

CARACTERIZACION DE UN JET MOLECULAR POR ESPECTROMETRIA DE TIEMPO DE VUELO

C. Pastorino*, A. Pavolotzky*, J. Codnia, M. L. Azcarate.

CENTRO DE INVESTIGACION EN LASERES Y APLICACIONES CEILAP (CITEFA-CONICET).

ZUFRIATEGUI 4380. (1603) VILLA MARTELLI BUENOS AIRES ARGENTINA.

e-mail : azcarate@udceilap.edu.ar, codnia@udceilap.edu.ar

Se montó un sistema experimental que permite dosificar de manera controlada la cantidad de reactivo para el seguimiento en tiempo real de reacciones inducidas por láser detectadas por espectrometría de masas utilizando una válvula pulsada. Se desarrolló la electrónica de control y el programa para operar la válvula desde una computadora personal. Se caracterizó el jet molecular producido en términos del número de Mach terminal, M , la temperatura traslacional y el número medio de moléculas emitidas por pulso utilizando N_2 como muestra gaseosa.

An experimental setup using a pulsed valve to control the reactant pressure in real time mass spectrometry detection of laser induced chemical reactions has been mounted. The electronic control and the operation programme have been performed so as to operate the valve from a PC. The molecular jet produced has been characterized in terms of the final Mach number, translational temperature and average number of molecules emitted by pulse using N_2 as gas sample.

I. INTRODUCCION

Los jets moleculares suelen utilizarse en experimentos donde se necesiten bajas temperaturas traslacionales o haces moleculares monoenergéticos. Tal es el caso en estudios de la dinámica de reacciones químicas así como en espectroscopía molecular de alta resolución donde la reducción de la temperatura permite resolver las bandas rotacionales¹. Estos jets convierten energía térmica en energía cinética en una dirección bien definida y se forman al expandir un gas dentro de una cámara de vacío desde una tobera. La relajación de los grados de libertad traslacionales mediante colisiones de dos cuerpos es el proceso más eficiente en la expansión por la tobera el cual resulta en una temperatura traslacional local muy baja². Los grados de libertad vibracional y rotacional de moléculas poliatómicas interactúan con un baño térmico traslacionalmente frío mediante colisiones inelásticas. La intensa disminución de la densidad de moléculas y de la temperatura a lo largo del eje del jet produce que las colisiones sean cada vez menos frecuentes hasta que cesan y los procesos de relajación se congelan.

El número de Knudsen³, $K_n = \lambda/D$, definido como la relación entre el libre camino medio de las moléculas del gas y el diámetro del orificio, determina si el flujo a la salida de la tobera es efusivo o si es un jet molecular. Otro parámetro importante en el análisis de los jets moleculares es el número de Mach, $M = v_0/c$ y se define como el cociente entre la velocidad del haz molecular y la velocidad del sonido. Cuando $K_n \ll 1$ el gran número de colisiones en las cercanías de la tobera produce una expansión adiabática del gas y una reducción de la temperatura. La velocidad media de las moléculas en las cercanías del eje del jet es preponderantemente paralela a dicho eje y al alejarse de la tobera es superior a la velocidad transversal, lo que hace aumentar el número de Mach produciendo así un jet supersónico. Al cabo de una

distancia de unos pocos diámetros de la tobera, D , la frecuencia de colisiones se reduce lo suficiente como para que la temperatura, M y v_0 se congelen en sus valores finales.

Las expresiones que vinculan estos parámetros del jet con la presión de estancamiento⁴, P_0 y D son :

$$T_c = \frac{T_0}{1 + a (P_0 D)^{2(\gamma-1)/\gamma}} \quad (1)$$

$$M = \left(\frac{2}{\gamma-1} \left(\frac{T_0}{T_c} - 1 \right) \right)^{1/2} \quad (2)$$

$$v_0 = \left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{K T_0}{m} \left(1 - \frac{T_c}{T_0} \right) \right)^{1/2} \quad (3)$$

donde T_0 es la temperatura en la zona de estancamiento, K la constante de Boltzmann, m la masa del gas, $\gamma = c_p/c_v$ es la relación entre los calores específicos a presión y volumen constante, respectivamente y a es una constante que depende del gas y de γ .

En este trabajo se describe la caracterización de un jet molecular producido por una válvula pulsada utilizando espectrometría de masas para la detección. Dicha caracterización se realizó midiendo el número medio de moléculas emitidas por pulso, ΔN , para distintas presiones de N_2 en un intervalo entre 0,5 y 120 Torr, variando el ancho de los pulsos de apertura de la válvula entre 180 y 1000 μs , habiendo sintonizado el cuadrupolo en la masa 28 correspondiente al ión N_2^+ . De estas mediciones se obtuvieron los valores de K_n , T_c , M y v_0 y

* Estudiante de la Licenciatura en Ciencias Físicas de la FCE y N de la UBA

con estos parámetros la función de distribución teórica de velocidades del jet. Si la emisión de los pulsos moleculares se realizara en un tiempo lo suficientemente corto comparado con el tiempo característico de la distribución de tiempo de vuelo, los parámetros del jet se podrían obtener directamente de la señal detectada por el filtro de masas. Sin embargo dado que el ancho temporal de la distribución es del mismo orden de magnitud que los tiempos de apertura de la válvula, y por lo tanto de los pulsos moleculares, la señal detectada es la convolución de la distribución de tiempo de vuelo y la respuesta temporal de la válvula. Por este motivo la señal detectada se deconvolucionó con la función teórica y se obtuvo así dicha respuesta temporal.

II. PARTE EXPERIMENTAL

En la Figura 1 se muestra un esquema simplificado del montaje experimental. La muestra se introduce al espectrómetro de masas cuadrupolar Extranuclear Lab. Inc. modelo EMBA II desde una línea de alto vacío mediante una válvula electromagnética pulsada marca NEWPORT modelo BV-100V. La presión en la línea se midió con un manómetro capacitivo Baratron. El espectrómetro consiste de dos cámaras comunicadas por un orificio de 2 mm denominado *skimmer*. En la primera cámara se acopló la válvula. En la segunda cámara se encuentran el ionizador, las lentes de enfoque y colimación electroestáticas, el cuadrupolo y el detector. Para la detección se utilizó un multiplicador de iones del tipo Channeltron. La señal luego de ser amplificada se digitalizó con un osciloscopio HEWLET PACKARD 54510A (1 GSa/s) y los datos se recuperaron con una computadora personal 486.

Se diseñó y construyó el sistema de control de la válvula para ser operada desde una PC. Este sistema permite también disparar a un láser a retardos

controlados entre 1 μ s y 65 ms el cual se utilizará en experiencias futuras.

La válvula posee un orificio de diámetro variable con un máximo de 0,5 mm, el cual se controla con dos bobinas, una de apertura y otra de cierre, mediante una secuencia de pulsos de corriente. El ancho del pulso de corriente en la bobina de apertura define el diámetro del orificio de salida de la válvula y controla, por lo tanto, la intensidad del haz molecular. Por otro lado el ancho del pulso de corriente la bobina de cierre define el tiempo durante el cual la válvula permanece abierta controlando así el ancho temporal del pulso de moléculas. La temporización de los pulsos se realizó básicamente utilizando un triple *timer* INTEL 8253A de 16 bits con una resolución de 1 μ s y un tiempo máximo 65 ms. Entre pulsos, la válvula permanece cerrada con una corriente de mantenimiento de 1 Amp en la bobina de cierre. En la apertura y cierre, las bobinas requieren pulsos de corriente de 3 Amp durante unas pocas centenas de μ s. Debido a esto la fuente de corriente se diseñó de forma conmutada alimentándola con baja tensión entre pulsos y con 60 V durante el ciclo de operación minimizando así la potencia disipada por pulso. La unidad de control de la válvula se conectó a la PC utilizando una interfase comercial marca AXIAL Electrónica modelo PCX I/O.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 2 se muestra la dependencia del número de moléculas emitidas por pulso del tiempo de apertura de la válvula (control de intensidad) para tres presiones distintas de la línea. Estas mediciones se realizaron cargando la línea de vacío a varias presiones, entre 0,5 y 120 Torr, con pulsos entre 200 y 1000 μ s, contando el número de pulsos requeridos para vaciar unos pocos Torr.

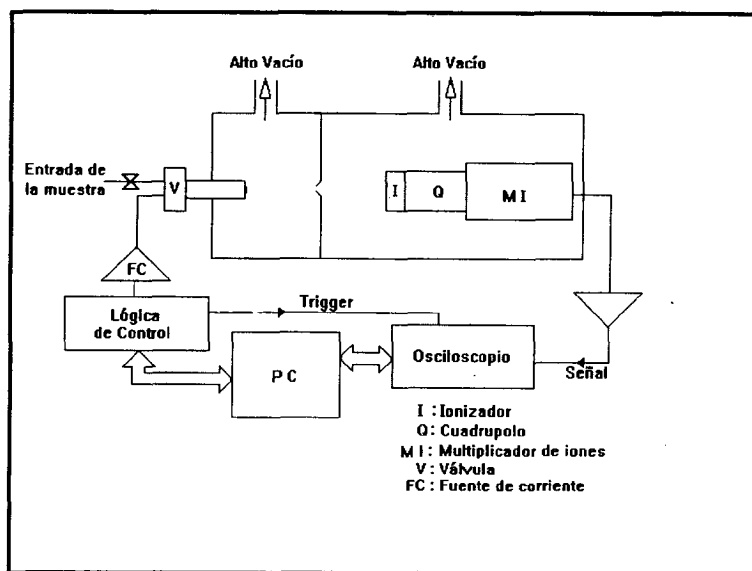


Figura 1

Como se muestra en esta figura, el control sobre el área media efectiva de emisión, $\langle A \rangle$, tiene efecto para pulsos inferiores a 400 μs de duración. Para pulsos más largos la válvula se abre completamente. Se observa también que para presiones superiores a 100 Torr se cubren 2 órdenes de magnitud en el número de moléculas emitidas por pulso.

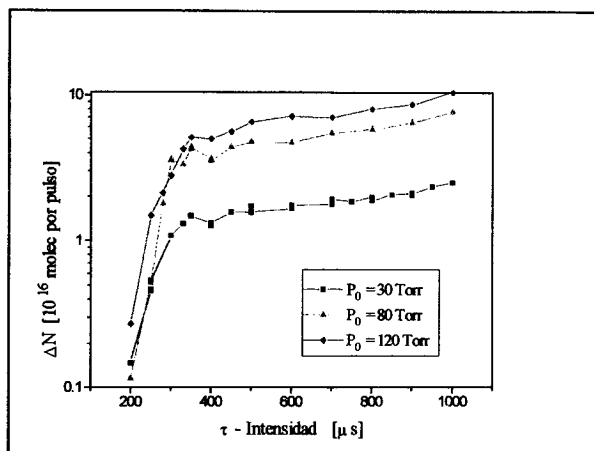


Figura 2

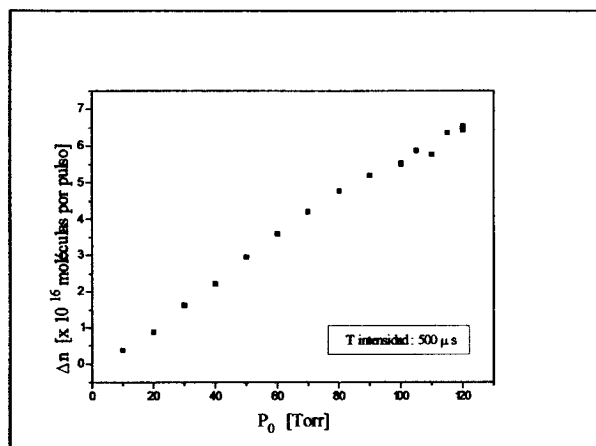


Figura 3

En la Figura 3 se muestra la dependencia del número de moléculas emitidas por pulso de la presión para un tiempo de apertura de 500 μs . El comportamiento aproximadamente lineal de Δn vs P_0 indica que el área media efectiva de apertura de la válvula no se modifica con la presión. De estas mediciones se obtiene el diámetro medio de emisión de la válvula y de allí la temperatura traslacional final a través de la expresión (1). La dependencia de la temperatura traslacional final, T_c , del ancho del pulso de apertura para dos presiones de la línea se observa en la Figura 4. Nuevamente se ve que el rango útil de enfriamiento son los primeros 400 μs .

En la Figura 5 se muestra la dependencia de T_c de la presión para un tiempo de apertura de 250 μs .

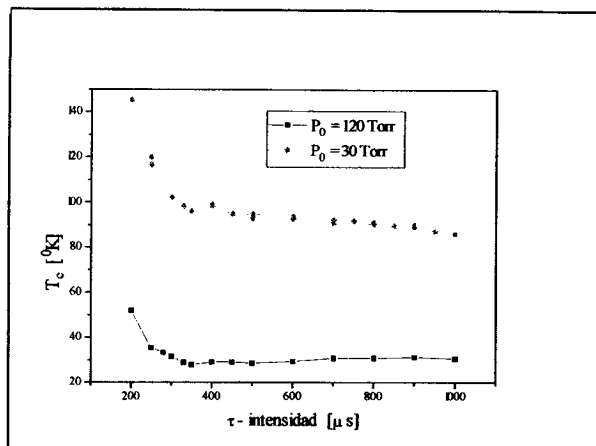


Figura 4

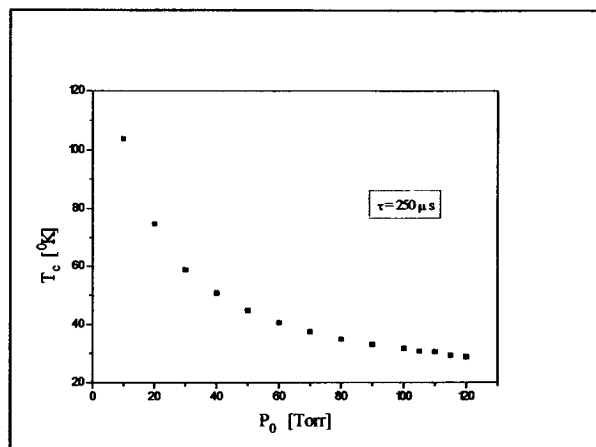


Figura 5

La evolución temporal de la señal detectada en la masa 28 correspondiente al N_2 para distintos tiempos de apertura de la válvula y con una presión de 10 Torr en la línea vacío se muestra en la Figura 6. El máximo de la distribución tiene que ver con el número de moléculas por unidad de tiempo, esto es la intensidad del haz molecular el cual crece con el ancho del pulso hasta aproximadamente 400 μs , luego el efecto es sólo aumentar el ancho de la distribución, consistente con los resultados anteriores. Por otro lado, en la Figura 7 se muestra la evolución temporal de la señal detectada para cuatro presiones distintas y con un tiempo de apertura de 250 μs . Aquí la intensidad, como se vió anteriormente, crece linealmente con la presión. La Figura 8 muestra el número de moléculas emitidas por pulso versus tiempo de apertura obtenido de dos formas distintas: en primer lugar contando el número de pulsos necesarios para reducir la presión de la línea en una cantidad pequeña. En segundo lugar, integrando la función de distribución detectada. Esta integral se superpuso en el gráfico luego de hallar una relación lineal entre ambas curvas. Pese a la apariencia complicada y fuertemente no lineal de las curvas, se ve que reproducen dentro de los errores de medición pudiendo, de esta manera, calibrarse el espectrómetro de masas.

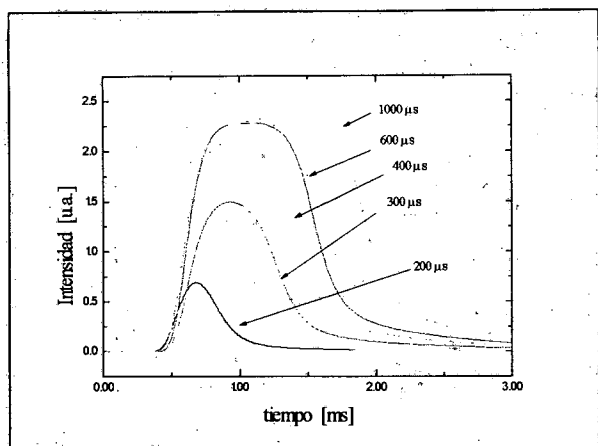


Figura 6

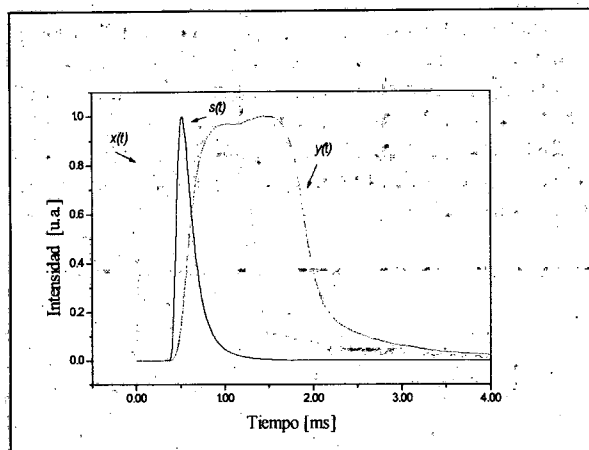


Figura 9

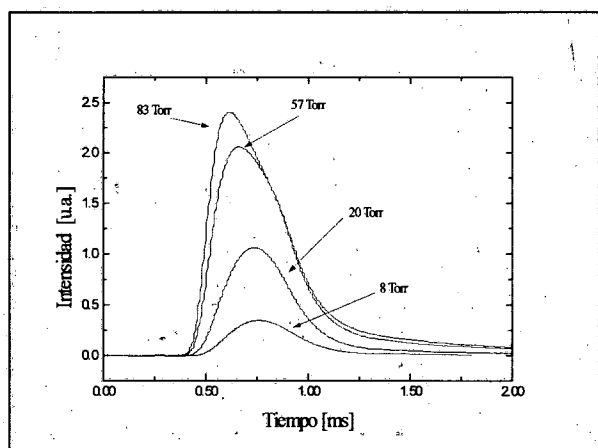


Figura 7

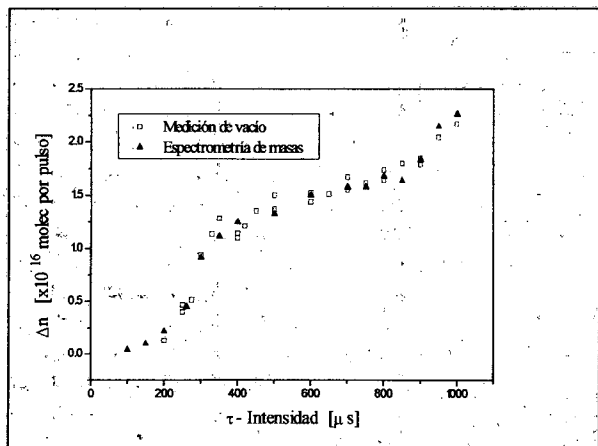


Figura 8

Con los valores obtenidos de M y v_0 se obtiene la función de distribución de tiempo de vuelo mediante las expresiones (4) y (5) donde $\tau = t v_0 / L$ es el tiempo de vuelo relativizado al máximo de la distribución y L es la distancia entre la válvula y el detector de iones

La señal medida, $y(t)$, se vincula con la función de distribución $S(t)$ a través de la convolución de $S(t)$ con la respuesta temporal de la válvula, $x(t)$. Esta respuesta se obtuvo deconvolucionando dicha señal con la expresión (4) y se muestra en la Figura 9 para un tiempo de apertura de 1 ms y 30 Torr de presión en la línea.

IV. CONCLUSIONES

Se montó un sistema experimental que permite dosificar de manera controlada la cantidad de reactivo para el seguimiento en tiempo real de reacciones inducidas por láser detectadas por espectrometría de masas. Con la adecuada caracterización se ve que el sistema reproduce y permite medir las velocidades de reacción a distintas temperaturas traslacionales de los reactivos.

REFERENCIAS

1. N. Dam, J. Reuss. Appl. Phys. B 49, 39-47 (1989).
2. P. N. Bajaj, P. K. Chakraborti. Chem. Phys. Chem., 104, 41-48 (1986).
3. Peter P. Wegener. Molecular Beams and Low Density Gasdynamics. Marcel Dekker, Inc. New York (1974).
4. W. L. Fite. Extranuclear Lab. Inc. Research note #1 (1971).
5. J. B. Anderson, J. B. Fenn. The Physics of Fluids 8, 5, 780-787 (1964).

$$S(\tau) = S_{max} \left(\frac{1}{b\tau} \right)^4 \exp \left\{ -\frac{1}{2} \gamma M^2 \left[(\tau^{-1} - 1)^2 - (b-1)^2 \right] \right\} \quad (4)$$

$$b = \frac{1}{2} \left(1 + \left(1 + \frac{16}{\gamma M^2} \right)^{1/2} \right) \quad (5)$$