synchronized at the modulation frequency of the discharge, is used. We measure in this way the modulated variations in transmittance signal due to the modulation of concentration. Discharge modulation frequencies above 80 Hz showed a significant decrease in CH_3 absorption signals up to their complete disappearance, so a square wave at 18.2 Hz was selected to modulate the discharge. The time constant of the third lock-in is chosen at 1 s.

Being a zero level detection method, the output of the second phase-sensitive detection stage measures only the transmittance variations modulated at the frequency of the discharge and, at the same time, the transmittance signal is recovered from the first phase-sensitive detection stage. In opposition to Zeeman¹¹ or source frequency³³ modulation techniques, this method gives an absorption-like line shape, so that a quantitative estimation of absorption values is easily obtainable.

For the stable species involved in the discharge, transmittance variations due to thermal population variations are also observed in the third lock-in output. These variations are especially significant for transitions from high-lying levels. In fact, the discharge and laser amplitude double modulation has proved to be a good method for identifying weak lines from excited levels of such species.¹⁹ Nevertheless, for the stable organic compounds other than CH_4 produced in the discharge, these signals decrease when He is added, even up to total disappearance, while the CH_3 signals, belonging to transitions from low energy levels and depending on concentration variations, remain unchanged. In this way CH_3 transitions may be identified even when they overlap with lines from the stable compounds. This property of He as a suitable buffer gas in hydrocarbon discharges has been reported before.³⁴

The temporal evolution of CH_3 density, due to the modulation of the discharge, was studied with a digital oscilloscope (Tektronix 2430A) working in the average mode, located at the output of the first phase-sensitive detection stage. This oscilloscope records the transmittance variation with time when the laser frequency is locked to the peak of the CH_3 line. At the low frequency used for modulation, the internal dc filter of the oscilloscope distorts the signal; to avoid this, an external high-pass filter with a time constant of 10 s was used to remove the dc component. The temporal evolution of the CH_3 density is obtained from the oscilloscope signal after averaging 256 sweeps and deconvoluting with the response of the first phase sensitive detector stage, with a 1 ms time constant.

Concentration of CH_3

The only significant gas-phase chemical reaction for CH_3 disappearance in a discharge of methane is $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$.^{10,21} Therefore, the temporal evolution of the methyl radical concentration, $[\text{CH}_3] = n$, can be expressed as

$$\frac{dn}{dt} = -2K_1n^2 - K_2n \quad (1)$$

where K_1 is the rate constant for CH_3 recombination into C_2H_6 in the gas phase and K_2 is the diffusion and surface loss constant. When the recombination reaction is the dominant route for removing CH_3 , as it is most usually found in the literature, the

The Journal of Physical Chemistry, Vol. 98, No. 23, 1994 5863

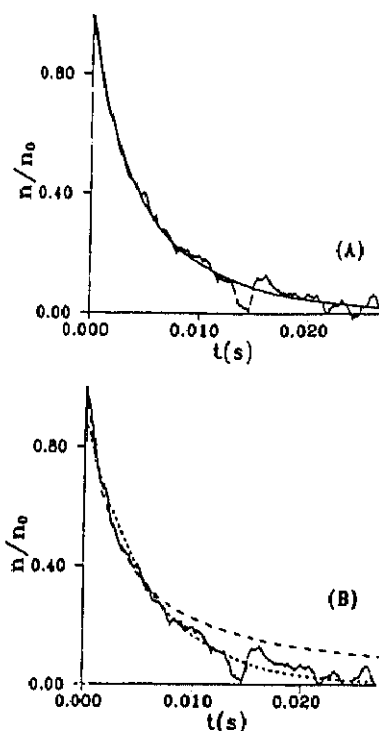


Figure 1. Decay of the CH_3 density after the discharge is turned off, obtained from the temporal evolution of the transmittance of the ${}^2\text{Q}_0(4)$ transition, at 3153.324 cm^{-1} . To measure it, 1 mbar of pure CH_4 with 400 sccm gas flow rate was used. The hollow cathode discharge was operated at 18.2 Hz, 800 V and 90 mA. (B) The best fits of the eqs 3 (short dashed line) and 2 (long dashed line) to the experimental curve. It can be seen that there is poor agreement between the pure recombination approximation of the long dashed line and the experimental result at the right-hand side of the figure; conversely the pure diffusion approximation (short dashed line) and the experimental curve disagree mainly at the left-hand side of the figure (near the origin of the time scale). (A) The best fit to the experimental curve of eq 4 (continuous regular line), where recombination and diffusion processes are taken into account.

solution of this equation can be approximately given by

$$n = n_0 / (1 + 2n_0K_1t) \quad (2)$$

and if diffusion and surface reactions were the dominant causes of CH_3 disappearance, the solution would be approximately

$$n = n_0 e^{-K_2t} \quad (3)$$

The general solution of the differential equation (1) when both processes are taken into account is given by

$$n = \frac{n_0 K_2 e^{-K_2t}}{2n_0 K_1 (1 - e^{-K_2t}) + K_2} \quad (4)$$

It can be seen that due to the second-order character of bimolecular recombination the temporal evolution given by eq 4 is sensitive to the initial density n_0 .

Figure 1 shows the temporal evolution of the normalized CH_3 density after the hollow cathode discharge is turned off, as it is obtained in this work from the absorption decay of the ${}^2\text{Q}_0(4)$ transition. As can be seen in Figure 1B, in contrast to other works on the decay of CH_3 concentration, obtained under quite different physical conditions,^{10,11,21,25} this curve could not be fitted just by assuming the limiting case of total recombination in the gas phase, given by eq 2; in order to adjust it the complete eq 4

was needed (Figure 1A). A similar behavior was found by Itabashi et al.³³ for the SiH₃ radical in a silane plasma.

Three decay curves, each one being the average of 256 cycles, were recorded at the same experimental conditions; the mean values of them gave

$$2\pi_0 K_1 = 149 \pm 23 \text{ s}^{-1}; K_2 = 144 \pm 27 \text{ s}^{-1}$$

The errors are expressed as the standard deviation of the set of three results and are in good agreement with the statistical errors obtained from the fit of each decay curve to eq 4.

Data on the recombination rate constant K_1 of CH₃ have been published before, as well as its dependence with temperature, pressure, and the nature of the third collider (mainly Ar and He). In our case, neutral species in the hollow cathode discharge were estimated to be close to ambient temperature,¹⁹ as was deduced from Doppler broadening and relative line absorption strengths. For this temperature a good agreement can be found among the CH₃ rate constants reported without buffer gas^{21,25} and those using buffer gases in the falloff region.^{1,22-24} The value that we have used, $K_1 = (4.5 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, has been obtained extrapolating the data of refs 22, 23, and 24 to zero Ar pressure for $T = 300 \text{ K}$ and agrees with the mean value of refs 21 and 25 measured without buffer gases (4.3×10^{-11} and $4.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively). Thus the CH₃ density turns out to be

$$n_0 = (1.7 \pm 0.3) \times 10^{12} \text{ molecules cm}^{-3}$$

equivalent to a CH₃ partial pressure of 6.3×10^{-5} mbar.

From the measurement of the K_2 value, some useful information about the diffusion and deposition processes of CH₃ can be inferred, if a more complete characterization of the plasma composition and surface conditions is done. This kind of measurements is now important because methyl radicals are considered to be the key active species in chemical vapor deposition of diamond (CVD) and other carbonated thin films.³⁶ The measurement of the CH₃ sticking coefficient in our laboratory using this method is in progress.

Dipole Moment

In the present work five lines of the ν_3 band of CH₃ at 3072.913, 3101.042, 3108.798, 3153.324, and 3154.746 cm⁻¹ have been observed. Among them, only those at 3153.324 and 3154.746 cm⁻¹ had been observed before.¹¹ One example of the obtained spectra around the ¹Q₀(4) line of CH₃¹¹ at 3153.3240 cm⁻¹ is illustrated in Figure 2. Figure 2A shows the transmittance spectrum of the discharge cell. Figure 2B shows the corresponding modulation of transmittance spectrum. The gain of the second phase-sensitive detector was calibrated previously.

In this part of the transmittance spectrum, two weak transitions appear. In order to determine whether they belonged to the precursor CH₄, a spectrum of 10 mbar of methane without discharge was recorded. Then they were identified as two R₄ lines of the 2 ν_2 band of CH₄ at 3153.199 and 3153.447 cm⁻¹.³⁴ Their lower levels lie at an energy of $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$. They appear also in Figure 2B.

The absorption of the 3153.324-cm⁻¹ transition of the ν_3 band of the methyl radical is so weak that with the present conditions its transmittance signals are completely buried in noise in the first spectrum and it can be observed only in the modulation of transmittance spectrum. Its detection in this case is possible just because the signals are collected by a zero method. In the same way, in Figure 2B two more CH₄ transitions at 3153.305 and 3153.389 cm⁻¹ appear. They had not been experimentally observed before and do not appear in the methane spectrum at 10 mbar. They were identified thanks to the theoretical predictions of J. C. Hilico on hot bands of methane.³⁹ The line

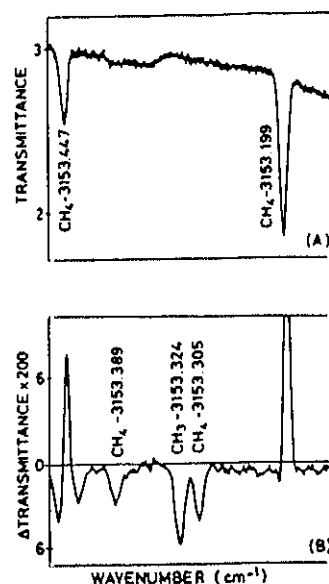


Figure 2. Spectra obtained around 3153.324 cm⁻¹ of the methyl radical. (A) The transmittance spectrum. Two CH₄ lines may be seen. (B) The modulated variation of transmittance spectrum, showing the ¹Q₀(4) line of the ν_3 band of CH₃. The same lines of CH₄ seen in part A and two other lines belonging to CH₄ hot band transitions appear also in part B, due to a variation in thermal population with the discharge of the lower energy levels. The experimental conditions are the same that in Figure 1.

observed at 3153.305 cm⁻¹ was identified as a R₃ line of the ($\nu_2 + \nu_4 - \nu_4$) band with a lower level energy of $\sim 1775 \text{ cm}^{-1}$ (calculated wavenumber 3153.311 $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$); the line observed at 3153.389 cm⁻¹ was identified as a R₁₄ line of the (2 $\nu_2 + \nu_4 - \nu_4$) band with a lower energy of $\sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ (calculated wavenumber 3153.399 $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$).

Since CH₄ is a stable species, an appreciable modulation in its concentration is not expected during each modulation period and its lines appearing in Figure 2B can all be explained as due to thermal population variations. This assumption is confirmed by the fact that the CH₄ signals observed in the modulation of transmittance spectra for transitions from high excited levels are large, while transitions from low energy levels change less if compared with the transmittance spectra and show signals of opposite sign. This effect is explained in detail in ref 19. This is not the case for the methyl radical. Since the concentration of CH₃ vanishes after the discharge is turned off in every discharge modulation period, and the transitions studied here arise from levels of low energy, whose populations undergo small population variations with small changes of temperature, the CH₃ signals in the variation of transmittance spectrum can be attributed to a true variation in methyl radical concentration from zero to the steady state in the plasma. Therefore, they allow us to obtain directly the absorption intensity of the CH₃ transitions. The temperature of the neutrals in the discharge was estimated to be 315 $\pm 15 \text{ K}$ by the measurement of Doppler broadening and line intensities variations.¹⁹ The peak absorbance of the ¹Q₀(4) line was measured to be 0.0098 ± 0.0007 for the experimental conditions employed in this work. Then, for an optical path length along the hollow cathode in the multipass cell of 840 cm, an absorption coefficient of

$$\alpha = (1.17 \pm 0.08) \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

may be inferred, with the assumption of an homogeneous CH₃ distribution within the light path inside the cathode during each semiperiod of discharge on, supported by time and geometrical considerations.

Transition Dipole Moment of the ν_3 Band of CH₃

The absorption coefficient α of a transition ($n \rightarrow m$) with a frequency ν_{nm} and with a Doppler width $\Delta\nu_D$ (hwhm) is given by the expression¹⁰

$$\alpha = \frac{8\pi^3}{3hc} \frac{\nu_{nm}}{\Delta\nu_D} |\mu_{nm}|^2 (N_m - N_n) \left[\frac{\ln 2}{\pi} \right]^{1/2} \quad (5)$$

where $N_m = [\text{CH}_3]_0 (g_N g_1 / Q_r Q_{NS} Q_v) e^{-E_m/KT}$ is the population in the state m ; $E_m = E(N, K)$ the rotational energy of the state m ($E_n - E_m = h\nu_{nm}$); $Q_r = (1/\sigma) 1.027 04 [T^3/B^3 C]^{1/2}$ is the rotational partition function; $Q_v = \prod_i (1 - \exp(-\omega_i hc/KT))^{-1}$ the vibrational partition function; Q_{NS} is the nuclear spin function (8 for CH₃); $\mu_{nm} = \langle m | \mu | n \rangle$ the dipole moment matrix element; and $g_1 = 4$ ($K = 0, J$ even), $g_N = 2N + 1$ and $|\mu_{nm}|^2 = A_{NK} \mu^2$ (A_{NK} , Hönl-London factor; μ , vibrational transition moment). In the vibrational partition function, Q_v , only the two lowest normal modes of CH₃, $\omega_2 = 606 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_4 = 1396 \text{ cm}^{-1}$, are taken into account. By substituting in eq 5 α and $[\text{CH}_3]_0$ from this work, and appropriate tabulated values for the other parameters, the transition dipole moment of the ν_3 band of CH₃ has been calculated to be

$$\mu_{\nu_3} = 0.029 \pm 0.005 \text{ D}$$

where for the estimation of the error in μ_{ν_3} , uncertainties in CH₃ concentration, absorbance, temperature and rate constant, have been taken into account.

Discussion

To the best of our knowledge, the transition dipole moment of the ν_3 band of the methyl radical had not been estimated either experimentally or theoretically up to now. On the contrary, the dipole moment of the ν_2 band of CH₃ was measured by Yamada and Hirota¹⁰ giving $\mu_{\nu_2} = 0.280 \pm 0.049 \text{ D}$; it seemed to be in reasonable agreement with the value inferred from the ν_2 band strength measured by Wormhoudt and McCurdy⁴⁰ and slightly higher than the theoretical value, $\mu_{\nu_2} = 0.22 \text{ D}$, determined by Botschwina et al.,¹⁵ using ab initio calculations. On the other hand, Snelson¹⁴ reported the absorbance ratio between the ν_2 and ν_3 fundamental bands of CH₃ in a neon matrix, measured by Fourier transform IR spectroscopy, giving $A_2/A_3 \sim 9$. This result implied $\mu_{\nu_2}/\mu_{\nu_3} \sim 3$. Then, taking into account the experimental μ_{ν_2} result of Yamada and Hirota, a value of $\mu_{\nu_3} \sim 0.09 \text{ D}$ would be inferred. Nevertheless, up to now it has been thought that the μ_{ν_3} value would be notoriously smaller than this one^{17,18,40} and our result tends to confirm this assumption.

In an attempt to clarify the origin of this disagreement, one fact concerning the experimental μ_{ν_2} value must be taken into account. As Wormhoudt and McCurdy⁴⁰ suggest in their work on the strength of the ν_2 band of CH₃, the recombination rate constant, K_1 , used by Yamada and Hirota in order to estimate the CH₃ concentration, might not be appropriate enough if data about CH₃ recombination published afterwards are considered. They used a value of $K_1 = 4.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ from Laguna and Baughcum,²⁵ who measured it at 300 K in 2–20 Torr of Ar and He and found no measurable pressure or third-body dependence. More recent data reported in the literature show that these kinds of dependence do exist and are significant. Such measurements suggest that, under the conditions of the Yamada and Hirota study, which used di-*tert*-butyl peroxide (DTBP) as a third body and reported a temperature of 600 K, the true recombination rate coefficient might be smaller. The actual value for the rate constant applicable to the Yamada and Hirota study is difficult to determine since to our knowledge there are no measurements of the third-body collision efficiency in DTBP; but in order to be able to compare the μ_{ν_2} value with our μ_{ν_3} result, we have estimated a value for $K_1 \approx (1.0 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the conditions of ref 10. This estimation is

based on refs 22–24 employing azomethane/argon^{22,23} and acetone/argon²⁴ mixtures at 577 K, and measuring it at the falloff region. From this recalculated value of K_1 , a value $\mu_{\nu_2} = 0.129 \pm 0.022 \text{ D}$ would be obtained. Now, if we compare this transition dipole moment with that of the ν_3 fundamental band obtained in this work, a ratio

$$\mu_{\nu_2}/\mu_{\nu_3} = 4.4 \pm 1.6$$

is inferred. It is in reasonable agreement with Snelson's¹⁴ result, between the error limits, and confirms the predictions of refs 17 and 18 about a value of μ_{ν_3} lower than believed, although taking into account that the μ_{ν_2} value seems also to be lower than it was believed until now.

Conclusions

In this work the dipole moment of the weak ν_3 band of CH₃ has been obtained for the first time. The comparison with a revised value of the experimentally obtained dipole moment of the ν_2 band shows a fair agreement with the absorbance ratio between the ν_2 and ν_3 bands, measured in ref 14. Nevertheless, more detailed studies about recombination rate constants would be useful in order to have a more precise value of μ_{ν_3} and some theoretical support in the calculation of the intensity of the ν_3 band would be convenient.

Acknowledgment. We thank Dr. J. C. Hilico for sending us the whole relation of the CH₃ hot band transitions belonging to the observed regions and Dr. R. Escibano for the careful revision of this manuscript. We also acknowledge the financial support of the Spanish DGICYT (Project PB91-0128).

References and Notes

- (1) Tsang, W.; Hampson, R. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1986, 15, 1087.
- (2) Ravishankara, A. R. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1988, 39, 367.
- (3) Suzuki, H. *Prog. Theor. Phys.* 1979, 62, 936.
- (4) Herzberg, G. *Proc. R. Soc. London* 1961, A262, 291.
- (5) Foster, S. C.; Miller, T. A. *J. Phys. Chem.* 1969, 93, 5986.
- (6) Hudgens, J. W.; Guiseppe, T. G.; Lin, M. C. *J. Chem. Phys.* 1983, 79, 571.
- (7) Davidson, D. F.; Chang, A. Y.; di Rosa, M. M.; Hanson, R. K. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1993, 49, 559.
- (8) Suzuki, T.; Hirota, E. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 2387.
- (9) Yamada, C.; Hirota, E.; Kawaguchi, K. *J. Chem. Phys.* 1981, 75, 5256.
- (10) Yamada, C.; Hirota, E. *J. Chem. Phys.* 1982, 78, 669.
- (11) Amano, T.; Bernath, P. F.; Yamada, C.; Endo, Y.; Hirota, E. *J. Chem. Phys.* 1982, 77, 5284.
- (12) Amano, T.; Bernath, P. F.; Yamada, C. *Nature* 1982, 296, 372.
- (13) Chu, J. O.; Flynn, G. W.; Chen, C. J.; Osgood, R. M., Jr. *J. Chem. Phys. Lett.* 1985, 119, 206.
- (14) Snelson, A. *J. Phys. Chem.* 1976, 74, 537.
- (15) Botschwina, P.; Fleish, J.; Meyer, W. *J. Chem. Phys.* 1983, 74, 321.
- (16) Donaldson, D. J.; Leone, S. R. *J. Chem. Phys.* 1986, 85, 817.
- (17) Donaldson, D. J.; Leone, S. R. *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 3128.
- (18) Amano, T. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1983, 92, 565.
- (19) Tanarro, I.; Sanz, M. M.; Bermejo, D.; Domingo, C.; Santos, J. *J. Chem. Phys.* 1994, 100, 238.
- (20) Tanarro, I.; Sanz, M. M.; Domingo, C.; Bermejo, D.; Santos, J. Presented at the XXII International Symposium on Free Radicals, Dordrecht, The Netherlands, 1993.
- (21) Toyoda, H.; Kojima, H.; Sugai, H. *Appl. Phys. Lett.* 1989, 54, 1507.
- (22) MacPherson, M. T.; Phylling, M. J.; Smith, M. J. *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 2268.
- (23) MacPherson, M. T.; Phylling, M. J.; Smith, M. J. *J. Chem. Phys. Lett.* 1983, 94, 4941.
- (24) Slagle, I. R.; Gutman, D.; Davies, J. W.; Phylling, M. J. *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 2455.
- (25) Laguna, G. A.; Baughcum, S. L. *J. Chem. Phys. Lett.* 1982, 88, 568.
- (26) Foster, S. C.; McKeellar, A. R. E. *J. Chem. Phys.* 1984, 81, 3424.
- (27) Warner, H. E.; Fox, A.; Amano, T.; Bohme, D. K. *J. Chem. Phys.* 1989, 91, 5310.
- (28) Pine, A. S. Report NSF/ASRA/DAR 78-24562, Washington, 1980.
- (29) Rothman, L. S.; Gamache, R. R.; Tipping, R. H.; Rinsland, C. P.

5866 *The Journal of Physical Chemistry, Vol. 98, No. 23, 1994*

Tanarro et al.

- Smith, M. A. H.; Chris Benner, D.; Malathy Devi, V.; Flaud, J. M.; Camy-Peyret, C.; Perrin, A.; Goldman, A.; Massie, S. T.; Brown, L. R.; Toth, R. A. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1992, 48, 469.
- (30) Husson, N.; Bonnet, B.; Scott, N. A.; Chedin, A. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1992, 48, 509.
- (31) Bermejo, D.; Domecch, J. L.; Cancio, P.; Santos, J.; Escribano, R. *Laser Spectroscopy IX*, Academic Press: New York, 1989; p 126.
- (32) Pine, A. S. *J. Opt. Soc. Am.* 1974, 64, 1683.
- (33) Oka, T. *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45, 531.
- (34) Jagod, M. F. *Laser Techniques for state-selected and state to state*

chemistry; SPIE: Los Angeles, 1993; Vol 1858, p 102.

- (35) Itabashi, N.; Kato, K.; Nishiwaki, N.; Goto, T.; Yamada, C.; Hirota, E. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1989, 28, L325.
- (36) Celli, F. G.; Butler, J. E. *J. Appl. Phys.* 1992, 71, 2877.
- (37) Sanz, M. M.; Abad, L.; Herrero, V. J.; Tanarro, I. *J. Appl. Phys.* 1992, 71, 5372.
- (38) Hunt, R. H.; Lolck, J. E.; Robiette, A. G.; Brown, L. R.; Toth, R. A. *J. Mol. Spectrosc.* 1982, 92, 246.
- (39) Hilico, J. C. private communication.
- (40) Wormhoudt, J.; McCurdy, K. E. *Chem. Phys. Lett.* 1989, 156, 47.



SPIE—The International Society for Optical Engineering

PROCEEDINGS

11th Symposium and School on

High-Resolution Molecular Spectroscopy

Alexander I. Nadezhdinskii
Yurii N. Ponomarev
Leonid N. Sinitsa
Chairs/Editors

28 June–3 July 1993
Moscow, Russia

Sponsored by
SPIE Russia Chapter
Institute of Atmospheric Optics, Russia
General Physics Institute, Russia
Scientific Council on Spectroscopy, Russian Academy of Sciences
Atmospheric Spectroscopy Working Group of Radiation Commission,
Russian Academy of Sciences

Published by
SPIE—The International Society for Optical Engineering



Volume 2205

SPIE (The Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers) is a nonprofit society dedicated to the advancement of optical and optoelectronic applied science and technology.

High Resolution Infrared Difference Frequency Laser Spectroscopic Characterization of Methane Discharge Plasmas.

D. Bernejo, P. Cancio, C. Domingo, R. Escribano, J. Santos, M. M. Sanz and I. Tanarro.

Instituto de Estructura de la Materia, C.S.I.C., Serrano 123, 28006 Madrid, Spain.

ABSTRACT

Using an original double modulation set-up of an IR difference frequency laser spectrometer and a hollow cathode discharge cell with methane, in addition to a double phase sensitive detection method, it has been possible to distinguish between ν_3 band spectral lines of the CH_3 radical and the much stronger lines belonging to the C-H stretching bands of the precursor and other stable species (C_2H_4 , C_2H_6) that appear in the discharge.

The method has proved to be very sensitive to detect population variations versus temperature of very weak transitions from highly excited levels of CH_4 and other stable species. The temperature characterization of several neutral species involved in the hollow cathode discharge has been tested and remarkably low temperatures have been obtained. An extension of this spectroscopic method to microwave or radio-frequency discharges, extensively used for different physical processes, seems possible with a low frequency modulated turn on and off of their electrical power sources.

INTRODUCTION

Methane plasmas are at present the subject of very active research because electrical discharges of methane are increasingly used to investigate the deposition processes of various kinds of carbon or diamond thin films¹. These discharges provide some stable recombination products like ethane or ethylene and some intermediate species, for example the methyl radical, which is considered to be the key active species in such plasma deposition processes². On the other hand methane is one of the major air pollutants, its atmospheric concentration increasing 1% per year due to anthropogenic causes. In methane combustion, as much as in stratospheric chemistry, the hydrogen abstraction by O atoms to give OH and CH_3 radicals is known as one of the most important primary processes^{3,4}.

The infrared spectral region around 3000 cm^{-1} is very adequate to characterize this kind of processes and to study the incidence of the different species involved because the C-H stretching bands of all hydrocarbons appear there^{5,6}. It may be covered at high resolution without discontinuities with the difference frequency laser system developed by Pine⁷. Moreover, this region is suitable to investigate hydrocarbons stratospheric composition because of the atmospheric window at $3\text{ }\mu\text{m}$.

In this work the methane plasma produced in a refrigerated hollow cathode discharge cell has been spectroscopically characterized using a difference frequency laser spectrometer. A double modulation set up of the laser radiation and the electrical discharge developed by us, in addition to a double phase sensitive detection method has been used. It has proved to be very useful to detect long lived unstable species, difficult to study with other spectroscopic techniques. With this method it has been possible to distinguish between spectral lines of the CH_3 radical and the much stronger lines of the precursor CH_4 or other stable species, C_2H_4 and C_2H_6 , present in the discharge at several orders of magnitude higher concentrations. The method has allowed also the temperature characterization of the hollow cathode CH_4 discharge and a study of the temporal evolution of the involved species.

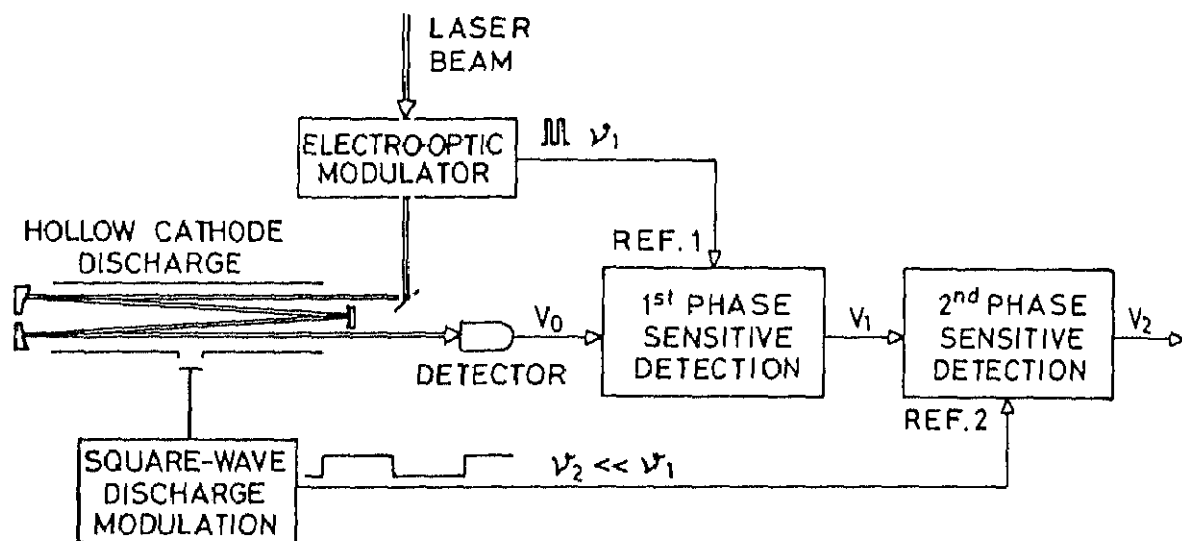


Fig. 1. Experimental details of the spectroscopic technique used in this work, showing the double modulation of the laser spectrometer and the discharge and the double phase sensitive detection.

EXPERIMENTAL SET-UP

The double modulation spectroscopic technique used in this work is shown schematically in Fig. 1. It consists essentially in the following: the IR laser beam employed for absorption spectroscopy is modulated at high frequency ν_1 before the absorption cell; on the other hand the hollow cathode discharge is modulated at low frequency ν_2 with the object of modulating efficiently unstable species of long lifetimes such as CH_3^+ . An IR detector collects the laser beam once it has travelled through the cell. This signal, V_0 , has two well defined modulation components at frequencies ν_1 and ν_2 , usually accompanied by a large amount of noise, arising from background blackbody radiation and laser amplitude instabilities. The signal is sent to a first phase sensitive detection stage synchronized with the high laser modulation frequency. The integration time constant of this phase sensitive detection is small enough not to disturb signals at the discharge modulation frequency. Its output, V_1 , is collected by a second phase sensitive detection stage synchronized at the low discharge modulation frequency; its integration time constant is large enough to reject efficiently low frequency noise components. The output of this second stage, V_2 , provides a signal due to the variations in the transmittance spectrum at the discharge modulation frequency. In this way even very small absorptions arising from species modulated by the discharge can be observed.

For a better understanding of the whole process, Fig. 2 shows V_0 , V_1 and V_2 signals at three laser wavelengths. For simplicity noise fluctuations have not been included. λ_1 represents a spectral wavelength where cell absorption does not occur, therefore the transmittance signal V_1 is maximum, λ_2 represents an absorption wavelength of a species whose concentration or population does not change with the discharge. A decrease in transmittance can be observed in V_1 . It is to be noticed that λ_1 and λ_2 transmittance signals (V_1) are not modulated, therefore V_2 output is zero in both cases. λ_3 represents an absorption wavelength of a species whose concentration or population changes with the switching of the discharge. The corresponding transmittance variations in V_1 being detected by the second phase sensitive detection stage, V_2 . For transients, whose

population disappear during the non-discharge modulation half-period, the absorption signal is the ratio between V_2 and the baseline of the transmittance spectrum V_2 at the wavelength λ_3 . Being a zero detection method, the V_2 signal may be conveniently amplified for better observation without the severe saturation limits of conventional transmittance spectroscopy. Usually absorptions of unstable species are very small due to their low concentration values, so a linear dependence between this signal and density values may be considered. With this method, the density of stable and unstable species may be evaluated simultaneously, but separately, from the V_1 and V_2 spectra respectively.

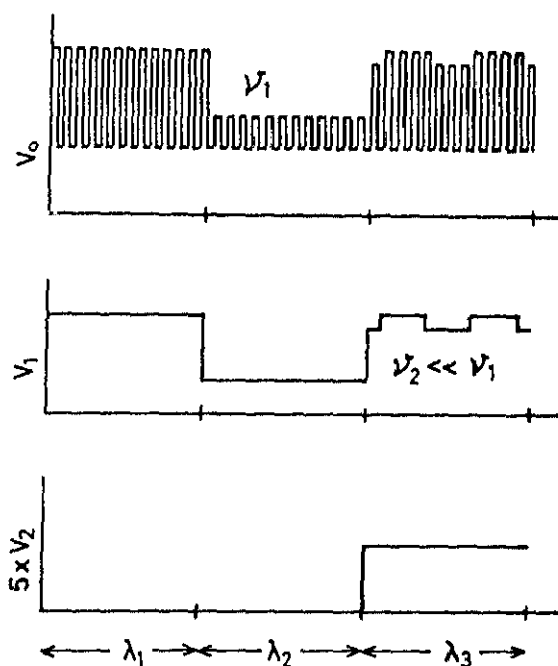


Fig.2. Signals of the IR detector (V_0), the first (V_1) and the second (V_2) phase sensitive detection stages to three different spectroscopic wavelengths. λ_1 : no absorption; λ_2 : absorption of a stable species; λ_3 : absorption of an unstable species.

The difference frequency laser spectrometer used in this work has been constructed in our laboratory following the design of Pine. It has been described previously⁹. Typically about $1 \mu\text{W}$ of IR radiation, 1 MHz linewidth, is generated at 3000 cm^{-1} . The wavelength coverage is from 2.2 to $4.2 \mu\text{m}$. Laser radiation has been modulated at 15 KHz by means of an electro-optic modulator. Two liquid nitrogen refrigerated InSb detectors in a dual beam configuration and two lock-in amplifiers, synchronized with the electro-optic modulator, are used to obtain the transmittance spectrum. It is given as the ratio between signal and reference outputs, divided analogically for noise reduction purposes. This system forms in our case the first phase sensitive detection stage of Fig. 1, its integration time constant being 1 ms. Although the generated IR power is 10^4 to 10^5 times greater than the noise equivalent power of the detectors, in spite of the dual phase sensitive detection and ratio normalization process, the best signal/noise attained in the transmittance spectrum is about 10^3 because of interference fringes, dye laser instabilities and IR beam wandering. A subtraction method¹⁰ proved to be even less efficient in this case.

The design of the hollow cathode discharge cell was based on that of Van den Heuvel and Dynamus¹¹ and is described elsewhere^{12,13}. The anode and the cathode are refrigerated by water. A multipass White cell configuration¹⁴ with optical path length above 8 m inside the cathode has been used. Modulation of the discharge at frequencies below 80 Hz has been applied with the aid of a 1500 V, 150 mA DC source made in the laboratory, feeding a set of transistors activated with a square-wave generator. A third lock-in amplifier synchronized at this frequency forms the second phase-sensitive detection stage of Fig.1; the integration time constant is 1 s.

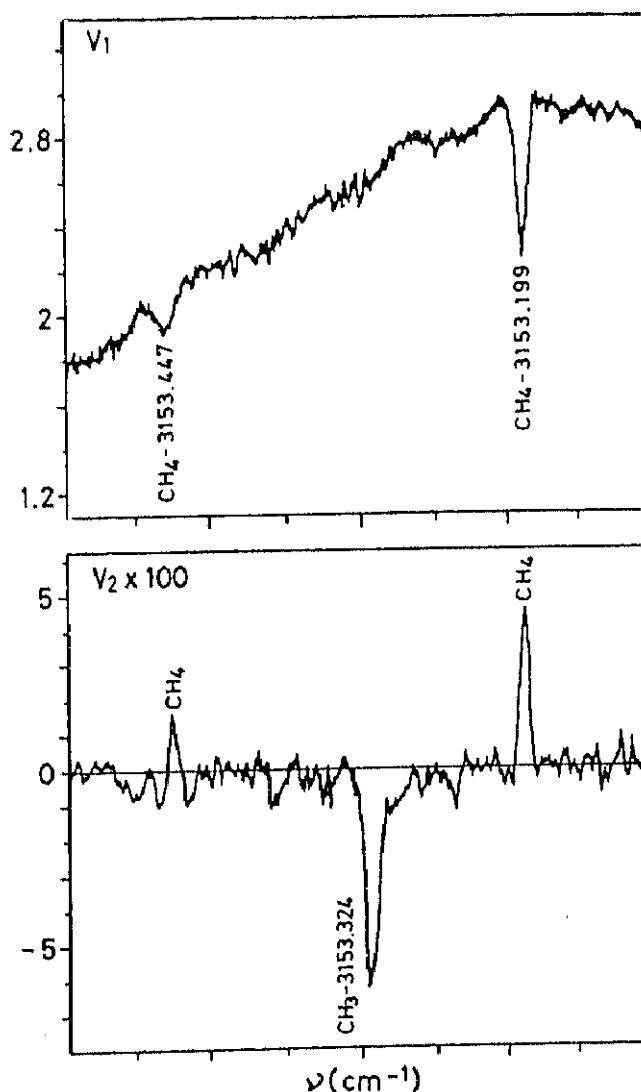


Fig.3. Example of the two simultaneously obtained spectra. V_1 is the transmittance spectrum. Two CH_4 lines may be seen. V_2 is the modulated variation of transmittance spectrum. In this figure a line of the ν_3 band of CH_3 radical appears. Two lines of CH_4 appear also in V_2 due to a variation in thermal population with the discharge of the lower energy levels.

RESULTS

Fig.3 shows an example of the obtained transmittance (V_1) and variation of transmittance (V_2) spectra around 3153.3 cm^{-1} . Discharge conditions were $V = 800 \text{ V}$, $I = 45 \text{ mA}$, discharge modulation frequency $\nu_2 = 64 \text{ Hz}$, CH_4 pressure = 1 mbar , gas flux = 7 l.mbar/s . In the transmittance spectrum, V_1 , two transitions can be weakly appreciated. To identify them a spectrum of 10 mbar of static CH_4 without discharge was recorded. It confirmed that these lines belonged to methane and not to other stable products of the discharge, easily observable in other spectral regions.

In the variation of transmittance spectrum V_2 a line at 3153.324 cm^{-1} not appreciable in V_1 appears. It has been identified as belonging to CH_3 . Up to now only the Zeeman modulation technique applied by Amano et al^{15,16} had allowed to find the high resolution IR spectra of the ν_3 band of CH_3 . With this new method some lines not reported in Ref.16 have now been observed.

Methane transmittance variations can be appreciated also in the V_2 spectrum. Being CH_4 a stable species, an appreciable modulation in its concentration is not expected. These variations can be explained as due to thermal population variations. This assumption is confirmed by the fact that, in other regions, variations in V_2 of opposite sign for transitions from very different lower energy levels appear¹⁷. From Doppler broadening and population variation of several lines of the CH_3 radical, CH_4 and the stable products C_2H_4 and C_2H_6 , an increase in translational and vib-rotational temperature due to the discharge around 20 K above laboratory temperature has been obtained. So a really cold gas temperature for neutrals in the hollow cathode plasma in comparison with other discharges is inferred.

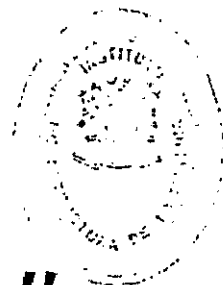
REFERENCES

1. F. G. Celii and J. E. Butler, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42**, 643 (1991).
2. Y. Catherine, A. Pastol, L. Athouel and C. Fourier, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **18**, 923 (1990).
3. K. N. Rao and A. Weber (eds): "Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium", Academic Press, London 1992.
4. A. R. Ravishankara, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **39**, 367 (1988).
5. L. S. Rothman, R. R. Gamache, R. H. Tipping, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, D. Chris Benner, V. Malathy Devi, J. M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Perrin, A. Goldman, S. T. Massie, L. R. Brown and R. A. Toth, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48**, 469 (1992).
6. A. S. Pine, Report NSF/ASRA/DAR 78-24562, Washington (1980).
7. A. S. Pine, *J. Opt. Soc. Am.* **64**, 1683 (1974).
8. C. Yamada and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **78**, 669 (1982).
9. D. Bermejo, J. L. Domenech, P. Cancio, J. Santos and R. Escribano, *Laser Spectroscopy IX*, 126 (1989), Academic Press.
10. D. J. Nesbitt, H. Petek, C. S. Gudeman, C. B. Moore and R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **81**, 5281 (1984).
11. F. C. Van den Heuvel and A. Dynamus, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 219 (1982).
12. M.M. Sanz, L. Abad, V. J. Herrero and I. Tanarro, *J. Appl. Phys.* **71**, 5372 (1992).
13. D. Bermejo, P. Cancio, C. Domingo, R. Escribano, V. J. Herrero, J. Santos, M. M. Sanz and I. Tanarro at I South European Conference on Atomic and Molecular Physics, Gandfa, Spain (1992).
14. J. U. White, *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 285 (1942).
15. T. Amano, P. F. Bernath and C. Yamada, *Nature* **196**, 372 (1982).
16. T. Amano, P. F. Bernath, C. Yamada, Y. Endo and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **77**, 5284 (1982).
17. I. Tanarro, M. M. Sanz, D. Bermejo, C. Domingo and J. Santos, to be published in *Appl. Phys. Lett.*



SPIE—The International Society for Optical Engineering

PROCEEDINGS



Laser Techniques for State-Selected and State-to-State Chemistry II

John W. Hepburn
Chair/Editor

27–29 January 1994
Los Angeles, California

Sponsored and Published by
SPIE—The International Society for Optical Engineering

R-2413



Volume 2124

SPIE (The Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers) is a nonprofit society dedicated to the advancement of optical and optoelectronic applied science and technology.

NEW VERY SENSITIVE DOUBLE MODULATION TECHNIQUES FOR THE DETECTION OF HIGH RESOLUTION INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF RADICALS, MOLECULAR IONS AND EXCITED STATES OF STABLE MOLECULES.

C. Domingo, I. Tanarro, M. M. Sanz, J. Santos, D. Bermejo and C. Aroca*

Inst. de Estructura de la Materia, CSIC, Serrano 123, 28006 Madrid, Spain.

*Fac. de Ciencias Físicas, U. Complutense, 28040 Madrid, Spain.

ABSTRACT

Two new double modulation techniques for infrared absorption spectroscopy of transient molecules are described. Both of them are based in the modulation in concentration of the unstable species and the modulation in amplitude of the laser radiation. One of the methods is specific for short lived transients; the first results obtained with it for the H_3^+ spectrum are given. The other one is more suitable for longer lived species; it has been applied to the study of the ν_2 band of CH_3 and vibrational excited states of methane.

INTRODUCTION

The use of molecule specific modulation techniques with subsequent phase sensitive detection is commonly required in high sensitivity absorption spectroscopy of transient species in order to detect their, generally, very weak spectra. Among these techniques, concentration, velocity, Zeeman and Stark modulation are commonly used. In the modulation of concentration procedure the fragment density is modulated when a discharge is switched on and off periodically, and it is in principle the best scheme for being used with any kind of transient species. It works equally well for ionic and neutral fragments, does not require an unpaired electron and the modulation efficiency is independent of the rotational-state.

However, the modulation techniques of transients sometimes are not enough sensitive to recover their absorption spectra from noise. The sensitivity is fundamentally limited by the dynamic range of the lock-in amplifier used in the phase sensitive detection and its effective bandwidth. Concerning the modulation of concentration, this can be the case when studying relatively long lived species which can only be efficiently modulated at low discharge frequencies, where electrical background noise is higher. Significant background noise can also appear when studying shorter lived species which can be modulated at higher frequencies but have low production efficiencies or disappear too fast to have an appreciable concentration. Sometimes the modulated discharge is by itself an important source of electrical noise at the modulation frequency. Moreover, light emission appears at the same frequency and can be partially superimposed to the absorption signal when its optical discrimination is not complete.

A method increasingly used to reject these remaining kinds of noise in absorption spectroscopy of transients is to modulate also the absorption source radiation at a frequency different of the discharge frequency. This was done for example by Endo et al¹ with discharge and source frequency modulation to obtain the diode laser spectrum of the SF radical and by Havenith et al² with a corona discharge in a jet and source frequency modulation, for their studies about clusters.

In this work two original double modulation techniques for IR absorption spectroscopy of transients are shown. In both of them the transient species (neutrals or ions) are modulated in concentration and the radiation source is modulated in amplitude, not in spectral frequency, at modulation frequencies in the range of KHz. One of the

techniques is suitable for long lived transient species. It employs low discharge frequencies (\sim Hz) and two phase sensitive amplification stages placed in series. This method has been used for the detection of the ν_3 band of the methyl radical and some vibrational excited states of the stable species produced in a discharge of CH_4 . The other one is specific for transient species which are short lived in the laboratory conditions; it employs modulation of concentration frequencies of some KHz and a single phase sensitive amplification stage synchronized at the sum frequency. Our first results of H_3^+ detected in an H_2 discharge have been obtained with this technique.

DETECTION OF LONG LIVED TRANSIENTS

EXPERIMENTAL METHOD

The two double modulation techniques developed in this work are employed here with an infrared difference frequency laser spectrometer and a refrigerated hollow cathode discharge cell with an optical White multipass configuration. Because of the electrodes asymmetry, this cell acts as an electrical rectifier where the discharge is only sustained during one of the semiperiods, while the anode is positively polarized, providing an effective modulation of transients concentration. The difference frequency laser spectrometer is based on the design of Pine³. It provides a wavelength coverage from 2.2 to 4.2 μm which can be swept in a continuous form. About 1 μW of IR radiation is obtained at 3.3 μm with a linewidth of 3 MHz.

The experimental set-up used in this work for the detection of long lived transient species, such as CH_3 , has been published elsewhere⁴. Briefly, the IR laser radiation is modulated at 15 KHz by an electro-optic modulator and the hollow cathode cell is modulated at \sim 18 Hz by a controlled high voltage source. Two liquid N_2 refrigerated photovoltaic InSb detectors and two lock-in amplifiers synchronized with the electro-optic modulator are used to detect the laser radiation and the absorption signal respectively. From them, the transmittance spectrum is obtained in an analog divider. Its response feeds a third lock-in synchronized at the discharge frequency whose output provides the variation of transmittance spectrum.

Because this experimental technique allows the simultaneous, but independent detection of the transmittance T and the variation of transmittance ΔT spectra of the discharge, information about transients and about the stable species involved in the discharge are available at the same time. And so, it can be a useful tool to characterize quantitatively the whole composition and behavior of the plasma. Moreover small changes in the gas temperature induced by a variation of the physical conditions in the discharge, which imply Doppler broadening and population changes in the energy levels of stable molecules, can be detected by this method with high sensitivity. This fact can be useful in order to determine the plasma temperature and to identify some unassigned transition of hot bands of these species.

RESULTS

With the former method, a discharge of methane has been used to study the ν_3 band of CH_3 ⁵. Some vibrational excited states of methane and other stable molecules such as C_2H_4 and C_2H_6 produced in the discharge have been also studied. In order to show the sensitivity and applicability of the method, Fig. 1 displays the results obtained for three different CH_4 discharge pressures. Left figures show the transmittance spectra of the discharge. Two transitions of the precursor CH_4 and one line of the product C_2H_4 can be observed. Because CH_3 density at each discharge semiperiod is either very low or negligible alternatively, its absorption is all the time too small to be distinguished from noise in any of the transmittance spectrum. Nevertheless a CH_3 spectral line at 3153.324 cm^{-1} , identified as a $Q_0(4)$ transition⁶ can be clearly observed in the upper ΔT spectrum at 0.5 mbar. Signals originated by CH_4 and C_2H_4 in the ΔT spectra due to population variations can be easily observed also. Plus

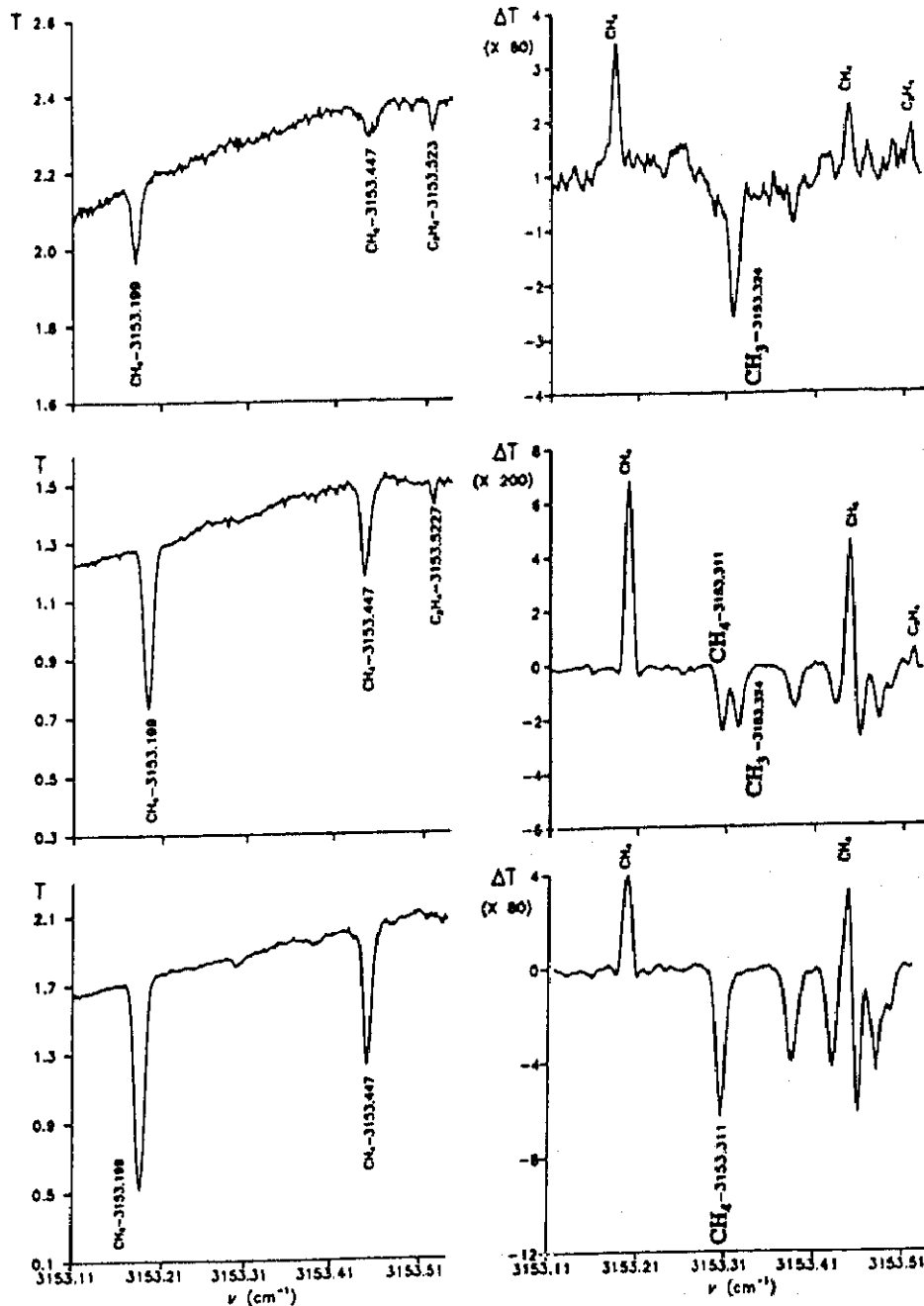


Fig.1. Transmittance spectra T (left) and variation of transmittance spectra ΔT (right) of a hollow cathode discharge of CH_4 around 3153 cm^{-1} at three pressures: from up to down, 0.5, 2.0 and 4.0 mbar. Discharge conditions were: 1000V, 30mA.

or minus sign in the ΔT spectra indicate a decrease or increase in population respectively of the departure levels of the transitions. From Doppler broadening and line intensities relations, a translational and vib-rotational temperature increase of 15 ± 3 °C with respect to the room temperature is obtained when the discharge is on.

Middle figures show the spectra obtained with 2 mbar of CH_4 . In this figure the appearance in the ΔT spectrum of some additional lines not seen in the upper one can be observed. These transitions have not been reported before; subsequently they have been identified as belonging to hot bands of CH_4 ,⁷ and are too weak to be observed in the transmittance spectrum, even at CH_4 pressures ~ 10 mbar. Higher pressures should not be used because of pressure broadening of the lines. From this spectrum, an additional increment in the temperature of the discharge may be inferred when the pressure is increased from 0.5 to 2 mbar. Moreover a relative decrease in the intensity of the CH_3 line and therefore in its concentration can be observed. Similarly the C_2H_4 line of the T spectrum decreases, showing that the concentration of this reaction product becomes also smaller.

The lowest T and ΔT spectra have been obtained with 4 mbar of CH_4 . In the ΔT spectrum the disappearance of the CH_3 and the C_2H_4 signals can be observed; nevertheless CH_4 transitions from hot bands increase. In the T spectrum the C_2H_4 signal also disappear completely. Although the goal of this work is not to characterize in detail the discharge, the former example can demonstrate the capabilities of the method.

DETECTION OF SHORT LIVED TRANSIENTS

EXPERIMENTAL METHOD

When frequencies $\sim \text{KHz}$, commonly employed in the study of short lived species, are used to modulate the discharge, the previous described double modulation method with two phase sensitive detectors placed in series cannot be further applied; the main limiting factor being in this case the minimum available or practical integration time constant of the first phase sensitive detector stage. So another detection scheme has been designed and used in this work for absorption spectroscopy of these species. It is based in the detection of the transmittance signal by means of a single lock-in amplifier synchronized at the sum frequency of both, concentration and laser amplitude, modulation signals. Inversely, this scheme cannot be applied to long lived transients as CH_3 and low modulation of concentration frequencies because, in this case, the sum frequency is very close to that of the laser modulation one. Then, in spite of the input bandpass filter and the small low pass bandwidth that can be selected by means of a long integration time constant, the lock-in cannot reject the laser modulation signal; this one is usually much larger in amplitude than the transmittance signal, and can even exceed the available maximum dynamic range.

One of the problems appearing when the sum frequency is detected with a single phase lock-in, is to generate an adequate, stable enough, reference signal. If the two original frequencies are not independent, this is not difficult. This was the case in the saturation spectroscopy experiment of Sorem and Schawlow⁸, where the two counter-propagating laser beams were modulated at different frequencies by the same chopper with two series of grooves spinning at the same angular velocity. Nevertheless this situation is usually not available. Commonly both frequencies are generated by two independent sources and the phase difference between them changes in a wandering mode. To solve this question, a single generator of the two f_1 and f_2 references, as much as the $f_1 + f_2$ sum frequency would be convenient.

In this work, an electronic circuit with three frequency outputs f_1 , f_2 and $f_1 + f_2$ has been developed. It consists of a single high frequency oscillator which feeds three sets of several programmable frequency dividers placed in series up to 2^n , each set with a conveniently selected n_i divisor value. Since the three signals originate from the same electric oscillator, their phases remain always related. The only numerical condition is that the integer

values which divide the oscillator frequency must fulfill the relation $1/n_{1,2} = 1/n_1 + 1/n_2$. Among these values, those which provide an $f_1 + f_2$ value equal to a multiple of f_1 or f_2 should be rejected in order to avoid the input of harmonics. Although the difference frequency can also be accepted, it has not been used because it lies amid larger background noise. The discharge modulation signal has been applied with a step-up transformer.

Havenith et al² detected the sum frequency absorption signal of Van der Waals clusters in a modulated jet with a diode laser independently modulated in frequency. Sum frequency reference signal was generated by means of an analog multiplier and a music equalizer acting as a filter. Nevertheless bandpass filters cause changes in phase which strongly depend on the frequency of the signal; so small variations in the modulation frequencies, and consequently in the sum frequency, can originate unadverted changes in the phase adjustment of the lock-in. Because of its mode of generation, our scheme does not require any bandpass filter to obtain the reference sum frequency.

RESULTS

Fig.2 shows our preliminary result about the observed ΔT spectrum of the ν_2 $R_0(1)$ H_3^+ transition at 2725.903 cm^{-1} in a discharge of pure H_2 . The weaker nearest line at 2726.213 cm^{-1} has been detected also.

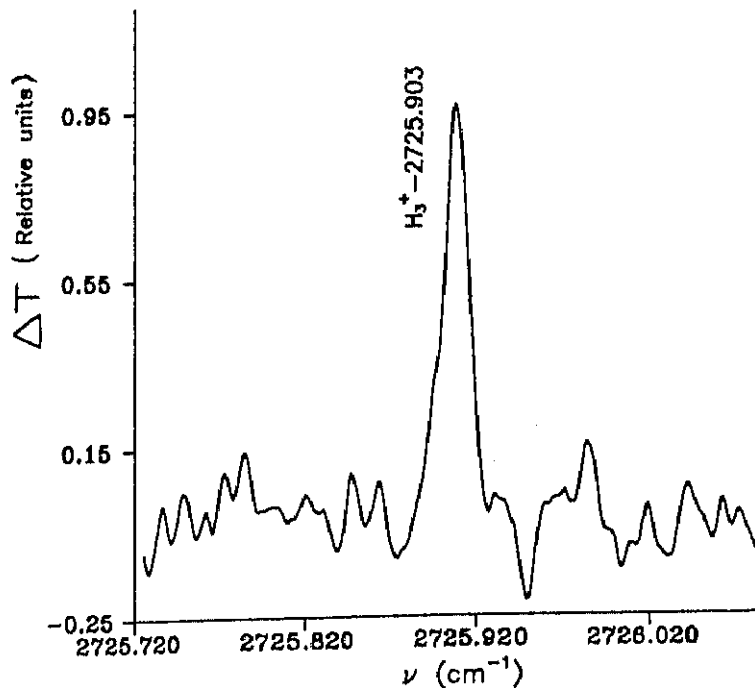


Fig.2. The variation of transmittance spectra ΔT of a discharge of H_2 . The H_3^+ transition at 2725.903 cm^{-1} is shown. The discharge conditions were H_2 pressure = 1.4 mbar, 1020 V, 87 mA. The laser modulation frequency was 7.02 KHz and the discharge frequency was 4.7 KHz.

The infrared absorption spectrum of H_3^+ was observed firstly in 1980⁹ and since then this spectrum has been studied in detail by Oka and coworkers¹⁰, mainly by means of the, specific for ions, technique of velocity modulation spectroscopy. Besides of its central role in interstellar chemistry, H_3^+ is the most abundant ionic species in hydrogen plasmas. Majewski et al¹¹ studied, by means of Fourier transform spectroscopy, the H_3^+ emission in a high pressure hollow cathode cell. To distinguish the spectra of the different neutral and ionic species in that cell, the observation of the dependence of their intensity on gas pressure was needed. Although only some preliminary results have been obtained up to now, the modulation of concentration spectroscopic method can be an aid for the study of the whole species involved in the H_2 plasmas. The transmittance spectrum T can be easily obtained with a second lock-in, fed by the infrared detector, and synchronized at the laser modulation frequency; then, simultaneous information about stable and transient species can be obtained in the T and ΔT spectra respectively.

CONCLUSIONS

Two concentration and laser amplitude, double modulation spectroscopic methods, for the study of transient molecules have been presented, in order to achieve higher sensitivity than the single modulation of transients techniques. One method is specific for short lived species, the other one can be used efficiently with long lived species in the laboratory conditions.

ACKNOWLEDGEMENTS

We wish to thank J. Rodriguez for his contribution to the electronic developments. The Dirección General de Investigación Científica y Técnica, DGICYT, of Spain, is acknowledged for financial support (Project PB91-0128).

BIBLIOGRAPHY

1. Y. Endo, K. Nagai, C. Yamada and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **97**, 213 (1983).
2. M. Havenith, G. Hilpert, H. Linnartz and W. Urban, 22nd International Symposium on Free Radicals, The Netherlands (1993).
3. A. S. Pine, *J. Opt. Soc. Am.* **64**, 1683 (1984).
4. I. Tanarro, M. M. Sanz, D. Bermejo, C. Domingo and J. Santos, to be published in *J. Chem Phys.*, issue 1, January 1994.
5. I. Tanarro, M. M. Sanz, D. Bermejo, C. Domingo and J. Santos, submitted to *J. Chem. Phys.*
6. T. Amano, P. F. Bernath, C. Yamada, Y. Endo and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **77**, 5284 (1982).
7. J. C. Hilico, private communication.
8. M. S. Sorem and A. L. Schawlow, *Opt. Commun.* **5**, 148 (1972).
9. T. Oka, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 531 (1980).
10. T. Oka, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1141 (1992).
11. W. A. Majewski, M. D. Marshall, A. R. W. McKellar, J. W. C. Johns and J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectr.* **122**, 341 (1987).

XXIII REUNIÓN BIENAL
DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA
DE FÍSICA

LIBRO DE RESÚMENES

TOMO II

VALLADOLID

23-27 SEPTIEMBRE 1991

12. P-8 CAMARA DE DESCARGA EN CATODO HUECO PARA PRODUCCION DE RADICALES E IONES CON FINES ESPECTROSCOPICOS. PUESTA A PUNTO Y PRIMERAS EXPERIENCIAS.

I. Tanarro, M. M. Sanz, D. Bermejo, C. Domingo y V. J. Herrero.

U. E. de Física Molecular. Instituto de Estructura de la Materia. C.S.I.C. Serrano 123, 28006 Madrid.

INTRODUCCION

Pese al gran interés que suscitan por su participación en las reacciones químicas atmosféricas y por su presencia en la materia interestelar, la mayoría de los radicales e iones moleculares, incluso los más sencillos, no son aun bien conocidos, lo que justifica el creciente esfuerzo que ultimamente se viene dedicando a su estudio espectroscópico (1).

En este trabajo se presenta el desarrollo y puesta a punto de una cámara de descarga en cátodo hueco, para producción de diferentes radicales e iones moleculares, destinada al estudio de dichas especies mediante espectroscopía infrarroja de alta resolución (2).

DESCRIPCION DE LA CAMARA

La cámara consta de un tubo de vidrio pirex de 1 m de largo por 9 cm de diámetro que contiene un cátodo cilíndrico de Cu y un ánodo de acero inoxidable refrigerados, colocados como se muestra en la Fig. 1. La descarga entre ambos electrodos se produce gracias a un orificio practicado en el cátodo frente al ánodo. La cámara está dotada de un sistema óptico multipase formado por 3 espejos cóncavos situados en los extremos en configuración de White (3), pudiéndose obtener caminos de absorción cercanos a 20 m. La descarga eléctrica puede realizarse en c.c. o bien en c.a. a frecuencias de hasta 15 khz, mediante un amplificador de audio y un transformador de ferrita de alto voltaje, lo que permite aplicar técnicas de detección en fase en espectroscopía de absorción.

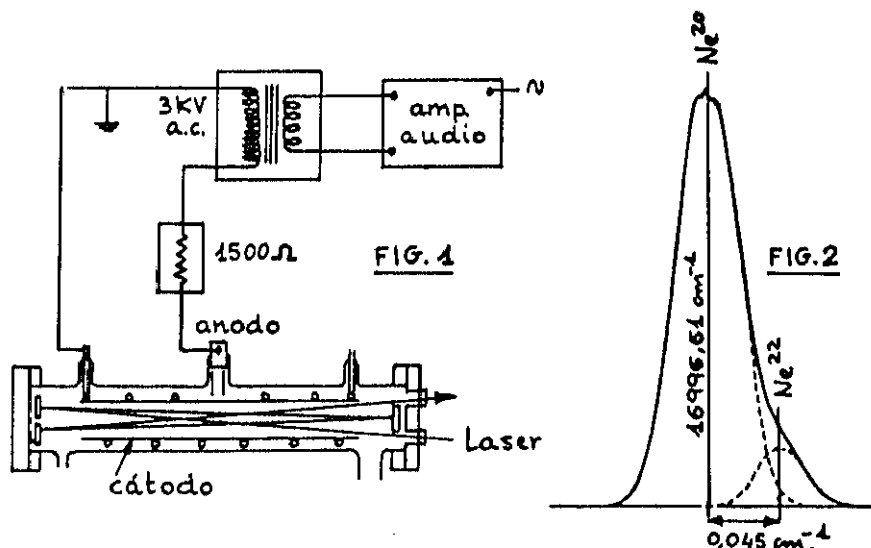
RESULTADOS

Para la puesta a punto de la cámara se ha utilizado fundamentalmente neon. La descarga se inicia a tensiones cercanas a 1000 V y se mantiene estable hasta corrientes superiores a 100 mA, habiéndose obtenido las correspondientes curvas características (I,V) para presiones entre 0,2 y 3 mbar.

La descarga continua se ha caracterizado mediante espectroscopía optogalvánica, modulando mecánicamente la radiación visible procedente de un laser de colorante en anillo, monomodo, con Rhodamina 6G, bombeado por un laser de Ar. La descarga en c.a se ha caracterizado por espectroscopía de absorción, utilizando el mismo láser y un fotodiodo como detector. En ambos casos la señal ha sido recogida por un amplificador en fase (lock-in). En la Fig.2 se muestra la línea de absorción de 5882 Å, correspondiente a la transición $3s(3/2)2-3p'(1/2)1$. En ella cabe resaltar el desdoblamiento isotópico producido por la presencia de Ne(20) y Ne(22) que se estima de $0,045 \text{ cm}^{-1}$, coincidente con el valor esperado.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- P.F. Bernath, Annu. Rev. Phys. Chem., vol.41, 91-122 (1990)
- 2.- F.C. van der Heuvel y A. Dynamus, Chem. Phys. Lett., vol.92, 219-222 (1982).
- 3.- J.U. White, J. Opt. Soc. Am., vol.32, 285-288 (1942).



**I SOUTH EUROPEAN
CONFERENCE
ON ATOMIC AND
MOLECULAR PHYSICS**

SECAMP-92

**Gandía, Valencia, Spain
June, 17-20, 1992**

ABSTRACT BOOK

DIFFERENCE FREQUENCY LASER SPECTROSCOPIC DETECTION OF THE ν_3 BAND OF THE METHYL RADICAL PRODUCED IN A METHANE HOLLOW CATHODE DISCHARGE

D. Bermejo, P. Cancio, C. Domingo, R. Escribano, V.J. Herrero, J. Santos, M.M. Sanz, I. Tanarro

U.E. Física Molecular. Instituto de Estructura de la Materia, C.S.I.C.
Serrano 123, 28006 Madrid.

The methyl radical is presently the subject of intense investigation because it is an important intermediate in several significant reactive systems such as combustion reactions or diamond plasma deposition.

In contrast to the better known ν_2 out-of-plane bending mode, with its band origin near 606 cm^{-1} , there is a very small quantity of high resolution spectroscopic work published about the ν_3 C-H stretching mode of CH_3 (1,2) with its band origin near 3160 cm^{-1} , whose band strength is considered much weaker than that of ν_2 .

In this work initial absorption measurements of some lines of the ν_3 band of CH_3 , measured in a CH_4 hollow cathode discharge, are reported. Appearance of CH_3 in the discharge was previously tested using a threshold ionization mass spectrometric method (3).

Infrared absorption spectra of the CH_3 has been obtained with a difference frequency laser spectrometer (4). Wavelengths of some transitions have been measured with a 1 in 10^9 precision wavemeter built in the laboratory. A double modulation of the laser radiation and the electrical discharge in addition to a double phase sensitive detection method has been used to distinguish between radical's spectral lines and the much stronger lines belonging to the precursor, CH_4 , or other stable species which appear in the discharge. By this method we have identified some theoretically predicted lines, calculated with the rotational constants of ref. 2, but not experimentally observed before.

Bibliography

1. T. Amano, P.F. Bernath and C. Yamada, *Nature* **296**, 372 (1982)
2. T. Amano and P.F. Bernath, *J. Chem. Phys.* **77**, (11) 5284 (1982)
3. M.M. Sanz, L. Abad, V.J. Herrero and I. Tanarro, *J. Appl. Phys.* **71** (11) (1992)
4. D. Bermejo, J.L. Doménech, P. Cancio, J. Santos and R. Escribano, *Laser Spectroscopy IX*, pp 126, Academic Press (1986).

XIII REUNION NACIONAL DE ESPECTROSCOPIA

Gandía, 4 a 8 de Octubre, 1992

RESUMENES
Y
LISTA DE AUTORES

Grupo Español de Espectroscopía

J 2

CARACTERIZACION ESPECTROMETRICA Y POR ESPECTROSCOPIA IR DE ALTA RESOLUCION DE UNA DESCARGA DE METANO EN CATODO HUECO PARA PRODUCCION DEL RADICAL METILO.

D. Bermejo, P. Cancio, C. Domingo, R. Escribano, V. J. Herrero, J. Santos, M. M. Sanz, I. Tanarro.

Instituto de Estructura de la Materia, CSIC.
Serrano 123,
28006 Madrid.

En este trabajo se presentan los primeros resultados relativos a la detección del radical metilo en una descarga de metano en cátodo hueco, orientados al estudio espectroscópico de la banda ν_3 de tensión C-H de este radical, mediante un espectrómetro IR por diferencia de frecuencias ópticas.

La aparición del radical metilo en la descarga ha sido comprobada por espectrometría de masas mediante un espectrómetro cuadrupolar, regulando la energía de impacto de los electrones y haciendo uso de la diferencia existente entre la energía de ionización del radical metilo (9,8 eV) y la de disociación del CH_4 para dar CH_3^+ (14,3 eV). Así se estima que la concentración resultante de CH_3 en las condiciones de la descarga es del 0.2 %.

Para la detección espectroscópica de la banda ν_3 del CH_3 se ha desarrollado un método de doble modulación de la descarga y la radiación láser del espectrómetro, unido a una doble detección en fase, capaz de discernir entre las transiciones del radical y aquellas correspondientes al precursor y a los productos estables de la reacción, cuyos espectros de absorción exceden en intensidad al del CH_3 en varios órdenes de magnitud.

También se ha hecho un estudio de la evolución temporal de las concentraciones de las distintas especies implicadas en la descarga hasta alcanzar el estado de equilibrio.

TWENTY-SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FREE RADICALS

BOOK OF ABSTRACTS

Kastel Doorwerth: 7. en 8. Juli 1993



*Doorwerth, The Netherlands
6-10 September 1993*

A - 22

THE TRANSITION DIPOLE MOMENT OF THE ν_3 BAND OF CH_3 L. Tanarro, M. M. Sanz, C. Domingo, D. Bermejo and J. Santos.

Insto. de Estructura de la Materia, CSIC.

Serrano 123, 28006 Madrid, Spain.

The methyl radical is one of the most important intermediates in chemical reactions. It is thought to be one of the most abundant free radicals in the dark clouds of the interstellar medium. In hydrocarbon combustion, CH_3 recombination may be essential in the formation of two-carbon species and it has been considered to be the key active species in deposition of various kinds of carbon thin films from a discharge plasma.

Being its oscillator strength relatively large¹, the diode-laser infrared spectrum of the ν_3 out of plane bending vibration band at 606 cm^{-1} has been frequently used for testing the CH_3 role in several photolysis, combustion and discharge processes. This is not the case for the ν_1 band. Its spectral region overlaps with that of the C-H stretching bands, which could be very useful for the characterization of all the hydrocarbons involved in these processes. Besides it would be necessary to detect interstellar CH_3 radicals, making use of the $3\text{ }\mu\text{m}$ atmospheric window. Nevertheless its dipole moment is remarkably weaker than that of the ν_1 band. Till now Zeeman modulated spectroscopy has been needed to obtain its gas phase high resolution spectrum² and the only datum reported about its dipole moment is that of the Ne matrix experiment in 1970³.

In this work a new discharge-laser amplitude double modulation spectroscopic method with a difference frequency laser spectrometer⁴ has been used. It allows to obtain the transmittance spectra of this band. It seems useful to characterize the above mentioned physical systems. Besides, temporal dependence of CH_3 signal with the modulated discharge has been studied. When combined with the reported values of the CH_3 recombination rate constant, it gives an estimate for the concentration of CH_3 radical in the discharge. From these data the transition dipole moment of the ν_1 band has been deduced.

References

- ¹C. Yamada and E. Hirota, J. Chem. Phys. 78, 669 (1983).
- ²T. Amano, P. F. Bernath, C. Yamada, Y. Endo and E. Hirota, J. Chem. Phys. 77, 5284 (1982)
- ³A. Snelson, J. Phys. Chem. 74, 537 (1970).
- ⁴D. Bermejo, J. L. Domenech, P. Cancio, J. Santos and R. Escribano, Laser Spectroscopy IX, 126 (1989) Academic Press.

**XIII COLLOQUIUM
ON HIGH RESOLUTION
MOLECULAR SPECTROSCOPY**

RICCIONE, 13 - 17 SEPTEMBER 1993

Edited by

E. CANÉ, F. TULLINI, E. VENUTI

K 40

GAS PHASE DETERMINATION OF THE TRANSITION DIPOLE MOMENT OF THE METHYL RADICAL ν_3 BANDD. Bermejo, P. Cancio, C. Domingo, R. Escribano, V.J. Herrero, J. Santos, M.M. Sanz and I. Tanarro

Instituto de Estructura de la Materia, C.S.I.C. , Serrano 123, 28006 Madrid, SPAIN

The methyl radical is an intermediate of major importance in many chemical processes, like hydrocarbon combustion and thin film deposition from discharge plasmas. It is also thought to be one of the most abundant free radicals in the dark clouds of the interstellar medium.

Being its oscillator strength relatively large¹, the ν_2 out-of-plane bending vibration is rather well known. The current knowledge on the ν_3 asymmetric stretch band is more limited² and the only available measurement of its transition dipole moment comes from a Ne matrix spectrum³.

In this work we have recorded several regions of the ν_3 band using a Difference Frequency IR spectrometer⁴ with a hollow cathode multipass cell and a discharge-laser amplitude double modulation technique. Besides the observation of several new transitions we have been able to estimate the absorption coefficient for this band using the reported values of the recombination rate constant and the observed temporal evolution of the absorption signal.

The experimental method has also proved to be a temperature modulation technique, the signal providing useful information about the energy of the low level of transitions corresponding to parent molecules or stable products of the discharge.

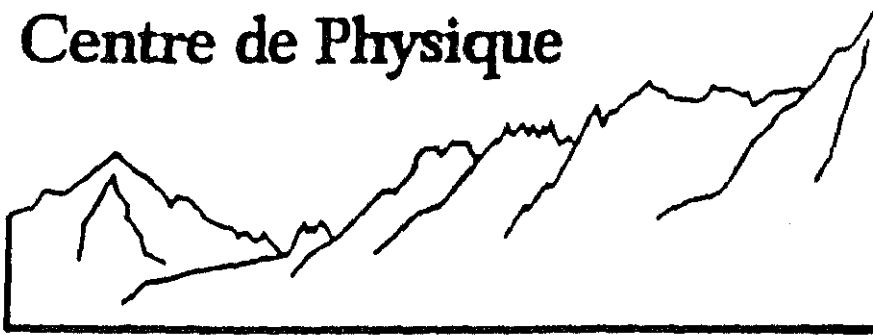
1. C. Yamada and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **78**, 669(1983)2. T. Amano, P.F. Bernath, C. Yamada, Y. Endo and E. Hirota; *J. Chem. Phys.* **77**, 5284 (1982)3. A. Snelson; *J. Phys. Chem.* **74**, 537 (1970)4. D. Bermejo, J.L. Domenech, P. Cancio, J. Santos and R. Escribano; in Laser Spectroscopy IX, 126, Academic Press 1989.

European

Conference on

Unstable Species

Centre de Physique



LES HOUCHES

January 17th - 20th, 1994

P 12

**HIGH RESOLUTION INFRARED ABSORPTION SPECTROSCOPY OF RADICALS,
MOLECULAR IONS AND EXCITED STATES OF STABLE MOLECULES BY NEW,
VERY SENSITIVE, DOUBLE MODULATION TECHNIQUES.**

I. Tanarro, M. M. Sanz, J. Santos, C. Domingo and D. Bermejo.

Inst. de Estructura de la Materia, CSIC.

Serrano 123, 28006, Madrid, Spain.

The use of molecule specific modulation techniques with subsequent phase sensitive detection is commonly required in high sensitivity absorption spectroscopy of unstable species in order to detect the generally very weak spectra of these species. Concentration, velocity and Zeeman and Stark modulation are examples of this procedure. In concentration modulation the fragment concentration is modulated when a discharge is switched on and off at high frequency, and it is in principle the best molecule specific scheme. It works equally well for ionic and neutral fragments, does not require an unpaired electron and the modulation efficiency is independent of the rotational-state. However, the maximum modulation of concentration frequency is inversely proportional to the lifetime of the species and relatively long-lived species can only be modulated at low frequency with the subsequent less effective noise rejection. An increasing in use method to reject this remaining noise is to employ a double modulation technique of species concentration and source radiation with two different modulation frequencies. Either frequency or amplitude modulation is selected for the radiation source, according to the experimental system.

In this work two different experimental set-ups based on a difference frequency IR laser spectrometer are shown. In both of them the laser amplitude is modulated at frequencies of KHz. One of them is specific for long living species; it employs a low frequency of concentration modulation (\sim Hz) and two phase sensitive amplification stages disposed in series. This method has been used for the detection of the ν_3 band of the methyl radical and some excited states of the stable species produced in a hollow cathode discharge of CH_4 . The other one, more suitable for short living species, employs modulation of concentration frequencies of some KHz and a single phase sensitive amplification stage synchronized at the sum frequency. First results with H_3^+ detected in an H_2 discharge are shown.

GDCh

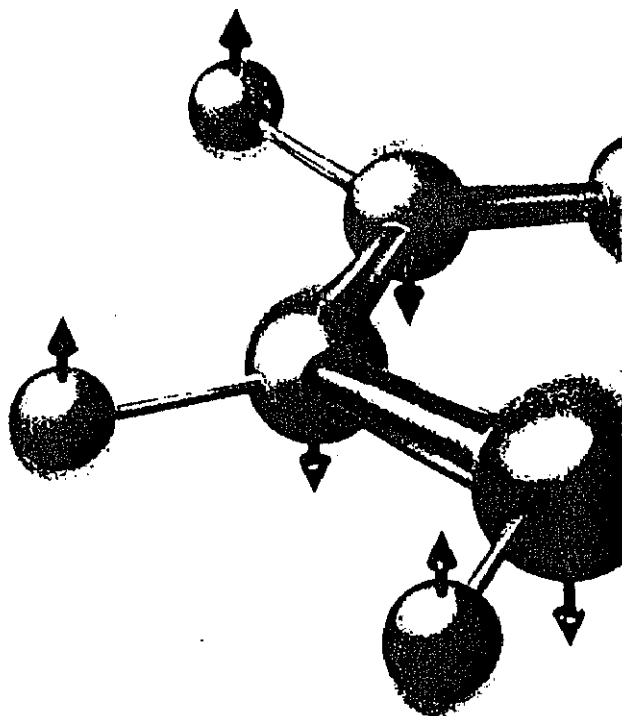
Gesellschaft
Deutscher Chemiker
Fachgruppe Analytische Chemie

Deutscher Arbeitskreis
für Angewandte
Spektroskopie (DASp)

**Book of
Abstracts**

EUCMOS XXII

22nd European Congress
on Molecular Spectroscopy



September 11-16, 1994
Essen, Germany

INITIATIVKREIS RUHRGEBIET



Tu. 76

NEW VERY SENSITIVE DOUBLE MODULATION TECHNIQUES FOR THE DETECTION OF HIGH RESOLUTION INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF RADICALS, MOLECULAR IONS AND EXCITED STATES OF STABLE MOLECULES

M.M. Sanz, I. Tanarro, C. Domingo, J. Santos, D. Bermejo and C. Aroca

Instituto de Estructura de la Materia, CSIC
Serrano 123, 28006 Madrid, Spain. Fax:34-1-5855184.
Facultad Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid,
28040 Madrid, Spain

Absorption spectroscopy of unstable species requires mostly the use of molecule specific modulation techniques with phase sensitive detection, which allow to detect the, generally, very weak spectra of these species. Among these procedures, concentration, velocity and Zeeman and Stark modulation are commonly used. For species produced in a discharge, modulation of the fragment concentration when the discharge is switched on and off at high frequency is, in principle, the best molecule specific scheme: it works equally well for ionic and neutral fragments, does not require an unpaired electron and the modulation efficiency is independent of the rotational state. Nevertheless, the maximum modulation of concentration frequency is inversely proportional to the lifetime of the species and relatively long-lived species can only be modulated at low frequency with the subsequent less effective noise rejection. Double modulation schemes, species concentration and source radiation, at two different modulation frequencies can then be used.

We present two different experimental systems based on a difference frequency IR laser spectrometer, the laser amplitude being modulated at KHz frequencies. For long living species, we employ a low frequency, Hz, for concentration modulation and two phase amplification stages placed in series. The method has allowed the detection of the ν_1 band of the CH_2 radical, and some excited states of the stable species produced in a hollow cathode discharge of CH_4 . For short living species, the modulation concentration frequencies are some KHz and a single phase sensitive amplification stage, synchronized at the sum frequency, is employed. First results with H_2^+ detected in an H_2 discharge are shown.

XIV REUNION NACIONAL DE ESPECTROSCOPIA

RESUMENES Y
LISTA DE AUTORES

*Baeza (Jaén)
18-23 Septiembre 1994*

Grupo Español
de Espectroscopía



L1

TÉCNICAS DE DOBLE MODULACIÓN PARA ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA
DE RADICALES, IONES MOLECULARES Y ESTADOS EXCITADOS DE
MOLÉCULAS ESTABLES

M.M. Sanz, I. Tanarro, J. Santos, C. Domingo, D. Bermejo y C. Aroca*

Instituto de Estructura de la Materia, CSIC. Serrano 123, 28006 Madrid.

*Fac. de Ciencias Físicas, U. Complutense, 28040 Madrid.

La espectroscopía de absorción de especies inestables requiere normalmente el uso de técnicas de modulación muy específicas, con la consiguiente detección sensible a la fase, para poder distinguir los espectros de estas sustancias, generalmente muy débiles, de los espectros de otras moléculas estables, presentes generalmente en la misma zona con intensidades varios órdenes de magnitud mayores. De estas técnicas, las más utilizadas son las que modulan la concentración, la velocidad y el efecto Zeeman o Stark. Para especies producidas en descargas, en principio, el método más extendido es el de modular la concentración de tales especies interrumpiendo la descarga periódicamente, ya que es igualmente válido para iones y radicales neutros y es independiente del estado rotacional de la sustancia. Sin embargo, el límite máximo de la frecuencia de modulación es inversamente proporcional a la vida media de la sustancia a estudiar, por lo tanto, aquéllas con una vida media "larga", sólo pueden modularse a baja frecuencia. En este caso, los métodos de doble modulación de concentración de las especies y de la radiación infrarroja, permiten reducir el ruido eléctrico significativamente.

Presentamos dos de estos métodos experimentales utilizados con un espectrómetro por diferencia de frecuencias ópticas. La amplitud del láser se modula con frecuencias del orden de los KHz. Para especies de vida media "larga", la concentración se modula a frecuencias del orden del Hz y se utilizan dos bloques de detección sensibles a la fase dispuestos en serie. El método ha permitido la detección de la banda ν_3 del radical CH_3 , y de algunos estados excitados del precursor CH_4 . Para especies de vida media corta, las frecuencias de modulación de la concentración han sido del orden del KHz, y se ha usado un sólo amplificador sensible a la fase, sintonizado a la frecuencia suma. Se muestran los primeros resultados de la técnica para H_3^+ generado en una descarga de H_2 .

BIBLIOGRAFÍA

- [AMA82^a]: T. Amano, P.F. Bernath, A.R.W. Mckellar. *J. Mol. Spect.* **94**, 100 (1982).
- [AMA82^b]: T. Amano, P.F. Bernath, C. Yamada, Y. Endo, E. Hirota. *J. Chem. Phys.* **77** (11), 5284 (1982).
- [AMA82^c]: T. Amano, P.F. Bernath, C. Yamada. *Nature* **296**, 372 (1982).
- [AMA83]: T. Amano. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **92**, 565 (1983).
- [AMA85^a]: T. Amano, K. Tanaka. *J. Chem. Phys.* **83** (8), 3721 (1985).
- [AMA85^b]: T. Amano. *J. Opt. Soc. Am. B*, **2** (5), 790 (1985).
- [AMA88]: T. Amano. *Phil. Trans. R. Soc. London A*, **324**, 163 (1988).
- [ASH94]: M.N.R. Ashfold, P.W. May, C.A. Rego, N.M. Everitt. *Chem. Soc. Rev.*, **21** (1994).
- [BAI84]: F.A. Baiocchi, R.C. Wetzel, R.S. Freund. *Phys. Rev. Lett.* **53** (8), 771 (1984).
- [BAR90]: B. Barbieri, N. Beverini, A. Sasso. *Rev. Mod. Phys.* **62** (3), 603 (1990).
- [BAS60]: A.M. Bass, H.P. Broida. *Formation and Trapping of Free Radicals*, Academic Press: New York, 1960.
- [BED72]: D.E. Bedo. *Rev. Sci. Instrum.* **43** (1), 130 (1972).
- [BER89]: D. Bermejo, J.L. Domenech, P. Cancio, J. Santos, R. Escribano. *Laser Spectroscopy IX* (Academic, New York, 1989) p. 126.
- [BER90]: P.F. Bernath. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41**, 91 (1990).
- [BLA75]: D.P. Blair, P.H. Sydenham. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **8**, 621 (1975).
- [BOT83]: P. Botschwina, J. Flesh, W. Meyer. *Chem. Phys.* **74**, 321 (1983).
- [BRO81]: L.R. Brown, R.A. Toth, R.H. Hunt, J.W. Brault. *J. Mol. Spectrosc.* **89**, 528 (1981).
- [BRO82]: L.R. Brown, R.A. Toth, A.G. Robiette, J.E. Lolck, R.H. Hunt, J.W. Brault. *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 317 (1982).
- [BRO89]: J.M. Brown. Conferencia en el NATO ASI Course on Applied Laser Spectroscopy pp 189-214. S. Miniato (Pisa) Italia, Septiembre 1989.

- [BUS79]: B.R. Bustreel, C. Damuynck-Marliere, J.L. Destombes, G. Journal. *Chem. Phys. Lett.* **67**, 178 (1979).
- [CAN93]: P. Cancio. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 1993.
- [CAR85]: S. Caroli. *Improved Hollow Cathode Lamps of Gas Reactions*, John Wiley & Sons: New York, (1985).
- [CAT90]: Y. Catherine, A. Pastol, L. Athonel, C. Fourrier. *IEEE Trans. on Plasma Science* **18** (6), 923 (1990).
- [CEL88]: F.G. Celii, P.E. Pehrsson, H.-t Wang, J.E. Butler. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 2043 (1988).
- [CEL89]: F.G. Celii, J.E. Butler. *Diamond and Diamond-like Films* (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1989) Proc. v. 89-12, p. 317.
- [CEL92]: F.G. Celii, J.E. Buttler. *J. Appl. Phys.* **71** (6), 2877 (1992).
- [CHA86]: H. Chatham, D. Hils, R. Roberston, A. Gallagher. *J. Chem. Phys.* **81** (4), 1770 (1986).
- [CHA87]: P.J. Chantry, *J. Appl. Phys.* **62**, 1141 (1987).
- [CHA93]: J.C. Champion. *Comunicación privada*.
- [CON66]: J. Connes, P. Connes. *J. Opt. Soc. Amer.* **56**, 896 (1966).
- [DAV90]: P.B. Davies, P.M. Martineau. *Appl. Phys. Lett.* **57** (3), 237 (1990).
- [DAV92]: P.B. Davies, P.M. Martineau. *J. Appl. Phys.* **71** (12), 6125 (1992).
- [DEM82]: W. Demtröder. *Laser Spectroscopy: Concepts and Instrumentation*. Springer-Verlag, Berlín (1982).
- [DOM90]: J.L. Doménech. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1990.
- [DOM95]: J.L. Doménech, D. Bermejo, J. Santos, J.P. Bouanich, C. Boulet. *J. Mol. Spectrosc.* **169**, 211 (1995).
- [DON86]: D.J. Donaldson, S.R. Leone. *J. Chem. Phys.* **85** (2), 817 (1986).
- [DON87]: D.J. Donaldson, S.R. Leone. *J. Chem. Phys.* **91**, 3128 (1987).
- [EGI69]: A. Egidi, R. Marconero, G. Pizzella, F. Sperli. *Rev. Sci. Instrum.* **40**

- (1), 88 (1969).
- [ELT47]: C.G. Eltenton. *J. Chem. Phys.* **15** (7), 455 (1947).
- [END83]: Y. Endo, K. Nagai, C. Yamada, E. Hirota. *J. Mol. Spectrosc.* **97**, 213 (1983).
- [ENG91]: P.C. Engelking. *Chem. Rev.* **91**, 399 (1991).
- [ESC92]: R. Escribano. *Comunicación privada*.
- [ESC94]: R. Escribano, J.L. Domenech, P. Cancio, J. Ortigoso, J. Santos, D. Bermejo. *J. Chem. Phys.* **101** (2), 937 (1994).
- [FOS84]: S.C. Foster, A.R.W. Mckellar. *J. Chem. Phys.* **81**, 3424 (1984).
- [FOS86]: S.C. Foster, A.R.W. Mckellar, I.R. Terkin, J.K.G. Watson, F.S. Pan, M.W. Crofton, R.S. Altman and T. Oka. *J. Chem. Phys.* **84** (1), 91 (1986).
- [FOS89]: C. Foster, T.A. Miller. *J. Phys. Chem.* **93**, 5986 (1989).
- [GEI93]: M.W. Geis, M.A. Tamor. *Encyclopedia of Applied Physics Vol. 5*. VCH Publishers, Inc., 1993.
- [GER78]: S. Gerstenkorn, P. Luc, *Atlas du Spectre d'Absorption de la Molecule d'Iode*. Editions du Centre National de la Reserche Scientifique. Paris, 1978
- [GIB84]: D.K. Gibson, I.D. Reid. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **17**, 443 (1984).
- [GRA79]: D.L. Gray, A.G. Robiette, A.S. Pine. *J. Mol. Spectrosc.* **77**, 440 (1979).
- [GUD83]: C.S. Gudeman, M.H. Begemann, J. Pfaff, R.J. Saykally. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 727 (1983).
- [GUD84]: C.S. Gudeman, R.J. Saykally. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 387 (1984).
- [HAR90^a]: S.J. Harris, L.R. Martin. *J. Mat. Res.* **5** (11), 2313 (1990).
- [HAR90^b]: S.J. Harris, A.M. Weiner. *J. Appl. Phys.* **67** (10), 6520 (1990).
- [HAY90]: S.O. Hay, W.C. Roman, M.B. Colket III. *J. Mat. Res.* **5** (11), 2387 (1990).

- [HER56]: G. Herzberg, J. Shoosmith. *Can. J. Chys.* **34**, 523 (1956).
- [HER71]: G. Herzberg. *The Spectra and Structure of Simple Free Radicals. An Introduction to Molecular Spectroscopy*. Dover Publications, Inc.: New York, 1971.
- [HER91]: G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Krieger publishing Company. Malabar, Florida, 1991.
- [HER91^b]: G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*. Krieger publishing Company. Malabar, Florida, 1991.
- [HEU82]: F.C. Van den Heuvel and A. Dymanus, *Chem. Phys. Lett.* **92** (3), 219 (1982).
- [HIL87]: J.C. Hilico, M. Loete, J.P. Champion, J.L. Destombes, M. Bogey. *J. Mol. Spectrosc.* **122**, 381 (1987).
- [HIL93]: J.C. Hilico. *Comunicación privada*.
- [HIR54]: J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1954. pp. 545, 581.
- [HIR83]: E. Hirota. *J. Phys. Chem.* **87**, 3375 (1983).
- [HIR85^a]: E. Hirota. *High Resolution Spectroscopy of Transients Molecules*, Springer-Verlag: Berlín Heidelberg, 1985.
- [HIR85^b]: E. Hirota, K. Kawaguchi. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **36**, 53 (1985).
- [HIR92]: E. Hirota. *Chem. Rev.* **92**, 141, (1992).
- [HOL84]: P.L. Holt, K.E. McCurdy, R.B. Weisman, J.S. Adams, P.S. Engel. *J. Chem. Phys.* **81** (7), 3349 (1984).
- [HUD83]: J.W. Hudgens, T.G. Digiuseppe, M.C. Lin. *J. Chem. Phys.* **79** (2), 571 (1983).
- [HUN81]: R.H. Hunt, L.R. Brown, R.A. Toth, J.W. Brault. *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 118 (1981).
- [ITA89]: N. Itabashi, K. Kato, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada, E. Hirota.

- Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, L325 (1989).
- [JAC77]: M.E. Jacox. *J. Mol. Spectrosc.* **66**, 272 (1977).
- [JAC94]: M.E. Jacox. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 3: Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules.* 1994.
- [JAG93]: M.F. Jagod. *Laser Techniques for state-selected and state to state chemistry, SPIE.* Vol. 1858, p. 102. Los Angeles 1993.
- [KEL88]: P.B. Kelly, S.G. Westre. *Chem. Phys. Lett.* **151** (3), 253 (1988).
- [KLI89]: L.E. Kline, W.D. Partlow, W.E. Bies. *J. Appl. Phys.* **65**, (1), 70 (1989).
- [KOJ89]: H. Kojima, H. Toyoda, H. Sugai. *Appl. Phys. Lett.* **36**, 53 (1989).
- [KON64]: V.N. Kondrat'ev. *Chemical Kinetics of Gas Reactions.* Pergamon Press: Oxford, 1964.
- [LAM77]: J.D. Lambert. *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases.* Clarendon, Oxford, 1977. p. 64.
- [LAG82]: G.A. Laguna, S.L. Baughcum. *Chem. Phys. Lett.* **88** (6), 568 (1982).
- [LOL82]: J.E. Lolck, A.G. Robiette, L.R. Brown, R.H. Hunt. *J. Mol. Spectrosc.* **92**, 229 (1982).
- [MAC83]: M.T. Macpherson, M.J. Pilling, M.J.C. Smith. *Chem. Phys. Lett.* **94**, 4941 (1983).
- [MAC85]: M.T. Macpherson, M.J. Pilling, M.J.C. Smith. *J. Phys. Chem.* **89**, 2268 (1985).
- [MAR80]: D. Marthur. *J. Phys. B: At. Molec. Phys.* **13**, 4703 (1980).
- [MÄR85]: T.D. Märk, D.H. Dunn. *Electronic Impact Ionization.* Springer-Verlag Wien: New York, 1985.
- [MAV84]: R. Mavrodineanu. *J. of Research of NBS* **89** (2), 143 (1984).
- [MCD89]: E.W. McDaniel. *Atomic Collisions Electron and Photon Projectiles.* John Wiley & Sons Inc. New York, 1989.
- [MEA82]: M.L. Meade. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **15**, 395 (1982).

- [MEI87]: U. Meier, K. Kohse-Höinghans. *Chem. Phys. Lett.* **142**, 498 (1987).
- [MER78]: M. Merle, N. Hirsh, H.J. Oskam. *Gaseous Electronics Vol. I, Electrical Discharges*. Academic Press Inc.: Orlando, 1978.
- [MIL67]: D.E. Milliga, M.E. Jacox. *J. Chem. Phys.* **47**, 5146 (1967).
- [MIL84]: T. A. Miller. *Science* **223** (4636), 545 (1984).
- [NES84]: D.J. Nesbitt, H. Petek, C.S. Gudeman, C.B. Moore, R.J. Saykally. *J. Chem. Phys.* **81** (12), 5281 (1984).
- [NIK90]: H. Niki, P.D. Maker, *Advances in Photochemistry, Vol. 15, pp. 69-137. Atmospheric reactions involving hydrocarbons: long path-FTIR studies* (1990).
- [NOR49]: R.G.W. Norris, G. Porter. *Nature* **164**, 658 (1949).
- [OKA80]: T. Oka. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 531 (1980).
- [PAN87]: F. Pan and T. Oka. *Phys. Rev. A* **36** (5), 2297 (1987).
- [PER86]: M.Y. Perrin, G. Jolicard. *Chem. Phys. Lett.* **127**, 118 (1986).
- [PIN69]: J. Pinard. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41**, 91 (1969).
- [PIN74]: A.S. Pine, *J. Opt. Am.* **64**, 1683 (1974).
- [PIN80]: A.S. Pine. *Report No. NSF/ASRA/DAR 78-24562*, Washington, 1980.
- [PLE83]: P. Plessis, P. Marmet, R. Dutil. *J. Phys. B: At. Molec. Phys.* **16**, 1283 (1983).
- [RAD85]: A.A. Radzig and B.M. Smirnov Eds. *Reference Data of Atoms, Molecules and Ions*. Springer: Berlin, 1985. pp 418.
- [RAO76]: K.N. Rao: *Molecular Spectroscopy: Modern Research, vol II* (Cap.4). Academic Press Inc: New York, 1976.
- [RAO85]: K.N. Rao: *Molecular Spectroscopy: Modern Research, vol III* (Cap.3). Academic Press Inc: New York, 1985.
- [RAO92]: K.N. Rao, A. Weber: *Spectroscopy of the Earth's Atmosphere an Interstellar medium*. Academic Press Inc: San Diego, 1992.
- [RAV88]: A.R. Ravishankara. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **39**, 367 (1988).
- [RHA91]: A. Rhallabi, Y. Catherine. *IEEE Trans. on Plasma Science* **19** (2),

- 270 (1991).
- [RSC83] : The Royal Society of Chemistry, *Eight Peak Index of Mass Spectra*. Published by the Mass Spectrometry Data Centre, Nottingham University, NG7 2RD, UK. Printed by Unwin Brothers Ltd. Obl. Woking, Surrey. 1983.
- [SAN921] : J. Santos, P. Cancio, J.L. Domenech, J. Rodríguez, D. Bermejo. *Laser Chemistry* 12, 52 (1992).
- [SCO88] : G. Scoles. *Atomic and Molecular Beam Methods, Vol 1*. Oxford University Press.: New York, 1988.
- [SEA85] : T.J. Sears, P.R. Bruker, P.B. Davies, S.A. Johnson, V. Spirko. *J. Chem. Phys.* 83 (6), 2676 (1985).
- [SEA87] : T.J. Sears. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 83, 111 (1987).
- [SLA88] : I.R. Slagle, D. Gutman, J.W. Davies, M.J. Philling. *J. Phys. Chem.* 92, 2455 (1988).
- [SMY85] : K.C. Smyth, P.H. Taylor. *Chem. Phys. Lett.* 122, 518 (1985).
- [SNE70] : A. Snelson. *J. Phys. Chem.* 74, 537 (1970).
- [STE56] : E.R. Stephens, W.E. Scott, P.L. Hants, R.C. Doerr. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 6, 159 (1956).
- [STE80] : K. Stephan, H. Helm, T.D. Märk. *J. Chem. Phys.* 73 (8), 3763 (1980).
- [STU68] : S.A. Studniarz, J.L. Franklin. *J. Chem. Phys.* 49 (6), 2652 (1968).
- [SUG90] : H. Sugai, H. Kojima, A. Ishida, H. Toyoda. *Appl. Phys. Lett.* 56 (26), 2616 (1990).
- [SUZ79] : H. Suzuki. *Progr. Theor. Phys.* 62, 936 (1979).
- [TAC84] : K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 17, 1727 (1984).
- [TAN72] : L.Y. Tan, A.M. Winer, G.C. Pimentel. *J. Chem. Phys.* 57 (9), 4028 (1972).
- [TAR75] : G. Tarrago, M. Dang-Nhu, G. Guelachvili, C. Amiot. *J. Mol.*

- Spectrosc.* **57**, 246 (1975).
- [THO88]: A.P. Thorne. *Spectrophysics*. Chapman and Hall Ltd.: New York, 1988
- [TOY89]: H. Toyoda, H. Kojima, H. Sugai. *Appl. Phys. Lett.* **65** (1), 70 (1989).
- [TRI92]: N.E. Triggs, M. Zahedi, J.W. Nibber, P. DeBarber, J.J. Valentini. *J. Chem. Phys.* **96** (3), 1822 (1992).
- [TSA86]: W. Tsang, R.F. Hampson. *J. Phys. Ref. Data* **15** (3), 1087 (1986).
- [WEI63]: S. Weinreb, A.H. Barret, M.L. Meeks, J.C. Henry. *Nature*, **200**, 829 (1963).
- [WHI42]: J.U. White. *J. Opt. Soc. Anu.* **32**, 285 (1942).
- [WOO73]: R.C. Woods. *Rev. of Scient. Inst.* **44** (3), 282 (1973).
- [WOO91]: E.L. Woodbridge. Tesis Doctoral, Universidad de Colorado, 1991.
- [WOR89]: J. Wormohoud, K.E. McCurdy. *Chem. Phys. Lett.* **47**, 156 (1989).
- [YAM81]: C. Yamada, E. Hirota, K. Kawaguchi. *J. Chem. Phys.* **75** (11), 5256 (1981).
- [YAM83]: C. Yamada, E. Hirota. *J. Chem. Phys.* **78** (2), 669 (1983).