

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Departamento de Óptica**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudios espectroscópicos y de relajación y  
condensación en expansiones supersónicas**

TESIS DOCTORAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Laura Abad Toribio**

Director:

Víctor José Herrero Ruíz de Loizaga

**Madrid, 2002**

ISBN: 978-84-669-0865-8

© Laura Abad Toribio, 1996



**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS  
DEPARTAMENTO DE ÓPTICA**

**ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS Y DE RELAJACIÓN  
Y CONDENSACIÓN EN EXPANSIONES  
SUPERSÓNICAS**

**LAURA ABAD TORIBO**

**Madrid, 1996**

**LAURA ABAD TORIBIO**

**ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS Y DE RELAJACIÓN  
Y CONDENSACIÓN EN EXPANSIONES  
SUPERSÓNICAS**

Director:

**VÍCTOR JOSÉ HERRERO RUIZ DE LOIZAGA**

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, 1996

**A mi hijo y a mi marido**

## **Agradecimientos**

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Víctor J. Herrero, bajo cuya dirección se ha llevado a cabo este trabajo, por su constante orientación, buenos consejos y dedicación. Durante todo este tiempo ha sido, no sólo director de este trabajo, sino también un amigo que me ha prestado constante ayuda y ánimo, especialmente en estos últimos meses.

Igualmente quiero manifestar mi agradecimiento a las personas siguientes:

A los Dres: Isabel Tanarro y Julio Santos, cuya colaboración en este trabajo ha sido decisiva y en quienes siempre he encontrado toda la ayuda que he necesitado durante la realización de esta tesis, y al Dr. Dionisio Bermejo con el que he realizado las medidas de espectroscopía.

A José Manuel Castillo, autor de algunas de las figuras presentadas en esta memoria, y a Javier Rodríguez, autor de todos los circuitos electrónicos.

A Trinidad Díez con quien he compartido muchas horas de trabajo en el laboratorio y a Miguel Ángel Moreno que siempre ha estado dispuesto a prestar su ayuda en todo momento.

A todos los miembros en general del Departamento de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia del CSIC, a los que, ahora que no veo tan a menudo, echo mucho de menos.

A Margarita Fernández, por la cuidadosa lectura de esta memoria.

Al Profesor Claudio Aroca de la Universidad Complutense de Madrid, que me introdujo en el campo de la investigación, y a la Dra. Isabel Gonzalo, que fue mi profesora de Física Molecular en dicha Universidad, por su colaboración con los trámites académicos.

A la Universidad Alfonso X el Sabio que en todo momento me ha dado facilidades para poder terminar este trabajo, e igualmente por el interés demostrado.

A mi marido y a mi hijo, por todos los momentos de alegría que me proporcionan y a quienes espero dedicar más tiempo a partir de ahora.

Por último a mis padres y a mis hermanos, para los que no hay suficientes palabras de agradecimiento, y a quienes debo todo lo que soy y el haber podido disponer de más tiempo para finalizar este trabajo.

ÍNDICE DE FIGURAS .....	vi
ÍNDICE DE TABLAS .....	xi
ÍNDICE DE SÍMBOLOS .....	xii
PRÓLOGO .....	xvii
<b>1 TRATAMIENTO ELEMENTAL DE EXPANSIONES SUPERSÓNICAS</b>	
1.1 EXPANSIONES SUPERSÓNICAS Y HAÇES MOLECULARES .....	1
1.2 ANÁLISIS TERMODINÁMICO: EQUILIBRIO LOCAL .....	2
1.3 FIN DEL EQUILIBRIO LOCAL. CINÉTICA. ....	6
1.4 EL FINAL DE LA EXPANSIÓN: PROPIEDADES TERMINALES .....	11
1.5 FORMACIÓN DE AGREGADOS Y CONDENSACIÓN .....	14
1.6 TEORÍA CLÁSICA DE NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA .....	15
1.7 TRATAMIENTO MICROSCÓPICO DE LOS PROCESOS DE AGREGACIÓN .....	17
1.8 LEYES DE ESCALA .....	19

## 2 SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1	MÁQUINA DE HACES MOLECULARES .....	21
2.2	SISTEMA DE VACÍO .....	25
2.2.1	SISTEMA DE BOMBEO .....	25
2.2.2	MEDIDA DE PRESIONES .....	26
2.3	ENTRADA DE GASES .....	29
2.4	FUENTES DE LOS HACES SUPERSÓNICOS .....	30
2.4.1	VÁLVULA PULSADA DE MECANISMO PIEZOELECTRICO ...	31
2.4.2	VÁLVULA PULSADA DE MECANISMO DE SOLENOIDE .....	31
2.4.3	SOPORTE MÓVIL Y BRIDAS DE ADAPTACIÓN .....	34
2.5	SISTEMAS DE DETECCIÓN .....	37
2.5.1	DETECTOR RÁPIDO DE IONIZACIÓN .....	37
2.5.2	ESPECTRÓMETRO DE MASAS CON FILTRO CUADRUPO- LAR .....	38
2.5.3	MODULADOR DEL HAZ SUPERSÓNICO. CHOPPER .....	41
2.6	SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LAS MEDIDAS DE TIEMPO DE VUELO .....	43
2.6.1	CORRECCIÓN DEL DESFASE ENTRE EL HAZ Y EL FOTODIODO DEL CHOPPER .....	45
2.6.2	COLIMADORES Y DISTANCIAS RELEVANTES .....	46
2.6.3	DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA FUNCIÓN PUERTA DEL CHOPPER .....	48
2.7	SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LAS MEDIDAS DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	49
2.8	SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LAS MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN ESTIMULADA (SRS) .....	50
2.8.1	SISTEMA DE DETECCIÓN .....	51
2.8.2	CÁMARA DE CHORROS SUPERSÓNICOS .....	51

### 3 CARACTERIZACIÓN DE LAS VÁLVULAS PULSADAS

3.1	VÁLVULAS PULSADAS .....	57
3.2	ESTIMACIÓN DEL DIÁMETRO EFECTIVO .....	58
3.3	COMPROBACIÓN DEL DIÁMETRO EFECTIVO EN LA ZONA DE CHORRO SUPERSÓNICO. ....	65
3.4	COMPROBACIÓN DEL DIÁMETRO EFECTIVO EN LA ZONA FINAL DE LA EXPANSIÓN. ....	69
3.5	ATENUACIÓN DEL PULSO E INTERACCIÓN CON EL SKIMMER ...	71

### 4 ESPECTROSCOPIA RAMAN ESTIMULADA (SRS) DE ALTA RESOLUCIÓN EN CHORRO SUPERSÓNICO

4.1	ESPECTROSCOPIA LÁSER CON HACES MOLECULARES .....	75
4.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN COHERENTE .....	76
4.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN ESTIMULADA (SRS) DE ALTA RESOLUCIÓN .....	79
4.3.1	ANCHURAS Y FORMAS DE LÍNEA .....	80
4.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN ESTIMULADA (SRS) DE ETILENO ENFRIADO EN CHORRO SUPERSÓNICO .....	87
4.4.1	ESPECTROSCOPIA DE VIBRACIÓN ROTACIÓN DE LA MOLÉCULA DE ETILENO .....	87
4.4.2	DETALLES EXPERIMENTALES .....	88
4.4.3	RESULTADOS DE LAS MEDIDAS .....	89
4.4.4	ANÁLISIS. IDENTIFICACIÓN DE PERTURBACIONES .....	92
4.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN ESTIMULADA (SRS) DE ETANO ENFRIADO EN CHORRO SUPERSÓNICO .....	95
4.5.1	ESPECTROSCOPIA DE VIBRACIÓN ROTACIÓN DE LA MOLÉCULA DE ETANO. EL PROBLEMA TORSIONAL .....	95
4.5.2	CARACTERÍSTICAS EXPERIMENTALES .....	96
4.5.3	DESCRIPCIÓN DE LOS ESPECTROS .....	97

4.5.4	ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN .....	101
-------	---------------------------------	-----

## 5 RELAJACIÓN Y CONDENSACIÓN EN EXPANSIONES SUPERSÓNICAS DE GASES PUROS

5.1	RELAJACIÓN Y CONDENSACIÓN .....	103
5.2	RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	106
5.2.1	TEMPERATURAS ROTACIONALES EN CHORRO SUPERSÓNICO .....	106
5.2.2	DETECCIÓN DE AGREGADOS DE VAN DER WAALS POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	116
5.2.3	MEDIDAS DE TIEMPO DE VUELO .....	120
5.2.4	ESTIMACIÓN DE LA TEMPERATURA ROTACIONAL TERMINAL .....	130
5.3	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....	132
5.3.1	RELAJACIÓN .....	132
5.3.2	CONDENSACIÓN .....	144
5.4	COMPARACIÓN CON OTRAS MEDIDAS DE $T_{ROT}$ .....	158

## 6 RELAJACIÓN Y CONDENSACIÓN EN EXPANSIONES SUPERSÓNICAS DE MEZCLAS DE GASES

6.1	RELAJACIÓN Y CONDENSACIÓN EN MEZCLAS DE GASES .....	167
6.2	RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	168
6.2.1	TEMPERATURAS ROTACIONALES EN CHORROS SUPERSÓNICOS MIXTOS .....	168
6.2.2	DETECCIÓN DE AGREGADOS DE VAN DER WAALS POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	173
6.2.3	MEDIDAS DE TIEMPO DE VUELO EN MEZCLAS .....	175
6.3	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....	202
6.3.1	RELAJACIÓN .....	202

---

6.3.2	CONDENSACIÓN . . . . .	208
7	<b>RESUMEN Y CONCLUSIONES . . . . .</b>	<b>215</b>
<b>APÉNDICES</b>		
APÉNDICE A:	CÁLCULO DE PROPIEDADES Y DISEÑO DE EXPERIMENTOS . . . . .	219
APÉNDICE B:	DETERMINACIÓN DE TEMPERATURAS TRANSLACIONALES . . . . .	239
APÉNDICE C:	ESTIMACIÓN DE TEMPERATURAS ROTACIONALES . . . . .	253
APÉNDICE D:	CÁLCULO DEL NÚMERO DE COLISIÓN ROTACIONAL: EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA ROTACIONAL EN EL JET . . . . .	265
APÉNDICE E:	CÁLCULO DEL NÚMERO DE NÚCLEOS DE CONDENSACIÓN DE RADIO CRÍTICO POR CM <sup>3</sup> Y SEGUNDO EN FUNCIÓN DE X/D <sub>EF</sub> . . . . .	277
APÉNDICE F:	TABLAS DE DATOS DE RELAJACIÓN Y CONDENSACIÓN EN GASES PUROS Y MEZCLAS . . . . .	283
APÉNDICE G:	CIRCUITOS ELECTRÓNICOS . . . . .	303
APÉNDICE H:	RELACIÓN DE PUBLICACIONES . . . . .	311
	<b>BIBLIOGRAFÍA . . . . .</b>	<b>313</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura - 1.1	Propiedades características del chorro supersónico (temperatura, densidad, frecuencia de colisiones binarias, velocidad de flujo) en función de $x/d_{ef}$ .....	6
Figura - 1.2	Esquema de las distintas zonas en la expansión supersónica, así como de las medidas experimentales empleadas en este trabajo para su estudio.....	13
Figura - 1.3	Evolución de la presión de Ar y N <sub>2</sub> y de su presión de vapor en una expansión supersónica en función de $x/d_{ef}$ .....	14
Figura - 2.1	Esquema del alzado de la máquina de haces moleculares.....	23
Figura - 2.2	Esquema de la planta de la máquina de haces moleculares.....	24
Figura - 2.3	Esquema del sistema de vacío.....	27
Figura - 2.4	Sistema de mezcla e inyección de gases al interior de la cámara.....	30
Figura- 2.5	Esquema de la válvula pulsada de mecanismo piezoeléctrico.....	32
Figura - 2.6	Esquema de la válvula pulsada de mecanismo de solenoide.....	32
Figura - 2.7	Brida de movimiento de la tobera en dirección xy, y brida de adaptación a la cámara.....	35
Figura - 2.8	Soporte móvil de la tobera en el interior de la cámara.....	36
Figura - 2.9	Esquema de la detección de los pulsos de moléculas con el detector rápido de ionización.....	38
Figura - 2.10	Esquema del aspa del chopper.....	42
Figura- 2.11	Esquema del aspa, el motor y la brida de adaptación del chopper.....	42
Figura - 2.12	Esquema experimental para las medidas de tiempo de vuelo.....	44
Figura - 2.13	Corrección del desfase entre el haz y el fotodiodo del chopper.....	45
Figura - 2.14	Esquema de los colimadores y la geometría del interior de la máquina de haces.....	47
Figura - 2.15	Función puerta de la ranura del chopper.....	49
Figura - 2.16	Sistema experimental para las medidas de espectroscopía SRS (dispersión Raman estimulada).....	53
Figura - 2.17	Sistema de vacío para la medidas de espectroscopía SRS.....	54
Figura - 2.18	Disposición electrónica para la sincronización entre los pulsos del láser y los pulsos de moléculas.....	55
Figura - 3.1	Pulso eléctrico conductor de la válvula de solenoide.....	60

Figura - 3.2	Pulso eléctrico conductor de la válvula de piezoeléctrico.....	60
Figura - 3.3	Diámetro efectivo de la válvula de solenoide en función de la presión en la fuente.....	63
Figura - 3.4	Diámetro efectivo de la válvula de piezoeléctrico en función del voltaje aplicado al cristal y la presión en la fuente.....	64
Figura - 3.5	Temperaturas rotacionales de $N_2$ y $CH_4$ en función de $x/d_{ef}$ .....	67
Figura - 3.6	Temperaturas rotacionales para varios gases, medidas con varios tipos de toberas, en función de $x/d_{ef}$ .....	68
Figura - 3.7	Speed ratios terminales paralelos en función de $P_0 d_{ef}$ para Ne, $N_2$ y $CH_4$ .....	70
Figura - 3.8	Forma del pulso de gas visto por el detector de ionización junto con la evolución de la presión residual en la cámara.....	73
Figura - 4.1	Esquema general de un proceso Raman coherente.....	78
Figura - 4.2	Esquema de las técnicas más usuales en Espectroscopía Raman Coherente.....	78
Figura - 4.3	Función de distribución de densidad del chorro supersónico en función del tipo de tobera utilizado.....	83
Figura - 4.4	Espectro SRS de $N_2$ a 3500 mbar y $x/d_{ef}=1.25$ junto con la simulación numérica.....	86
Figura - 4.5	Espectros SRS de etileno en una célula estanca a 300 K y en una célula fría a 173 K.....	90
Figura - 4.6	Espectros SRS de etileno enfriado en chorro supersónico junto con las asignaciones más importantes y su simulación numérica.....	91
Figura -4.7	Esquema de niveles de energía de los estados $v_1=1$ y $v_3=1$ de la molécula de etileno para el nivel $J=15$ .....	94
Figura - 4.8	Espectro Raman en baja resolución de la molécula de etano junto con los espectros SRS en alta resolución y en chorro supersónico, de las dos regiones de la resonancia de Fermi, a una temperatura rotacional de 30 K.....	98
Figura - 4.9 a 4.11	Detalles de las seis subbandas de la región superior de la resonancia de Fermi $v_u$ de la molécula de etano a una temperatura rotacional de 30 K.....	99-100
Figura -4.12	Detalle de la subbanda $v_l$ (región inferior de la resonancia de Fermi) de la molécula de etano a una temperatura rotacional de 30 K.....	100
Figura -4.13	Diagrama de las principales perturbaciones de Coriolis torsionales en la región $v_u$ .....	102
Figura - 5.1	Espectros SRS de $N_2$ junto con su simulación numérica y la temperatura rotacional correspondiente.....	108
Figura - 5.2	Espectros SRS de $CH_4$ junto con su simulación numérica y la temperatura rotacional correspondiente.....	109

Figura - 5.3	Espectros SRS de CO <sub>2</sub> junto con su simulación numérica y la temperatura rotacional correspondiente.....	110
Figura - 5.4	Temperaturas rotacionales de N <sub>2</sub> en función de $x/d_{ef}$ para $P_0 d_{ef}=7$ mbar cm (superior) y 63 mbar cm (inferior).....	111
Figura - 5.5	Temperaturas rotacionales de N <sub>2</sub> en función de $x/d_{ef}$ para $P_0 d_{ef}=140$ mbar cm (superior) y 209 mbar cm (inferior).....	112
Figura - 5.6	Temperaturas rotacionales de CH <sub>4</sub> en función de $x/d_{ef}$ para $P_0 d_{ef}=9$ mbar cm (superior) y 63 mbar cm (inferior).....	113
Figura - 5.7	Temperaturas rotacionales de CH <sub>4</sub> en función de $x/d_{ef}$ para $P_0 d_{ef}=140$ mbar cm (superior) y 209 mbar cm (inferior).....	114
Figura - 5.8	Temperaturas rotacionales de CO <sub>2</sub> en función de $x/d_{ef}$ para $P_0 d_{ef}=63$ mbar cm (superior) y 140 mbar cm (inferior).....	115
Figura - 5.9	Temperaturas rotacionales de CO <sub>2</sub> en función de $x/d_{ef}$ para $P_0 d_{ef}=209$ mbar cm....	116
Figura - 5.10	Forma de los pulsos de gas al llegar al cuadrupolo .....	118
Figura - 5.11	Forma del monómero ión y del dímero y trímero iones de CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , Ar y CO <sub>2</sub> .....	119
Figura - 5.12	Distribuciones de tiempo de vuelo .....	122
Figura - 5.13	Velocidades terminales de flujo de N <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> en función de $x/d_{ef}$ .....	123
Figura - 5.14	Velocidades terminales de flujo de Ar y CO <sub>2</sub> en función de $x/d_{ef}$ .....	124
Figura - 5.15	Concentración relativa de agregados de N <sub>2</sub> frente a la concentración de monómero y temperatura translacional de N <sub>2</sub> en función de $x/d_{ef}$ .....	126
Figura - 5.16	Concentración relativa de agregados de CH <sub>4</sub> frente a la concentración de monómero y temperatura translacional de CH <sub>4</sub> en función de $x/d_{ef}$ .....	127
Figura - 5.17	Concentración relativa de agregados de Ar frente a la concentración de monómero y temperatura translacional de Ar en función de $x/d_{ef}$ .....	128
Figura - 5.18	Concentración relativa de agregados de CO <sub>2</sub> frente a la concentración de monómero y temperatura translacional de CO <sub>2</sub> en función de $x/d_{ef}$ .....	129
Figura - 5.19	Números de colisión rotacional para N <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> recogidos en la bibliografía para temperaturas inferiores o iguales a 300 K.....	138
Figura - 5.20	Modelo de relajación rotacional y translacional de N <sub>2</sub> para $P_0 d_{ef}=7$ mbar cm.....	139
Figura - 5.21	Modelo de relajación rotacional y translacional de N <sub>2</sub> para $P_0 d_{ef}=63$ mbar cm.....	140
Figura - 5.22	Modelo de relajación rotacional y translacional de CH <sub>4</sub> para $P_0 d_{ef}=9$ mbar cm.....	141
Figura - 5.23	Modelo de relajación rotacional y translacional de CH <sub>4</sub> para $P_0 d_{ef}=63$ mbar cm...	142

Figura - 5.24	Modelo de relajación rotacional y translacional de CH <sub>4</sub> para $P_0 d_{ef} = 140$ mbar cm. 143
Figura - 5.25	Diagrama de fases $P$ - $T$ y condiciones de expansión para Ar. 145
Figura - 5.26	Diagrama de fases $P$ - $T$ y condiciones de expansión para CO <sub>2</sub> . 146
Figura - 5.27	Diagrama de fases $P$ - $T$ y condiciones de expansión para N <sub>2</sub> . 147
Figura - 5.28	Diagrama de fases $P$ - $T$ y condiciones de expansión para CH <sub>4</sub> . 148
Figura - 5.29	Velocidad de nucleación de CO <sub>2</sub> en función de la presión en la fuente y $x/d_{ef}$ . 150
Figura - 5.30	Tamaño medio de los agregados en función de $\Gamma_c$ . 152
Figura - 5.31	Estudio de la condensación de CO <sub>2</sub> , velocidad de nucleación, temperatura rotacional, velocidad de flujo y distribución de velocidades. 157
Figura - 5.32	Temperaturas SRS de N <sub>2</sub> normalizadas a $T_0$ en función de $x/d_{ef}$ para $P_0 d_{ef}$ entre 7 y 17 mbar cm. Comparación entre varias técnicas. 160
Figura - 5.33	Temperaturas SRS de N <sub>2</sub> normalizadas a $T_0$ en función de $x/d_{ef}$ para $P_0 d_{ef}$ entre 33 y 103 mbar cm. Comparación entre varias técnicas. 161
Figura - 5.34	Temperaturas SRS de N <sub>2</sub> normalizadas a $T_0$ en función de $x/d_{ef}$ para $P_0 d_{ef}$ entre 133 y 280 mbar cm. Comparación entre varias técnicas. 162
Figura - 5.35	Temperaturas SRS de CH <sub>4</sub> normalizadas a $T_0$ en función de $x/d_{ef}$ para $P_0 d_{ef}$ entre 9 y 250 mbar cm. Comparación entre varias técnicas. 164
Figura - 5.36	Temperaturas SRS de CO <sub>2</sub> normalizadas a $T_0$ en función de $x/d_{ef}$ para $P_0 d_{ef}$ entre 9 y 250 mbar cm. Comparación entre varias técnicas. 165
Figura - 6.1	Espectros SRS de N <sub>2</sub> en mezcla con Ar y He junto con su simulación numérica y la temperatura rotacional correspondiente. 170
Figura - 6.2	Espectros SRS de CH <sub>4</sub> en mezcla con Ar y He junto con su simulación numérica y la temperatura rotacional correspondiente. 171
Figura - 6.3	Espectros SRS de CO <sub>2</sub> en mezcla con Ar y He junto con su simulación numérica y la temperatura rotacional correspondiente. 172
Figura - 6.4	Forma del pulso del monómero-ión de N <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> al 20% en Ar. 174
Figura - 6.5	Tiempo de vuelo de CO <sub>2</sub> (20%) en He para distintas presiones en la fuente. 176
Figuras - 6.6 a 6.13	Concentración relativa de agregados, temperaturas translacionales terminales, velocidades de flujo terminales y temperaturas rotacionales para las mezclas de N <sub>2</sub> al 20 y 40 % en He y Ar. 177-184
Figuras - 6.14 a 6.21	Concentración relativa de agregados, temperaturas translacionales terminales, velocidades de flujo terminales y temperaturas rotacionales para las mezclas de CH <sub>4</sub> al 20 y 40 % en He y Ar. 185-192

Figuras - 6.22 a 6.29	Concentración relativa de agregados, temperaturas translacionales terminales, velocidades de flujo terminales y temperaturas rotacionales para las mezclas de CO <sub>2</sub> al 20 y 40 % en He y Ar.....	193-205
Figura - 6.30	Relajación rotacional de N <sub>2</sub> al 20% en He.....	206
Figura - 6.31	Relajación rotacional de CH <sub>4</sub> al 20% en He.....	207

**ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla- I:	Evolución de la presión en el interior de la máquina de haces moleculares.....	29
Tabla- II:	Tipos de toberas utilizadas, mecanismo, modo de operación y sus dimensiones principales..	33
Tabla- III:	Sustancias utilizadas en las medidas de espectroscopía SRS, zona de estudio y tipo de colorantes utilizados.....	56
Tabla- IV:	Anchura de línea espectral en función del tipo de tobera.....	84
Tabla- V:	Parámetros vib-rotacionales del estado $v_1 = 1$ de la molécula de etileno.....	92
Tabla - VI:	Velocidad terminal y temperaturas translacional y rotacional terminales para $N_2$ .....	132
Tabla - VII:	Velocidad terminal y temperaturas translacional y rotacional terminales para $CH_4$ .....	132
Tabla - VIII:	Parámetros utilizados en el modelo de relajación rotacional para gases puros ( $N_2$ y $CH_4$ )....	134
Tabla -IX:	Parámetros utilizados para el cálculo de la velocidad de nucleación de Ar, $N_2$ , $CH_4$ y $CO_2$ .	155
Tabla -X:	Parámetros utilizados para el cálculo de las leyes de escala de Ar, $N_2$ , $CH_4$ y $CO_2$ .....	155
Tabla - XI:	Comparación de la velocidad de nucleación y las leyes de escala para varios gases y condiciones de expansión..	156
Tabla - XII:	Parámetros utilizados en la relajación rotacional de mezclas ( $N_2$ y $CH_4$ al 20%) en He.....	204
Tabla - XIII:	Parámetros utilizados en el cálculo de la velocidad de nucleación de las mezclas.....	208
Tabla - XIV:	Velocidad de nucleación y leyes de escala para $CO_2$ al 20% en Ar en función de $P_0 d_{ef}$ .....	210
Tabla - XV:	Velocidad de nucleación y leyes de escala para $CO_2$ al 40% en Ar en función de $P_0 d_{ef}$ .....	210
Tabla - XVI:	Velocidad de nucleación y leyes de escala para $N_2$ al 20% en Ar en función de $P_0 d_{ef}$ .....	211
Tabla - XVII:	Velocidad de nucleación y leyes de escala para $CH_4$ al 20% en Ar en función de $P_0 d_{ef}$ .....	212
Tabla - XVIII:	Velocidad de nucleación y leyes de escala para $N_2$ al 40% en He en función de $P_0 d_{ef}$ .....	213
Tabla - XIX:	Velocidad de nucleación y leyes de escala para $CH_4$ al 40% en He en función de $P_0 d_{ef}$ .....	213

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS

### LETRAS LATINAS

$a$ :	Velocidad local del sonido en el medio (m/s).
$A_{ef}$ :	Área efectiva de la tobera (cm <sup>2</sup> ).
$A(t)$ :	Función puerta de la ranura del chopper.
$B_v$ :	Constante rotacional (cm <sup>-1</sup> ).
$C_6$ :	Parámetro atractivo del potencial del Lenard-Jones (J cm <sup>6</sup> ).
$C_p$ :	Calor específico a presión constante (J/kg K).
$C_v$ :	Calor específico a volumen constante (J/kg K).
$d$ :	Diámetro nominal del orificio en el caso de una tobera circular (o dimensión más característica en el caso de cualquier otra geometría) (cm).
$d_{ch}$ :	Diámetro efectivo del haz al llegar al chopper (mm).
$d_{ef}$ :	Diámetro efectivo de la tobera (cm).
$d_s$ :	Diámetro del skimmer (cm).
$D_v$ :	Constante de distorsión centrífuga (cm <sup>-1</sup> ).
$E_\beta$ :	Energía interna de la molécula en el modo $\beta$ (rotación o vibración) (J).
$E_i$ :	Energía cinética de los iones en el cuadrupolo (eV).
$E_r$ :	Energía rotacional (cm <sup>-1</sup> ).
$E_v$ :	Energía vibracional (cm <sup>-1</sup> ).
$f$ :	Frecuencia de los pulsos de la válvula (Hz).
$f(v)$ :	Función de distribución de velocidades.
$f(v,E)$ :	Función de distribución de velocidades y energías.
$F_i$ :	Flujo de gas a la cámara (mbar l/s).
$FWHM$ :	Anchura a media altura de las líneas espectrales (cm <sup>-1</sup> ).
$g(t)$ :	Función de distribución de tiempos de llegada (s).
$h_0$ :	Entalpía en la fuente por unidad de masa (J/Kg).
$h$ :	Entalpía final por unidad de masa (J/kg).

---

$H_o$ :	Entalpía en la fuente (J).
$H$ :	Entalpía final (J).
$I_d$ :	Intensidad de moléculas al llegar al detector (moléc/s sr).
$I_o$ :	Intensidad de moléculas que pasan a través del skimmer (moléc/s sr).
$J_{ss}$ :	Velocidad de formación de núcleos de radio crítico en estado estacionario ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ )
$k_p$ :	"Peaking factor" (adimensional).
$k_b$ :	Constante de Boltzmann ( $\text{J K}^{-1}$ ).
$K_{n,o}$ :	Número de Knudsen en la fuente (adimensional).
$m$ :	Masa molecular del gas (g).
$M$ :	Número de Mach (adimensional).
$M_T$ :	Número de Mach terminal (adimensional)
$N$ :	Densidad de moléculas en el haz ( $\text{cm}^{-3}$ )
$N_A$ :	Número de Avogadro (moléc/mol)
$N_d$ :	Número de moléculas por unidad de área ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ )
$N_o$ :	Densidad de moléculas en la fuente ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$p_v$ :	Presión de vapor (mbar).
$p_s$ :	Presión de sobresaturación (mbar).
$P_o$ :	Presión en la fuente de haces supersónicos (mbar).
$P_b$ :	Presión residual en la cámara de formación de haces (mbar).
$P_d$ :	Presión del haz al llegar al detector (mbar).
$Q$ :	Sección eficaz de colisión ( $\text{cm}^2$ ).
$r$ :	Distancia desde el centro del aspa del chopper al centro del haz (mm).
$r_s$ :	Radio del skimmer (cm).
$R$ :	Constante de los gases ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ).
$s$ :	Anchura de la ranura del chopper (mm).
$S$ :	Sobresaturación (cociente entre la presión de vapor y la presión del haz) (adimensional).
$S_b$ :	Velocidad de bombeo de la difusora (mbar l/s).

$S_1$ :	Cociente de velocidades ( $u/\alpha_1$ ), "Speed ratio" (adimensional).
$S_{1,\infty}$ :	Cociente de velocidades ( $u_\infty/\alpha_1$ ), "Speed ratio" paralelo terminal (adimensional).
$T_\beta$ :	Temperatura del modo interno (rotación o vibración) (K).
$T_o$ :	Temperatura en la fuente de haces moleculares (K).
$T_{rot}$ :	Temperatura rotacional (K).
$T_{rot,\infty}$ :	Temperatura rotacional terminal (K).
$T_1$ :	Temperatura paralela (K).
$T_{1,\infty}$ :	Temperatura paralela terminal (K).
$T_\perp$ :	Temperatura perpendicular (K).
$u$ :	Velocidad de flujo (m/s).
$u_m$ :	Velocidad de flujo máxima (m/s).
$u_\infty$ :	Velocidad de flujo terminal (m/s).
$V$ :	Volumen de la cámara (cm <sup>3</sup> ).
$V_c$ :	Volumen molecular en la fase condensada (cm <sup>-3</sup> ).
$w$ :	Velocidad angular de giro del chopper (rad/s).
$w_R$ :	Frecuencia de la transición Raman (cm <sup>-1</sup> ).
$W$ :	Peso molecular (g/mol).
$x_d$ :	Distancia entre la tobera y el detector (cm).
$x_M$ :	Distancia desde la tobera al disco de Mach (cm).
$x_q$ :	Distancia a la superficie límite ("quitting surface") (cm).
$x_s$ :	Distancia entre la tobera y el skimmer (cm).
$x/d_{ef}$ :	Distancia axial en diámetros de tobera (adimensional).
$z_r$ :	Número medio de colisiones necesarias para relajar un modo rotacional (s <sup>-1</sup> ).
$Z_o$ :	Número de colisiones binarias en la fuente de haces supersónicos (s <sup>-1</sup> ).
$Z$ :	Frecuencia de colisiones en el chorro supersónico (s <sup>-1</sup> ).

**LETRAS GRIEGAS**

$\alpha$ :	Velocidad térmica de las moléculas a una temperatura dada (m/s).
$\alpha_{\parallel}$ :	Velocidad térmica de las moléculas en la dirección axial (m/s).
$\gamma$ :	Coefficiente adiabático de los gases, cociente entre capacidades caloríficas $C_p/C_v$ (adimensional).
$\Gamma, \Gamma_c$ :	Parámetros de las leyes de escala.
$\Delta G$ :	Energía libre de Gibbs para la formación de una gota esférica de radio $r$ (ergios).
$\Delta\nu_R$ :	Anchura Doppler térmica ( $\text{cm}^{-1}$ ).
$\Delta\nu_P$ :	Ensanchamiento de las líneas espectrales por presión ( $\text{cm}^{-1}$ ).
$\Delta\nu_{\text{ins}}$ :	Anchura de línea asociada a la resolución instrumental ( $\text{cm}^{-1}$ ).
$\Delta\nu_{\perp}$ :	Anchura de línea asociada a la divergencia del haz ( $\text{cm}^{-1}$ ).
$\epsilon$ :	Profundidad del pozo de potencial de Lennard-Jones (J).
$\lambda_0$ :	Recorrido libre medio en la fuente de los haces moleculares (cm).
$\mu_{ij}$ :	Peso molecular reducido (g).
$\rho_0$ :	Densidad de moléculas en la fuente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).
$\rho$ :	Densidad de moléculas en fase condensada ( $\text{g}/\text{m}^3$ ).
$\sigma$ :	Diámetro efectivo molecular de colisión de esferas rígidas (cm).
$\sigma_s$ :	Tensión superficial (dyn/cm).
$\tau$ :	Anchura a media altura de los pulsos de moléculas ( $\mu\text{s}$ ).
$\tau_b$ :	Constante de tiempo de bombeo (ms).
$\tau_{\text{ch}}$ :	Tiempo de apertura de la ranura del chopper ( $\mu\text{s}$ ).
$\tau_g$ :	Anchura a media altura de la gaussiana usada para simular la función puerta en el sistema de tiempo de vuelo ( $\mu\text{s}$ ).
$\tau_R$ :	Tiempo característico de colisión rotacional (s).
$\chi$ :	Fracción molar del gas.



## **PRÓLOGO**

## INTRODUCCIÓN

Los chorros (*jets*) supersónicos, producidos en la expansión de gases a través de toberas, constituyen un medio físico peculiar cuyo estudio presenta un gran interés tanto desde el punto de vista básico como por sus importantes aplicaciones prácticas y tecnológicas, [ZUCR76], [PIRU86], [O'NEI89].

En el año 1951, Kantrowitz y Grey, [KANT51], propusieron un método para generar haces moleculares a partir de expansiones supersónicas de gases a vacío, que debía solucionar el problema de la baja densidad y el ensanchamiento de la distribución de velocidades de los haces formados en los hornos térmicos convencionales. El análisis de Kantrowitz y Grey predecía un considerable incremento de la intensidad, debido fundamentalmente al efecto de precolimación y al agrupamiento de las velocidades individuales de las moléculas sobre la velocidad media del fluido. Becker y Bier, [BECK54], demostraron experimentalmente la efectividad de las toberas como fuentes de haces moleculares de gran intensidad. Posteriormente, en estudios realizados por otros grupos, [PARK60], [FENN63], se observó que la intensidad obtenida era inferior a las predicciones. Así se detectaron los efectos de la interacción del haz con el colimador (*skimmer*) usado para su extracción, [FENN63], causada por las colisiones de las moléculas incidentes con las moléculas reflejadas en las paredes del mismo. Hagen y Henges, [HAGE60], verificaron experimentalmente la predicción de distribuciones de velocidades muy estrechas para haces generados en toberas. Becker y Henkes, [BECK56], y Anderson y Fenn, [ANDE65], midieron las distribuciones de velocidades usando la técnica de *tiempo de vuelo*. Los estudios sobre la estructura del jet y las ondas de choque asociadas a él, también alcanzaron pronto un progreso considerable, (ver por ejemplo [ASKH66]). Desde que en el año 1964 Hagen, [HAGE64], demostró que el uso de un haz pulsado era un método muy útil para reducir las necesidades de bombeo, se han desarrollado mucho las válvulas pulsadas como fuentes de haces moleculares (ver por ejemplo, [GENT88]). Tanto los chorros supersónicos como los haces moleculares generados a partir de ellos, [MILL88], han sido muy utilizados en las últimas décadas y han conducido a avances notables en muchos campos, [SCOL88].

En una expansión supersónica se produce una transferencia parcial de la energía térmica de las moléculas a energía de la expansión, y con ella una disminución de la temperatura. Al expandir el gas a través de un orificio (o tobera) se enfrían en primer lugar los grados de libertad translacionales, produciéndose una especie de baño frío que a su vez puede actuar como un refrigerante para los grados de libertad rotacionales y vibracionales, siempre que la densidad molecular sea lo suficientemente elevada como para que se produzcan colisiones entre las moléculas que puedan conectar entre sí los distintos grados de libertad. Dado que tanto el enfriamiento como el enrarecimiento se producen en un tiempo muy corto, los chorros supersónicos constituyen un medio muy útil para el estudio de procesos cinéticos muy rápidos tales como la relajación interna y la condensación, y también para estudios espectroscópicos, ya que permiten preparar moléculas en fase gaseosa, enfriadas internamente y libres de perturbaciones intramoleculares.

Actualmente se investigan con haces moleculares supersónicos procesos de relajación translacional, vibro-rotacional e incluso electrónica, espectroscopía atómica y molecular, procesos de dispersión molécula-molécula, molécula-fotón, o interacciones gas-superficie, fenómenos de condensación, física y química de agregados moleculares (*clusters*), problemas aeroespaciales, etc.

En el trabajo presente se ha puesto a punto un sistema para la producción de chorros supersónicos y haces moleculares y, en combinación con el montaje para espectroscopía Raman coherente previamente instalado en el Departamento de Física Molecular, se han llevado a cabo estudios de espectroscopía vibro-rotacional de moléculas enfriadas, de relajación rotacional y de procesos de agregación en sustancias unidas mediante fuerzas de Van der Waals.

## OBJETIVOS DEL TRABAJO

De acuerdo con lo dicho en el párrafo anterior el presente trabajo se puede dividir en los siguientes objetivos principales.

- I.- Puesta a punto de un sistema experimental para la generación de chorros supersónicos y haces moleculares, con especial énfasis en los haces pulsados.
- II.- Espectroscopía de vibración-rotación de alta resolución
- III.- Estudios de procesos de relajación rotacional y translacional, y de condensación en expansiones supersónicas

El primero de los objetivos ha constituido la parte fundamental y más extensa del trabajo. Ha consistido en la **puesta a punto y la caracterización exhaustiva de un sistema versátil para la producción y análisis de chorros supersónicos y haces moleculares**, buscando las mejores condiciones experimentales para la formación y detección de los haces puros o mezclados, variando las condiciones de la expansión, presión, tipo de tobera, distancia tobera-skimmer... Se han realizado también programas de cálculo numérico, tanto para el diseño de experimentos (estimación de las propiedades del campo de flujo), como para el análisis de las medidas.

Se ha dedicado especial esfuerzo a la **caracterización de las válvulas pulsadas como fuentes de haces moleculares**, mecanismo, apertura, modo de operación, forma del pulso y diámetro efectivo.

En el segundo objetivo se utilizan los chorros supersónicos como "muestra" para estudios espectroscópicos. En concreto se **ha estudiado mediante espectroscopía Raman estimulada SRS de alta resolución en su variante de pérdida Raman estimulada (SRL) los espectros de vibración-rotación de las moléculas de  $C_2H_4$  y  $C_2H_6$** . Esta técnica, se había aplicado en nuestro laboratorio sólo a las moléculas del gas estanco, o moléculas en

células enfriadas en refrigerantes ordinarios. **La aplicación de dicha técnica a moléculas en chorros supersónicos se ha realizado por primera vez en nuestro grupo durante el desarrollo de esta tesis doctoral.** La elección de las moléculas anteriormente mencionadas se debe a que presentan un gran interés desde el punto de vista tanto teórico como experimental, debido a las presencia en su espectro de numerosas perturbaciones (Fermi, Coriolis, torsionales), lo que constituye un desafío. La combinación de alta resolución y el alto grado de enfriamiento obtenido en los espectros en chorro supersónico, conduce a una gran simplificación espectral, lo que facilita enormemente la asignación, permitiendo pasar a espectros constituidos por líneas netamente definidas que permiten identificar las características individuales de interés para el análisis vibro-rotacional.

En el tercer objetivo se ha utilizado la espectroscopía SRS como herramienta para el estudio de los procesos de interés en expansiones supersónicas. Se han estudiado concretamente la relajación rotacional de  $N_2$  y  $CH_4$  y la agregación de  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$ . Entre las moléculas elegidas hay una diatómica,  $N_2$ , y dos poliatómicas, una lineal,  $CO_2$ , y una trompoesférica  $CH_4$ . Estas tres moléculas presentan un diferente comportamiento frente a la relajación y condensación.

Los procesos de transferencia de energía y condensación en estas moléculas ejercen sin duda una influencia no muy bien conocida por ahora en el balance global de energía en la atmósfera, [WAYN86], y el desarrollo de métodos para su estudio presenta pues indudable interés.

En el estudio de procesos de relajación y condensación hemos complementado las medidas de espectroscopía SRS en el chorro supersónico con **detección por espectrometría de masas (con ionización por bombardeo electrónico) y medidas de tiempo de vuelo** en el haz molecular que nos ha permitido estimar el enfriamiento translacional al final de la expansión. Esta técnica también ha sido puesta a punto y desarrollada en el trabajo que se presenta.

Los procesos de relajación y condensación en expansiones supersónicas se suelen favorecer con la adición de un gas portador, por lo que en este trabajo se han hecho también **estudios de dichos procesos en expansiones supersónicas de mezclas de gases (con Ar, He)**. Conviene destacar aquí el interés de estas medidas, ya que en lo que se refiere a mezclas existen muy pocos datos, y los modelos existentes no son muy detallados.

Inicialmente nos habíamos planteado también como objetivo el registro de los espectros SRS correspondientes a agregados pero la baja densidad de especies en el haz y la sensibilidad relativamente pequeña de la técnica no nos lo permitieron.

La Memoria ha sido estructurada en siete capítulos, además de varios apéndices, como se muestra a continuación:

En el primer capítulo se describe una teoría elemental de las expansiones supersónicas. Esto permite al lector familiarizarse con la terminología habitual y con las propiedades de chorros y haces moleculares supersónicos, así como con los efectos de no equilibrio.

En el capítulo 2 de este trabajo se describe el sistema experimental empleado, la máquina de haces moleculares, las diversas cámaras de formación, expansión y detección, fuentes de haces y sistemas de detección, así como el sistema experimental de espectroscopía de pérdida Raman estimulada.

En el tercer capítulo se caracterizan las válvulas pulsadas utilizadas como fuentes de haces, diámetro efectivo de apertura y forma del pulso.

En el capítulo 4 se han estudiado los espectros SRS de alta resolución de las moléculas de etano y etileno enfriados en chorros supersónicos. Se presta especial atención a las peculiaridades de las formas de línea en este medio.

El capítulo 5 se dedica a la discusión de los resultados obtenidos en los estudios de los fenómenos de relajación y condensación de tres moléculas,  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$ , y se discute la validez de diversos modelos teóricos sencillos existentes en la bibliografía. Se comparan además los resultados con los existentes para otros sistemas análogos.

En el capítulo 6 se realiza el mismo estudio para estas moléculas mezcladas con Ar y He en distintas proporciones y para diferentes condiciones en la expansión. Se aplican versiones simplificadas de los mismos modelos teóricos.

En el capítulo 7 se exponen las conclusiones generales del trabajo realizado.

A continuación hay varios apéndices numerados de la A a la H. Para la caracterización de las propiedades del haz en la expansión, y para la obtención de la temperatura (translacional y rotacional) a partir de las medidas experimentales de tiempo de vuelo y de espectroscopía de pérdida Raman estimulada, ha sido necesario realizar una serie de programas numéricos, que se muestran en dichos apéndices. Igualmente se han realizado programas para estudiar la evolución de la temperatura rotacional, y la velocidad de nucleación en función de las condiciones de la expansión. El conjunto de todos los datos obtenidos sobre relajación y condensación se muestran en tablas también en un apéndice. A lo largo del experimento ha sido necesario diseñar algunos dispositivos electrónicos, cuyos esquemas se muestran también en un apéndice.

A continuación se incluye una relación de las publicaciones aparecidas hasta la fecha a las que ha dado lugar esta Tesis.

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

El trabajo expuesto en esta Memoria ha sido realizado en el **Departamento de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia del CSIC**. Ha sido subvencionado mediante los sucesivos proyectos aprobados por la DGICYT del MEC: PB89-0041 y PB91-0128. Durante el período comprendido entre 1-Enero-1990 y Septiembre de 1994, la autora ha disfrutado de una beca de Formación de Personal Investigador del MEC.



## **CAPÍTULO 1**

### **TRATAMIENTO ELEMENTAL DE EXPANSIONES SUPERSÓNICAS**

## 1.1 EXPANSIONES SUPERSÓNICAS Y HACES MOLECULARES

Los haces moleculares se originan en una expansión de un gas a través de un pequeño orificio (o tobera).

Se define el *número de Knudsen en la fuente*,  $K_{n,o}$ , como el cociente entre el recorrido libre medio  $\lambda_o$  de las moléculas en la fuente y el diámetro  $d$  del orificio de salida (o dimensión más característica para cualquier geometría que no sea circular). Se dice habitualmente que un flujo molecular es *efusivo* cuando este número de Knudsen  $K_{n,o} > 1$ , y el flujo es *hidrodinámico* si  $K_{n,o} < 0.01$ . En la zona intermedia se dice que el flujo está en un *régimen de transición* de uno al otro. Las fronteras entre los distintos tipos de flujo son por supuesto difusas, y los valores dados de  $K_{n,o}$  son sólo indicaciones aproximadas.

En condiciones de flujo hidrodinámico, se producen durante la salida y en la zona inmediatamente posterior a la tobera numerosas colisiones, de forma que la energía térmica de las moléculas distribuida estadísticamente entre los distintos grados de libertad, se transforma en energía cinética dirigida en la dirección del flujo de gas a vacío.

Para caracterizar el campo de flujo se suele usar el *número de Mach*,  $M$ . Se define este número como el cociente entre la *velocidad del flujo*  $u$  en la dirección de la expansión y la *velocidad local del sonido*  $a$ . Esta velocidad local del sonido es la velocidad con que se propagan en él las pequeñas perturbaciones de presión que constituyen las ondas sonoras, y tiene la expresión:

$$a = \sqrt{\frac{\gamma RT}{W}} \quad (1-1)$$

siendo  $\gamma$  el *coeficiente adiabático* del gas, cociente entre calores específicos a presión y volumen constante  $C_p/C_v$ ,  $R$  la constante de los gases,  $T$  la temperatura absoluta, y  $W$  el peso molecular del gas.

Si el cociente entre la presión en la fuente de haces moleculares  $P_o$  y la presión en la cámara de formación,  $P_b$  (denominada presión residual) supera un determinado valor crítico  $G = ((\gamma + 1)/2)^{\gamma/(\gamma-1)}$ , aproximadamente igual a 2 para la mayoría de los gases, el número de Mach es igual a la unidad en la parte más estrecha de la tobera; luego el número de Mach aumenta, y se dice que el flujo es *supersónico* ( $M > 1$ ). La presión justo a la salida es independiente de  $P_b$  y aproximadamente igual a  $P_o/G$ , [MILL88].

En condiciones de flujo estacionario se produce una estructura de ondas de choque, que hacen que la expansión cese y el gas se recomprima. Estas ondas de choque son regiones de gran densidad, presión, temperatura y gradientes de velocidad (cambia la dirección del flujo y se reduce el número de Mach a valores subsónicos ( $M < 1$ )). Se denomina *disco de Mach* a la primera onda de choque frontal. La distancia al disco de Mach viene dada por la expresión, [ASKH66]:

$$x_M = 0.67 d \left( \frac{P_o}{P_b} \right)^{(1/2)} \quad (1-2)$$

Se puede ver que la distancia al disco de Mach es totalmente independiente del coeficiente adiabático y sólo depende de las presiones inicial y final y del tamaño del orificio de la tobera. Si esta presión residual es lo suficientemente baja, la estructura de ondas de choque se difumina y se produce un enrarecimiento gradual del gas. En cualquier caso existe una zona próxima a la tobera en la que las colisiones continúan. A esta zona se la llama *chorro libre* (del inglés "free jet").

Para extraer un haz molecular a partir del chorro supersónico evitando el problema de las ondas de choque, existen dos métodos, [MILL88]:

- 1) Tener una gran capacidad de bombeo por ejemplo con difusoras muy grandes, de modo que  $P_b$  sea muy baja ( $\approx 10^{-3}$  mbar)
- 2) Extraer los haces introduciendo un colimador cónico (skimmer) en el camino del haz, en la llamada *zona de silencio* anterior al disco de Mach, [CAMP84<sup>a</sup>].

Nuestros experimentos corresponden en general al caso 1 en el que la expansión cesa gradualmente y no hay problemas con las ondas de choque, y en lo que sigue nos centraremos en este tipo de expansiones en las que se da una transición gradual de flujo hidrodinámico a flujo molecular.

Sobre el diseño, fabricación y posición del skimmer e interferencias del haz molecular con el mismo se pueden ver por ejemplo las referencias [MILL88], [BEIJ81,85], [CAMP84<sup>a</sup>].

## 1.2 ANÁLISIS TERMODINÁMICO: EQUILIBRIO LOCAL

Las expansiones supersónicas son procesos hidrodinámicos en los que no se da un equilibrio global; las propiedades de los gases son en general distintas en cada punto de la expansión y no es a priori evidente que el uso de funciones termodinámicas de equilibrio esté justificado. No obstante en la mayoría de los casos es posible aplicar el llamado *postulado del continuo* durante buena parte de la expansión.

El *postulado del continuo*, [ROUS59], [STRE61], [ZUCR76] supone que cada elemento diferencial de fluido contiene un número elevado de moléculas de forma que las propiedades estadísticas promedio de las moléculas contenidas en un volumen elemental representan las propiedades macroscópicas del fluido en la región de ese volumen elemental, [HIRS54].

El estudio teórico de las expansiones supersónicas continuas requiere el planteamiento de las ecuaciones diferenciales que dan cuenta de la conservación de la masa, el momento y la energía. El caso más general puede ser extraordinariamente complejo ya que hay que contemplar flujos no estacionarios de sistemas multicomponentes con posibilidad de cambios

de fase o reacciones químicas, [PIRU86].

El problema se simplifica considerablemente para el flujo estacionario de un único gas sin cambios de fase, y es este sistema el que suele emplearse como punto de partida para el tratamiento teórico. Si además se considera que el gas es ideal y que pueden despreciarse efectos debidos a la viscosidad o a conducción térmica se dice que la expansión es isentrópica [ZUCR76], [O'NEI89], y en estas condiciones, las propiedades del gas en un punto dado del campo de flujo pueden relacionarse fácilmente con las propiedades en la fuente; así por ejemplo, la entalpía inicial, por unidad de masa, (de las moléculas en la fuente)  $h_o$  se convierte en energía cinética dirigida en la dirección del flujo de gas a vacío (proporcional a la velocidad  $u$  del flujo de moléculas) más un resto de entalpía  $h$ ,  $h=e_{in}+(PV)/m$  siendo  $e_{in}$  la energía interna por unidad de masa,  $P$  la presión y  $V$  el volumen, [HABE85], [ZUCR76].

Por conservación de energía, a lo largo de una línea de flujo:

$$h_o = \frac{1}{2} u^2 + h \quad (1-3)$$

A su vez la entalpía inicial se puede expresar como el producto  $C_p T_o$ , y la final como el producto  $C_p T$ , donde  $C_p$  es el calor específico a presión constante, suponiendo que  $C_p$  es constante en la zona de temperaturas de interés.

$$C_p = \frac{R}{W} \frac{\gamma}{\gamma-1} \quad (1-4)$$

donde  $W$  es el peso molecular y  $R$  la constante de los gases. La ecuación (1-3) se puede escribir también como, [KNUT68]:

$$C_p T_o = \frac{1}{2} m u^2 + \frac{3}{2} k_B T + k_B T \quad (1-5)$$

El primer término es la energía cinética dirigida, el segundo término es la energía cinética térmica, y el tercer término es la energía almacenada por el gas ideal a la temperatura  $T$  que fuerza al gas a expandirse ( $k_B$  es la constante de Boltzmann).

De estas ecuaciones se sigue fácilmente que la *velocidad de flujo*,  $u$ , puede expresarse como:

$$u = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{R}{W} (T_o - T)} \quad (1-6)$$

Así, el límite máximo ideal de la velocidad de flujo  $u_m$  vendrá dado por la total transformación de entalpía en energía dirigida; esto correspondería al caso  $T=0$  K y se obtendría:

$$u_m = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{R}{W} T_o} \quad (1-7)$$

En la práctica, como veremos más adelante, no es posible alcanzar  $T=0$  K, pero el grado de enfriamiento puede ser tan alto que el valor de la velocidad de flujo final no difiere mucho de  $u_m$ . A esta velocidad la llamaremos  $u_\infty$  (ver apartado 1.4).

Se puede demostrar [ZUCR76], [O'NEI89] que las variables macroscópicas como la temperatura  $T$ , la presión  $P$ , la densidad  $\rho$ , la densidad de moléculas  $N$ , y la frecuencia de las colisiones binarias  $Z$ , en cualquier punto de la expansión, vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$\frac{T}{T_o} = \left(\frac{P}{P_o}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \left(\frac{\rho}{\rho_o}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{N}{N_o}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{Z}{Z_o}\right)^{\frac{2(\gamma-1)}{\gamma+1}} = \left[1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right]^{-1} \quad (1-8)$$

donde el subíndice  $o$  indica las propiedades correspondientes en la fuente o propiedades de *estancamiento* ("stagnation"), y  $M$  es el número de Mach. Como ya se ha indicado estas ecuaciones son válidas suponiendo que el gas es ideal,  $C_p$  (ó  $\gamma$ ) es constante, y el flujo es isentrópico y continuo.

El recorrido libre medio en la fuente  $\lambda_o$  y la frecuencia de las colisiones binarias  $Z_o$  en la fuente, están a su vez relacionadas con  $T_o$ ,  $P_o$  y  $N_o$  mediante las expresiones:

$$\lambda_o = \frac{1}{\sqrt{2} N_o Q} \quad (1-9)$$

$$Z_o = \frac{4 N_o}{\pi} Q \sqrt{\frac{\pi R T_o}{W}} \quad (1-10)$$

siendo  $Q$  la sección eficaz de colisión, [HIRS54]. Considerando las moléculas como esferas rígidas  $Q = \pi \sigma^2$ , siendo  $\sigma$  el diámetro efectivo de colisión entre las moléculas.

Es interesante observar que para una temperatura dada, el número de Knudsen en la fuente es proporcional al producto  $P_o d$  donde  $P_o$  es la presión en la fuente y  $d$  es el diámetro de la tobera.

Las expresiones (1-8) muestran que el campo de flujo en la aproximación isentrópica queda totalmente caracterizado por el número de Mach. Para obtener  $M$  en cualquier lugar del campo es preciso resolver el sistema de ecuaciones de conservación de la masa, el momento y la energía, que en las condiciones comentadas puede escribirse como, [ZUCR76], [O'NEI89]:

$$\text{masa:} \quad \nabla(\rho u) = 0 \quad (1-11)$$

$$\text{momento:} \quad \rho u \nabla u = -\nabla P \quad (1-12)$$

$$\text{energía:} \quad u \nabla h_0 = 0, \Rightarrow h_0 = \text{constante} \quad (1-13)$$

$$\text{Ecuación de estado:} \quad P = \rho RT/W \quad (1-14)$$

$$\text{Ecuación térmica de estado:} \quad dh = C_p dT \quad (1-15)$$

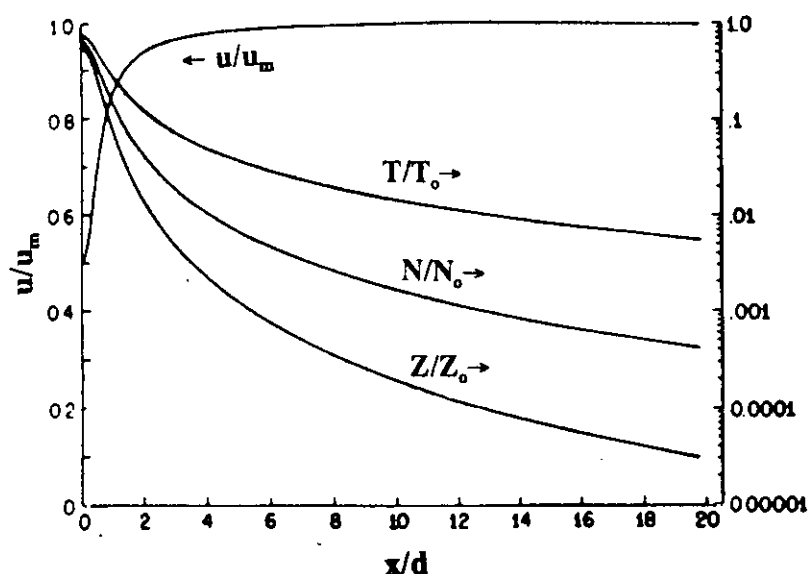
En general este sistema de ecuaciones se resuelve por métodos numéricos, de los cuales el más usado es el *método de las características* (ver [ZUCR76], [O'NEI89] y las referencias allí citadas).

A partir de ajustes analíticos a las soluciones numéricas del campo de flujo se han obtenido diversas expresiones para la dependencia del número de Mach con la distancia al origen de la expansión. Conviene tener en cuenta que la dimensión característica del chorro supersónico es el diámetro del orificio de salida (o la dimensión más pequeña en el caso de aperturas no circulares) y todas las propiedades dependientes de la distancia se expresan en diámetros de tobera. Se ha prestado especial interés a las expansiones de simetría axial. Así, la correlación dada por Ashkenas y Sherman para el número de Mach en el eje de la expansión, [ASHK66], en primer orden de aproximación viene dado por la expresión:

$$M = A \left( \frac{x}{d} \right)^{\gamma-1} \quad (1-16)$$

donde  $A$  es un coeficiente que depende de  $\gamma$ . Desde entonces se han escrito varias correlaciones como la de Anderson, [ANDE72], donde se tiene en cuenta además la geometría de la expansión (axial o plana), además de la dependencia con el coeficiente adiabático, y la de Murphy, [MURP84] para distancias en el eje comprendidas entre  $0 < x/d < 1$  con una dependencia cúbica del número de Mach con  $x/d$ . Todas estas correlaciones se muestran en el APÉNDICE A al final de esta memoria.

Una vez conocido el número de Mach, es fácil obtener las características del chorro supersónico aplicando las ecuaciones (1-6), (1-8). En la Figura 1.1 se representan estas características para el caso de una expansión de un gas monoatómico ( $\gamma=5/3$ ).



**Figura 1.1:** Propiedades características de un chorro supersónico formado a partir de la expansión de un gas monoatómico ( $\gamma=5/3$ ) a través de un orificio circular. La distancia axial  $x$  se expresa en diámetros de tobera: temperatura,  $T$ , densidad,  $N$ , frecuencia de colisiones binarias de esferas rígidas,  $Z$ , normalizados a los valores en la fuente,  $T_0$ ,  $N_0$ ,  $Z_0$ . La velocidad de flujo  $u$  está normalizada a su valor máximo. (Figura tomada de la referencia [MILL88]).

Es interesante observar que las propiedades del gas en expansión, detalladas en las expresiones (1-6), (1-8), sólo dependen de las propiedades de la fuente, del peso molecular  $W$  y del número de Mach que a su vez sólo es función de  $\gamma$ . Así en la zona continua de la expansión, las propiedades de una mezcla de gases se podrían predecir aproximadamente utilizando en las ecuaciones (1-6), (1-8), unos valores de peso molecular y el coeficiente adiabático ( $W$  y  $\gamma$ ) promediados con la fracción molar de los componentes de la mezcla, [MILL88].

Con los valores de  $M(x/d)$  dados en este apéndice y las expresiones (1-8) puede comprobarse que a medida que progresa la expansión el gas se enrarece y se enfría muy rápidamente, (ver Figura 1.1). La disminución de la densidad hace que en la parte final de la expansión el postulado del continuo deje de ser válido y ya no se puede considerar equilibrio local; y el rápido enfriamiento puede dar lugar a la condensación del gas durante la expansión. En ambos casos el tratamiento de expansión isentrópica continua deja de ser válido a partir de un cierto momento. Consideraremos estos fenómenos en los apartados que siguen.

### 1.3 FIN DEL EQUILIBRIO LOCAL. CINÉTICA.

Desde el punto de vista microscópico, el gas situado en un elemento de volumen se caracteriza por una función de distribución,  $f(v, E)$ , de velocidades y de estados internos. Cuando existe equilibrio estas distribuciones son distribuciones de Boltzmann. El mecanismo responsable del equilibrio local son las colisiones moleculares. La transferencia de energía por colisión depende de los estados cuánticos concretos de las partículas que chocan y a

medida que la frecuencia de las colisiones disminuye, las poblaciones relativas de los distintos estados se van alejando gradualmente de los valores que les corresponderían en una distribución de equilibrio.

En el caso de gases relativamente diluidos, con predominio de colisiones binarias, la función de distribución obedece a la ecuación cinética de Boltzmann, [BOLT872], [HIRS54], [MILL88], [McDA89], y la resolución de esta ecuación con las condiciones de contorno adecuadas, permitiría en principio describir la transición de flujo continuo a flujo molecular, es decir, el final de la expansión.

La formulación original de la ecuación de Boltzmann, [BOLT872], [HIRS54], [MILL88], [McDA89], supone que no hay intercambio de energía interna entre las partículas. Posteriormente esta ecuación se generalizó para tener en cuenta el acoplamiento entre los distintos modos internos y el movimiento translacional, [WANG64]. En ausencia de campos externos y de dependencia temporal esta *ecuación de Boltzmann generalizada* puede escribirse como, [RAND90]:

$$\mathbf{v} \nabla_{\mathbf{r}} f_i(\mathbf{v}, E_r) = \sum_{j,k,l} J_{ij}^{kl}(f, f') \quad (1-17)$$

La parte izquierda de esta ecuación contiene el operador de Boltzmann  $\mathbf{v} \nabla$  y la derecha representa una suma de integrales de colisión, [HIRS54], [MILL88], [McDA89]. Cada integral de colisión describe el cambio en la función de distribución de velocidades debido a las interacciones moleculares.  $i, j$  y  $k, l$  son los estados internos de las moléculas implicadas antes y después del choque.

La ecuación (1-17) es una ecuación integrodiferencial no lineal y su resolución presenta bastantes complicaciones. En algún caso se ha utilizado la simulación numérica directa por métodos de montecarlo, [BIRD70, 81], [CHAT81] (para gases monoatómicos y suponiendo un potencial de esferas rígidas), pero en general se ha recurrido a aproximaciones para simplificar el problema matemático (ver p.ej. las referencias citadas en [MILL88]).

Al aplicar la ecuación a expansiones a través de un orificio, se supone casi siempre que la expansión tiene simetría esférica, y se expresa el operador de Boltzmann en coordenadas polares, [MILL88], [RAND90], centradas en una línea de flujo dada:

$$\mathbf{v} \nabla f = v_r \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{(v_\phi^2 + v_\theta^2)}{r} \frac{\partial f}{\partial v_r} = v_\perp \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{v_r^2}{r} \frac{\partial f}{\partial v_\perp} \quad (1-18)$$

donde  $v_r$  es la componente de la velocidad en la dirección radial, i.e. paralela a la línea de flujo y suele denominarse  $v_\parallel$ ; y  $v_\perp = (v_\phi^2 + v_\theta^2)^{1/2}$  corresponde a la velocidad perpendicular a la dirección de flujo.

En rigor habría que considerar la evolución de la población de cada estado individual, pero con frecuencia se observa que el efecto principal es la ruptura del equilibrio entre los

distintos grados de libertad (translación, rotación, vibración) mientras que las distribuciones de estados dentro de cada grado de libertad siguen siendo aproximadamente de equilibrio (i.e. distribuciones de Boltzmann que se pueden caracterizar mediante distintas temperaturas  $T_t$ ,  $T_{rot}$ ,  $T_v$ ).

La eficiencia para la transferencia de energía de un modo interno por colisión puede estimarse de modo aproximado a partir del parámetro de adiabaticidad o de Masey,  $\xi$ , [LAMB77], cociente entre el tiempo de colisión  $\tau_c$  y el período del movimiento interno  $t_i$ .

$$\xi = \frac{\tau_c}{t_i} \quad (1-19)$$

Los grandes valores de  $\xi$  corresponden a colisiones adiabáticas donde no hay transferencia de energía. El criterio para una colisión no adiabática con transferencia de energía es:

$$\xi \leq 1 \quad \text{ó} \quad \tau_c \leq t_i \quad (1-20)$$

La duración aproximada de la colisión es:

$$\tau_c = \frac{r_a}{v_m} \quad (1-21)$$

siendo  $r_a$  el alcance de las fuerzas internucleares y  $v_m$  la velocidad media de choque:

$$v_m = \sqrt{\frac{8RT}{W}} \quad (1-22)$$

El período de un modo interno de las moléculas es  $\nu^{-1}$ , con lo que se puede escribir el criterio como:

$$\sqrt{\frac{8RT}{W}} > r_a \nu \quad (1-23)$$

La transferencia de energía por colisión se favorece si las moléculas tienen masa pequeña, baja frecuencia del modo interno (vibración o rotación) y potencial intermolecular de corto alcance, [LAMB77]. Para moléculas pequeñas a temperatura ambiente la relajación vibracional es poco eficiente y la rotacional lo es mucho.

Teniendo esto en cuenta, puede emplearse una aproximación muy extendida para la obtención de la información relevante (densidad, velocidad de flujo y temperaturas de los distintos grados de libertad) a partir de la ecuación de Boltzmann. Esta aproximación supone una forma dada para la función de distribución  $f(\mathbf{v}, E)$  dependiente de un número de parámetros, y resuelve la ecuación (1-17) por el *método de los momentos* (ver [TOEN77] y

referencias allí citadas). En este método ambos lados de la ecuación (1-17) se multiplican por una función de la velocidad o de la energía interna, [FERZ72], [HIRS54], y luego se integra en el espacio de velocidades, y se suma sobre los estados internos, [RAND90].

Es preciso utilizar un número de momentos igual al de parámetros de la función de distribución. El método se aplicó en principio a expansiones de gases monoatómicos, [TOEN77], y recientemente Randeniya y Smith, [RAND90], lo han utilizado para expansiones de gases poliatómicos. Estos autores proponen una función de distribución compuesta por distribuciones de Boltzmann con diferentes temperaturas,

$$f(\mathbf{v}, E) = \frac{n}{Q_P} \left( \frac{m}{2\pi k_B T_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{m}{2\pi k_B T_1} \right) \exp \left( -\frac{m}{2k_B T_1} (v_1 - u)^2 - \frac{m}{2k_B T_1} v_1^2 - \sum_{\beta} \frac{E_{\beta}}{k_B T_{\beta}} \right) \quad (1-24)$$

donde  $E_{\beta}$  es la energía interna de la molécula en el modo  $\beta$  (rotación, vibración),  $Q_P$  es la función de partición para la energía interna total de las moléculas, y  $T_{\beta}$  es la temperatura del modo interno.

Para moléculas ligeras a temperatura ambiente, la vibración apenas contribuye a la expansión (los modos vibracionales excitados están muy poco poblados y su relajación por colisión es poco eficiente). En este caso el término  $\sum_{\beta} E_{\beta}/k_B T_{\beta}$  se reduce a  $E_r/k_B T_{rot}$  y  $Q_P$  es la función de partición rotacional. En el resto de éste capítulo y salvo que se advierta lo contrario, consideraremos que sólo  $E_r$  participa en la expansión.

La parte translacional de la distribución,

$$f(\mathbf{v}) = N \left( \frac{m}{2\pi k_B T_1} \right)^{(1/2)} \left( \frac{m}{2\pi k_B T_1} \right) \exp \left( -\frac{m}{2k_B T_1} (v_1 - u)^2 - \frac{m}{2k_B T_1} v_1^2 \right) \quad (1-25)$$

consta de dos distribuciones gaussianas de distinta anchura, [KOHL48], [TOEN77], [MILL88] y es ampliamente utilizada en expansiones radiales.

En la zona de la expansión en la que existe el equilibrio térmico  $T_{\parallel} = T_{\perp} \approx T_{isentrópica}$  y la distribución se reduce a una de Maxwell centrada en la velocidad de flujo.

La anchura de la distribución de velocidades en la dirección de la línea de flujo, y en particular, del eje de la expansión, se caracteriza con frecuencia por medio de un *cociente de velocidades* ("speed-ratio"),  $S_{\parallel}$ .

$$S_{\parallel} = \frac{u}{\alpha_{\parallel}} = \frac{u}{(2k_B T_1/m)^{1/2}} \quad (1-26)$$

donde  $u$  es la velocidad del flujo y  $\alpha_{\parallel}$  mide la dispersión térmica de velocidades.  $S_{\parallel}$  está relacionado con el número de Mach mediante la sencilla expresión:

$$M = \sqrt{\frac{2}{\gamma}} S_1 \quad (1-27)$$

A partir de las expresiones (1-18) y (1-24) y (1-25) y tomando los momentos adecuados de la distribución, Randeniya y Smith, [RAND90], obtienen el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$\frac{d}{dr} (Nur^2) = 0 \quad \text{Invariancia de masa} \quad (1-28)$$

$$Nu \frac{du}{dr} + \frac{d}{dr} \left( \frac{Nk_B T_{\perp}}{m} \right) + \frac{2}{r} \frac{Nk_B}{m} (T_{\perp} - T_{\parallel}) = 0 \quad \text{Invariancia de momento paralelo} \quad (1-29)$$

$$\frac{d}{dr} \left( \frac{mu^2}{2} + \frac{3k_B T_{\perp}}{2} + k_B T_{\parallel} + \frac{sk_B T_{rot}}{2} \right) = 0 \quad \text{Invariancia de energía total} \quad (1-30)$$

$$2u^2 \frac{du}{dr} + \frac{3k_B u}{m} \frac{dT_{\perp}}{dr} - \frac{4k_B u}{m} T_{\perp} = \Gamma_1 + \frac{2\Gamma_3}{m} \quad \text{Intercambio de energía paralela} \quad (1-31)$$

$$\frac{sk_B u}{2} \frac{dT_{rot}}{dr} = \Gamma_2 \quad \text{Intercambio de energía interna} \quad (1-32)$$

s es el número de grados rotacionales de libertad,  $\Gamma_1$  es el término de colisión que resulta del intercambio de energía entre los modos traslacionales, y  $\Gamma_2$  y  $\Gamma_3$  son los términos de colisión que resultan del intercambio de energía entre rotación y translación. Los distintos  $\Gamma_i$  (ver [RAND90], para la forma explícita de estos términos) contienen parámetros del potencial molecular así como de secciones de transferencia de energía.

En principio las secciones de transferencia de energía rotacional por colisión pueden obtenerse para estados rotacionales individuales por medio de cálculos teóricos tanto clásicos como cuánticos (ver p.ej, [NYEL88], [BELI89] y referencias allí citadas) o a partir de experimentos de haces moleculares cruzados, [TOEN76], [FAUB83], pero en la práctica no se suele disponer de todos los datos relevantes para la expansión y es necesario hacer suposiciones adicionales para resolver el sistema, [RAND90].

Estas ecuaciones son el análogo microscópico de las ecuaciones macroscópicas (1-11) a (1-15). En la región continua, y si se mantiene totalmente el equilibrio local ( $T_{\parallel} = T_{\perp} = T_{rot}$ ), las ecuaciones de (1-28) a (1-30) son equivalentes a las ecuaciones de (1-11) a (1-13).

Un modelo más sencillo que sólo contempla el acoplamiento de las diversas temperaturas ( $T_{\parallel}$ ,  $T_{\perp}$ ,  $T_{rot}$ ) durante la expansión es el *modelo de conducción térmica*, [HABE77], [KLOT80], [BEIJ81], [CAME93<sup>a</sup>]. Este modelo reduce el sistema previo de 5 ecuaciones a 3 (una para cada  $T_i$ ) y considera  $u$  constante desde el principio ( $\approx u_m$ , ver expresión (1-7)). Al igual que en el caso anterior, los términos de acoplamiento entre las temperaturas requieren datos no bien conocidos sobre las probabilidades de transferencia de

energía entre rotación y translación que se suelen sustituir por parámetros variables.

Una simplificación aún más drástica es la que supone que la temperatura rotacional en la expansión se halla únicamente acoplada a un "baño térmico" a temperatura  $T$  mediante una ecuación de relajación lineal:

$$\frac{dT_{rot}}{dt} = -\frac{1}{\tau_r} (T_{rot} - T) \quad (1-33)$$

donde  $T_{rot}$  es la temperatura rotacional y  $\tau_r$  es un tiempo característico de relajación rotacional y  $T$  es la temperatura del "baño térmico"; normalmente la relajación rotacional es eficiente y  $T_{rot}$  no se aleja mucho del valor isentrópico. En ese caso  $T \approx T_t \approx T_{isentrópico}$ . Si la relajación es poco eficiente, hay que tener en cuenta que a medida que el modo rotacional deja de contribuir a la expansión  $\gamma$  se modifica y hay que recalcular  $T$ , (ver referencias citadas en [MILL88]).

La expresión (1-33) se ha empleado de modo semiempírico para analizar resultados experimentales de expansiones supersónicas, (ver referencias en el capítulo 5) La misma dependencia formal de  $T_{rot}$  con  $T$  se obtiene en primera aproximación en los tratamientos más elaborados recién comentados, [RAND90], [KLOT80], [CAME93<sup>a</sup>].

El tiempo característico de relajación rotacional en un punto de la expansión,  $\tau_r$ , (cuyo inverso es una medida de la probabilidad de relajación rotacional por colisión, [LAMB77]), se relaciona con el número medio de colisiones necesario para relajar un modo rotacional,  $z_r$ , mediante la expresión:

$$\tau_r = \frac{z_r}{Z} \quad (1-34)$$

donde la frecuencia de colisiones binarias,  $Z$ , puede obtenerse a partir de (1-8) y (1-10). De modo análogo puede definirse un número de colisiones característico para la relajación vibracional  $z_v$ .

## 1.4 EL FINAL DE LA EXPANSIÓN: PROPIEDADES TERMINALES

De especial interés resultan las propiedades a gran distancia del origen de la expansión, cuando ya no se producen más colisiones y las moléculas se propagan en régimen de flujo molecular. La transición de flujo continuo a molecular es por supuesto gradual y esto es lo que se obtiene de la resolución de la ecuación de Boltzmann y en el modelo de conducción térmica. La velocidad de flujo, la temperatura paralela y las temperaturas internas tienden asintóticamente a unos valores "terminales"  $u_\infty$ ,  $T_{1,\infty}$  y  $T_{\beta,\infty}$  mientras que la densidad molecular y la temperatura perpendicular siguen disminuyendo aproximadamente como  $1/r^2$ .

El valor de  $T_{1,\infty}$  puede estimarse con frecuencia de un modo bastante preciso a partir de un modelo muy simple denominado *del congelamiento repentino* ("sudden freeze"),

[BEIJ81], que supone que la expansión es continua hasta una determinada distancia y a partir de esa distancia el flujo es molecular y los valores de  $u$ ,  $T_{\parallel}$  y  $T_{\text{rot}}$  quedan congelados en sus valores terminales.

El modelo supone también que en la zona de flujo continuo la temperatura translacional,  $T_t = T_{\parallel} = T_{\perp}$  viene dada por la curva isentrópica. Para determinar la posición de la *superficie límite* ("quitting surface") en la que se alcanzan los valores terminales, Beijerinck y Verster, [BEIJ81], consideraron que la expansión continua llega hasta un punto en el que el número de colisiones restantes es cercano a la unidad, (esta es una suposición realista ya que la eficiencia de transferencia de energía translacional por colisiones es muy alta).

Este modelo proporciona una expresión para el valor de "speed-ratio" terminal  $S_{\parallel, \infty}$  en función del número de Knudsen en la fuente,  $K_{n,0}$ . La formulación original, [BEIJ81], es para gases monoatómicos ( $\gamma=5/3$ ) pero se puede extender fácilmente a otros valores de  $\gamma$ . La expresión generalizada es de la forma, [MILL88]:

$$S_{\parallel, \infty} = A [K_{n,0}]^B \quad (1-35)$$

donde las constantes  $A$  y  $B$  son función de  $\gamma$  (ver APÉNDICE A para más detalles sobre la estimación de  $S_{\parallel, \infty}$ .)

A partir de  $S_{\parallel, \infty}$  es fácil obtener la temperatura  $T_{\parallel, \infty}$  y el correspondiente número de Mach terminal, ( $M_{\infty} = \sqrt{(2/\gamma)} S_{\parallel, \infty}$ ), y la velocidad terminal de flujo,  $u_{\infty}$ .

$$u_{\infty} = M_{\infty} \sqrt{\frac{\gamma R T_0}{W} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M_{\infty}^2\right)^{-1/2}} \quad (1-36)$$

Como vimos en el apartado anterior, la relajación de los modos internos, especialmente la de los vibracionales, no es tan eficaz como la de la translación y sus temperaturas ( $T_{\text{rot}}$ ,  $T_v$ ) se alejarán del comportamiento isentrópico en la zona anterior a la superficie límite de modo que al final de la expansión serán más altas y no es siempre fácil estimar sus valores.

En las expansiones supersónicas habituales se pueden alcanzar valores típicos de los siguientes órdenes:

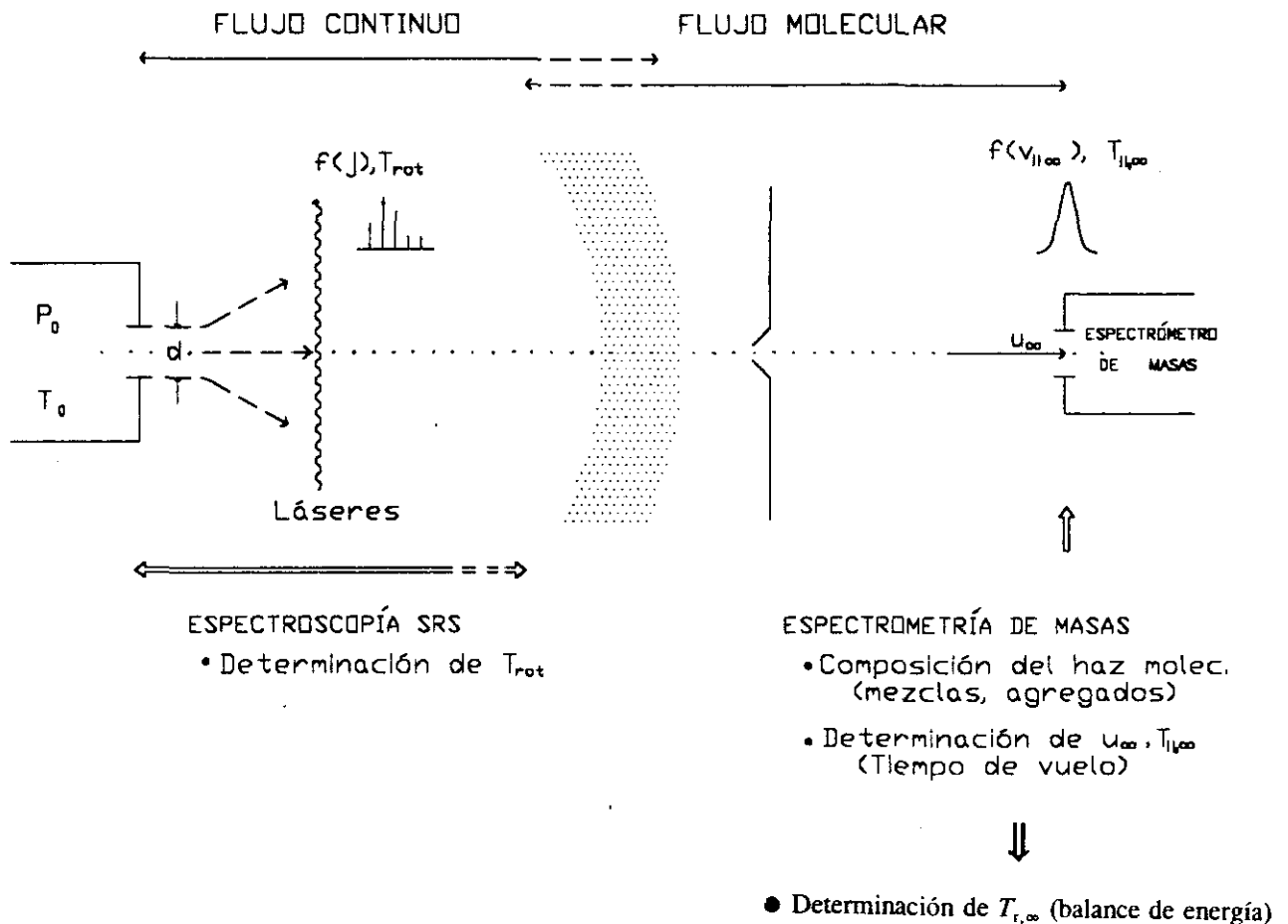
$$T_{\parallel, \infty} = 0.5 - 20 K; \quad T_{r, \infty} = 2 - 50 K; \quad T_{v, \infty} = 100 - 300 K$$

Dos excepciones importantes son el He y el H<sub>2</sub>. En el primer caso la elevada sección de colisión a baja temperatura, [TOEN77], y su poca tendencia a condensar, [LUO93] permiten alcanzar unos valores de  $T_{\parallel, \infty}$  mucho más bajos. En el segundo, la elevada frecuencia del modo rotacional hace que su relajación sea muy poco eficaz (ver expresiones (1-19) a (1-23)) y  $T_{r, \infty}$  suele quedar muy por encima de los valores típicos rotacionales,

[RABI75], [KOHL79].

Siguiendo con el esquema del modelo del congelamiento repentino, se puede estimar la energía interna restante al final de la expansión, a partir de la expresión (1-35) y del balance de energía de la ecuación (1-3), [BRUS79], [MILL88]. Si se supone que la vibración no contribuye al proceso de expansión el mencionado balance de energía conduce a un valor aproximado para la temperatura rotacional terminal,  $T_{r,\infty}$ .

En la Figura 1.2 se muestra un esquema en el que se indican las distintas zonas de la expansión supersónica recién comentadas así como el tipo de medidas experimentales empleadas en este trabajo para su estudio.



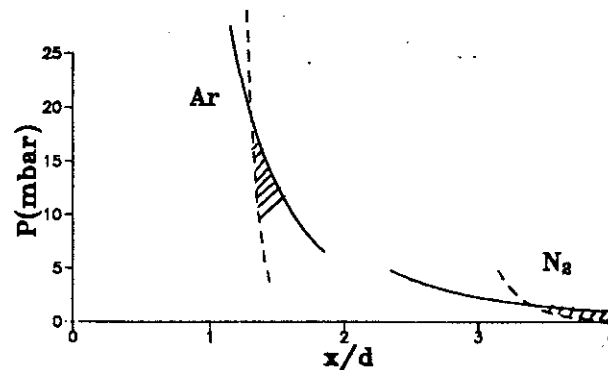
**Figura 1.2** Esquema de las distintas zonas de la expansión supersónica, así como las medidas experimentales empleadas en este trabajo para su estudio

## 1.5 FORMACIÓN DE AGREGADOS Y CONDENSACIÓN

De acuerdo con lo expuesto en el apartado anterior un aumento en el número de Knudsen de la fuente ( $K_{n,o}$ ) conducirá a valores cada vez más altos de  $S_{1,\infty}$  y en consecuencia a temperaturas translacionales cada vez más bajas de los gases en la expansión. Existe sin embargo un límite a este enfriamiento, cuando la diferencia entre las energías cinéticas de las moléculas llega a ser menor que la energía de interacción entre las mismas, se pueden formar dímeros, trímeros o agregados de orden superior ("clusters") unidos por enlaces débiles (de tipo Van der Waals o puentes de hidrógeno), [HAGE81], [KAPP88].

La importancia de los fenómenos de agregación en expansiones supersónicas puede variar mucho dependiendo de la naturaleza de las sustancias y de las condiciones de la fuente, y va desde la formación de una pequeña cantidad de complejos que apenas perturben las propiedades del chorro supersónico, hasta una condensación masiva que haga que las propiedades locales del flujo se alejen notablemente de la conducta isentrópica y vengan regulados por los procesos de condensación y evaporación de los agregados formados, así como por relajación energética de estos clusters durante la expansión. En general se supone que los procesos de condensación comienzan por la formación de agregados pequeños (dímeros, trímeros...) que van creciendo. Así, especialmente en las primeras etapas, el proceso se favorece mediante colisiones de más de dos cuerpos, que permitan disipar el calor liberado por el agregado recién formado, y por tanto, la zona propicia para estos procesos será, en general, la del comienzo de la expansión, relativamente próxima a la tobera. Desde el punto de vista macroscópico, especialmente adecuado en la parte continua de la expansión que estamos considerando, para que se produzca condensación es necesario que exista una sobresaturación en el vapor.

Como la presión de vapor de una sustancia disminuye de forma aproximadamente exponencial con la temperatura, su descenso es mucho más brusco que el de la presión en el chorro y puede llegarse fácilmente a zonas de sobresaturación, esta sobresaturación puede conducir a la formación de agregados si desde donde se produce, hasta el final de la expansión, se da un número suficiente de colisiones de tres cuerpos, [RYAL84] (ver Figura 1.3).



**Figura 1.3** Evolución de la presión de Ar y  $N_2$  (línea continua) y de su presión de vapor (línea a trazos) en una expansión supersónica para  $P_0 = 1000$  mbar,  $d = 0.02$  cm y  $T_0 = 300$  K. La zona rayada corresponde al inicio de la sobresaturación.

## 1.6 TEORÍA CLÁSICA DE NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA

A pesar de los esfuerzos realizados por numerosos grupos, la predicción teórica del punto del comienzo ("onset") y especialmente de la magnitud de la condensación sigue resultando muy difícil. De entre los métodos teóricos empleados para abordar el problema (ver [KAPP88] y las referencias allí citadas) merece especial atención la *teoría clásica de nucleación homogénea*, [VOLM26],[BECK35], [WEGE70], [ABRA74].

En la formulación original de esta teoría se supone que la condensación comienza con la formación de agregados muy pequeños e inestables a causa de fluctuaciones en un vapor; una vez formados, algunos de estos agregados alcanzan un tamaño crítico y a partir de este tamaño se produce un crecimiento del cluster que puede adquirir incluso un tamaño macroscópico (condensación) dependiendo de las condiciones.

La energía libre de formación de una gota esférica de radio  $r$  de un gas supersaturado a la presión  $P$  viene dado por la expresión:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_s - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho k_B T \ln S \quad (1-37)$$

donde  $\sigma_s$  es la tensión superficial de la fase condensada,  $\rho$  es la densidad de la fase condensada y  $S = P/p_v$  es la sobresaturación.

Las suposiciones que se hacen en la ecuación (1-37) son: (a) el vapor es un gas ideal, (b) la energía libre superficial de un microcluster se puede calcular usando la tensión superficial de una muestra macroscópica de líquido con una superficie plana, (c) se puede aplicar la termodinámica macroscópica a estudios de microclusters, (d) la formación de un microcluster no reduce la presión de vapor.

El primer término de la ecuación (1-37) representa el trabajo requerido para crear una superficie esférica de área superficial  $4\pi r^2$  y el segundo término representa la pérdida de energía debida al hecho de que los átomos en el seno del líquido, tienen una energía inferior que en el vapor supersaturado. Al principio, cuando el cluster crece el primer término prevalece y  $\Delta G$  aumenta hasta que alcanza un valor dado por, [RAO78]:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_s^3}{3(\rho k_B T \ln S)^2} \quad (1-38)$$

para el radio crítico:

$$r^* = \frac{2\sigma_s V_c}{k_B T \ln S} \quad (1-39)$$

donde  $V_c$  es el volumen molecular de la fase condensada.

Para  $r > r^*$ ,  $\Delta G$  disminuye y tiende a cero cuando  $r \rightarrow \infty$ . Así, una vez pasada la barrera representada por (1-38) el cluster formado puede "sobrevivir".

La teoría de nucleación homogénea predice que el número de núcleos críticos (de radio  $r^*$ ), formados por  $\text{cm}^3$  y por  $s$ , en condiciones de estado estacionario viene dado por la expresión, [WEGE70], [DÜKE81], [STEI85], [KAPP88]:

$$J_{ss} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{k_B T}\right)^2 \left(\frac{\sigma_s}{m}\right)^{\frac{1}{2}} V_c \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (1-40)$$

Una vez formado un núcleo de radio crítico, es preciso obtener una expresión para la velocidad de crecimiento de una gota a partir de un núcleo crítico. Cuando el recorrido libre medio en el vapor es mucho mayor que el tamaño de los clusters formados se suele utilizar una ley de *crecimiento molecular libre* ("free molecular"), [OSWA42], [WEGE70], [STEI72], [DÜKE81], [KOPP87], que supone que el crecimiento de la gota se debe a colisiones con moléculas individuales. Esta ley de crecimiento puede expresarse, [STEI72]:

$$\frac{dr}{dt} = \xi_c (p - p_s) V_c / (2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}} \quad (1-41)$$

donde  $\xi_c$  es el coeficiente de condensación definido como la fracción de moléculas incidentes que quedan adheridas y  $p_s$  es la presión de saturación de la gota de radio  $r$  y viene dada por:

$$p_s = p_v \exp(2\sigma_s V_c / k_B T r) \quad (1-42)$$

Los fundamentos de la teoría clásica de nucleación homogénea y su adecuación para el estudio de condensación en chorros supersónicos han sido muy discutidos. Algunas de las objeciones más importantes se detallan a continuación, [RAO78], [KAPP88], [HAGE87].

- *Se están aplicando variables macroscópicas,  $\sigma_s$ ,  $\rho$ ,  $V_c$  a clusters de tamaño microscópico.* Así por ejemplo clusters de 30 átomos no son lo suficientemente grandes para que siga siendo válida la teoría del continuo. No obstante, en la referencia [RAO78] se muestra con cálculos numéricos, cómo el perfil de densidades en la interfase de los microcluster es muy similar al de una extensión infinita de moléculas.

- *La expresión de  $\Delta G^*$  dada por la ecuación (1-38) no tiene en cuenta los grados rotacionales y traslacionales de libertad de los microcluster.* Calculando esta energía libre de Gibbs con técnicas de mecánica estadística, [McGI71], el resultado difiere cuantitativamente (no cualitativamente) de la teoría de nucleación.

- *La teoría de nucleación sólo sería válida para expansiones lentas.* En haces supersónicos se producen cambios de órdenes de magnitud en la densidad y en la temperatura en un tiempo muy corto. Si estas variaciones son muy rápidas en comparación con las velocidades típicas de nucleación de estado estacionario, ( $J_{ss}$ ) la distribución de tamaños de los clusters no alcanza el equilibrio local. Si la desviación no es muy grande se puede

corregir el valor de  $J_{ss}$  mediante la llamada *teoría de nucleación homogénea dependiente del tiempo* (ver [KANT51], [COLL55], [ABRA81] y las referencias allí citadas). Con esta corrección, la velocidad de formación de núcleos críticos toma la forma, [ABRA81]:

$$J_t = J_{ss} [1 - \exp(-t/\tau_n)] \quad (1-43)$$

$\tau_n$  es el llamado tiempo de retardo de nucleación y a su vez es dependiente de la presión y de la temperatura.

$$\tau_n = (\pi r^*)^2 \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2}}{P_v} \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \frac{k_B T}{\sigma_s} \quad (1-44)$$

No obstante en el caso de expansiones en chorros libres el proceso de enfriamiento puede ser demasiado rápido incluso para la teoría de nucleación dependiente del tiempo. Stein, [STEI85] sugiere que la expresión de estado estacionario,  $J_{ss}$ , sería válida para velocidades de enfriamiento  $dT/dt \approx 5 \times 10^7$  K/s y la dependiente del tiempo,  $J_t$ , para  $dT/dt \approx 5 \times 10^8 - 5 \times 10^9$  K/s. (Nótese que la velocidad aproximada de enfriamiento puede obtenerse a partir de las expresiones (1-6), (1-8)).

- La velocidad de nucleación  $J_{ss}$  es muy sensible al valor de la tensión superficial de la fase condensada  $\sigma_s$ , (aparece elevada al cubo en la expresión (1-38)) y tanto el valor de  $\sigma_s$  como su posible evolución con la temperatura no se conocen bien, [DÜKE81], [ABRA81], [HAGE87]. Una pequeña variación en el valor de  $\sigma_s$  empleado puede dar lugar a cambios de órdenes de magnitud en el valor de  $J_{ss}$  [HAGE87].

A pesar de estos inconvenientes la teoría clásica de nucleación homogénea se ha aplicado extensamente al estudio de condensación en chorros supersónicos, [WEGE70], [STEI72], [DÜKE81], [ABRA81], [STEI85], [KOPP87], [JURC93], [BART86, 95]. En la mayor parte de los casos se han estudiado expansiones monodimensionales añadiendo las ecuaciones (1-40) (ó (1-43)) y (1-41) al sistema de ecuaciones de conservación (1-11) a (1-15) que describen el flujo supersónico en la aproximación isentrópica. Las ecuaciones de condensación se acoplan a las del flujo mediante la fracción de masa condensada y el consiguiente calor latente de condensación liberado, [DÜKE81], [KOPP87].

Dadas las imprecisiones comentadas para la estimación de  $J_{ss}$  es muy difícil en general hacer predicciones cuantitativas, [DÜKE81], [ABRA81], [KOPP87], sobre la magnitud de la condensación. No obstante, el lugar de la expansión donde comienza la condensación puede estimarse aproximadamente a partir de la posición del máximo de  $J_{ss}$  (suponiendo que  $P$  y  $T$  siguen el comportamiento isentrópico hasta este punto), [DÜKE81].

## 1.7 TRATAMIENTO MICROSCÓPICO DE LOS PROCESOS DE AGREGACIÓN

Los fenómenos de agregación molecular se han abordado también desde el punto de vista microscópico, i.e. considerando la serie de procesos elementales que conducen a la

formación de un cluster. Los enfoques microscópicos son fundamentalmente de dos tipos; simulaciones por métodos de dinámica molecular o de montecarlo (ver [RAO78] y las referencias citadas en [KAPP88], [BART86] y [BART95]) y estudio de la cinética del sistema de reacciones acopladas relevantes para el proceso de agregación, [HAGE81], [KAPP88], [LIPP84].

En el primero de estos enfoques se calculan numéricamente las trayectorias de un grupo más o menos grande de moléculas individuales sujetas a las condiciones de contorno adecuadas al problema en cuestión. Estos métodos han proporcionado información valiosa sobre las estructuras de los agregados y la formación de núcleos críticos y han demostrado que algunas de las hipótesis habituales de la teoría clásica no son ciertas; así p.ej en la formación de agregados la adición de monómeros no es el único proceso relevante y hay que tener en cuenta procesos de coagulación entre clusters; además la suposición de que existe equilibrio térmico entre los clusters y el vapor circundante no siempre está justificada ya que parte del calor latente puede emplearse en calentar al cluster. A pesar de que proporciona información interesante, los cálculos numéricos comentados no pueden en la actualidad simular los resultados experimentales sobre condensación en chorros supersónicos.

El enfoque cinético se ha aplicado tanto a la formación de pequeños agregados, [GOLO70], [KNUT77], [HUIS93], como a procesos de condensación, [LIPP84], [HAGE81]. Así por ejemplo, para la formación de dímeros de Ar se han propuesto dos modelos; uno de ellos implica colisiones directas de tres cuerpos, [GOLO70]:



y el otro supone un proceso de dos etapas con formación de un complejo metaestable de colisión que se estabiliza por choque con un tercer átomo, [KNUT77]:



Ambos modelos conducen a resultados compatibles con el experimento, [GODF83]. Otros modelos similares se han desarrollado para las primeras etapas de agregación de CO<sub>2</sub> en expansiones supersónicas, [HUIS93].

Para la formación y crecimiento de grandes agregados, el esquema cinético se complica mucho. Así para un agregado de N monómeros, las reacciones más importantes son, [HAGE81]:

$$A_N + A \rightarrow A_{N+1} \quad \text{crecimiento} \quad (1-48)$$

$$A_N + A_1 \rightarrow A_N + A_1 \quad \text{intercambio de energía} \quad (1-49)$$

$$A_N + A_1 \rightarrow A_{N-1} + 2A_1 \quad \text{''sputtering''} \quad (1-50)$$

$$A_N \rightarrow A_{N-1} + A_1 \quad \text{disociación} \quad (1-51)$$

En general no se dispone de las constantes cinéticas correspondientes a cada proceso y es preciso estimarlas a partir de modelos sencillos, [LIPP84] o de simulaciones numéricas (para N no muy grande), [BRAD79].

De modo análogo a lo comentado para las simulaciones numéricas el tratamiento cinético permite aclarar algunos aspectos, fundamentalmente de las primeras etapas de agregación, pero no se puede aplicar para comparar directamente con resultados experimentales de condensación.

## 1.8 LEYES DE ESCALA

En vista de las dificultades para un tratamiento riguroso de la condensación en expansiones supersónicas, Hagen propuso el empleo de "*leyes de escala*" semiempíricas para correlacionar los datos experimentales en expansiones supersónicas, [HAGE72,74,81,87].

Estas leyes de escala se basan en la consideración conjunta de las ecuaciones del flujo en expansión ((1-11) a (1-15)) con las ecuaciones cinéticas para el crecimiento de los clusters ((1-48) a (1-51)). El parámetro de escala relevante para la formación de agregados en expansiones de un gas dado sería:

$$\Gamma = N_o d_{ef}^q (1/T_o)^{(i/\gamma - sq)} \quad (1-52)$$

donde  $d_{ef}$  es el diámetro efectivo de la tobera (ver capítulos 2 y 3),  $i$  y  $s$  son parámetros que dependen de  $\gamma$  en la forma:

$$i = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \quad , \quad s = \frac{2 - \gamma}{2(\gamma - 1)} \quad (1-53)$$

y  $q$  es un parámetro tal que  $0.5 < q < 1$ , [HAGE74], más próximo a 1 para gases monoatómicos y a 0.5 para poliatómicos que se obtiene en general empíricamente.

El parámetro  $\Gamma$  dado por la ecuación (1-52) permite comparar dentro de un mismo gas cómo varía la condensación con los cambios de presión y temperatura en la fuente, y el

diámetro de la tobera. Así, el mismo valor de  $\Gamma$  para distintas condiciones de expansión debe conducir a clusters con el mismo tamaño medio  $\bar{N}$ .

Para la comparación entre diferentes gases Hagen propuso el modelo de los *chorros correspondientes* ("corresponding jets"), [HAGE69,74] en el que se combina la similitud termodinámica de gases en "estados correspondientes" [HIRS54], con la similitud cinética de flujos con el mismo número de Knudsen. Para ello se introducen las variables reducidas adecuadas. Así, para agregados de Van der Waals, sustituyendo  $N_o \rightarrow N_o \sigma^3$ ,  $d_{ef} \rightarrow d_{ef}/\sigma$ , y  $T_o \rightarrow T_o/(\epsilon/k_B)$ , se obtiene el parámetro adimensional  $\Gamma_c$  y una ley de escala similar a la anterior en la forma:

$$\Gamma_c = N_o \sigma^3 \left( \frac{d_{ef}}{\sigma} \right)^q \left( \frac{\epsilon/k_B}{T_o} \right)^{(1/\gamma - sq)} \quad (1-54)$$

donde  $\sigma$  y  $\epsilon$  son los parámetros del potencial intermolecular (p.ej de Lennard-Jones).

La validez aproximada de estas leyes de escala se comprobó experimentalmente midiendo distribuciones de tamaños de clusters mediante bombardeo electrónico y posterior selección en masas de los iones formados, [HAGE72], [GOLO72], [GSPA73] o a partir de medidas de difracción electrónica, [FARG76, 81, 84], [TORC84], [BART86, 95]. En la evaluación de los resultados de espectrometría de masas hay que tener especial cuidado con la fragmentación de los clusters neutros, [BUCK86, 88, 89], y en los clusters grandes, con los procesos de carga múltiple, [HENK70], [FALT70].

## **CAPÍTULO 2**

### **SISTEMA EXPERIMENTAL**

## 2.1 MÁQUINA DE HACES MOLECULARES

La máquina de haces moleculares consta de cuatro cámaras de vacío de acero inoxidable cilíndricas, con sus correspondientes bombas, conectadas entre sí y con el exterior mediante bridas y pasamuros. Ha sido construida fundamentalmente en el taller mecánico del Instituto de Estructura de la Materia del CSIC. La mayoría de este tipo de máquinas se construyen de acero inoxidable por ser un material con una desgasificación muy pequeña. Todas las bridas y pasamuros, junto con una serie de prolongadores en forma de cruces y "tes" permiten controlar la operación de bombeo, la entrada de gases, la lectura de señales eléctricas y la lectura de la presión. Se han instalado también ventanas de metacrilato para observar el interior de la cámara y ventanas de vidrio BK7 para las medidas de espectroscopía.

Cada una de las cámaras está comunicada por su parte inferior al sistema de bombeo para conseguir el alto grado de vacío necesario para la formación, propagación y detección de los haces moleculares en su interior. El cierre hermético se consigue mediante diversas juntas de vacío. Todas las bridas tienen tamaños normalizados. En casi todas partes se ha utilizado el estándar ISO-KF que permite cualquier orientación relativa entre dos bridas. Para la conexión con algunos elementos (bombas, espectrómetro de masas) ha sido necesario utilizar otros estándares (CF, DN, ASA) y los correspondientes adaptadores.

Para la descripción de las distintas cámaras las denominaremos de la siguiente forma:

**Cámara - I:** Es la cámara de expansión y formación de los haces. En ella se han instalado distintos tipos de toberas (continuas o pulsadas) que se montan sobre un soporte móvil *xyz*. Hay también un colimador cónico, "skimmer", para extraer el haz y llevarlo a la cámara siguiente. Entre la tobera y el skimmer se puede colocar un detector de ionización (ver apartado 2.5.1)..

Las otras cámaras constituyen el sistema de análisis en medidas de tiempo de vuelo y espectrometría de masas.

**Cámara - II:** Cámara que contiene un diafragma y un chopper mecánico para modular el haz.

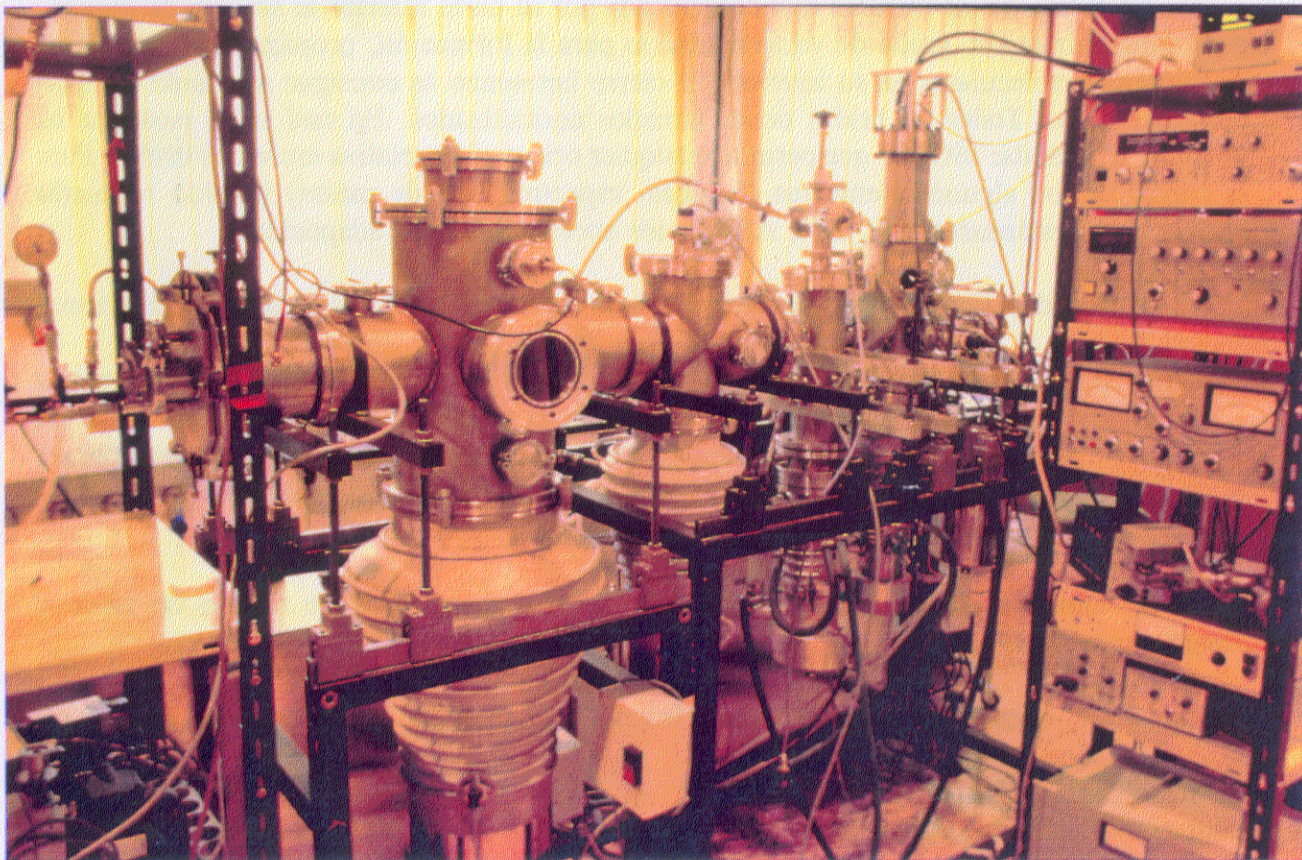
**Cámara- III:** Es una etapa más de bombeo diferencial. Está previsto instalar en ella un sistema móvil de formación de haces efusivos para el calibrado del detector para la medida de intensidades absolutas. Este sistema está en fase de prueba y no se ha instalado en los trabajos de esta memoria.

**Cámara- IV:** Cámara de detección, contiene un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolar.

Las cámaras y sus correspondientes bombas difusoras (ver apartado siguiente) están soportadas sobre dos armazones metálicos provistos de ruedas. Sobre el primer armazón se monta la cámara de expansión (Cámara-I) y sobre el segundo el conjunto de las otras tres

cámaras que forman el sistema de análisis. Las piezas que soportan las cámaras van montadas sobre unas bases con rodamientos que pueden deslizarse sobre unas pletinas situadas en la parte superior de los armazones metálicos. Este sistema de soportes móviles facilita mucho el ensamblaje y la alineación de los distintos elementos.

En la Fotografía 1 se muestra una vista general de la máquina de haces moleculares. En las Figuras 2.1 y 2.2 pueden verse esquemas del alzado y de la planta de la máquina.



**Fotografía 1:** Vista general de la máquina de haces moleculares

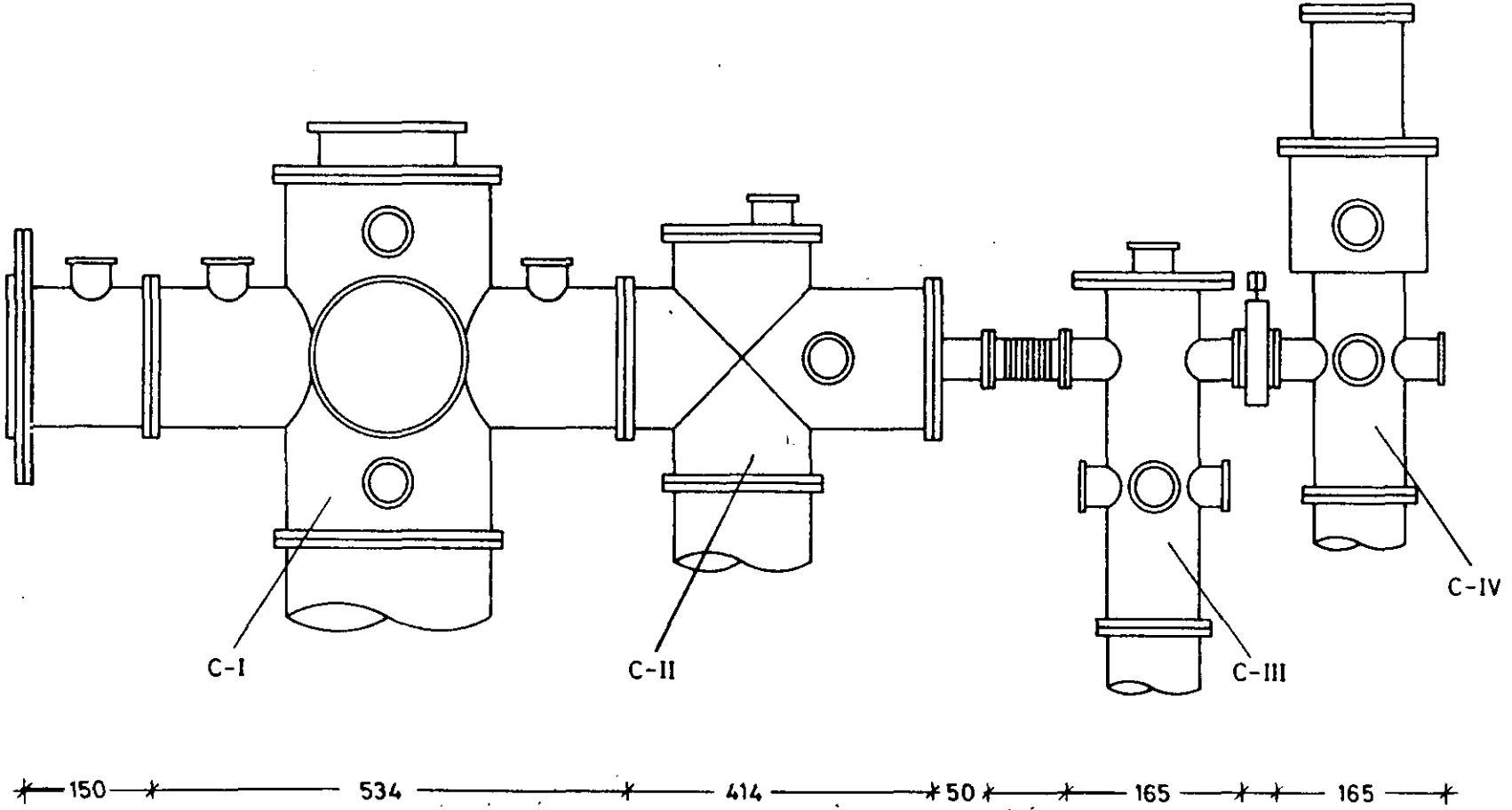


Figura 2.1: Esquema del alzado de la máquina de haces moleculares

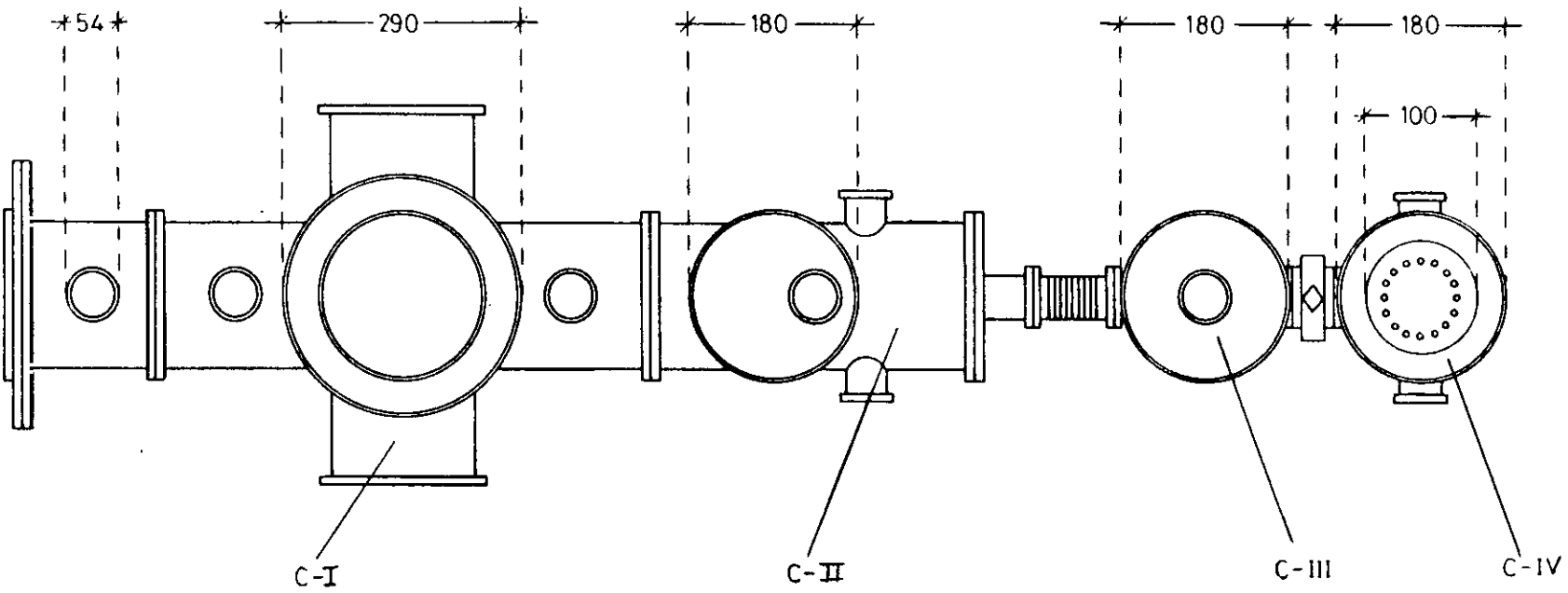


Figura 2.2: Esquema de la planta de la máquina de haces moleculares

## 2.2 SISTEMA DE VACÍO

Para poder formar un haz molecular es necesario que el recorrido libre medio,  $\lambda$ , de las moléculas sea superior a la longitud de propagación del haz (por ejemplo para  $N_2$  a  $T=300$  K y  $P=10^{-2}$  mbar,  $\lambda \approx 0.63$  cm; para  $P=10^{-6}$  mbar,  $\lambda \approx 63$  m); esto implica un alto grado de vacío. Este vacío se produce en un recipiente herméticamente cerrado mediante un sistema de bombeo que sea capaz de evacuar todo el volumen de la máquina en breve tiempo. Los cierres herméticos al exterior se consiguen mediante juntas de diversos elastómeros ("perbunan", "nitrilo", "viton") cuya presión de vapor es muy baja ; en la brida de unión del espectrómetro se utiliza una junta de cobre. Las bridas de cierre y conexión se ajustan mediante abrazaderas metálicas (tipo "collarín" para tamaños inferiores a 40 KF y de tipo "garras" para tamaños superiores a 63 ISO ).

### 2.2.1 SISTEMA DE BOMBEO

Para conseguir el alto vacío necesario para la propagación de los haces moleculares es necesario tener un vacío previo inicial. Este lo proporcionan unas bombas mecánicas rotatorias de paletas. Una vez que se ha alcanzado este vacío empiezan a actuar las bombas de vacío elevado, difusoras de aceite, conectadas en serie con las anteriores.

El sistema de bombeo de la primera cámara lo componen una bomba difusora de aceite con una velocidad de bombeo de  $2000 \text{ ls}^{-1}$ , una bomba de tipo roots ( $400 \text{ m}^3/\text{h}$ ) y una bomba rotatoria de paletas ( $70 \text{ m}^3/\text{h}$ ). En algunos experimentos con haces pulsados se utilizó para esta cámara otra bomba difusora de  $\sim 1000 \text{ ls}^{-1}$  de velocidad de bombeo provista de una válvula de guillotina para poder así aislar la cámara y abrirla al aire sin necesidad de desconectar la difusora. Esto es muy útil sobre todo en los experimentos de espectroscopía donde a veces es necesario abrir al aire para realinear la tobera con los láseres. La segunda y la tercera cámara se bombean mediante unas difusoras de aceite (de  $700$  y  $300 \text{ ls}^{-1}$  respectivamente); el vacío previo para ambas lo proporciona una bomba rotatoria de paletas ( $35 \text{ m}^3/\text{h}$ ). La cámara del cuadrupolo se bombea por una difusora de  $300 \text{ ls}^{-1}$ , el vacío previo lo proporciona una rotatoria de  $6 \text{ m}^3/\text{h}$ . Entre la difusora y la cámara hay además una trampa de nitrógeno líquido con una capacidad de  $3,7$  litros con el fin de bombear las sustancias condensables y de evitar la contaminación del espectrómetro de masas con aceites de las bombas de vacío, especialmente de las bombas rotatorias.

En todas las bombas difusoras se utilizó aceite de silicona (DC704) salvo en la cámara del cuadrupolo, en la que se empleó un aceite especial (Edwards EL9) basado en compuestos de naftaleno, para evitar la formación de capas aislantes, asociadas al aceite de silicona, que podrían dar lugar a campos estáticos y perturbar las medidas.

Para las bombas difusoras se ha construido en nuestro laboratorio un sistema de seguridad, [RODR90]. Existen dos tipos de mecanismos de seguridad, uno de ellos es un mecanismo que impide el funcionamiento de las bombas difusoras si la presión es superior a  $5 \times 10^{-1}$  mbar y el otro las desconecta automáticamente si la temperatura es mayor de  $47^\circ\text{C}$  (lo que implicaría que no hay circulación del agua por el circuito de refrigeración o que esta

es insuficiente).

El sistema de bomba roots (400 m<sup>3</sup>/h) +rotatoria (70 m<sup>3</sup>/h) se montó sobre un soporte con ruedas y la rotatoria de 35 m<sup>3</sup>/h sobre otro. Para reducir el ruido en el laboratorio estas bombas mecánicas se recubrieron con sendas cajas metálicas recubiertas interiormente con lana de vidrio, y provistas de ventiladores para evitar un calentamiento excesivo.

El bombeo se lleva a cabo en tres etapas:

- 1) Vacío previo: Es el que se consigue con la rotatorias y con la roots (del orden de 10<sup>-2</sup> mbar).
- 2) Alto vacío intermedio: Se consigue mediante el funcionamiento de las bombas difusoras de aceite (<5×10<sup>-6</sup> mbar), sin carga de gas a la cámara.
- 3) Alto vacío final: Se consigue en la cámara del cuadrupolo con la trampa de nitrógeno líquido (<1×10<sup>-6</sup> mbar).

El bombeo siempre se corta por la noche, no obstante el vacío mejora notablemente después de varios días de experimentos si no se abren las cámaras al aire; especialmente en la cámara del cuadrupolo se llega a una presión < 5×10<sup>-7</sup> mbar.

### 2.2.2 MEDIDA DE PRESIONES

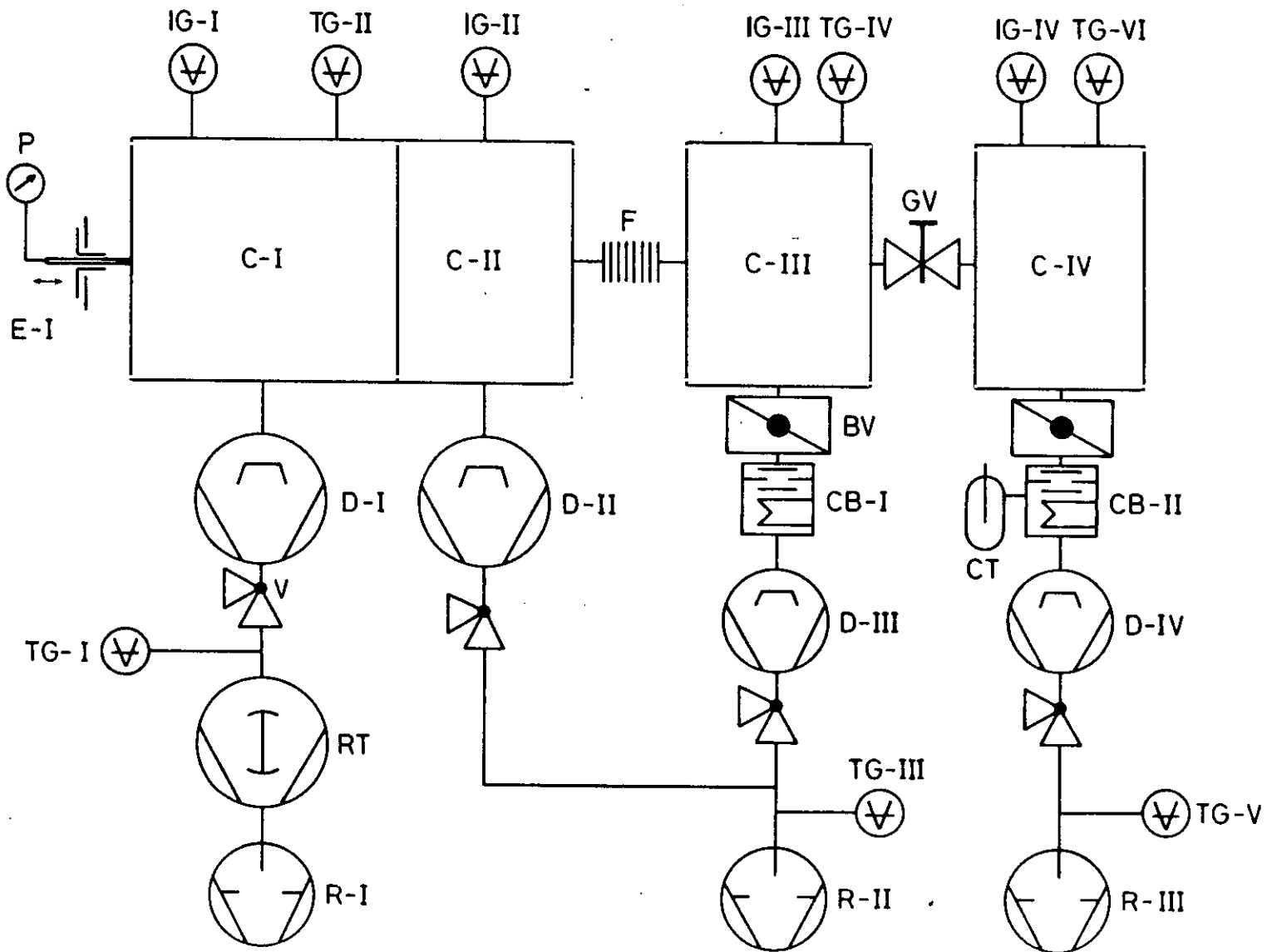
La presión en las cámaras y a la salida de las rotatorias se controla mediante medidores tipo "pirani" (de conducción térmica) en la zona > 10<sup>-3</sup> mbar y con tubos de ionización tipo "penning" (de cátodo frío) para presiones más bajas. Se dispone además de cuatro selectores de puntos de medida (Balzers PKG 020 analógico, TPG 300 digital) que permiten la lectura de hasta tres cabezas de medida (dos piranis y un penning) cada uno.

Las lecturas de estos medidores de presión están normalmente calibradas para aire. Para hacer un calibrado de los piranis y obtener la presión real para cualquier gas en la zona de 10<sup>-2</sup> a 1.5 mbar se utilizó un manómetro de compresión de mercurio (Leybold-Heraeus, Kamerer mod 161 31 ). Este manómetro permite tomar medidas absolutas de la presión. Es conveniente además hacer la calibración varias veces sobre todo si se emplean hidrocarburos que puedan contaminar a los piranis. A lo largo de los experimentos descritos en esta memoria fue necesario limpiar varias veces los piranis y los penning.

En la Figura 2.3 se puede ver un esquema del sistema de vacío y los medidores de presión.

La evolución de la presión en las distintas cámaras con el tiempo y el vacío alcanzado sin gas y con gas se muestra en la Tabla - I.

Figura 2.3: Esquema del sistema de vacío y los medidores de presión



---

C-I	cámara de expansión
C-II	cámara del chopper
C-III	cámara de bombeo diferencial
C-IV	cámara del cuadrupolo
E-I	entrada de gases a la cámara C-I
P	manómetro
V	válvula de ángulo recto Leybold - Heraeus DN40KF 287 03
GV	válvula de guillotina Leybold - Heraeus DN40KF 286 23
BV	válvula de mariposa
F	tubo flexible Leybold -Heraeus DN40KF 867 85
R-I	bomba rotatoria de paletas con capacidad 70 m <sup>3</sup> /h Tesltar mod. Torricelli RS 70
R-II	bomba rotatoria de paletas con capacidad 35 m <sup>3</sup> /h Tesltar mod. Torricelli RD 35
R-III	bomba rotatoria Tesltar con capacidad 6 m <sup>3</sup> /h mod. Torricelli 2G6
RT	bomba roots con capacidad 400 m <sup>3</sup> /h Testlar mod. Torricelli RT 400
D-I	bomba difusora de aceite con velocidad de bombeo de 2000 l/s Edwards mod. Diffstack 250/2000
D-II	bomba difusora de aceite con velocidad de bombeo de 700 l/s Edwards mod. Diffstack 160/700
D-III	bomba difusora de aceite con velocidad de bombeo de 300 l/s Japan Electrooptics mod. DP-4
D-IV	bomba difusora de aceite con velocidad de bombeo de 300 l/s Edwards modelo Diffstack 160/300
CB-I-II	"baffles" fríos (CB-I refrigerado con agua y CB-II refrigerado con N <sub>2</sub> líquido).
CT	trampa de nitrógeno líquido de 3,7 litros de capacidad
TG-I-VI	medidores de presión por conductividad térmica (pirani) Balzers TPR 010, BG G02 250 (analógicos), BG G02 270 (digitales) DN10KF
IG-I-IV	medidores de presión por ionización de cátodo frío (penning) Balzers IKR 020, BG G12 510 (analógico), BG G12 530 (digitales) DN40KF

Figura 2.3: Esquema del sistema de vacío

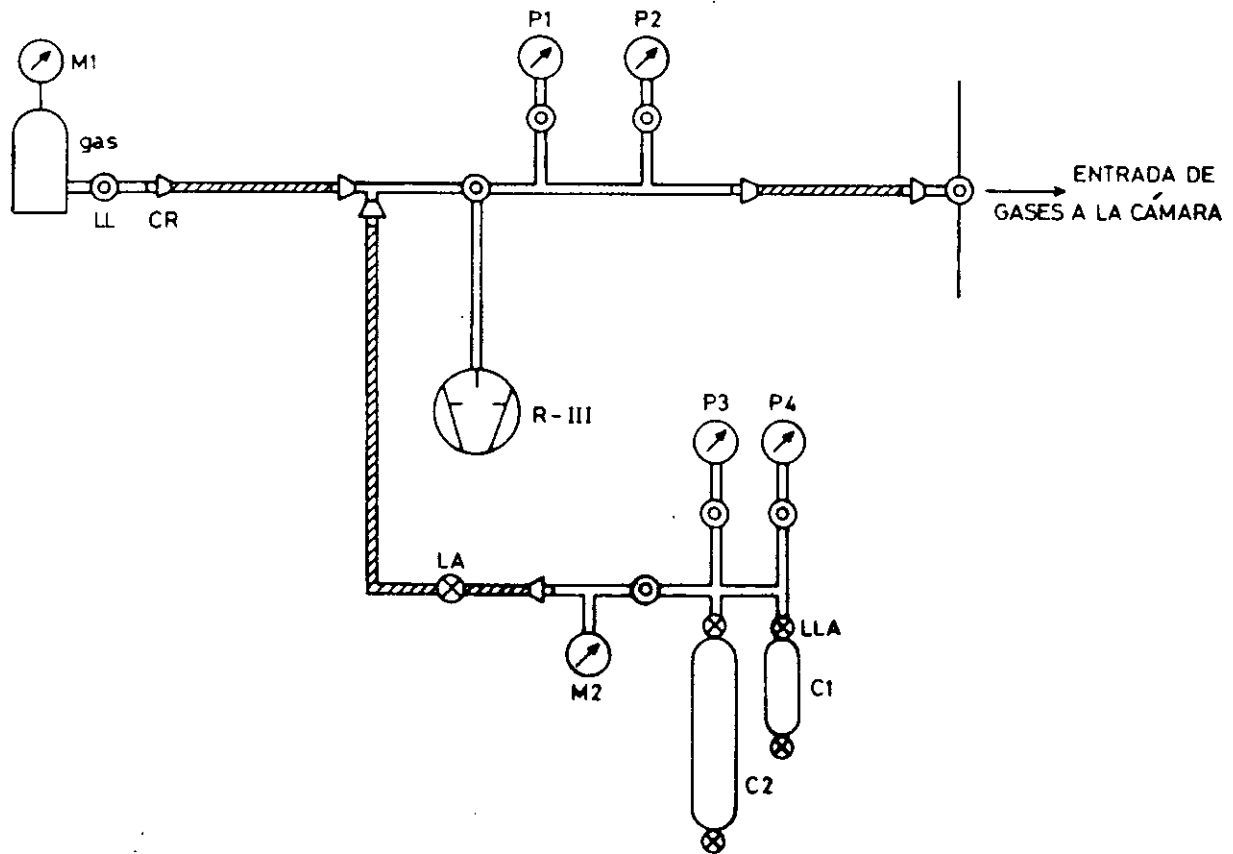
Tabla - I

Tiempo/min	Operación	P <sub>C-I</sub> (mbar)	P <sub>C-II</sub> (mbar)	P <sub>C-III</sub> (mbar)	P <sub>C-IV</sub> (mbar)
	CONEXIÓN ROTATORIAS	atmosférica	atmosférica	atmosférica	atmosférica
1-2	CONEXIÓN ROOTS	$\sim 5 \times 10^{-1}$	$\sim 2.5 \times 10^{-2}$	$\sim 2 \times 10^{-2}$	$\sim 1 \times 10^{-2}$
2-5		$\sim 3 \times 10^{-2}$	$\sim 2 \times 10^{-2}$	$\sim 2 \times 10^{-2}$	$10^{-2}$
5-30	CONEXIÓN DIFUSORAS Y N <sub>2</sub> LÍQUIDO EN C-IV	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-3}-10^{-5}$	$10^{-3}-10^{-5}$	$10^{-3}-10^{-5}$
30-90	ENTRADA DEL HAZ	$10^{-3}-10^{-6}$	$10^{-4}-10^{-6}$	$10^{-4}-10^{-6}$	$10^{-5}-10^{-6}$
Durante experimento		$10^{-3}-10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-6}$	$< 3 \times 10^{-6}$	$2 - 7 \times 10^{-7}$

### 2.3 ENTRADA DE GASES

Los gases se inyectan desde una bombona y su presión se controla con un manorreductor. Una conducción formada por tubos de cobre, tubos flexibles y conectores rápidos (Swagelok) lleva el gas a la cámara. La lectura del gas que entra en la cámara se hace mediante dos manómetros de tipo Bourdon (uno para presiones altas y otro de presiones bajas  $< 1$  atm). Toda la línea de gases se bombea con una rotatoria pequeña.

Como sistema de mezcla de gases se han utilizado dos cilindros de acero inoxidable de 4 y 1 litros de capacidad, cada uno de ellos con un manómetro de tipo Bourdon de 1 a 26 bar comunicados por tubos de cobre. A la salida del sistema de mezclas se instaló un manorreductor y una válvula de aguja. El esquema de la entrada de gases puede verse en la Figura 2.4



**Figura 2.4:** Esquema de la entrada de gases a la cámara de expansión. M1: Manoreductor Seo HBS200/8 de 1 a 200 bar, M2: Manoreductor Seo HBS 200/8 de 1 a 10 bar. P1: Manómetro Seo de 1 a 10 bar, P2: Manómetro Wika de -1 a 1.5 bar, P3,P4: Manómetro Seo de 1 a 26 bar, gas, CR : Conector rápido Swagelok B-QC4-B-6MO, LL: Llave de bola Whitey B-42S6MM, LA: Llave de aguja Whitey SS-14DKM4-S6MM, LLA: Llave de aguja Whitey B-1RSOMM, C1: Cilindro de muestras Whitey de 4 litros de capacidad, C2: Cilindro de muestras Whitey de 1 litro de capacidad, R-III: Bomba rotatoria Teslar mod. Torricelli 2G6, con capacidad 6 m<sup>3</sup>/h

## 2.4 FUENTES DE LOS HACES SUPERSÓNICOS

Como fuentes de haces supersónicos se han utilizado diversos tipos de toberas continuas y pulsadas.

Algunas pruebas previas del sistema se hicieron con pequeñas ( $< 150 \mu\text{m}$ ) toberas circulares continuas. Una tobera continua en forma de rendija de  $1\text{mm} \times 100 \mu\text{m}$  fue construida en los talleres del Max-Planck Institut für Strömungsforschung de Göttingen y se utilizó para medidas de espectroscopía de Raman estimulada de la molécula de  $\text{CO}_2$ .

La mayor parte de los experimentos se realizaron con toberas acopladas a válvulas

pulsadas. Se han usado dos tipos de válvulas ambas comerciales, una de mecanismo piezoeléctrico (Laser-Technics mod.LPV) y otra de solenoide (General- Valve mod.9-347-900).

#### 2.4.1 VÁLVULA PULSADA DE MECANISMO PIEZOELÉCTRICO

La válvula de piezoeléctrico es una versión comercial mejorada de una válvula caracterizada por Andresen et al., [ANDR85]. La operación de esta válvula se logra por medio de un voltaje aplicado a un disco piezoeléctrico. La característica más importante con respecto a la versión anterior es la sustitución de un cristal monomorfo por uno bimorfo, lo que requiere un voltaje menor para alcanzar la máxima deflexión. La salida de la válvula se cierra por medio de un émbolo de aluminio de 2.5 mm de diámetro que tiene en su extremo un elastómero de forma circular. El otro extremo del émbolo de aluminio está pegado al disco piezoeléctrico.

Esta válvula posee toberas intercambiables que se atornillan fácilmente al cuerpo principal y se pueden ajustar para asegurar el cierre de la misma. Tanto las toberas como el cuerpo principal son de acero inoxidable. Los pulsos eléctricos para controlar la deflexión del piezoeléctrico se seleccionan por medio de un controlador comercial (LPV mod 203 B). Se han utilizado para esta válvula dos toberas circulares de diámetro nominal de 300 y 500  $\mu\text{m}$  (espectroscopía de Raman estimulado de  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) y una cónica de 300  $\mu\text{m}$ , tanto para espectroscopía ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{O}_2$ ) como para tiempo de vuelo ( $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ).

#### 2.4.2 VÁLVULA PULSADA DE MECANISMO DE SOLENOIDE

En la válvula de solenoide, una bobina por la que circula una corriente ejerce una fuerza magnética sobre un núcleo de material ferromagnético, el cual retira un émbolo de teflón que sella el orificio de la tobera. El émbolo retorna a su posición inicial por medio de un muelle cuando se apaga la corriente. El cuerpo de la válvula es de acero inoxidable y la salida de la tobera de hecho es un pequeño canal de 2 mm de anchura situado frente a la cara frontal de la válvula. La primera porción de este canal es cilíndrica con un diámetro de 0.5 mm y una longitud de 1 mm. Luego el canal tiene una forma cónica y el diámetro de la sección transversal circular aumenta de 0.5 mm a 1 mm en una longitud de 0.5 mm. El émbolo de teflón es un cilindro de 1.8 mm de diámetro que termina en una punta cónica. Parte de esta punta cónica entra en el canal de la tobera en la posición de cierre. En la cara frontal de esta válvula se hizo una hendidura rectangular de 2 mm de ancho y 0.5 mm de profundidad siguiendo la dirección del diámetro, lo que proporciona un canal para los láseres, y permite acercarlos al origen de la expansión.

Para la operación de esta válvula se seleccionan pulsos suministrados por medio de un transistor (2N3055) que opera entre el corte y la saturación, diseñado y construido en el laboratorio [RODR93] y se conducen por medio de un generador de pulsos (Stanford DG 535).

Esta válvula posee una tobera circular fija de 500  $\mu\text{m}$  de diámetro nominal. Se ha

utilizado en medidas de espectroscopía Raman estimulada de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , medidas de tiempo de vuelo de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{Ne}$ , y detección por espectrometría de masas de agregados de estos mismos gases. En algunas medidas de espectroscopía ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) a esta válvula se le añadió una tobera en forma de un pequeño canal de cobre terminado en una rendija de  $8.5 \text{ mm} \times 120 \mu\text{m}$ . El esquema de las válvulas de piezoeléctrico y solenoide se puede ver en las Figuras 2.5 y 2.6.

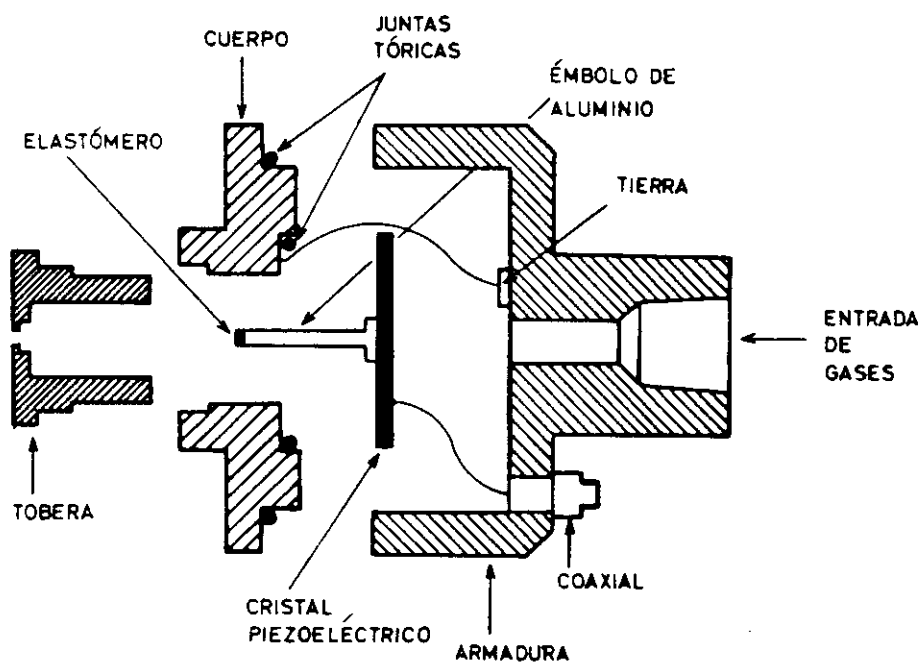


Figura 2.5: Esquema de la válvula de piezoeléctrico

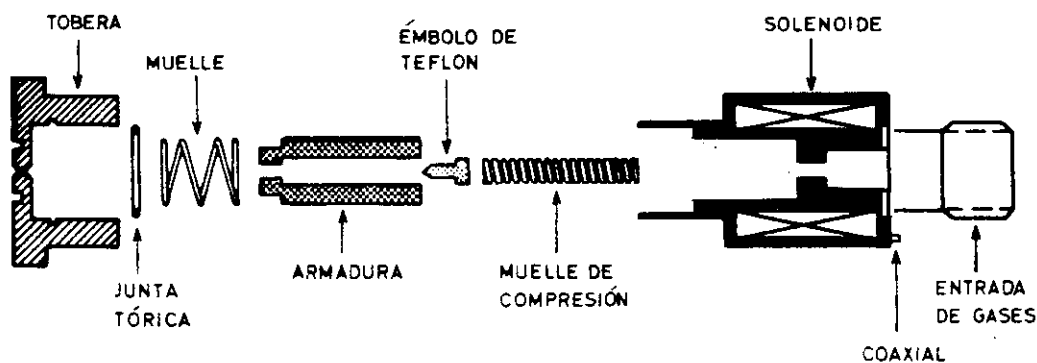


Figura 2.6: Esquema de la válvula de solenoide

En la Tabla-II se muestran todos los tipos de toberas utilizados, así como su mecanismo, modo de operación y dimensiones principales.

Tabla -II

toberas	modo	mecanismo	orificio	dimensiones	$d_{ef}^*$ ( $\mu\text{m}$ )
$t_1$	continua		rendija	largo: 1 mm ancho: 100 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$
$t_2$	pulsada	piezoeléctrico	circular	diámetro: 500 $\mu\text{m}$	$\sim 265 \mu\text{m}^a$
$t_3$	"	"	cónica	diámetro entrada: 300 $\mu\text{m}$ diámetro salida: 1,25 mm longitud: 2.65 mm	$\sim 175 \mu\text{m}^b$
$t_4$	pulsada	solenoide	circular	diámetro: 500 $\mu\text{m}$	$\sim 400 \mu\text{m}^c$
$t_5$	"	"	rendija	largo: 0.85 mm ancho: 120 $\mu\text{m}$	$\sim 120 \mu\text{m}$

\*  $d_{ef}$  es el denominado *diámetro efectivo*, es el parámetro que caracteriza las propiedades del campo de flujo, depende del gas, de la presión y temperatura en la fuente y de la forma de la apertura de salida, así como de las propiedades mecánicas de la válvula y el voltaje aplicado en el caso de las pulsadas. Se calcula a partir del flujo de gas a la cámara, como se describe en el capítulo 3. Los valores típicos de los diámetros efectivos usados en la mayor parte de los experimentos están en torno a los indicados en la Tabla.

<sup>a</sup>  $d_{ef}$  obtenido para 4000 mbar de presión en la fuente y 120 V.

<sup>b</sup>  $d_{ef}$  obtenido para 4000 mbar de presión en la fuente y 120 V.

<sup>c</sup>  $d_{ef}$  obtenido para 4000 mbar de presión en la fuente y 60 V.

### 2.4.3 SOPORTE MÓVIL Y BRIDAS DE ADAPTACIÓN

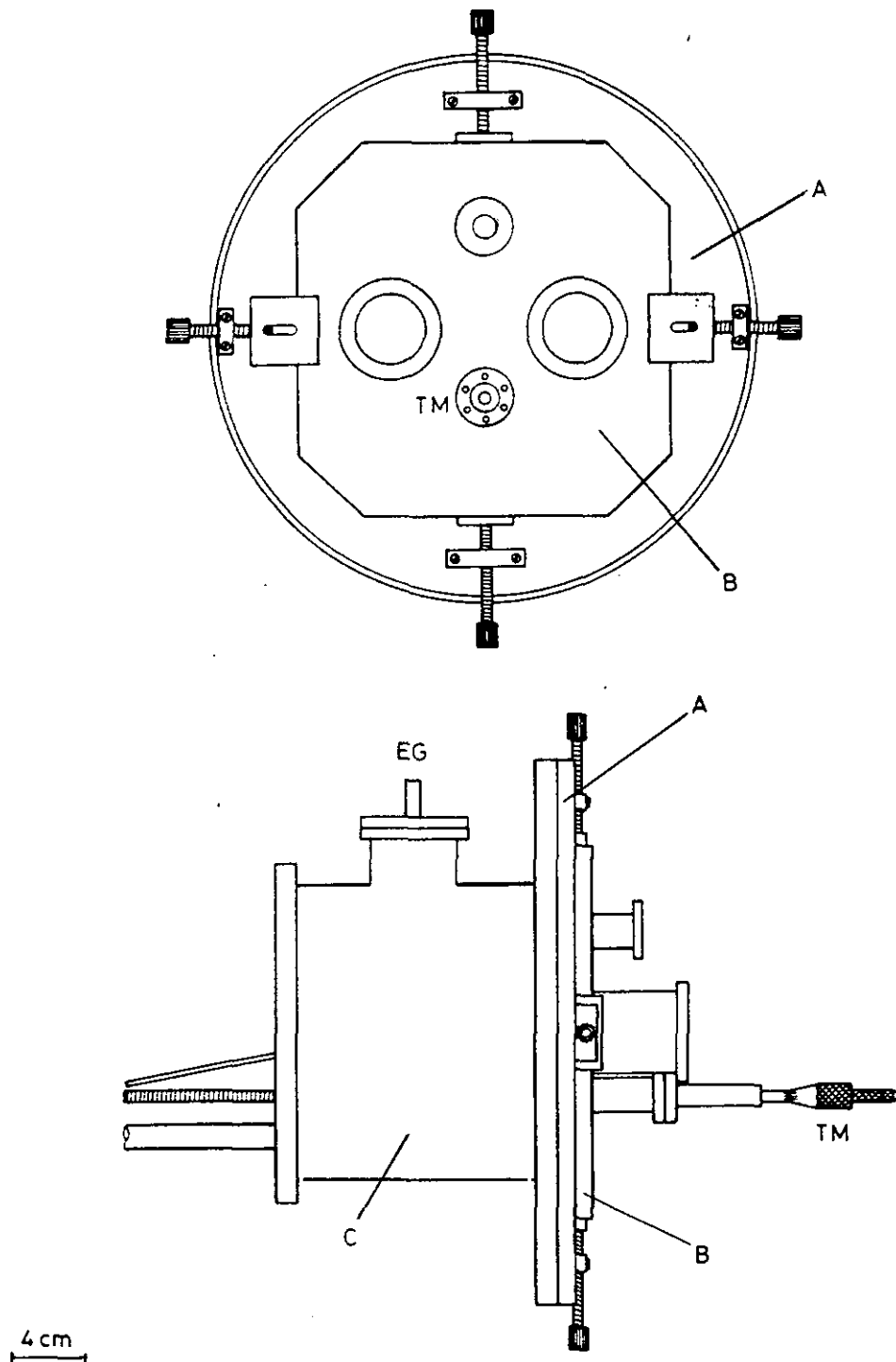
Las toberas se instalan en un soporte móvil a vacío en las tres direcciones  $x,y,z$  (ver la Figura 2.7 y 2.8). Una varillas roscadas sujetan la plataforma, provista de rodamientos sobre la que se fija la tobera, a una brida octagonal que se puede desplazar a su vez en las direcciones  $y,z$  por medio de unos tornillos. Esta brida contiene además pasamuros de 40 KF para la conexión eléctrica de la tobera, y se une por medio de una junta tórica de Viton a otra brida ISO 250 que contiene los soportes de los tornillos.

El movimiento (de hasta dos cm) en la dirección  $x$  (dirección del haz) se controla por medio de un tornillo micrométrico (Balzers mod. ULD 016 DP) montado en un pasamuros de vacío con brida 16 CF; la precisión nominal en el desplazamiento del tornillo es de  $5 \mu\text{m}$ . La transmisión del movimiento hasta la base que soporta la tobera se consigue mediante una varilla roscada de longitud ajustable. Con todas las piezas de transmisión del movimiento estimamos que la precisión es de  $10\text{-}15 \mu\text{m}$ . El cierre hermético durante el movimiento en la dirección  $x$ , lo proporciona un fuelle especial incorporado al pasamuros mencionado.

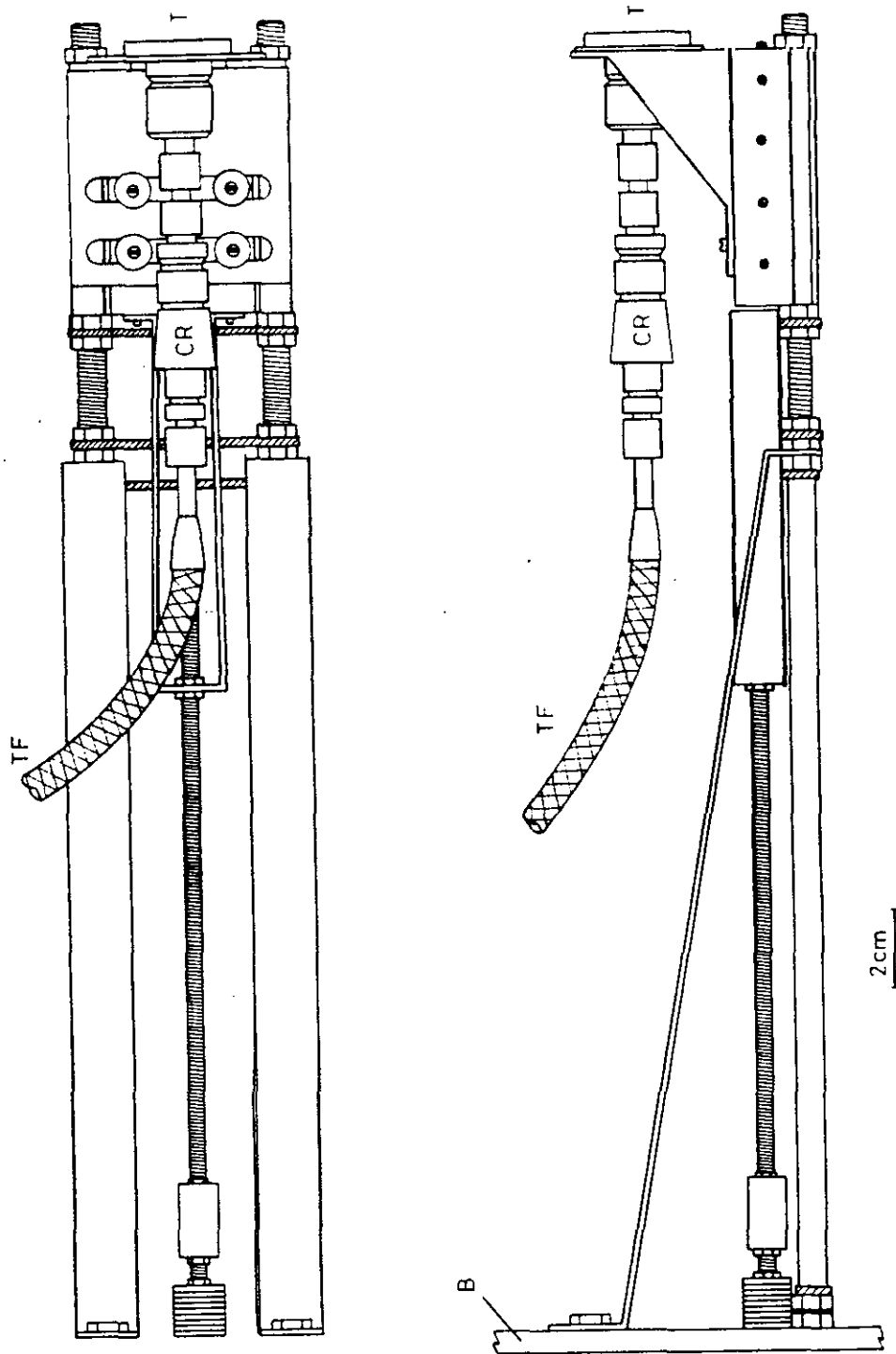
Una brida de adaptación de ISO 250 - ISO 160 une el conjunto anterior con la cámara C-I, este adaptador contiene a su vez una brida ciega 40 KF que lleva soldado un tubo de cobre de 6 mm a través del cuál por medio de un tubo flexible de acero trenzado (Stansim, 6 mm) se hace llegar el gas hasta la tobera.

En la Figura 2.7 se muestran las dos bridas de movimiento de la tobera y la brida de adaptación. El soporte móvil se muestra en la Figura 2.8.

Para el movimiento en las direcciones  $y,z$  se desliza la brida octagonal sobre una junta de viton. El cierre es lo suficientemente hermético como para mantener la presión en la cámara sin carga en la escala de  $10^{-6}$  mbar, incluso durante el desplazamiento.



**Figura 2.7:** Bridas de movimiento de la tobera y bridas de adaptación; A: brida de soporte de los tornillos para movimiento  $y,z$ . B: brida que contiene el tornillo micrométrico (dirección  $x$ ). C: brida de adaptación a la cámara. TM: tornillo micrométrico. EG: entrada de gases.



**Figura 2.8:** Soporte móvil  $x,y,z$  de la tobera en el interior de la cámara C-I; TF: tubo flexible. CR: conector rápido. T: tobera. B: brida que contiene el tornillo micrométrico (dirección  $x$ ).

## 2.5 SISTEMAS DE DETECCIÓN

### 2.5.1 DETECTOR RÁPIDO DE IONIZACIÓN

Consiste fundamentalmente en un filamento incandescente y un colector rodeado de una rejilla aceleradora de los electrones. La corriente recogida en el colector es convertida en tensión por un amplificador operacional. Las especies a estudiar se ionizan por bombardeo electrónico en la región entre la rejilla y el colector.

La señal del detector depende del potencial de ionización de las sustancias a estudiar y aumenta con la presión del gas. Se observó la conveniencia de tener un tiempo de calentamiento con el filamento encendido para llegar a la máxima sensibilidad del detector. Por otra parte calentamientos muy fuertes (debidos a intensidades altas del filamento o a tiempo de uso muy prolongado) dan lugar a derivas en la intensidad de la señal e incluso a problemas con la electrónica.

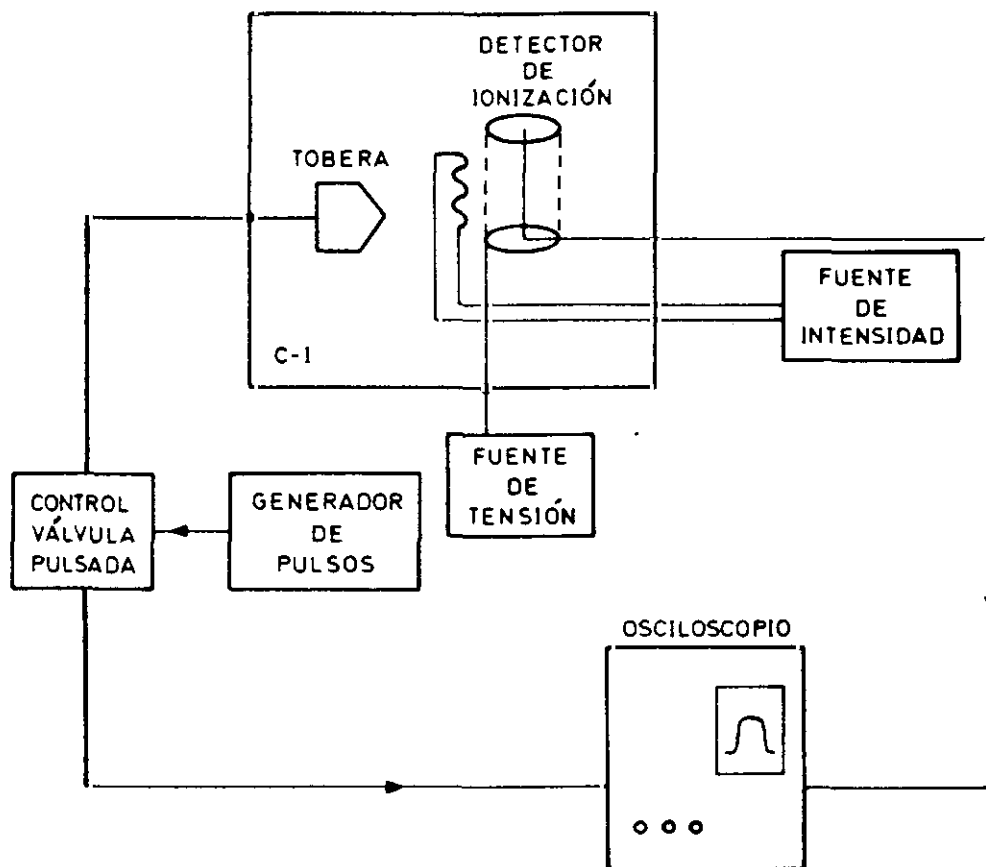
El diseño se hizo según el modelo de Gentry y Giese, [GENT78], con ligeras modificaciones, [RODR91<sup>a</sup>], [RODR94]. El filamento es un hilo de W de 0.130 mm de diámetro y de aproximadamente 5 cm de longitud enrollado en espiral, el colector es un hilo de cobre de 1 mm de diámetro, y la rejilla es un arrollamiento de hilo de W sobre dos varillas de cobre. La distancia entre el filamento y la rejilla es de 3 mm. Para la alimentación del filamento se utiliza una fuente de intensidad regulable de 50 mA a 2 A, para la rejilla se ha utilizado una fuente de tensión regulable entre 0 - 100 V. Se ha operado siempre con 2 A y 100 V. La ganancia del detector es de  $3.4 \times 10^6$  V/A y los tiempos de subida del orden de 1  $\mu$ s. Para una corriente de filamento de 2,2 A la sensibilidad del detector es del orden de  $3 \times 10^3$  V/mbar para aire.

La mayor parte de los experimentos de esta memoria se realizaron con el preamplificador operacional y la electrónica asociada en la misma pieza que el filamento y el colector; no obstante hacia el final del trabajo se sacó el preamplificador operacional y su electrónica fuera de la cámara, y esto tuvo como consecuencia un aumento del tiempo de subida de 1  $\mu$ s a 4  $\mu$ s aproximadamente, lo que es irrelevante para los pulsos empleados en nuestros experimentos y tiene la ventaja de evitar los problemas de calentamiento mencionados. Además permite sustituir el preamplificador operacional (dañado a veces por intensidades muy altas) sin tener que interrumpir el vacío de los experimentos.

Este detector se ha utilizado sobre todo para estudiar la forma de los pulsos de gas procedentes de las válvulas pulsadas, y para estimar el diámetro efectivo de las toberas pulsadas como se verá en el capítulo siguiente.

Para disponer de movimiento xyz del detector respecto a la válvula pulsada se unió al detector por medio de una varilla de cobre a un pasamuros para movimiento mecánico (desplazamiento y giro) (Balzers, mod. DP220-581-T), así se conseguía el movimiento en la dirección z. Este tornillo se monta en una cruz unida a una brida móvil en la dirección xy en la entrada superior de la cámara C-I.

La distancia entre el detector y la válvula se varió entre 2 y 8 cm. Se determinó el desfase entre el pulso eléctrico y el pulso de gas, dependiente del gas y de la distancia válvula-detector. La estimación de este desfase es crucial en los experimentos de espectroscopía para sincronizar los láseres con el pulso de moléculas. Un esquema de la detección de los pulsos de moléculas se muestra en la Figura 2.9



**Figura 2.9:** Esquema de la detección de los pulsos de moléculas con el detector de ionización

### 2.5.2. ESPECTRÓMETRO DE MASAS CON FILTRO CUADROPOLAR

Como detector general de haces moleculares se ha utilizado un espectrómetro de masas con filtro cuadrupolar. Sobre el empleo de espectrómetros de masas como detectores de haces moleculares véase por ejemplo [BASS88] y las referencias allí citadas.

En él se produce la ionización de partículas neutras mediante el impacto de los electrones originados por emisión termoiónica en un filamento de W incandescente. Un filtro de masas selecciona las partículas previamente ionizadas según su relación carga/masa mediante campos eléctricos continuos (DC) y de radiofrecuencia (RF) aplicados a un

cuadrupolo. Un sistema de colección recoge los iones seleccionados por el filtro de masas.

Este espectrómetro consta de un ionizador por impacto electrónico (Extrel, mod.041-4), con un filtro de masas cuadrupolar (Extrel, mod.7-324-9) y un sistema dual de colección de iones que incluye un colector de Faraday y un multiplicador de electrones secundarios de tipo "channeltron" que se pueden usar alternativamente. Se usaron dos modelos del multiplicador de electrones (Extrel, mod.051-92 y Galileo Electro-optics Corp. mod.4870 E).

El conjunto ionizador - cuadrupolo - multiplicador de electrones (o colector de Faraday) forma un grupo compacto unido a la cámara C-IV por medio de una brida de ultraalto vacío (Flange Mounted Mass Filter, Extrel, mod.065-1) unida a una brida de adaptación CF 100 (con dieciséis tornillos hexagonales y una junta de cobre) ISO 100 que cierra la cámara. La brida UHV contiene el pasamuros con un conjunto de cables para el control del ionizador y las lentes, del cuadrupolo, del alto voltaje del multiplicador de electrones, y de las señales del colector de Faraday y del colector del multiplicador de electrones. En el exterior se encuentran los controles del ionizador (Extrel, mod.020-2), 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 1.25MHz para una corriente máxima de 210 mA, así como la fuente de alto voltaje del multiplicador de electrones (Bertran mod.205A-05R).

En el espectrómetro se forman iones por bombardeo electrónico de gases residuales o haces moleculares que atraviesan el volumen de ionización. Este volumen está definido por una serie de diafragmas circulares perpendiculares a la dirección del haz y por dos aperturas alargadas paralelas a la dirección de propagación del haz y situadas entre éste y los dos filamentos de W emisores de electrones. Con la configuración del ionizador empleada, el haz molecular se propaga en dirección paralela a los filamentos y perpendicular al eje del cuadrupolo.

La corriente de emisión es regulable y normalmente se trabajó con valores en torno al mA. La energía cinética de los electrones también es variable entre 3 y 103 eV y en general se selecciona empíricamente el valor más adecuado para hacer máxima la sensibilidad de detección de la sustancia estudiada, que suele estar entre 70 y 100 eV. Un calibrado de escala absoluta de energías electrónicas se llevó a cabo utilizando Ar como referencia, [SANZ92].

A lo largo de los experimentos descritos en esta memoria fue necesario sustituir varias veces los filamentos emisores de electrones. En el ionizador original estos filamentos estaban soldados a sus soportes pero tuvimos que prescindir de la soldadura en las sucesivas sustituciones por no disponer de medios para realizarla. En su lugar se sujetaron los filamentos de W, del mismo espesor que los originales con conectores deformables de alpaca plateada. Los filamentos así instalados funcionaron en general perfectamente y fueron estables y duraderos.

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 de modo independiente.

El filtro de masas cuadrupolar está formado por cuatro barras de acero inoxidable de 22 cm de longitud y sección circular de 1.9 cm de diámetro. Estos cuatro polos están montados sobre dos soportes cerámicos mecanizados con gran precisión de modo que constituyen una aproximación muy buena al campo hiperbólico ideal necesario para el funcionamiento del cuadrupolo, [PAUL53, 55, 58].

La zona de masas accesible con nuestra configuración está comprendida entre 0 y 360 u.m.a. y la máxima resolución ( $m/\Delta m$ ) es del orden de 50 para las masas bajas y aumenta con  $m$ . En las condiciones de nuestros experimentos la resolución se ajustó empíricamente. En general no se buscaron elevadas resoluciones y nos conformamos con separar las señales correspondientes a unidades de masa adyacentes. Durante todos los experimentos descritos en esta memoria no fue preciso reajustar ni limpiar las barras del filtro cuadrupolar. Una vez filtrados según su relación carga/masa los iones formados golpean el multiplicador de electrones (no se usó el colector de Faraday).

El multiplicador de electrones de tipo "channeltron" está formado por un tubo de vidrio curvado y con entrada en forma de embudo que proporciona un blanco grande para los iones incidentes. La superficie interior del tubo está formada por un material de elevada resistencia. Para la detección de los iones positivos la entrada del multiplicador se carga con un potencial elevado y negativo (en nuestro caso entre -1.5 y -2.5 KV) y la salida se mantiene a tierra. Los iones incidentes sobre el embudo de entrada arrancan electrones que se multiplican en cascada a lo largo de la superficie interior. La cascada de electrones se recoge a la salida en un colector. En todos los experimentos descritos el multiplicador se utilizó en modo de corriente (no se intentó contar impulsos). Las ganancias típicas de nuestras medidas estuvieron entre  $10^3$  y  $10^5$ .

Aunque nuestro espectrómetro estaba provisto de un dínodo de conversión frente a la entrada del multiplicador este nunca se usó. El primero de los dos multiplicadores utilizados (Extrel 051-92) se contaminó después de trabajar con voltajes altos para presiones elevadas de sustancias orgánicas (entre  $10^{-5}$  y  $10^{-4}$  mbar) y la ganancia se deterioró rápidamente. Un intento de regenerar el multiplicador lavándolo con sosa cáustica según la receta dada en [GIBS84] condujo a su destrucción definitiva, por lo que hubo que sustituirlo por otro nuevo, (Galileo 4870 E).

El espectrómetro permite dos modos distintos de operación: En el modo de barrido (*sweep*) se puede obtener un espectro de la zona de interés seleccionando un barrido continuo en el controlador del cuadrupolo, para lo cual se selecciona una masa inicial 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, lo que es muy útil para eliminar el ruido de fondo. Como señal de disparo se utilizó un generador de rampa digital construido en el laboratorio [RODR91<sup>b</sup>]. Una de las salidas de este generador proporciona una salida periódica variable linealmente entre 0 y 10 V en forma de diente de

sierra, y se conecta al controlador del cuadrupolo para regular el barrido del espectro de masas. El periodo de dicha señal nunca debe ser inferior al equivalente a varios ciclos del campo de radiofrecuencia del cuadrupolo, para asegurar que en cada parte de la rampa se están filtrando los iones según la relación carga/masa dada, con la resolución deseada. La otra salida del generador de rampa consta de una señal en forma de un impulso negativo de -15 V de pico, que coincide con el inicio de la rampa y se utiliza como señal de disparo del instrumento donde se registra el espectro de masas, en nuestro caso un osciloscopio digital (Tektronix 2430 A) trabajando en modo de promediado (con posibilidad de hasta 256 promedios). La duración de la rampa se puede variar entre 200 y 0.6 s.

El otro modo de operación consiste en seleccionar una relación carga/masa fija en el cuadrupolo (*manual mass*) y se van variando las condiciones en el ionizador y en el multiplicador de electrones hasta obtener la mejor relación señal-ruido. De este modo se ha trabajado en los experimentos de tiempo de vuelo y en estudios de concentraciones relativas de agregados de gases puros y mezclas como se describe en los capítulos 5 y 6.

Para amplificar la señal procedente del multiplicador de electrones se utilizó un preamplificador [RODR92] construido en el laboratorio con una ganancia de  $10^6$  V/A y constante de tiempo de  $4\mu\text{s}$ . Este preamplificador consta de dos amplificadores contenidos en un circuito integrado. El primero montado como convertidor de corriente en tensión con una ganancia de  $10^5$  V/A y con entrada diferencial para evitar lazos de tierra en su conexión con la fuente de señal. El segundo como amplificador de tensión con una ganancia de 10.

### 2.5.3 MODULADOR DEL HAZ SUPERSÓNICO. CHOPPER

Para poder mejorar la relación señal-ruido en la detección de los haces moleculares se recurre en general a modularlos.

El sistema de modulación de los haces consta de un disco giratorio con hendiduras equidistantes ("chopper") que corta el haz a una frecuencia dada, y de un circuito electrónico que permite extraer una señal de referencia a la frecuencia de modulación del haz. Está constituido por un módulo que contiene el disco rotatorio, el motor de corriente continua (mod. MAXON DC2022-813-12-662-000) y un circuito electrónico de respuesta rápida para producir la señal de referencia, que se coloca en la cámara C-II, y un monitor, exterior a la máquina que controla y estabiliza la velocidad de giro del motor, y proporciona una señal de referencia a la frecuencia de modulación.

Existen cuatro frecuencias de giro del motor preajustables y otra variable de forma continua desde 0 a 238 Hz. La velocidad máxima del motor es de 14300 rpm según catálogo y se mantiene muy estable incluso durante experimentos de muchas horas de duración.

Este modulador se ha utilizado en experimentos de tiempo de vuelo y detección de agregados, ajustándose casi siempre la frecuencia de giro a 189 Hz (aproximadamente 5.28 ms), una de las cuatro frecuencias preajustables.

El disco rotatorio, de cobre, tiene 10 cm de diámetro exterior y dos tipos de ranuras opuestas entre sí (como se muestra en la Figura 2.10). Las más estrechas (de 1 mm) son para la referencia y los experimentos de tiempo de vuelo, y las más anchas para la detección de haces moleculares en general y especialmente para los estudios de formación y concentración de agregados. Un esquema del aspa del chopper, el motor y la brida de adaptación se muestra en la Figura 2.11. Obsérvese que la frecuencia registrada por el fototransmisor corresponde al doble de la velocidad de giro.

Para disminuir las señales del gas residual modulado, se colocó un diafragma circular de 5 mm de diámetro en la trayectoria del haz a unos 10 mm del aspa del chopper.

El esquema del controlador del chopper, [RODR91<sup>o</sup>], se muestra en el APÉNDICE G.

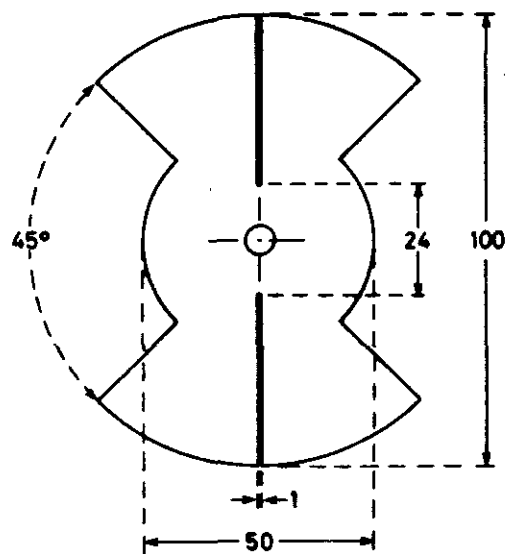


Figura 2.10: Esquema del aspa del chopper

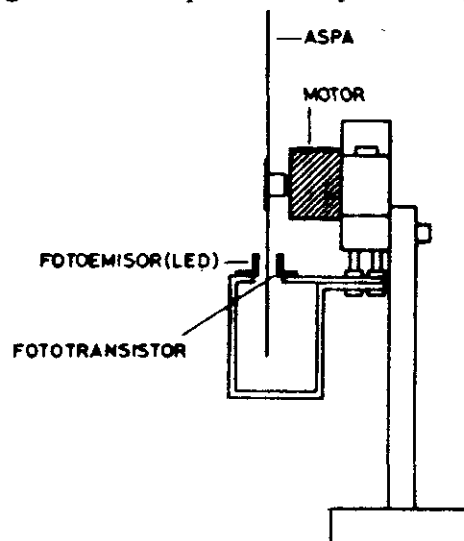


Figura 2.11: Esquema del aspa del chopper, el motor y la brida de adaptación

## 2.6 SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LAS MEDIDAS DE TIEMPO DE VUELO

Las distribuciones de velocidad de los haces supersónicos se han medido mediante la técnica de tiempo de vuelo. Esta técnica consiste en medir el tiempo que las moléculas del haz tardan en recorrer una distancia determinada, [AUER88]. Para ello se corta el haz mediante las ranuras estrechas del disco modulador ("chopper") que se ha descrito anteriormente, y se mide el tiempo que tarda un pulso de moléculas así formado en alcanzar el detector (espectrómetro de masas cuadrupolar). La distancia entre el disco modulador y el detector es conocida. El pulso de moléculas debe ser tan corto como sea posible, por tanto es conveniente que el disco gire a gran velocidad y las ranuras del chopper sean lo más estrechas posibles, aunque es preciso llegar a un compromiso para que no disminuya mucho la intensidad.

El esquema experimental para medidas de tiempo de vuelo en haces pulsados se muestra en la Figura 2.12. La señal que marca el origen de la medida es un pulso de la REF. 1 del chopper que se envía a un generador de impulsos (Stanford DG 535). A partir de esta referencia se produce en el generador un pulso TTL de la anchura deseada y desfasado en el tiempo que se desee respecto al paso del chopper, este impulso se manda como una señal externa al controlador de la válvula. De este modo, regulando el desfase se consigue que la ranura del chopper muestre una parte u otra del pulso de gas.

La salida de este controlador se envía mediante un coaxial a la válvula situada en el interior de la máquina de haces moleculares (cámara C-I). Como señal de disparo externo para este generador de impulsos se utiliza la referencia del chopper (REF1 (ver Figura 2.12)) con  $10\text{ K}\Omega$  de resistencia en paralelo con el generador de impulsos y  $5\text{ m}\Omega$  de resistencia en serie. Esta señal de referencia se envía a la vez a uno de los canales de un osciloscopio digital (Tektronix 2430 A). Como disparo externo para este osciloscopio se utiliza otra onda TTL del generador de impulsos (REF2).

La señal modulada por el chopper que procede del conjunto ionizador-cuadrupolo se amplifica y se convierte en tensión mediante el amplificador descrito anteriormente (ver también APÉNDICE G), y se lleva a otro canal del osciloscopio y de allí a un ordenador INVES PC-604 A para su almacenamiento y el posterior tratamiento de los datos, o a un plotter (Tektronix HC100) para su registro gráfico.

Se obtiene así una distribución de tiempos de llegada que se relaciona con la distribución de velocidades y la temperatura translacional según se describe en el APÉNDICE B. El programa de tratamiento de los datos se muestra también en dicho apéndice.

Para mantener la presión media en la cámara de expansión en torno a  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  mbar y disminuir así atenuaciones del haz en la cámara o por colisiones con el skimmer, se hizo pulsar la válvula a frecuencia muy lenta.

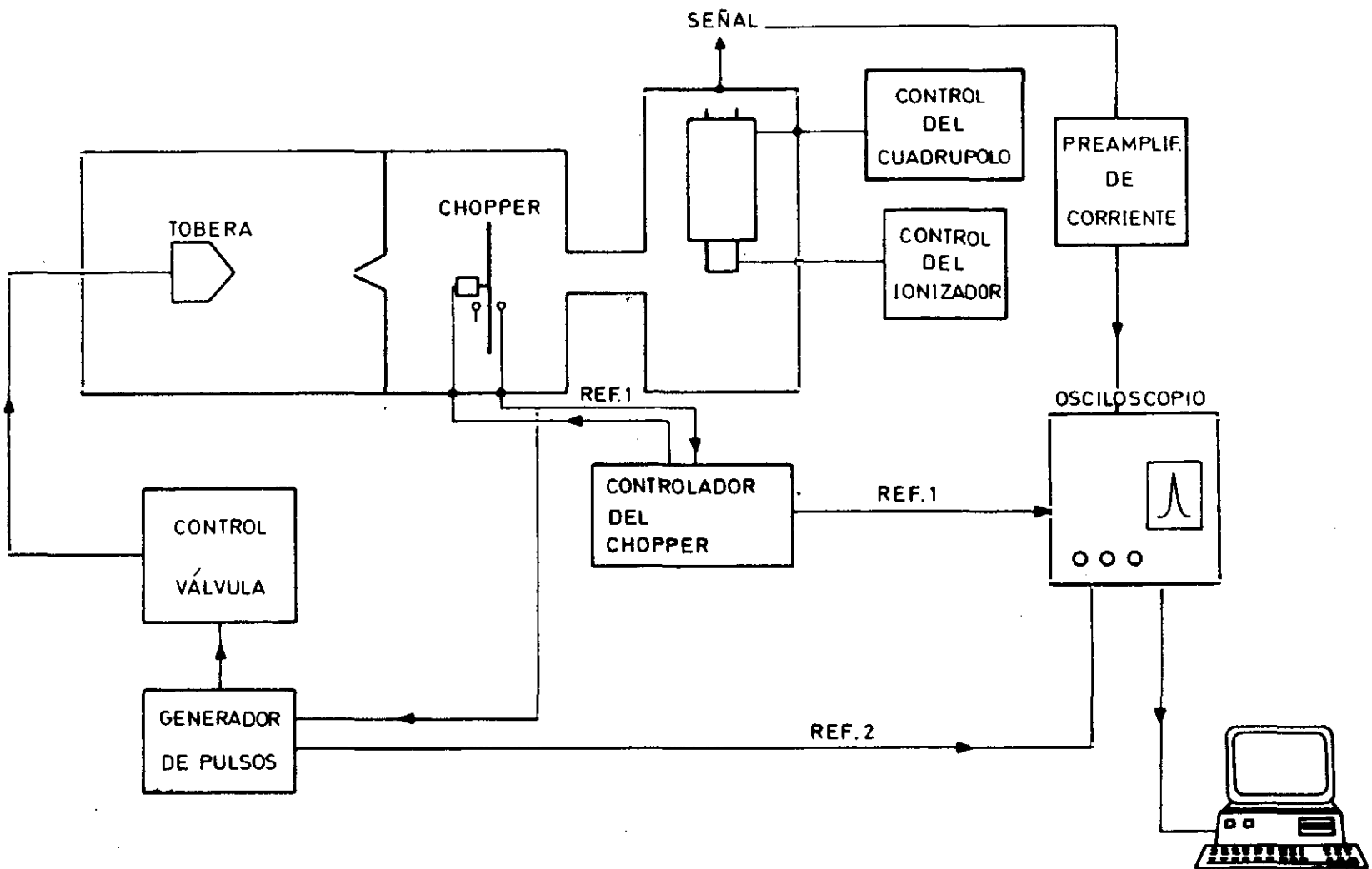


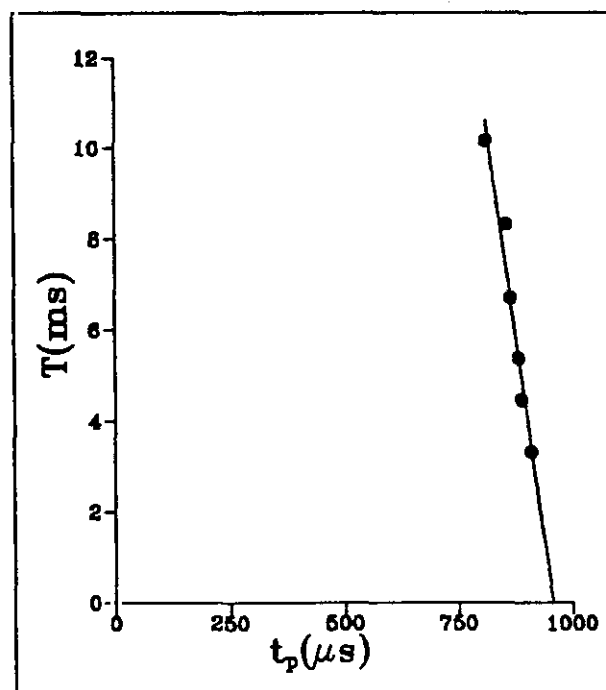
Figura 2.12: Esquema experimental para las medidas de tiempo de vuelo

### 2.6.1. CORRECCIÓN DEL DESFASE ENTRE EL HAZ Y EL FOTODIODO DEL CHOPPER

La corrección del desfase entre el haz y el fotodiodo del chopper se hizo de tres formas distintas:

#### 1. Medidas a frecuencia variable

Con un haz de gas noble (Ar, He) se hicieron medidas de tiempo de vuelo (siempre con la misma presión de la fuente) girando el chopper a frecuencia variable, entre 100 y 225 Hz y registrando cada vez el pico de tiempo de vuelo  $t_p$ . Representando gráficamente la referencia del chopper, que corresponde a la mitad del período de giro, en función del pico de tiempo de vuelo y extrapolando a período cero se obtiene el desfase entre el haz y el fotodiodo. Este desfase se incluye como parámetro fijo en el programa de tiempo de vuelo.



**Figura 2.13:** Corrección del desfase entre el haz y el fotodiodo del chopper girando el chopper a frecuencia variable.  $t_p$  es el pico de la distribución de tiempos de llegada en el osciloscopio;  $T$  representa la mitad del período de giro del chopper.

#### 2. Calibrado con gases nobles

En el caso de gases monoatómicos, se alcanza prácticamente la velocidad de flujo máxima prevista por la teoría (ver capítulo 1 y APÉNDICE B) muy cerca del origen de la expansión, [MILL88] y además se alcanzan muy fácilmente valores muy altos del "speed-ratio". Para valores de  $S_{1,\infty} > 15$ , el pico de tiempo de llegada es prácticamente el correspondiente a  $t_p = L/u_\infty$  y  $u_\infty \approx u_m$  (ver ecuación (1-7)). Midiendo el tiempo de vuelo de

gases nobles (He, Ne) a una única frecuencia de giro del chopper, se utiliza la velocidad de flujo  $u_m$  máxima dada por la ecuación (1-7) en el ajuste de tiempo de vuelo, y se va variando el desfase hasta que el desfase estimado coincide con el experimental.

### 3. Eliminación del desfase

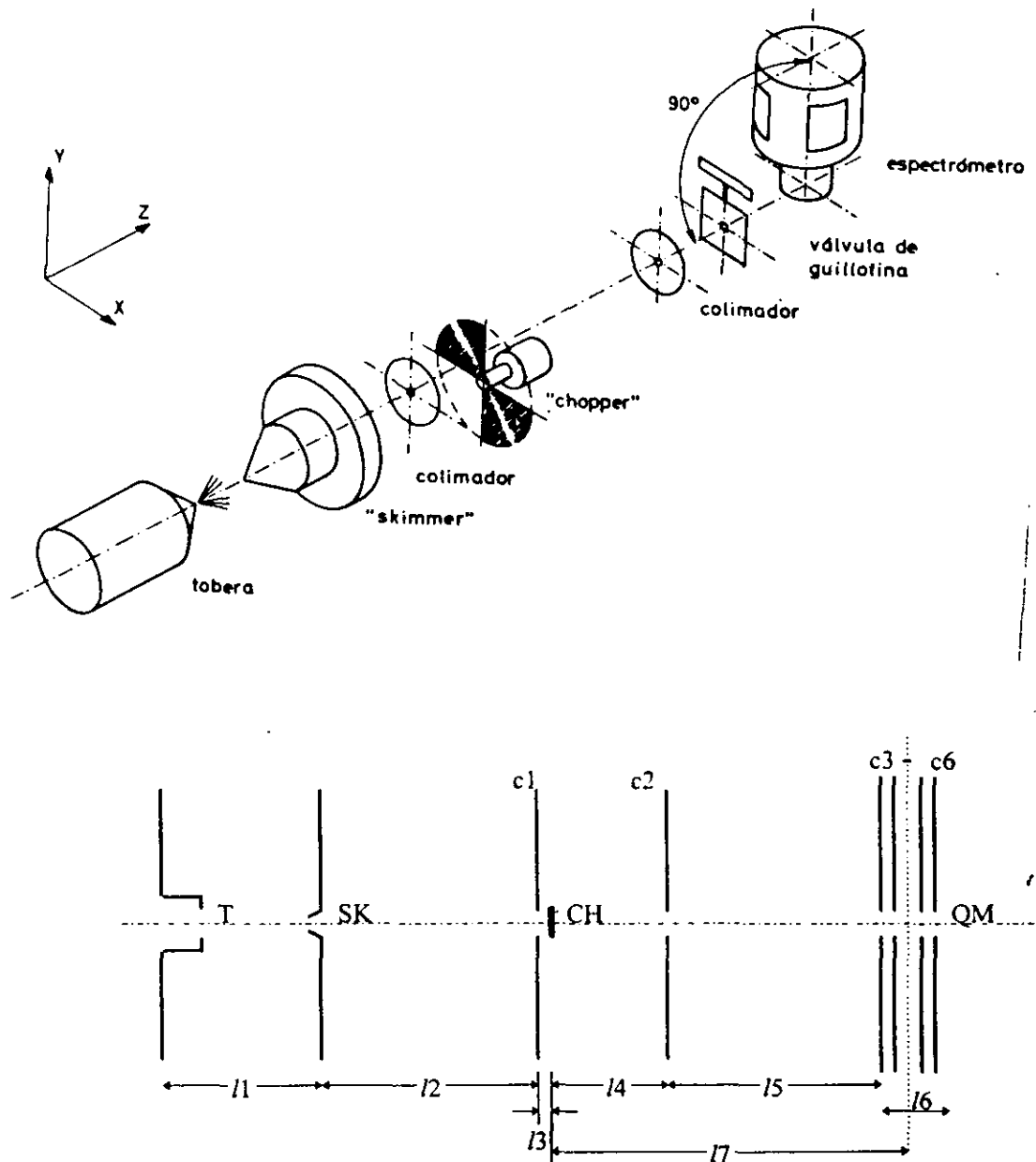
Con la cámara de expansión abierta al aire y retirando la brida que contiene la tobera, se hace que la luz de un láser de He-Ne incida a través de una ventana colocada a la salida de la cámara del cuadrupolo (C-IV), y siga el camino del haz (i.e, que pase por todos los colimadores incluido el skimmer), y se coloca a la salida de la cámara de expansión (C-I) un fotodiodo rápido (Telefunken BPW21). Llevando la señal del fotodiodo y la del chopper al osciloscopio, se hace girar ligeramente la brida sobre la que está soportado el chopper hasta que la señal del fotodiodo y de la ranura estrecha del aspa del chopper coinciden. Así se consigue un desfase cero. Dado que el haz pasa aproximadamente por el centro de la cámara estos giros son muy pequeños, y el ángulo entre el haz y el giro del aspa apenas difiere de  $90^\circ$ .

El desfase depende de la geometría de la cámara y de la velocidad de giro del chopper. Por eso cada vez que se incluye o elimina algún elemento en la máquina de haces moleculares hay que volver a calcular este desfase. La manera más cómoda de estimar el desfase es la segunda por lo que ha sido la más usada.

#### **2.6.2 COLIMADORES Y DISTANCIAS RELEVANTES**

- Skimmer:** Es un colimador de aluminio de forma cónica que se utiliza para extraer el haz de la cámara de formación (C-I) y llevarlo a la cámara del chopper (C-II). Tiene  $25^\circ$  de ángulo interior y  $32^\circ$  de ángulo exterior, con un agujero en el vértice del cono de 0.8 mm de diámetro.
- Colimador c1:** Para evitar la señal del gas residual de la cámara modulado por el chopper que no corresponde a ningún haz se utiliza un colimador circular de 5 mm de diámetro, a 10 mm delante del chopper, en la misma brida de adaptación, en la cámara C-II.
- Colimador c2:** A la salida de la cámara C-II, entre las cámaras III y IV, se coloca otro colimador circular de 3 mm de diámetro ( en ocasiones se cambió por otro de 2 mm ).
- Colimadores c3-c6:** Estos cuatro colimadores son los diafragmas del ionizador (en la cámara del cuadrupolo). Los dos primeros tienen 3.1 mm de diámetro y los dos últimos 4.7 mm de diámetro. Los dos últimos son de diámetro mayor que los dos primeros ya que así se evitan las reflexiones y rebotes del haz en el interior.

Un esquema de los colimadores y de la geometría del interior de la cámara se muestra en la Figura 2.14.



**Figura 2.14:** Esquema de los colimadores y de la geometría del interior de la máquina; *l1*: distancia entre la tobera y el skimmer (variable entre 2 cm para las toberas continuas y 11 cm para las toberas pulsadas), *l2*: distancia entre el skimmer y el colimador del chopper  $c1$  ( $35 \pm 0.5$  cm), *l3*: distancia entre el colimador  $c1$  y el asa del chopper ( $\sim 1$  cm), *l4*: distancia entre el asa del chopper y el colimador  $c2$  ( $45.0 \pm 0.1$  cm), *l5*: distancia entre el colimador  $c2$  y el primer diafragma del ionizador  $c3$  ( $8.9 \pm 0.1$  cm), *l6*: distancia entre los diafragmas del ionizador  $c3$ - $c6$  ( $4.2 \pm 0.1$  cm), *l7*: distancia de vuelo chopper-detector ( $56.0 \pm 0.2$  cm), *l8*: recorrido de vuelo de los iones en el ionizador del cuadrupolo ( $27.0 \pm 0.1$  cm)

Estos son valores típicos y las distancias pueden variar si se incluye o suprime algún elemento de un experimento a otro.

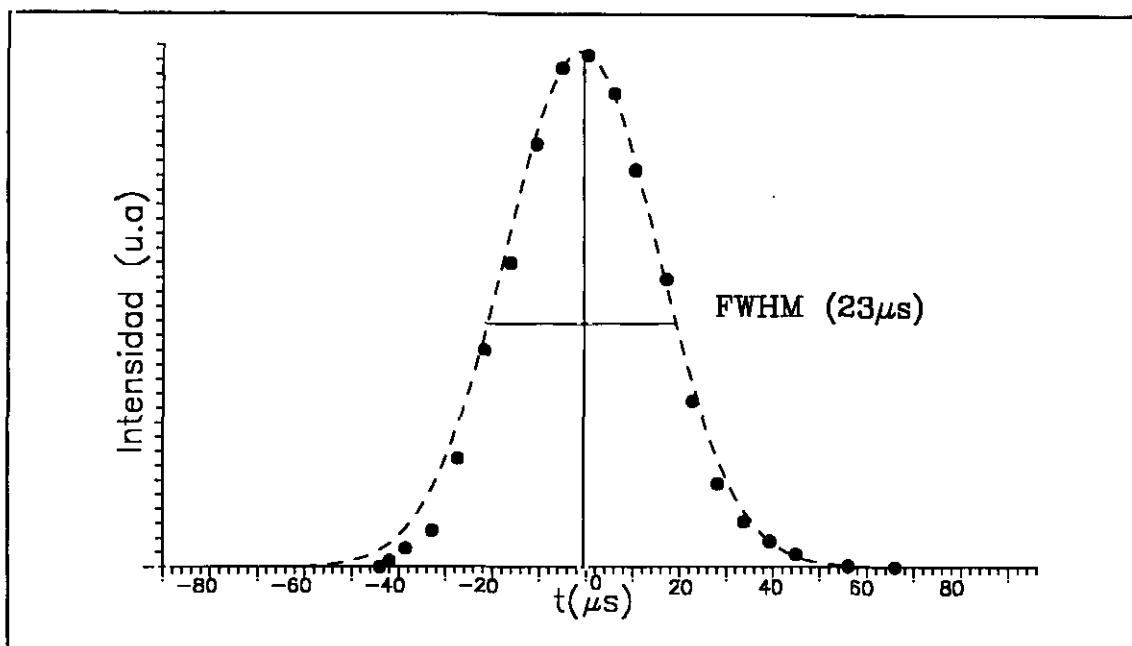
### 2.6.3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA FUNCIÓN PUERTA DEL CHOPPER

El tiempo finito de apertura del disco modulador y la anchura efectiva del haz al llegar a él, hacen que el pulso de moléculas que llega al detector no sea el correspondiente a un sólo instante (idealmente una función delta), sino a un pequeño intervalo de tiempo. Por tanto, se introduce una distorsión en la distribución de tiempos de llegada, determinando la llamada función apertura o función puerta (ver más detalles y referencias en el APÉNDICE B). El efecto de esta función puerta es el de hacer más ancha la distribución y desplazar el máximo hacia valores de tiempo mayores. Esta función puerta depende, como ya se ha indicado, de la forma y anchura de la ranura y de la velocidad de giro del disco. Se puede estimar a partir de la geometría del chopper y de la cámara (ver APÉNDICE B y Figuras 2.11 y 2.14 ) o bien determinar experimentalmente.

Para la determinación experimental de la función puerta se colocó un láser de He-Ne a la entrada de la cámara C-I, cerrada ésta por una ventana transparente de metacrilato. El haz de este láser se hizo pasar a través de una lente convergente de 3.5 cm de longitud focal, con el fin de desenfocarlo y garantizar que la mancha del láser al llegar al skimmer fuese mucho más grande que el tamaño del orificio, simulando así el haz de moléculas. Otra lente convergente de 2 cm de focal, se colocó a la salida de la cámara del cuadrupolo, C-IV, para reenfocar el haz láser sobre la superficie sensible de un fotodiodo (Telefunken BPW21) de modo que así se detectaba toda la luz del láser.

El fotodiodo se operó en modo corriente con un preamplificador de bajo ruido. La salida del preamplificador se llevó a un osciloscopio digital y de allí por medio de un programa de adquisición de datos a un ordenador.

Para medir la anchura a media altura (FWHM) de la función puerta así obtenida, se simuló una gaussiana y se fue variando su anchura hasta que coincidía con la experimental. La forma gaussiana reproduce muy bien la función puerta de la ranura del chopper, como se puede ver en la Figura 2.15. Casi todas las medidas de tiempo de vuelo se hicieron con una frecuencia de giro del chopper de 11340 rpm. En estas condiciones la anchura a media altura estimada de esta forma es de  $\sim 23 \mu\text{s}$ .



**Figura 2.15:** Función puerta de la ranura del chopper. Los símbolos representan la función puerta experimental en las condiciones más frecuentes de medidas de tiempos de vuelo. La línea a trazos representa el ajuste con una gaussiana que tiene  $23 \mu\text{s}$  de anchura a media altura.

## 2.7 SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LAS MEDIDAS DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS

El sistema experimental es el mismo que para las medidas de tiempo de vuelo, lo único que varía es el desfase entre la apertura de la válvula y el paso del chopper; en este caso se hace que el pulso total de gas coincida con la apertura grande del aspa del chopper (ver Figura 2.10). En el espectrómetro se han registrado señales tanto de moléculas aisladas en el haz como de agregados de Van der Waals formados en las expansiones. Se busca primero la señal del monómero-ión, y se va variando la masa en el espectrómetro para buscar la señal del dímero-ión y de los agregados mayores. Para la detección de los agregados debido a que su señal es muy pequeña comparada con la del monómero, se subió el voltaje del multiplicador de electrones, procurando siempre que la señal en continua fuese menor que  $50 \text{ mV}$  para no dañar el channeltron. Generalmente se obtenía el registro del dímero-ión de todas las sustancias a la presión de  $7000 \text{ mbar}$ , al mismo voltaje en el multiplicador de electrones que el monómero-ión, para tener así un patrón de referencia en la escala de voltajes. Todas las señales del monómero y de los agregados se llevaron al plotter para su registro gráfico.

Hay que tener en cuenta que las señales de los agregados seleccionados pueden ser productos de fragmentación de agregados mayores (ver capítulos 3 y 5).

## 2.8 SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LAS MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN ESTIMULADA (SRS)

Se ha utilizado el montaje experimental para espectroscopía SRS (espectroscopía Raman estimulada) existente en el Laboratorio de Láseres del Departamento de Física Molecular, en su variante SRL (pérdida Raman estimulada), también llamada IRS (espectroscopía Raman inversa).

La espectroscopía SRS es una de las técnicas de la espectroscopía Raman coherente. Una breve descripción de los fundamentos básicos de esta técnica se da en el capítulo 4 de esta memoria. Una descripción detallada puede encontrarse en las referencias [ESHE82], [ORZA83], [BLOE65], y las referencias allí citadas. Se observa la pérdida de la intensidad en el láser de prueba (de frecuencia fija y conocida  $\omega_1$ ) inducida por el láser de bombeo (de frecuencia sintonizable  $\omega_2$ ) cuando la diferencia de frecuencias entre ellos coincide con un modo activo Raman. El sistema experimental empleado está descrito en las referencias [BERM90] [BERM92], [SANT92]. Una descripción muy detallada se encuentra en [MART92] que es la que se ha usado para lo que se expone a continuación. Un esquema del montaje puede verse en la Figura 2.16.

Como láser de prueba se utiliza un láser de  $\text{Ar}^+$  continuo, monomodo y anclado en frecuencias (Spectra-Physics, mod.165) con una anchura espectral del orden de 500 GHz. Este láser puede emitir en nueve longitudes de onda diferentes en el visible, y se puede seleccionar cada una de ellas por separado por medio de un prisma intracavidad. Dichas longitudes son 457.9, 465.8, 472.7, 476.5, 488.0, 496.5, 507.1, 514.5 y 528.9 nm. (En ocasiones se utilizó otro láser Spectra-Physics, mod 2045, con características similares). Para hacer que opere en modo único se inserta en la cavidad del láser un etalón (Spectra-Physics, mod.589-12) con un rango espectral libre de 10 GHz. Este láser se modula por medio de un chopper mecánico y se obtienen pulsos de 100  $\mu\text{s}$ . El sistema de estabilización de los láseres se describe en [DOME90].

El láser de bombeo es un láser de colorante continuo monomodo con cavidad en anillo (Spectra-Physics 380 D) con un sistema de estabilización y medida de frecuencias. Mediante un divisor de haz, una fracción del láser se hace pasar por un interferómetro Fabry-Perot (con rango espectral libre de 150 Hz) y a través de una célula sellada que contiene vapor de  $\text{I}_2$ , y se hace incidir a continuación sobre un fotodiodo (ver Figura 2.16). Así se están registrando a la vez el espectro de Raman principal y el espectro electrónico de absorción del yodo que está tabulado [GERS78] y se utiliza como patrón de frecuencias.

El láser de colorante en anillo es posteriormente amplificado en un amplificador óptico de tres etapas mediante los pulsos de un láser de Nd:YAG (Quanta-Ray GCR-3) que lleva incorporado un sistema de inyección (Quanta-Ray 6300) y opera en modo pulsado, lo que se consigue mediante la presencia de un Q-Switch (conmutador de calidad) en el interior de la cavidad. El conjunto se completa con un generador de segundo armónico situado exteriormente al propio láser que permite doblar la frecuencia de emisión. Con todos estos elementos el láser proporciona pulsos de perfil temporal gaussiano con una anchura media

de 12 ns, que permite una resolución instrumental de  $\approx 0.0025 \text{ cm}^{-1}$ .

El amplificador óptico (Quanta-Ray PDA-1) permite la amplificación del haz emitido por el láser de colorante. El medio de ganancia está contenido en tres cubetas de cuarzo, que se llenan con una disolución de colorante orgánico al que se hace circular continuamente. La inversión de población se genera haciendo incidir el haz proveniente del láser de Nd:YAG sobre las cubetas.

### 2.8.1 SISTEMA DE DETECCIÓN

Para superponer espacialmente los haces de bombeo y prueba se utiliza un filtro dicróico. Para la superposición temporal se hace girar el chopper a la frecuencia de 14 Hz. Las señales electrónicas emitidas por el chopper a esa frecuencia son la señal de disparo del láser de Nd:YAG y son las que originan el pulso amplificado del haz de bombeo.

Los dos haces se enfocan por medio de una lente de longitud focal relativamente grande, 50 cm, a fin de evitar el ensanchamiento de las líneas o corrimiento de las frecuencias debido al efecto Stark A.C. Los dos haces penetran en la cámara de haces moleculares, (C-I) (ver siguiente apartado) en configuración colineal o con un ángulo de cruce muy pequeño, a través de una ventana en ángulo de Brewster. A la salida de la cámara hay otra ventana en ángulo de Brewster y otra lente para volver a colimar los haces. Dependiendo del tipo de molécula se han realizado barridos entre  $0.5$  y  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

En el perfil de intensidades del haz de prueba se ve impreso el espectro que deseamos obtener, por lo que es necesario separar los dos haces ya que el de bombeo tiene una intensidad muy superior al de prueba. Un prisma dispersa los dos haces en diferentes direcciones: el haz de bombeo se apantalla y el de prueba se lleva a una red de difracción, desde donde se dirige a un fotodiodo rápido (EGG FND100). El voltaje generado por el fotodiodo pasa a través de un filtro de paso alto y por un amplificador  $\times 200$  desde donde se envía a un promediador BOXCAR [Stanford SR250], y tras pasar por un convertidor analógico-digital, a un ordenador IBM-AT donde está instalado el software de la adquisición de datos.

Este sistema experimental se muestra en la Figura 2.16

### 2.8.2 CÁMARA DE CHORROS SUPERSÓNICOS

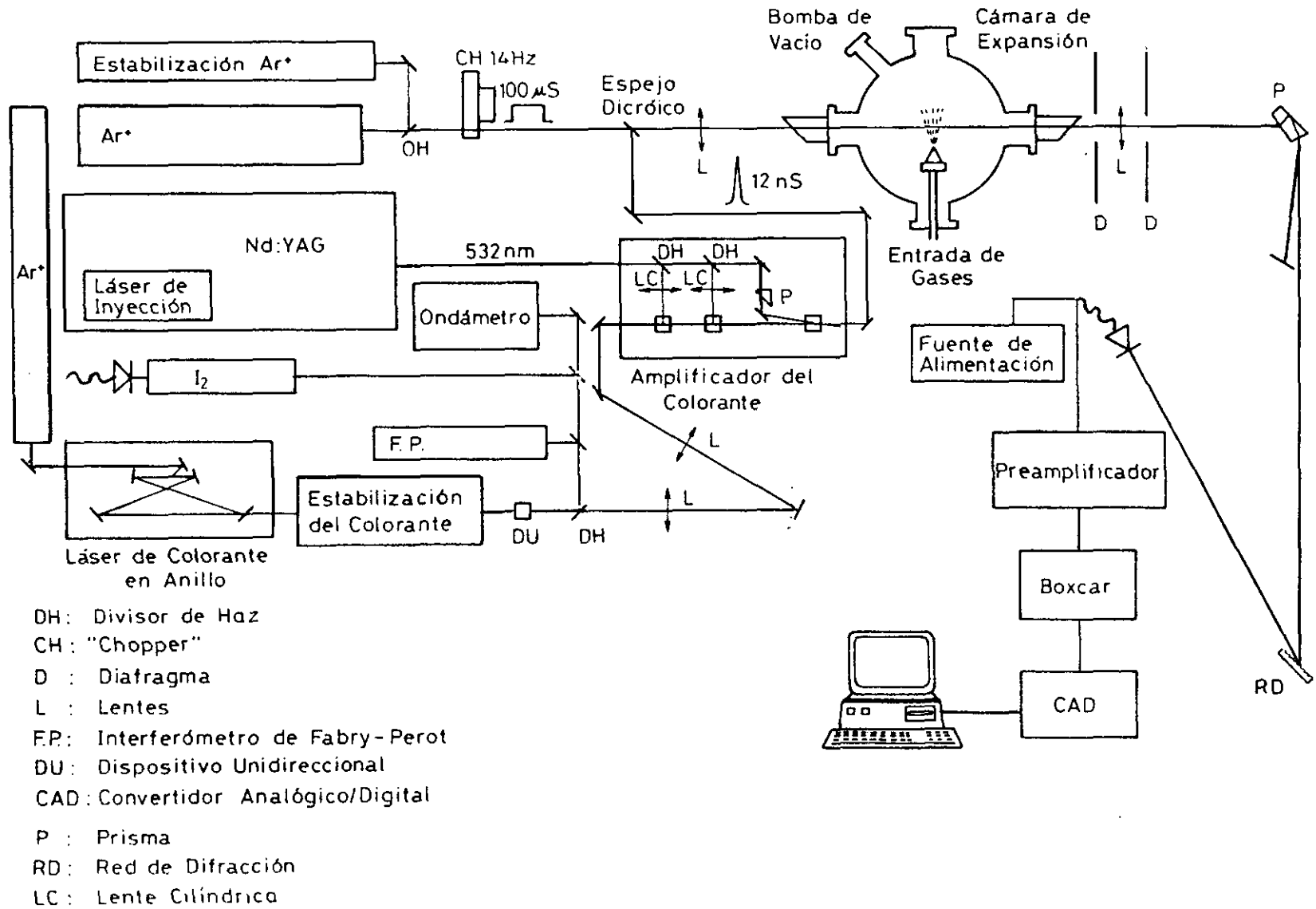
Los espectros Raman que se han registrado han sido espectros en chorros (jets) supersónicos. Como cámara de expansión se utilizó la cámara-I (ver apartado 2.1 y Figuras 2.1 y 2.2). La cámara y el sistema de bombeo se desplazaron por medio de los soportes con ruedas mencionados en los apartados 2.1 y 2.2 al lugar donde estaba instalado el sistema para medidas SRS. Como fuente de haces moleculares se han utilizado varios tipos de toberas pulsadas y una en rendija continua  $t_1$  (ver Tabla- II). La dirección de propagación del chorro es perpendicular a los láseres.

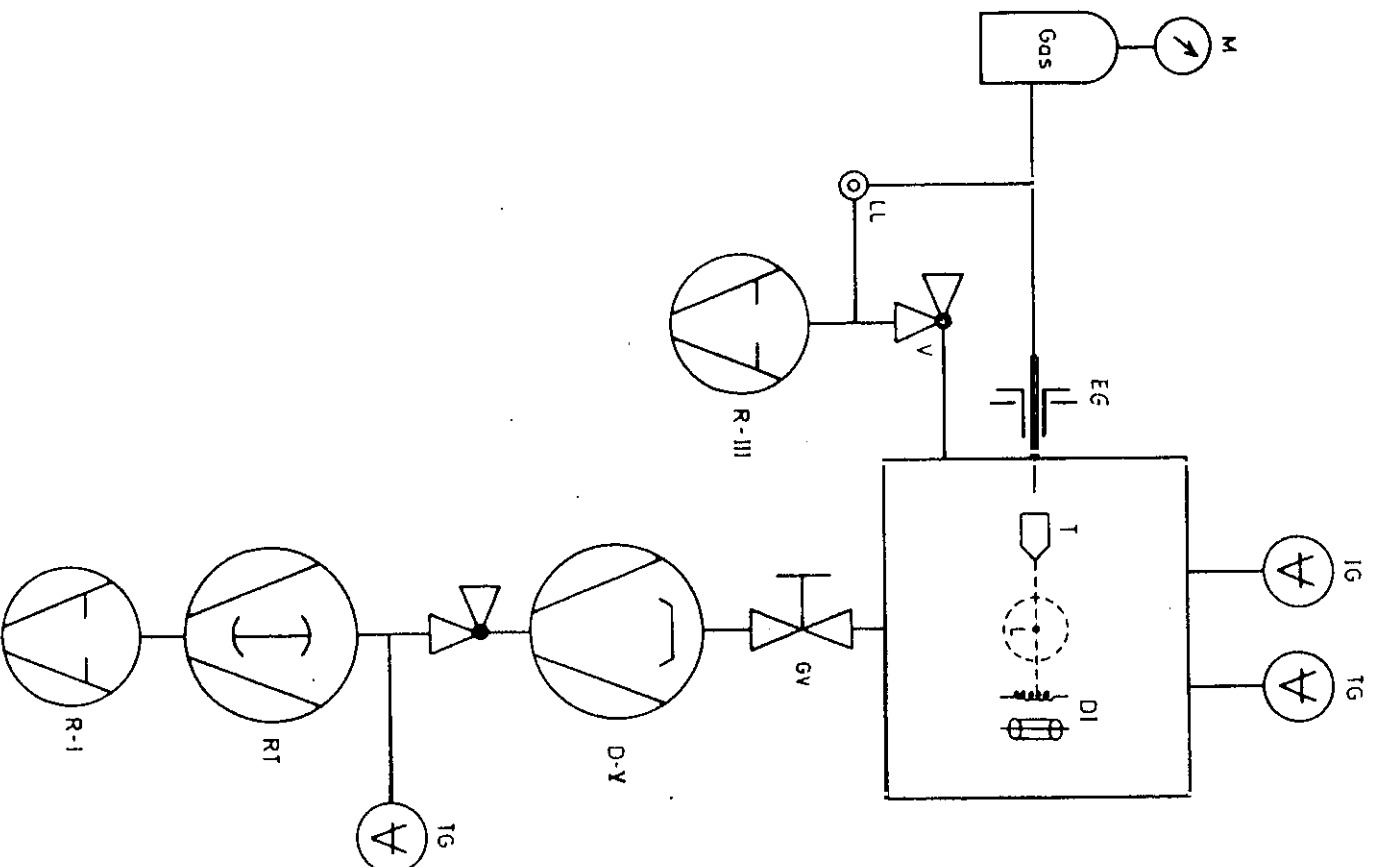
Como sistema de entrada de gases se utilizó el que se muestra en la Figura 2.5. La lectura de la presión en el interior de la cámara se hizo por medio de un pirani y un penning, y se colocó otro pirani entre la bomba difusora y las bombas mecánicas. La cámara se comunicaba con la difusora (D-V) por medio de una válvula de guillotina. El vacío previo lo proporcionan una rotatoria (R-I) y una roots (RT). A veces fue necesario reajustar las condiciones durante las medidas. Para ello y a fin de evitar interrupciones demasiado largas, se mantuvo la difusora encendida y la válvula de guillotina cerrada, y se llenó la cámara con una presión de unos 15-20 mbar del gas en estudio. Una vez terminado el reajuste se evacuó el gas a través de una válvula unida a un tubo flexible con la rotatoria R-III hasta una presión del orden de  $10^{-2}$  mbar y se abrió de nuevo la válvula de guillotina. El sistema de vacío utilizado para medidas de espectroscopía se muestra en la Figura 2.17.

En el caso de las toberas pulsadas para sincronizar la apertura de la válvula con el pulso del láser se utilizó un generador de impulsos (Stanford, mod.DG535) que enviaba una onda cuadrada TTL de anchura variable entre 500 y 1000  $\mu\text{s}$  y amplitud 4 V al controlador de la válvula, sirviendo como señal de disparo el disparo del Nd:YAG. Para sincronizar exactamente el centro del pulso de moléculas con los pulsos del láser se utilizó el detector rápido de ionización, llevándose la señal de pulso de moléculas y del disparo del láser a un osciloscopio Tektronix 2430 A. Para una sincronización precisa hay que tener en cuenta que el pulso de gas registrado por el detector de ionización está afectado por el retardo entre la señal eléctrica y la apertura de la válvula, (este retardo es especialmente importante en el caso de las válvulas de solenoide), y además por el retardo debido al tiempo de vuelo de las moléculas (tiempo que tardan en llegar desde la fuente al detector de ionización). Este último se puede estimar a partir de la fórmula de la velocidad de flujo (1-7), y se controla con generador de impulsos del láser (Stanford, mod.DG535)

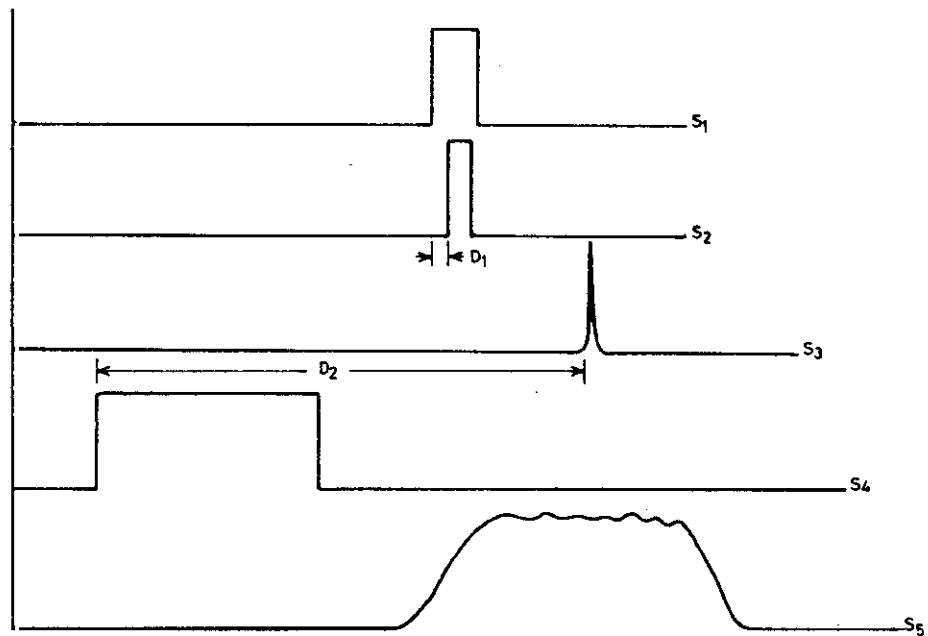
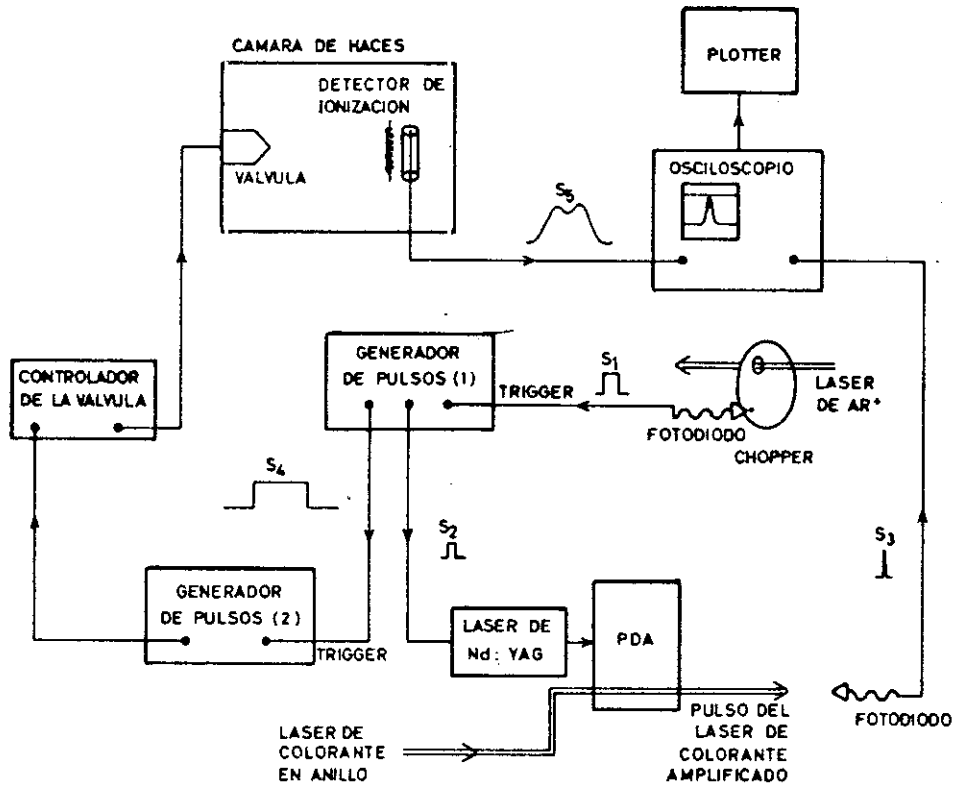
En el caso de presiones en la fuente muy elevadas (entre 3500 y 5500 mbar) y pulsos largos (1000  $\mu\text{s}$ ) la presión en la cámara era muy alta ( $10^{-3}$  mbar) por lo que se decidió pulsar la válvula a menor frecuencia que la de los pulsos de láser (la mitad y la cuarta parte). Así se conseguía mantener baja la presión de la cámara ( $\sim 10^{-3}$  mbar) a expensas de perder un poco de señal. En el caso de moléculas que tienen una importante contribución atmosférica como es el nitrógeno, se decidió cruzar ligeramente los dos haces láser y poner el promediador BOXCAR en modo "toggle". Básicamente este modo consiste en promediar dos tipos de disparos. En el primero se promedia sobre la señal Raman obtenida del disparo de la válvula más la contribución atmosférica, siempre presente en estas condiciones. En el segundo se promedia sobre la señal Raman obtenida únicamente de la contribución atmosférica, que podríamos llamar espectro residual, ya que se hace coincidir este disparo con la posición de la válvula en cerrado. La diferencia de ambas señales es el espectro Raman de la molécula en el haz. Un esquema de la sincronización se muestra en la Figura 2.18.

Figura 2.16: Sistema experimental de las medidas SRS





**Figura 2.17:** Esquema del sistema de vacío en las medidas SRS; T: tobera, DI: detector de ionización, L: láser (en dirección perpendicular al papel). Ver Figuras 2.3 y 2.4 para el resto de los símbolos.



**Figura 2.18:** Esquema de la sincronización entre el pulso de moléculas y los pulsos de los láseres;  $S_1$ : señal del láser de  $Ar^+$  modulada por el chopper,  $S_2$ : pulso eléctrico conductor del láser de Nd:YAG,  $S_3$ : Señal de disparo del Nd:YAG,  $S_4$ : Pulso eléctrico conductor de la válvula de solenoide,  $S_5$ : Pulso de moléculas visto por el detector de ionización,  $D_1$ : desfase entre los dos láseres,  $D_2$ : desfase entre el pulso eléctrico y el pulso de moléculas.

A continuación se muestran las sustancias medidas, la zona de estudio y el tipo de colorante utilizado:

Tabla-III

SUSTANCIA	ZONA ESTUDIADA $\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	LÁSER DE COLORANTE	AMPLIFICADOR
N <sub>2</sub>	2329-2330	Rodamina B	Sulforrodamina 640
O <sub>2</sub>	1555.40-1556.40	Rodamina 110	Rodamina 6G
CH <sub>4</sub>	2916.40-2917.95	Rodamina B	Rojo Kiton
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3020.80-3021.90	Rodamina 110	Rodamina 6G (2 etapas) Rodamina B (última etapa)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2887-2908 2950-2960	Rodamina 6G	Sulforrodamina 640
CO <sub>2</sub>	1285-1286	Rodamina 110	Rodamina 6G

## **CAPÍTULO 3**

### **CARACTERIZACIÓN DE LAS VÁLVULAS PULSADAS**

### 3.1. VÁLVULAS PULSADAS

El uso de haces moleculares pulsados se ha incrementado mucho en las últimas décadas en muchos campos de investigación. Desde el trabajo pionero de Hagen y colaboradores, [HAGE64, 65], [BIER65], se han desarrollado muchos tipos de válvulas pulsadas, [GENT78, 80<sup>a, b</sup>], [OTIS80], [AUER80]. Los diseños iniciales se basaban a menudo en dispositivos de inyección de gas para estudios en física de plasmas, y luego se modificaron más o menos en función de los requerimientos específicos de una gran variedad de experimentos en espectroscopía, dispersión con haces moleculares cruzados e investigación de agregados moleculares (ver referencias en [ABAD95]).

Una revisión muy detallada sobre las características y funcionamiento de las válvulas pulsadas y sobre su comparación con fuentes de haces continuos puede encontrarse en [GENT88]. La ventaja más obvia de los haces pulsados es su bajo ciclo de servicio ("duty factor") (cociente entre la anchura de los pulsos de gas y el periodo entre pulso y pulso), lo que permite realizar expansiones relativamente fuertes y alcanzar intensidades instantáneas muy altas con requerimientos de bombeo moderados y bajo consumo de gas. Esta ventaja se aprovecha mejor en aquellos experimentos que incluyen otros elementos pulsados (como por ejemplo láseres pulsados o descargas eléctricas). Actualmente se usan pulsos de gas entre 10 y varias centenas de microsegundos.

La forma de transmisión del pulso eléctrico a las partes mecánicas móviles determina la apertura y el cierre de la válvula, así como la forma de los pulsos de gas y su retardo con respecto a la señal conductora y depende del diseño de cada válvula en particular. Aparte de detalles prácticos de funcionamiento Saenger y Fenn, [SAEN81, 83] muestran que además de un tiempo necesario para la apertura y cierre total de la válvula, se requiere un mínimo intervalo "intrínseco" de tiempo desde que la válvula está totalmente abierta hasta que el flujo alcanza la condición de estacionario. Este intervalo de tiempo depende de la naturaleza del gas y de los parámetros de la fuente (presión  $P_0$ , temperatura  $T_0$  y diámetro del orificio de la tobera). De acuerdo con sus estimaciones, para temperatura ambiente ( $T_0$ ) y para valores de  $P_0 d$  hasta 125 mbar cm, este intervalo de tiempo debería ser como mucho del orden de decenas de  $\mu\text{s}$ .

El flujo no estacionario puede dificultar las predicciones teóricas de las propiedades del flujo en pulsos muy cortos ( $\sim 10 \mu\text{s}$ ) como los obtenidos con las válvulas de ciclo de corriente, del tipo de las de Gentry y Giese, [GENT78, 88] que tienen especiales ventajas para experimentos de alta resolución temporal usando las técnicas de tiempo de vuelo. Sin embargo, la mayoría de las válvulas usadas habitualmente se basan en el movimiento de un émbolo contra un orificio circular. Este mecanismo es más lento y es difícil en general producir pulsos menores de  $100 \mu\text{s}$ . En este caso la condición de flujo estacionario está a menudo limitada por el desplazamiento mecánico del émbolo más que por el intervalo intrínseco de flujo no estacionario, y generalmente se puede operar en condiciones de apertura constante durante buena parte del pulso.

Un problema que se encuentra a menudo en este tipo de válvulas es que no abren

totalmente, es decir que el área de salida efectiva en la posición "totalmente abierta" es menor que el tamaño nominal del orificio de la tobera. Esto suele deberse a un insuficiente retroceso del émbolo. El área de apertura efectiva queda definida entonces por la forma y la posición del extremo del émbolo sellador. En tales condiciones la salida real puede diferir mucho de la forma circular ideal, a la que se pueden aplicar expresiones teóricas simples para caracterizar el campo de flujo en función de los parámetros de la fuente ( $P_o$ ,  $T_o$ ,  $d$ ), (ver capítulo 1).

Es por tanto de primordial interés establecer un tamaño efectivo análogo al diámetro de las toberas de las fuentes de haces continuos, y que sea apropiado para caracterizar las propiedades del campo de flujo a través de la apertura de las válvulas pulsadas. Un estudio de este tipo ha sido realizado por Andresen et al., [ANDR85] para una válvula comercial que opera con mecanismo piezoeléctrico. En este estudio los autores definen un diámetro efectivo ( $d_{ef}$ ) como el correspondiente a un círculo de área idéntica a la apertura real e investigan los speed-ratios terminales paralelos en función del producto  $P_o d_{ef}$ , que como decíamos en el capítulo 1, es una medida del número de Knudsen en la fuente. Una comparación del speed-ratio terminal ( $S_{||,\infty}$ ) de haces pulsados de varios gases con haces continuos mostró que este diámetro efectivo era adecuado.

*En este capítulo se estudia con detalle el funcionamiento de dos tipos de válvulas pulsadas comerciales usadas comúnmente, una de mecanismo piezoeléctrico (Lasertechnics ver Figura.2.5) y otra de solenoide (General Valve, ver Figura.2.6), y diversos tipos de toberas, circular, cónica y rendija. La geometría y mecanismo de estas válvulas se ha descrito en el capítulo anterior.*

Se ha prestado especial atención a la obtención de un diámetro efectivo a partir del flujo de gas que pasa por la tobera de modo similar al empleado por Andresen, [ANDR85]. La comprobación de que este diámetro efectivo es adecuado como escala del campo de flujo para toberas circulares ha sido en general más exhaustivo que la de la referencia [ANDR85], ya que no se basa sólo en propiedades terminales sino también en características del chorro supersónico en la zona continua de la expansión. Para llevar a cabo esta comprobación se han empleado dos propiedades moleculares diferentes: la evolución de la temperatura rotacional ( $T_{rot}$ ) en chorros supersónicos de moléculas diatómicas y poliatómicas (mediante la técnica de espectroscopía de Raman estimulada (SRS) descrita en el capítulo anterior), y los speed-ratios terminales paralelos ( $S_{||,\infty}$  cociente entre la velocidad del flujo y la velocidad térmica) alcanzados en las expansiones de gases monoatómicos, diatómicos y poliatómicos (mediante la técnica de tiempo de vuelo, ver también el capítulo anterior). Los resultados obtenidos se han comparado con modelos existentes en la bibliografía y con experimentos realizados por varios autores con toberas continuas. La caracterización más detallada se ha realizado para la válvula de mecanismo de solenoide. Los resultados están también en la referencia [ABAD95].

### 3.2 ESTIMACIÓN DEL DIÁMETRO EFECTIVO

Para observar los pulsos de gas procedentes de las válvulas pulsadas se ha utilizado

el detector rápido de ionización, descrito en el capítulo anterior, colocado a una distancia variable entre 2 y 8 cm, según el tipo de experimento.

En la Figura 3.1 se muestran los perfiles típicos del pulso de moléculas procedente de la válvula pulsada de solenoide colocando el detector a 2 cm de la salida de la tobera. El pulso eléctrico conductor es una señal cuadrada de 1 ms de duración y 60 V de amplitud como se muestra en la Figura 3.1.a (Las especificaciones eléctricas dadas por el fabricante son de 12 V y 1 A para pulsos de 2 ms, nosotros siempre hemos trabajado con 60 V y con una anchura entre 500 y 1000  $\mu$ s). Como se puede ver en la Figura (Figura 3.1.b) el pulso de gas es más ancho que el pulso eléctrico y existe un desfase entre el comienzo del pulso eléctrico y el comienzo del pulso del gas debido a la impedancia eléctrica, y parcialmente a la inercia de las partes móviles de la válvula. Además del pulso principal se presentan otros pulsos debido a los rebotes del émbolo. Estos rebotes crecen en número e intensidad cuando aumenta la duración del pulso y la presión en la fuente. Para un pulso eléctrico dado y la misma presión en la fuente, la estructura de rebotes puede variar mucho en unos pocos días de trabajo (Figura 3.1.c), especialmente para pulsos mayores que 1000  $\mu$ s. De hecho la cantidad de gas que entra a la cámara a través de los rebotes es a veces comparable o mayor que la cantidad de gas que entra con el primer pulso.

En nuestras condiciones de operación (60 V), para un pulso eléctrico con una anchura mayor que 500  $\mu$ s, el pulso de moléculas visto por el detector de ionización tiene forma aproximadamente trapezoidal. La altura correspondiente a la parte plana no varía incluso cuando aumenta la duración del pulso. Los pulsos menores que 500  $\mu$ s tienen forma triangular y pueden variar mucho de un día para otro, debido a ligeros cambios en el ajuste mecánico de la válvula. Para los pulsos mayores este efecto no es importante. Para presiones mayores que 1500-2000 mbar, los pulsos de gas mayores que 500-700  $\mu$ s tienen forma cuadrada, para valores más bajos de la presión en la fuente, estos pulsos de gas tienen forma redondeada en los bordes de la parte plana. Esta región plana corresponde a un área efectiva constante de apertura de la fuente.

La válvula de mecanismo de piezoeléctrico utilizada es una versión mejorada de la descrita en la referencia [ANDR85]. El cambio principal con respecto al modelo anterior es la sustitución de un cristal monomorfo por uno bimorfo, lo cual permite deformaciones mayores con voltajes aplicados más pequeños.

En la Figura 3.2 se muestran formas típicas de pulsos de gas obtenidos con esta válvula para un pulso eléctrico cuadrado de 1 ms. Estos pulsos de gas presentan una subida más rápida y una forma muy parecida a la del pulso eléctrico (i.e. son más cuadrados) que los correspondientes a la válvula de solenoide. El retardo entre el comienzo de la señal eléctrica y la del gas es de unos 140  $\mu$ s y es independiente del voltaje que excita al cristal. En algunos casos también se observan rebotes después del pulso principal, pero en general no son muy acusados.

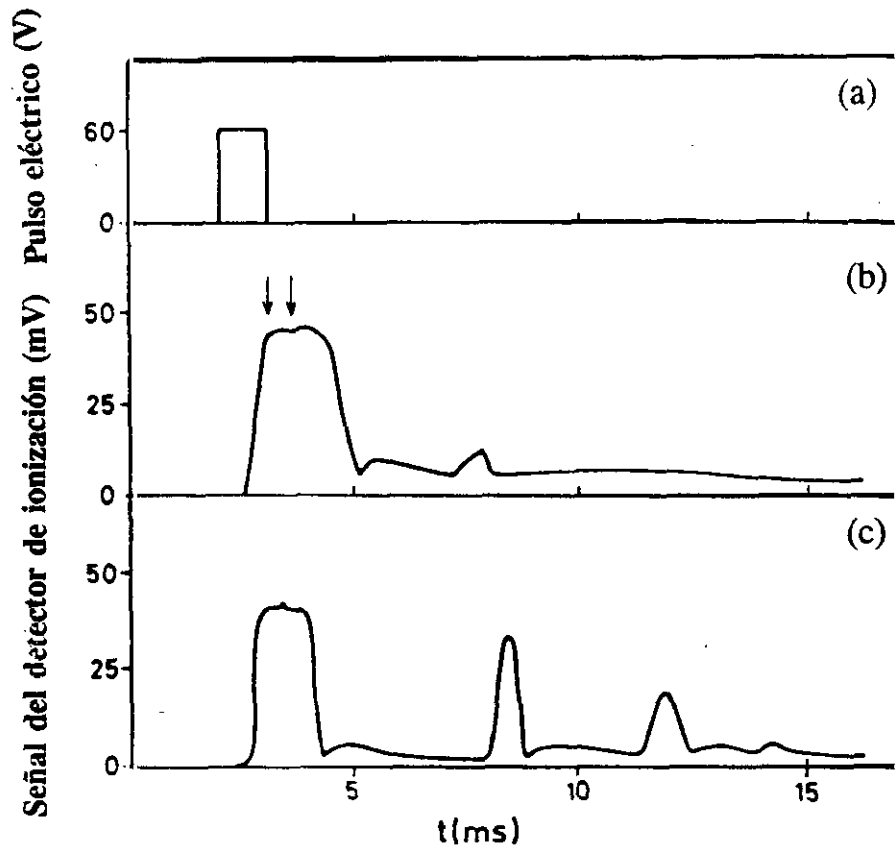


Figura 3.1: (a) Pulso eléctrico conductor de la válvula de solenoide. (b) Pulso de moléculas observado con el detector de ionización (c) Pulso de moléculas observado con el detector, con estructura de rebotes.

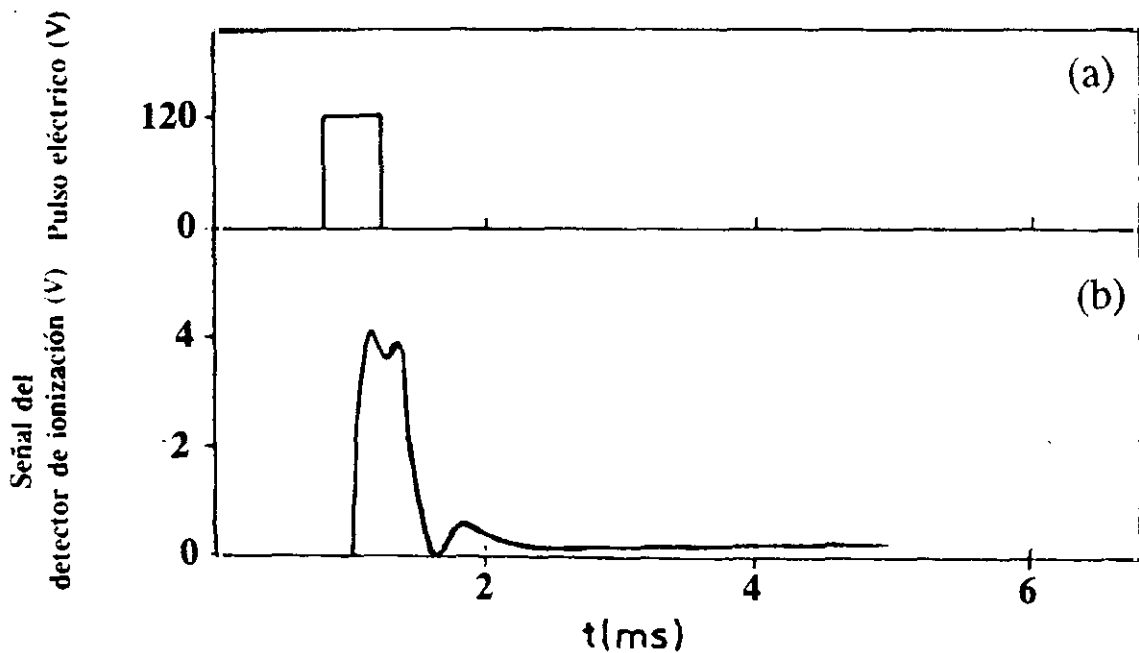


Figura 3.2: (a) Pulso eléctrico conductor de la válvula de piezoeléctrico. (b) Pulso de moléculas observado con el detector de ionización.

Para determinar el área efectiva hemos registrado con el detector de ionización los pulsos de gas (principal y secundarios) procedentes de las válvulas pulsadas para unas condiciones dadas de operación, y hemos supuesto que la intensidad de la señal registrada con el detector de ionización es proporcional a la apertura de la válvula. Luego cerramos la válvula de guillotina que separa la cámara de expansión (C-I) de la difusora (D-V) y dejamos que los pulsos de gas llenen la cámara (cuyo volumen se conoce con precisión), hasta una cierta presión aproximadamente de 1 mbar. Esta presión se midió con el manómetro (Kamerer) de compresión de mercurio. El tiempo necesario para alcanzar esta presión se midió con un cronómetro. Conociendo la cantidad total de gas que fluye a la cámara en un tiempo dado y la forma y frecuencia de los pulsos de la válvula no es difícil determinar el área de flujo  $A_f$ , correspondiente a la región plana del primer pico.

El área de flujo se ha calculado igualando el número de moléculas que entra a la cámara a través de la tobera y el número de moléculas que han llenado la cámara en un tiempo dado,  $N_i = N_f$

El número de moléculas que han llenado la cámara  $N_f$  es:

$$N_f = \frac{P_f V}{RT_o} N_A \quad (3-1)$$

siendo  $P_f$  la presión final,  $V$  el volumen de la cámara,  $N_A$  el número de Avogadro,  $R$  la constante de los gases, y  $T_o$  la temperatura en la fuente.

La cantidad de moléculas que entran a la cámara a través de la tobera  $N_i$  viene dado por la expresión, [KOHL79], [MILL88]:

$$N_i = N_o \sqrt{\frac{\gamma RT_o}{W}} F(\gamma) A_1 \left[ \tau_1 + \sum_{i=2}^n \frac{A_i}{A_1} \tau_i \right] f t \quad (3-2)$$

siendo  $N_o$  la densidad de moléculas en la fuente,  $(\gamma RT_o/W)^{(1/2)}$  la velocidad local del sonido a temperatura ambiente,  $W$  el peso molecular,  $\tau_1$  la anchura a media altura del pulso principal,  $A_1$  la intensidad (altura) del pulso principal,  $A_i$  las alturas de los rebotes,  $\tau_i$  la anchura a media altura de cada uno de los rebotes,  $n$  el número de rebotes,  $f$  la frecuencia de los pulsos, y  $t$  el tiempo de llenado.  $F(\gamma)$  es un factor que depende de  $\gamma$  según la expresión, [KOHL79]:

$$F(\gamma) = \frac{\gamma+1}{2}^{-\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (3-3)$$

y  $\gamma$  es el coeficiente adiabático del gas.

Como ya se ha indicado, y aunque no es evidente que la apertura real tenga forma

circular, se ha definido un diámetro  $d_t$ , a partir de esta apertura por la que fluye el gas:

$$d_f = (4A_f/\pi)^{(1/2)} \quad (3-4)$$

y hemos usado este diámetro como longitud efectiva,  $d_{ef}$ , (ó "diámetro efectivo" en expansiones con simetría axial) para la escala del campo de flujo. Así, en el caso de una tobera circular:

$$d_{ef} = d_f \quad (3-5)$$

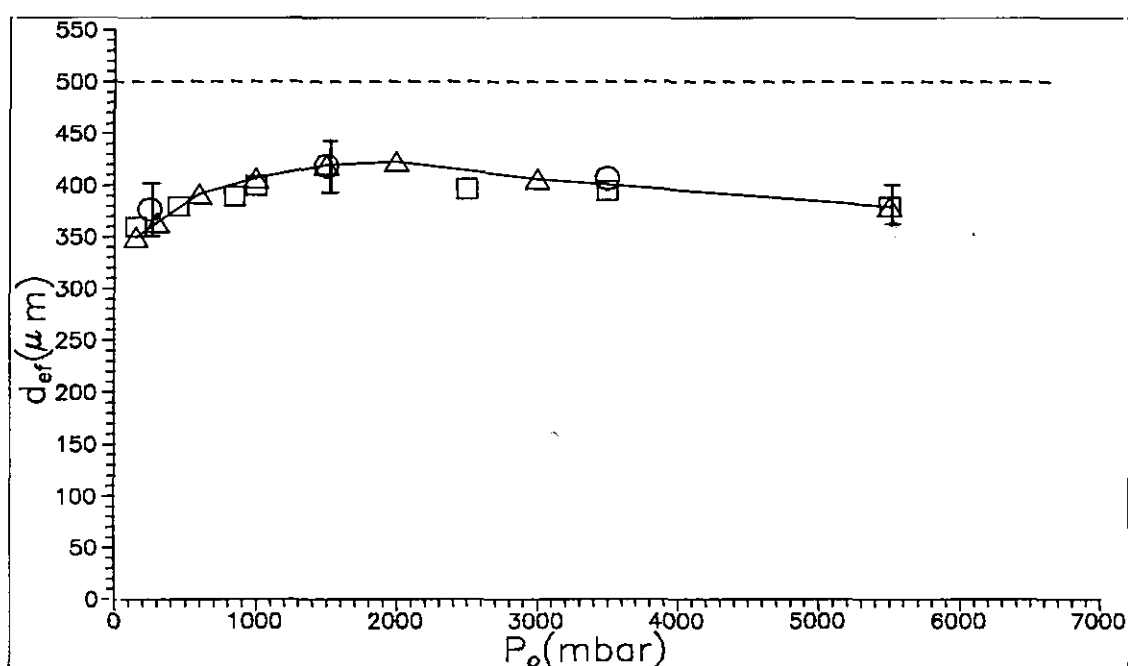
En la mayoría de los casos se ha utilizado  $N_2$  para la determinación del diámetro, (también se hicieron medidas con otros gases,  $CO_2$ , He y se obtuvieron resultados similares).

En la referencia [ANDR85], el diámetro efectivo para una válvula de mecanismo piezoeléctrico se estimó aplicando un voltaje al cristal y midiendo el flujo continuo de gas a la cámara a través de la tobera. Este procedimiento no es adecuado para las válvulas de solenoide si se requieren pulsos con tiempos de subida pequeños ya que para obtener subidas más rápidas se utilizan voltajes bastantes más altos que los adecuados para una apertura continua (p.ej. en nuestro caso 60 V en los pulsos frente a 12 V para continua).

En el caso de la válvula de piezoeléctrico, hemos usado ambos procedimientos (flujo continuo y pulsado) y se obtienen resultados muy parecidos (con flujo pulsado y para voltajes cercanos a 150 V se obtiene un  $d_{ef}$  ~ un 10% mayor).

El diámetro efectivo así estimado decrece para la válvula de solenoide desde ~420  $\mu m$  para una presión en la fuente de 1500 mbar hasta ~380  $\mu m$  para una presión de 5500 mbar (el diámetro nominal es de 500  $\mu m$ ), de forma aproximadamente lineal como se muestra en la Figura 3.3. Las medidas para presiones menores, desde 150 hasta 1000 mbar, dan un valor creciente del diámetro desde ~360  $\mu m$ . Es decir, los diámetros efectivos corresponden a un 75-85% del nominal (ver Figura 3.2).

Para cada valor de la presión en la fuente y para pulsos mayores que ~ 500  $\mu s$  el diámetro efectivo correspondiente a la región plana del primer pico del pulso de gas es independiente de la duración del pulso o de la frecuencia. Esto es cierto incluso en el caso de rebotes muy complejos obtenidos con presiones muy elevadas y pulsos muy anchos. El diámetro efectivo obtenido de esta forma es muy repetitivo. En el curso de decenas de determinaciones llevadas a cabo durante varios meses de trabajo con cientos de miles de disparos, los diámetros así obtenidos para un  $P_0$  dado varían menos que un 8 %. Además con la válvula en la posición de cerrada no hay fugas de gas a la cámara incluso para presiones en la fuente del orden de 7000 mbar.



**Figura 3.3** Representación del diámetro efectivo de la válvula de solenoide en función de la presión en la fuente. Los triángulos y los círculos corresponden a medidas realizadas con  $N_2$ , los cuadrados representan las medidas realizadas con Ne. El diámetro nominal del orificio de salida es de 500  $\mu m$ .

En algunos experimentos (ver capítulos 2 y 4) se añadió a esta válvula un pequeño canal de cobre terminado en una rendija. Este canal se hizo simplemente soldando un tubo de cobre con un extremo aplastado a una pieza circular de latón del tamaño de la cara frontal de la válvula, a la cual iba unida por medio de unos tornillos de pequeñas dimensiones. Entre las dos piezas, cara frontal y pieza circular, se colocó una pequeña junta tórica de viton.

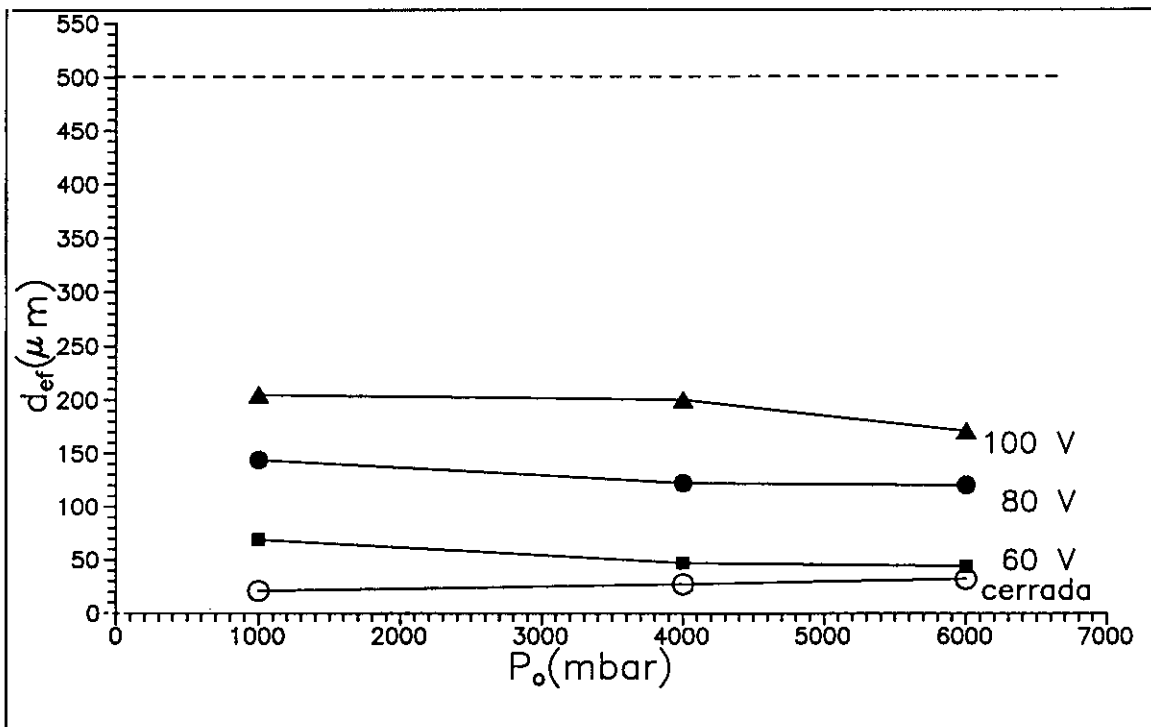
La rendija obtenida aplastando el tubo de cobre corresponde a la tobera denominada  $t_5$  en el capítulo 2 (ver Tabla-II). En este caso la dimensión más pequeña de salida es la anchura de la rendija  $d_e \approx 120 \mu m$ , (que es más pequeño que el diámetro  $d_f$  obtenido a partir del flujo). Así será ésta la longitud adecuada para la escala del campo de flujo.

$$d_{ef} = d_e \quad (3-6)$$

Esta tobera en forma de rendija produce expansiones aproximadamente bidimensionales cuyas propiedades difieren bastante de las correspondientes a expansiones de simetría axial (ver [MILL88] y APÉNDICE A). Como veremos en el capítulo 4, esta tobera en forma de rendija ofrece ventajas para nuestros experimentos de espectroscopía SRS de alta resolución.

Los diámetros efectivos obtenidos para la válvula de mecanismo piezoeléctrico pueden controlarse modificando el voltaje aplicado (ver Figura 3.4); no obstante para una tobera con un

orificio circular de 500  $\mu\text{m}$  el mayor diámetro efectivo obtenido con un voltaje de  $\sim 120$  V (voltajes mayores podrían dañar al cristal) y 4000 mbar de presión en la fuente es del orden de los 250  $\mu\text{m}$  (es decir un 50 % del nominal). Además, en la mayor parte de los casos, la válvula presentaba una pequeña fuga (que aumentaba con la presión) incluso en la posición cerrado ( $V=0$ ). Las curvas mostradas en la Figura 3.4 pueden variar algo en función del ajuste de la tobera para el cierre de la válvula, que se realiza manualmente roscando con cuidado la pieza que contiene a la tobera de modo que ésta apriete sobre el émbolo de cierre (ver Figura 2.5). Si se pretende evitar totalmente la fuga en la posición "cerrado", los diámetros efectivos obtenidos al aplicar un voltaje al cristal son bastante más pequeños que los de la Figura 3.4. En general los valores de la Figura 3.4 ( $\pm 10\%$ ) son el mejor compromiso entre una buena apertura y un no muy mal cierre.



**Figura 3.4:** Diámetro efectivo de la válvula de piezoeléctrico, con tobera circular de 500  $\mu\text{m}$  de diámetro nominal, en función de la presión en la fuente y el voltaje aplicado al cristal.

En algunos experimentos se sustituyó para esta válvula la tobera circular por una tobera cónica de 300  $\mu\text{m}$  de diámetro nominal. La estimación del diámetro de las toberas cónicas resulta más complicada que en el caso de las circulares. Hagen, [HAGE72, 81], propone para toberas cónicas de flujo continuo y sin influencia importante de la viscosidad, un diámetro equivalente en función del ángulo del cono y el coeficiente adiabático del gas, en la forma:

$$d_{cq} = C(\gamma)d \cot \theta \quad (3-7)$$

$$d_{eq} = C(\gamma) d \cot \theta \quad (3-7)$$

para una tobera cónica de ángulo  $2\theta$  y diámetro nominal  $d$ , donde  $C(\gamma)$  es una constante que depende del coeficiente adiabático. En el caso de toberas pulsadas hay que sustituir el diámetro nominal  $d$  por un diámetro de apertura  $d_{ef}$ , determinado a partir del flujo  $d_f$ , con lo que el diámetro con el que se escalarían las propiedades del campo de flujo en el caso de las toberas cónicas tendría la expresión:

$$d_{ef} = d_{eq} = C(\gamma) d_f \cot \theta \quad (3-8)$$

Así por ejemplo el diámetro efectivo se incrementa con respecto a  $d_f$ , para nuestra tobera cónica de  $\sim 25^\circ$  y  $300 \mu\text{m}$  de diámetro nominal, respecto al diámetro efectivo de  $175 \mu\text{m}$  obtenido a partir del flujo de gas a la cámara (y con  $120 \text{ V}$  y  $4000 \text{ mbar}$  de presión en la fuente), un factor que varía entre  $\sim 1.5$  para gases monoatómicos y  $\sim 2$  para poliatómicos. Respecto al diámetro nominal de  $300 \mu\text{m}$ , el diámetro equivalente sería menor un  $11\%$  para gases monoatómicos y mayor un  $23\%$  para poliatómicos. Hay que tener en cuenta que en las toberas cónicas el diámetro equivalente puede disminuir debido a la existencia de la denominada *capa límite* ("boundary layer"), [RYAL84]. La anchura de esta capa límite es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del número de Reynolds, que a su vez da idea de la viscosidad del fluido. El número de Reynolds varía como  $1/d_{eq}$  y disminuye rápidamente cuando aumenta el diámetro a lo largo de la sección divergente, con lo que aumenta la capa límite. Entre los efectos de esta capa límite Ryali y Fenn, [RYAL84] citan el ensanchamiento de las distribuciones de velocidades (lo que equivale a valores menores del "speed-ratio" y mayores temperaturas traslacionales) y disminución de la intensidad.

La definición de un diámetro equivalente (ecuación (3-7)) mayor que el nominal tiene en cuenta que la misma cantidad de gas en expansión se encuentra más confinada espacialmente en el caso de la tobera cónica.

Las pruebas descritas en este apartado nos decidieron a utilizar la válvula solenoidal para la realización de los estudios de relajación y condensación de los capítulos 5 y 6 y para esta válvula con una tobera circular ( $t_4$ ) para la que se ha realizado la caracterización más detallada como se verá en los apartados siguientes. La válvula de mecanismo piezoeléctrico se empleó en algunos experimentos de espectroscopía (ver capítulo 4).

### 3.3 COMPROBACIÓN DEL DIÁMETRO EFECTIVO EN LA ZONA DE CHORRO SUPERSÓNICO.

Como ya hemos indicado, la comprobación de que los diámetros efectivos obtenidos en el apartado anterior son adecuados para describir el flujo al comienzo de la expansión se realizó estudiando la evolución de la temperatura rotacional con la distancia a la tobera. La temperatura rotacional se obtuvo a partir de los espectros SRS en el chorro supersónico. La caracterización más detallada se ha llevado a cabo para la válvula de mecanismo de solenoide con tobera circular ( $t_4$ ), para este estudio se eligieron dos gases, uno diatómico  $\text{N}_2$  y otro

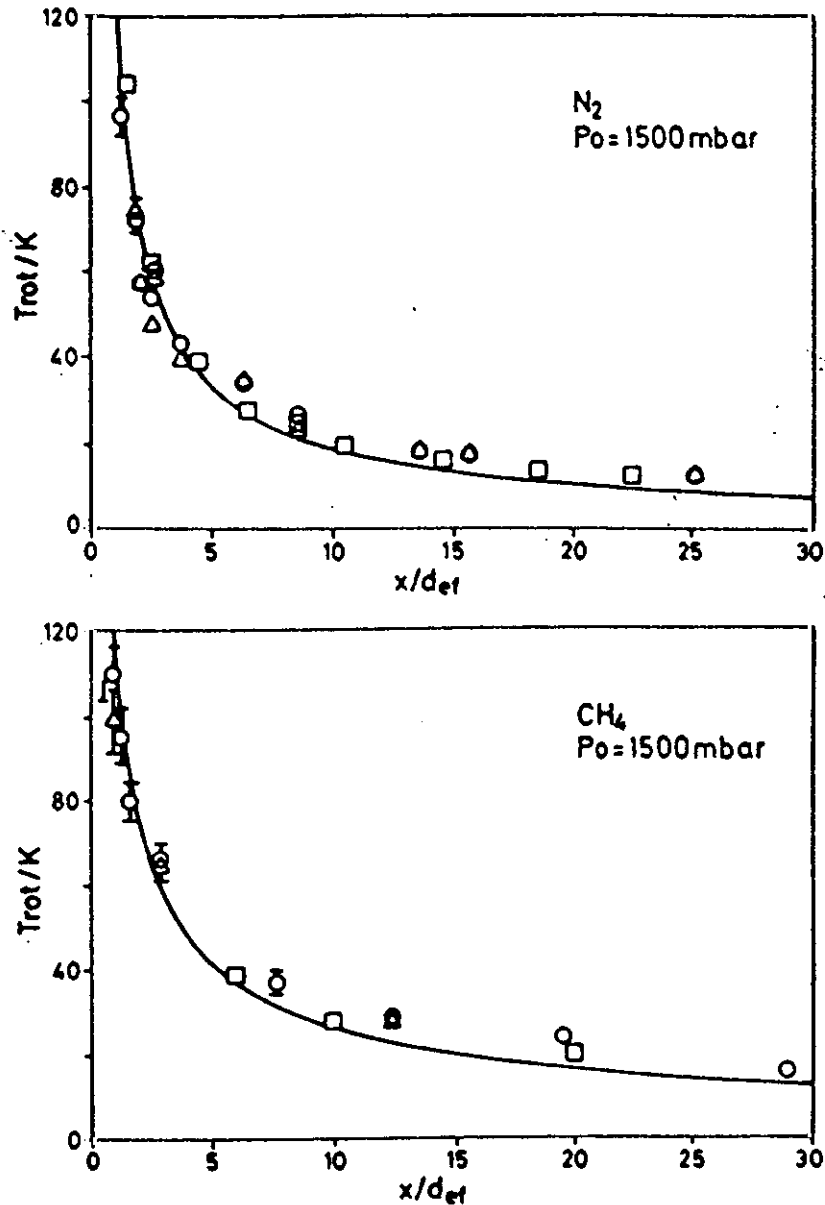
poliatómico  $\text{CH}_4$  y se utilizó, para estos experimentos realizados con esta válvula, una presión en la fuente de 1500 mbar ( $P_0 d_{ef}$ ). Esta presión se eligió para tener un número de colisiones lo bastante grande como para asegurar que el equilibrio térmico entre los grados de libertad traslacionales y rotacionales, se mantiene hasta los puntos lejanos de la expansión. Se llevaron a cabo dos series de medidas correspondientes a dos posiciones diferentes en el pulso de gas: la primera a 50  $\mu\text{s}$  al comienzo de la región plana, y la segunda en el centro del pulso (ver las flechas correspondientes en la Figura 3.1.b). Se puede ver en la Figura 3.5 que las dos series de medidas no difieren unas de otras.

El sistema experimental para las medidas de espectroscopía SRS se ha descrito ya en el capítulo anterior. Se ha utilizado como colorante para el láser Rodamina B, y en las tres etapas de amplificación Sulforrodamina 640 para  $\text{N}_2$  y Rojo Kiton para  $\text{CH}_4$ . La energía por pulso fue aproximadamente 7 mJ y la frecuencia de 14 Hz. Los espectros se registraron en las zonas 2329.00 y 2330.00  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{N}_2$  (correspondiente a primer modo vibracional), y en la región entre 2916.40 y 2917.95  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{CH}_4$  (que corresponde a la tensión simétrica fundamental  $\nu_1$ ). La líneas espectrales SRS se ensanchan por el efecto Doppler asociado con la divergencia en el chorro, como se discutirá en el capítulo siguiente. En el caso de  $\text{N}_2$ , la resolución rotacional es completa, mientras que para  $\text{CH}_4$ , especialmente las medidas cercanas a la salida de la tobera, donde la temperatura y la presión son comparativamente altas, algunas de la líneas no están totalmente resueltas. Para simular los espectros de  $\text{CH}_4$  se tuvo en cuenta que la proporción de las diferentes variedades de spin nuclear no cambia en el curso de la expansión, [LUIJ81], [HEPP94] y corresponden a los de la fuente (temperatura ambiente). En estudios previos en Raman e infrarrojo realizados también en haces supersónicos, [LUIJ81], [HEPP94], se explica las dificultades de asignar una única temperatura rotacional para las varias modificaciones de spin nuclear. Sin embargo nuestros espectros SRS se pueden reproducir satisfactoriamente suponiendo una distribución de Boltzmann de los niveles rotacionales dentro de cada variedad de spin nuclear y la misma temperatura para los moléculas de metano orto, meta y para, a una distancia dada a la salida de la tobera.

El programa de simulación de los espectros SRS para la obtención de las temperaturas rotacionales se muestra en el APÉNDICE C. Espectros SRS, junto con su simulación numérica, se muestran en los capítulos 5 y 6.

La evolución de las temperaturas rotacionales en función de  $x/d_{ef}$  se muestra en la Figura.3.5. Las curvas sólidas en dicha figura muestran el comportamiento esperado en una expansión isentrópica para una tobera con simetría axial, (ver capítulo 1), para valores de  $\gamma$  de 7/5 (gráfica superior) y 8/6 (gráfica inferior). Existe en general un buen acuerdo entre los valores experimentales y el comportamiento isentrópico; para valores grandes de  $x/d_{ef}$  las temperaturas rotacionales suben ligeramente por encima de la curva (ver capítulo 5). El acuerdo es también bueno con otras medidas realizadas para toberas continuas en experimentos de Raman espontáneo de Luijks et al. para  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$ , [LUIJ81]. Estas expansiones son más fuertes ( $P_0 d = 175$  mbar cm) que las de nuestro trabajo, pero en ausencia de una cantidad apreciable de agregados moleculares, y siempre que el número de colisiones sea lo bastante elevado para mantener el equilibrio térmico entre rotación y

translación se espera el mismo comportamiento para  $T_{rot}$  (aproximadamente el isentrópico), independientemente del valor de  $P_0 d_{ef}$  (ver capítulo 1).



**Figura 3.5:** Evolución de la temperatura rotacional de  $N_2$  (Figura superior) y  $CH_4$  (Figura inferior) en función de  $x/d_{ef}$ . Los círculos y los triángulos corresponden a nuestros cálculos con la válvula pulsada. Los círculos son medidas realizadas a  $50 \mu s$  después del comienzo de la parte plana del pulso. Los triángulos corresponden al centro del pulso (ver las flechas en la Figura 3.1b). Los cuadrados son los resultados obtenidos con Raman espontáneo en chorro supersónico para toberas continuas (ver [LUI81]). La curva corresponde al comportamiento isentrópico dado por la ecuación (1-8) para  $\gamma = 7/5$  y  $8/6$  respectivamente.

Para el resto de las toberas de la tabla, también se ha estudiado la evolución de  $T_{rot}$  con la distancia al origen expresada en unidades de la longitud de escala,  $d_{ef}$ , adecuada a cada caso (ver expresiones (3-4) a (3-8)). Los resultados, comparados con las correspondientes curvas isentrópicas se muestran en la Figura 3.6.

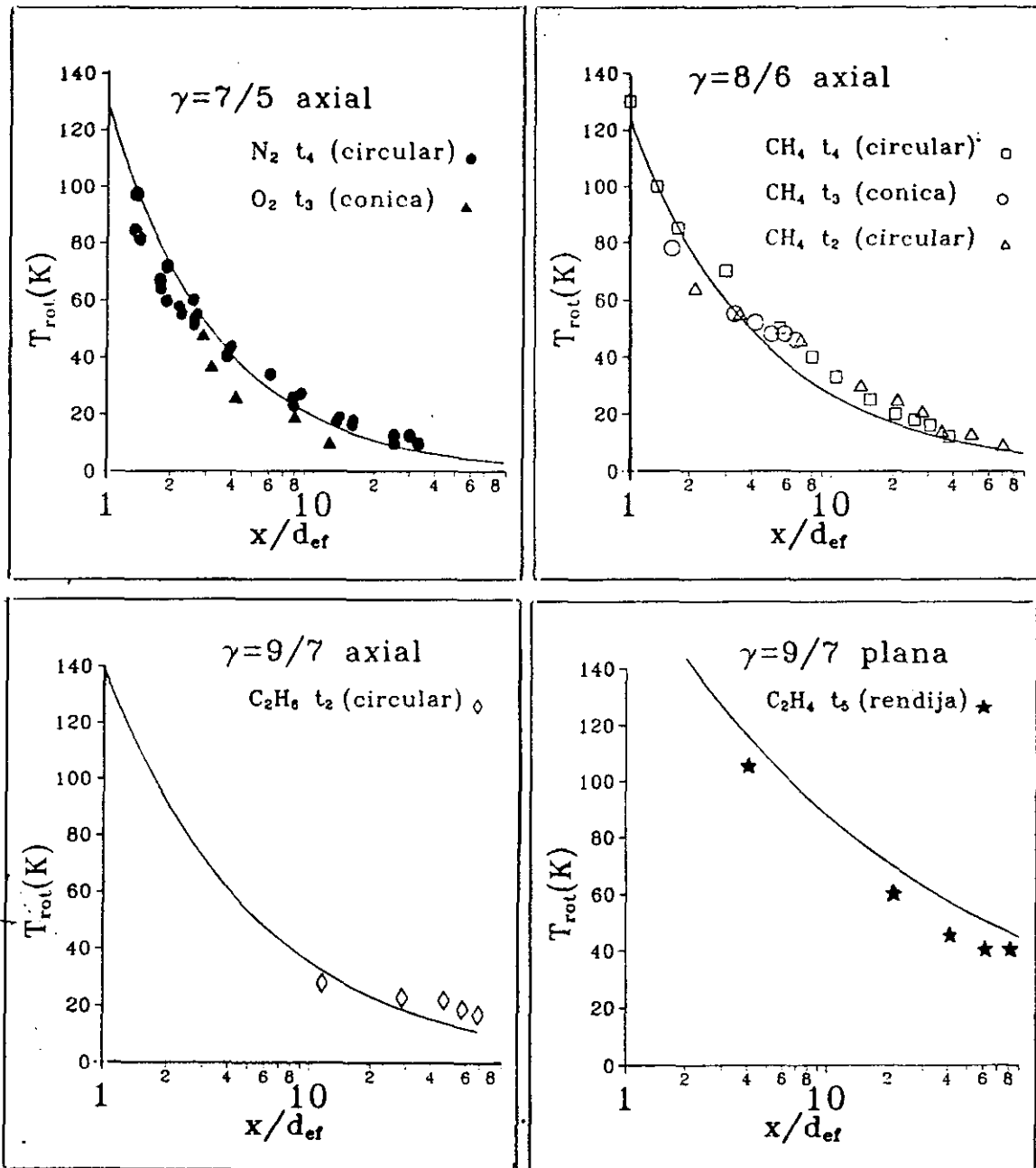


Figura 3.6: Temperaturas rotacionales para distintos gases y varias toberas en función de  $x/d_{ef}$ . La línea continua representa el comportamiento isentrópico para varios valores de  $\gamma$  y toberas con geometría axial, 7/5 para diatómicas  $N_2$ ,  $O_2$ , 8/6 para  $CH_4$  y 9/7 para  $C_2H_6$ . Para las medidas realizadas con  $C_2H_4$ , la línea sólida representa el comportamiento isentrópico para moléculas poliatómicas y tobera con geometría plana.

Se puede ver en la Figura anterior cómo los cinco gases presentan todos aproximadamente el comportamiento isentrópico. Los puntos mostrados para la tobera cónica ( $O_2$  (triángulos sólidos), y  $CH_4$  (círculos huecos)) se desvían ligeramente de la curva, debido fundamentalmente a la dificultad en la definición del diámetro equivalente ya mencionado. En el caso en el que la expansión es plana ( $C_2H_4$  con una tobera en rendija) se observa cómo la expansión es más lenta (valores de temperatura rotacional mayores) que en el caso de las toberas con geometría circular. Además, en nuestras condiciones la tobera no es propiamente una rendija, sino un canal terminado en rendija, con lo que no está del todo claro cuál debe ser la longitud de escala efectiva  $d_{ef}$ .

### 3.4 COMPROBACIÓN DEL DIÁMETRO EFECTIVO EN LA ZONA FINAL DE LA EXPANSIÓN.

Al igual que con las medidas de la temperatura rotacional, se han hecho medidas de tiempo de vuelo con varios gases y varios tipos de toberas. No obstante el estudio de las propiedades en distintas zonas del pulso se ha hecho también con la tobera de solenoide. Se eligieron para estas medidas un gas monoatómico, Ne, uno diatómico,  $N_2$ , y uno poliatómico,  $CH_4$ . Las medidas de tiempo de vuelo se hicieron siguiendo el esquema experimental descrito en el capítulo anterior. Para los tres gases, se investigaron expansiones hasta  $P_{o,def}$  de 100 mbar cm y se comprobó que no formaban agregados. Incluso para las expansiones más fuertes la relación entre dímero-ión y monómero-ión registrados en el espectrómetro de masas cuadrupolar es menor que un 0,1 % y no se detectaron señales correspondientes a masas mayores que el dímero-ión.

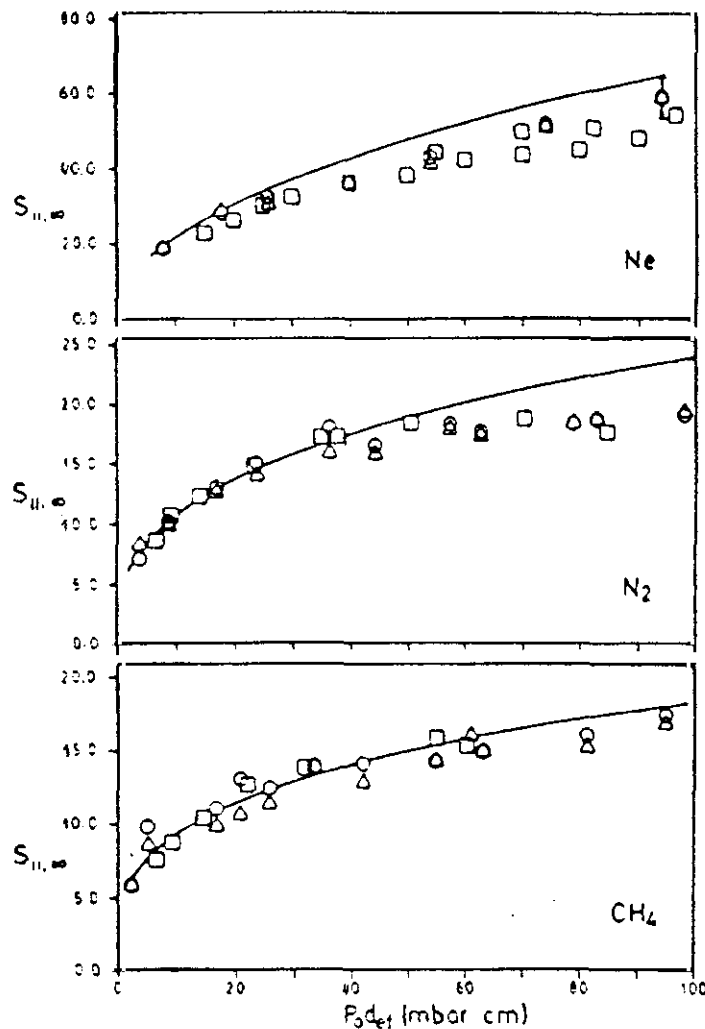
Se llevaron a cabo las dos series de medidas citadas anteriormente, una en cada zona del pulso (ver las flechas correspondientes en la Figura 3.1.b). Se puede ver que las dos series de medidas no difieren unas de otras.

Los speed-ratios terminales paralelos obtenidos de las medidas de tiempo de vuelo se muestran en la Figura 3.7 en función del producto  $P_{o,def}$ , que es una medida del número de Knudsen en la fuente. El programa para la obtención de speed-ratios y temperaturas traslacionales a partir de medidas de tiempo de vuelo se muestra en el APÉNDICE B de esta memoria.

Las curvas que se muestran en la Figura 3.7 corresponden a los speed-ratios finales dados el modelo teórico de las referencias [MILL88] y [BEIJ81] (ver ecuación (1-35)). Estos modelos teóricos se calculan con el programa de caracterización de las expansiones supersónicas (FLUJOS. FOR) que se muestra en el APÉNDICE A.

Los valores del coeficiente adiabático,  $\gamma$ , usados en los cálculos son 5/3 para Ne, 7/5 para  $N_2$ , y 8/6 para  $CH_4$ , respectivamente. Los dos últimos valores corresponden a moléculas lineales y no lineales si se desprecia la contribución de los grados vibracionales de libertad (ver capítulo 5). El modelo teórico describe bastante bien la evolución general de los speed-ratios

finales con el número de Knudsen en la fuente, y en particular las grandes diferencias en  $S_{||,\infty}$  para los gases monoatómicos y poliatómicos, sin embargo, los speed-ratios finales calculados se desvían de los experimentales entre un 10-15 % en los casos de Ne y  $N_2$  para  $P_0 d_{ef}$  mayores que 30-40 mbar cm. En estudios previos con haces continuos, [BRUS79], [KOHL79] se muestra una desviación similar entre los valores experimentales y las correlaciones teóricas y se sugiere que pueden ser debidas a dispersión con el gas residual en la cámara o interacciones del gas con el skimmer. Desde nuestro punto de vista esto es dudoso en vista del buen acuerdo entre nuestros datos con la válvula pulsada y los suyos con toberas continuas, ya que en nuestros experimentos se ha trabajado con una distancia entre la tobera y el skimmer mucho mayor y una presión residual mucho menor. Por tanto es posible que los modelos teóricos no sean válidos para valores grandes de  $P_0 d_{ef}$ .



**Figura 3.7:** Speed-ratios terminales paralelos de Ne,  $N_2$  y  $CH_4$  en función de  $P_0 d_{ef}$ . La curva corresponde al modelo dado por [MILL88], [BEU81]. Los círculos y los triángulos corresponden a nuestros cálculos con la válvula pulsada y son los mismos que los de la Figura 3.3. Los cuadrados son los resultados obtenidos con haces continuos, tomados de la referencias-[BRUS79], [KOHL79].

En el caso de la tobera cónica además de la dificultad de estimar el diámetro efectivo ya comentada (ver además las Figura 3.6 donde se muestra la evolución de  $T_{rot}$  en función de  $x/d_{ef}$ ), no sigue las correlaciones  $S_{\parallel,\infty}$  vs  $P_o d_{ef}$  de la Figura 3.7, sino que da valores de  $S_{\parallel,\infty}$  bastante más bajos, debido probablemente a la formación de una *capa límite* ("boundary layer"), lo que da lugar a efectos de viscosidad y al ensanchamiento de las distribuciones de velocidades, con lo que se obtienen temperaturas superiores a las esperadas.

### 3.5 ATENUACIÓN DEL PULSO E INTERACCIÓN CON EL SKIMMER

Aunque las toberas pulsadas permiten, como ya se ha mencionado, aprovechar mucho mejor el bombeo que las toberas continuas del mismo diámetro efectivo, el empleo de expansiones muy fuertes puede dar lugar a distorsiones en la forma del temporal de los haces moleculares pulsados obtenidos en estas expansiones.

Es interesante observar que, para frecuencias suficientemente bajas de la válvula pulsadas, el bombeo de la cámara de expansión sirve para retirar el gas entre pulso y pulso pero apenas afecta a la evolución de la presión durante el propio pulso. En efecto, si suponemos un pulso instantáneo que inyecte en la cámara una presión  $P_b^A$ , la evolución temporal de la presión residual viene dada por, [GENT88]:

$$P_b(t) = P_b^A e^{-t/\tau_b} \quad (3-9)$$

donde  $\tau_b$  es la constante de tiempo de bombeo que puede estimarse aproximadamente a partir de:

$$\tau_b = \frac{V}{S_b} \quad (3-10)$$

siendo  $V$  el volumen de la cámara y  $S_b$  la velocidad de bombeo para el gas en cuestión.

En el caso de  $N_2$ , el valor estimado a partir de las dimensiones de la cámara y de la velocidad de bombeo (ver capítulo 1) es de  $\tau_b = 16$  ms que coincide bastante bien con el valor ( $\tau_b = 13$  ms) obtenido ajustando a la fórmula (3-9) la caída de la presión en la cámara después de un pulso; para seguir la evolución de la presión en la cámara se apartó del camino del haz el detector rápido de ionización descrito en el capítulo 2 y se le utilizó como medidor de presión.

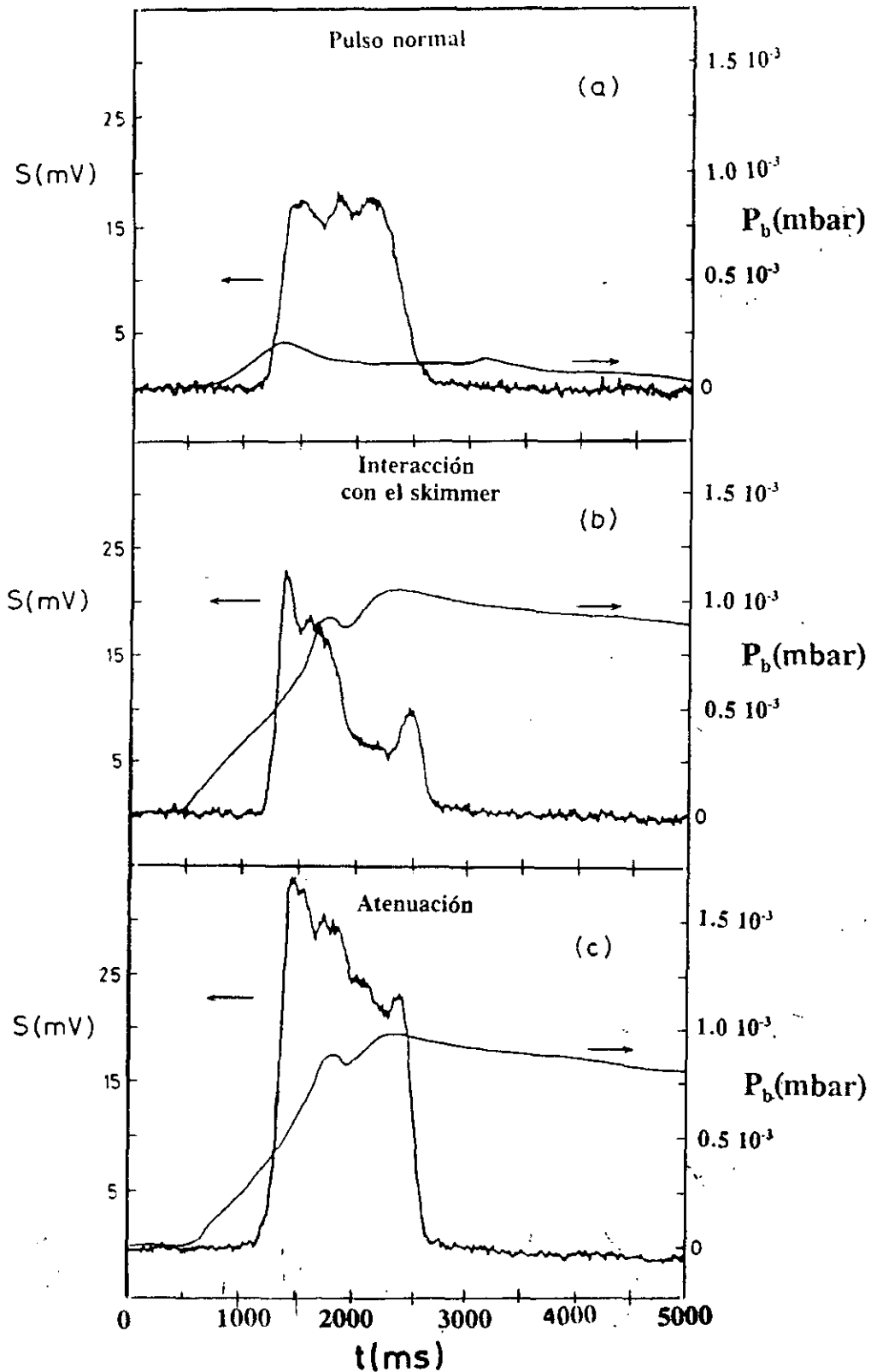
Con constantes de tiempo de bombeo del orden de las comentadas, la evolución de la presión en la cámara durante un pulso típico ( $\sim 1$  ms) viene dada por la dilución del gas expandido en el volumen de la cámara. Inicialmente las moléculas del gas chocan con las paredes situadas frente a la tobera y posteriormente se homogeneiza la presión tras sucesivos rebotes. Tanto la duración del pulso como el tiempo que las moléculas tardan en llegar a las paredes ( $\sim \mu s$  en el caso de  $N_2$ ) son muy cortos frente a  $\tau_b$  por lo que se alcanza en la cámara una  $P_b$  más o menos homogénea prácticamente antes de que el bombeo sea efectivo.

Cuando la expansión no es muy fuerte el pulso de gas no sufre apenas modificación y mantiene su forma temporal aproximadamente cuadrada después de atravesar la cámara, cruzar el skimmer y llegar al espectrómetro. Esta situación se muestra en la Figura 3.8a donde se ha representado la señal de un pulso de  $N_2$  correspondiente a una expansión con  $P_o=1000$  mar y  $d_{ef}=250 \mu\text{m}$ , junto con la evolución de la presión en la cámara. En estas condiciones la densidad del gas en expansión es baja al llegar al skimmer y no se produce interferencia apreciable, además, la presión en la cámara no llega a subir por encima de  $P_b \sim 2.5 \times 10^{-4}$  mbar con lo que la atenuación debida al gas residual es pequeña (para esta  $P_b$  y a temperatura ambiente, el recorrido libre medio del  $N_2$  es de  $\sim 25$  cm).

En la Figura 3.8b y 3.8c se muestran pulsos de gas claramente distorsionados al salir de la cámara de expansión. En ambos casos la presión en la fuente es de  $P_o=5500$  mbar y el diámetro efectivo  $d_{ef}=250 \mu\text{m}$ . A este  $P_o d_{ef}$  no hay condensación apreciable en el chorro supersónico (ver capítulo 5). La presión residual alcanza un valor aproximado de  $P_b \sim 1 \cdot 10^{-3}$  mbar cuando las moléculas del final del pulso parten de la tobera; a estas presiones residuales el recorrido libre medio es menor que la distancia tobera-skimmer y la atenuación comienza a hacerse apreciable. En los dos ejemplos mostrados, la parte inicial del pulso es la menos afectada, como cabría esperar. En el caso de la Figura 3.8b que corresponde a una distancia tobera-skimmer menor que la Figura 3.8c, se produce además una importante interferencia con el skimmer. Aunque la presión en el chorro al llegar al skimmer no es lo suficientemente alta como para que se forme una onda de choque nítida de carácter aerodinámico (ver p.ej capítulo 1, [MILL88] y referencias allí citadas) el efecto de los rebotes de las moléculas en las paredes frontales, principalmente en el skimmer, destruye en buena medida el pulso. Al alejar la tobera (Figura 3.8c), la presión en el chorro es más baja al alcanzar el skimmer y el efecto de la interferencia disminuye y la intensidad transmitida a través del skimmer aumenta aunque no se llega a recuperar la forma cuadrada y se observa una disminución gradual de intensidad a lo largo del pulso debido a la atenuación causada por el gas residual.

Tanto la interferencia con el skimmer como la atenuación con el gas residual dependen de las secciones eficaces de colisión de la sustancia en cuestión y afectan no solo a la intensidad transmitida, sino también a la distribución de velocidades (aunque en menor medida).

En nuestros experimentos de relajación y condensación (ver capítulo 5 y 6) hemos trabajado con distancias tobera-skimmer superiores a 10 cm y no esperamos efectos apreciables de interacción con el skimmer; sin embargo en las expansiones más fuertes si debe haber atenuación a lo largo del pulso. Como veremos en el capítulo 5 los procesos de condensación pueden producir también grandes distorsiones temporales en los pulsos que llegan al espectrómetro.



**Figura 3.8:** Forma del pulso de moléculas ( $N_2$ ) visto por el detector junto con la evolución de la presión residual en la cámara  $P_b$  (a)  $P_0=1000$  mbar distancia tobera-skimmer=5.2 cm., (b)  $P_0=5500$  mbar, distancia tobera-skimmer=5.2 cm, (c)  $P_0=5500$  mbar, distancia tobera-skimmer=7.2 cm



## **CAPÍTULO 4**

### **ESPECTROSCOPIA RAMAN ESTIMULADA (SRS) DE ALTA RESOLUCIÓN EN CHORRO SUPERSÓNICO**

## 4.1 ESPECTROSCOPIA LÁSER CON HACES MOLECULARES

La combinación de las técnicas de haces moleculares con diferentes métodos de espectroscopía láser de alta resolución ha hecho posible un gran desarrollo en el campo de la física molecular. Se han hecho un gran número de investigaciones usando técnicas de fluorescencia, ionización multifotónica resonante, absorción (tanto directa como intracavidad) y técnicas Raman (espontánea y coherente). Varias de las aplicaciones posibles de los haces moleculares en espectroscopía se muestran muy detalladamente en las referencias [LEVY77, 80], [DEMT90].

Los haces moleculares supersónicos ofrecen fundamentalmente dos ventajas para estudios espectroscópicos, *enfriamiento adiabático de las moléculas y reducción de la anchura Doppler*.

La simplificación del espectro molecular debida al enfriamiento adiabático de las moléculas, hace que se concentre la población en los niveles más bajos reduciéndose el número de transiciones, lo que facilita enormemente la asignación de los espectros. En la expansión supersónica se enfrían los grados traslacionales de libertad de la muestra gaseosa, y en la región posterior a la tobera el baño traslacional actúa como refrigerante de los otros grados de libertad internos, las rotaciones y las vibraciones moleculares.

La característica de la expansión supersónica que la diferencia de un refrigerante ordinario es el hecho de que la molécula de interés está en contacto con el baño frío una cantidad finita de tiempo, y además, el estado final del sistema está determinado más por la cinética que por la termodinámica. Cuando la expansión continúa, la densidad del gas disminuye rápidamente y llega a ser demasiado baja para proporcionar las condiciones necesarias para conectar los grados de libertad internos con el baño traslacional. No obstante, como la condensación es un proceso aún más lento que la relajación rotacional, e incluso la vibracional, se puede alcanzar para la mayoría de las moléculas un gran enfriamiento antes de que tenga lugar la condensación, con lo que se pueden conseguir moléculas muy frías en fase gaseosa. Por otra parte las primeras etapas del proceso de condensación dan lugar a agregados de diverso tamaño muy atractivos desde el punto de vista espectroscópico.

Para favorecer el enfriamiento y conseguir una mayor relajación interna se recurre también a la técnica de mezclar el gas en estudio con un gas noble (Ar, He) en distintas proporciones, lo que da lugar a un aumento del coeficiente adiabático efectivo ( $\gamma_{ef}$ ) en la expansión supersónica.

Los espectros con resolución rotacional presentan para casi todas las moléculas (con excepción de algunas lineales ligeras) una notable complejidad a temperatura ambiente debido a la gran cantidad de estados iniciales poblados. Suponiendo distribuciones de Boltzmann para las poblaciones de los niveles, la disminución del factor  $k_B T$  reducirá el número de transiciones que aparecen en el espectro.

La anchura Doppler mínima que puede observarse está dada por el límite, [DEMT82]:

$$\Delta \nu_R = \nu_R \frac{2 (\ln 2)^{(1/2)}}{c} \left( \frac{2RT}{W} \right)^{(1/2)} \quad (4-1)$$

siendo  $\nu_R$  la frecuencia de la transición observada,  $c$  la velocidad de la luz,  $T$  la temperatura translacional local y  $W$  el peso molecular.

Está claro que reduciendo la temperatura disminuye la anchura Doppler, no obstante como esta dependencia no es lineal sino que es función de  $T^{(1/2)}$ , es necesario tener una temperatura muy baja como la que se consigue en las expansiones supersónicas para reducir mucho la anchura Doppler.

Esta reducción se puede conseguir no sólo por enfriamiento, sino también por colimación geométrica colocando diafragmas en el camino del haz, de este modo se puede reducir mucho la componente de velocidad perpendicular en la dirección de propagación. Esto se hace en algunas técnicas de gran sensibilidad como la espectroscopía de fluorescencia (en sus dos versiones de espectroscopía de excitación y de fluorescencia dispersada), y la ionización multifotónica resonante. Debido a su elevada sensibilidad estas técnicas permiten obtener espectros en zonas muy alejadas (i.e. de muy baja densidad) e incluso analizar productos de cruce entre dos haces.

Debido a su sensibilidad relativamente baja, la técnica de espectroscopía Raman estimulada SRS, no es la más idónea para obtener el espectro de los agregados moleculares, fundamentalmente los espectros de agregados pequeños, aunque sí se obtienen muy buenos resultados en el estudio de la evolución de la temperatura rotacional en las distintas etapas de la expansión, con lo que se muestra de una forma indirecta la aparición de fenómenos de condensación y la existencia o no de agregados moleculares.

En este capítulo no vamos a hablar más que de la espectroscopía Raman y de entre todas las técnicas posibles, de espectroscopía Raman estimulada.

## 4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN COHERENTE

En un proceso Raman espontáneo se excita la muestra con una radiación (láser) de frecuencia fija  $\omega_0$  y se observa la dispersión incoherente de luz producida dentro de un ángulo sólido de observación. Esta dispersión contiene la frecuencia de excitación (*dispersión Rayleigh*) y las frecuencias Raman  $\omega_0 \pm \omega_R$  para todas las transiciones activas  $\omega_R$  del medio. En general la luz observada se analiza con un monocromador y su representación frente a la frecuencia constituye el espectro Raman.

La radiación es muy débil ( $\sim 1$  fotón Raman por cada  $10^8$  fotones de excitación) y además otros procesos simultáneos como la fluorescencia, mucho más eficientes, pueden oscurecer el espectro Raman. Lo mismo ocurre si la muestra es luminosa.

La resolución se ve limitada por el sistema empleado para analizar la radiación. Hasta finales de los años 70 la resolución era del orden de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ . La mejor resolución  $\sim 0.05 \text{ cm}^{-1}$ , fue alcanzada por Loëte y Berger [LOËT77] para la rama Q del oxígeno.

Con el desarrollo de técnicas Raman no lineales o *Espectroscopía Raman Coherente* se mejoró notablemente la resolución instrumental. En lugar de la emisión incoherente de luz dispersada en todas las direcciones, en la versión no lineal, las señales Raman tienen la forma de haces de luz coherente, o de modificaciones de las propiedades de otros haces coherentes que dan lugar a una gran variedad de técnicas espectroscópicas englobadas en la llamada Espectroscopía Raman Coherente (véase por ejemplo [ESHE82, 88], [ORZA83, 86], [BERM88], [HERR90] y las referencias allí citadas).

Se acostumbra a desarrollar el formalismo de estos procesos en términos de la susceptibilidad dieléctrica de tercer orden  $\chi^{(3)}$  del medio, relacionada con la polarización inducida en un medio dieléctrico por la expresión:

$$\overline{P} = \chi^{(1)}\overline{E} + \chi^{(2)}\overline{E}\overline{E} + \chi^{(3)}\overline{E}\overline{E}\overline{E} + \dots \quad (4-2)$$

Condiciones de simetría hacen que todas las componentes del tensor  $\chi^{(2)}$  sean cero en medios isotrópicos como los gases, con lo que la primera contribución no lineal viene representada por  $\chi^{(3)}$ .

Todas las técnicas Raman coherentes se basan en la interacción de dos haces láser, uno de los cuales tiene una frecuencia sintonizable, sobre una muestra. Cuando la diferencia de frecuencias  $\omega_1 - \omega_2$  de los dos láseres corresponde a una frecuencia  $\omega_R$  de una transición vibrotacional Raman permitida, ocurre una interacción no lineal con las moléculas vía la susceptibilidad de tercer orden  $\chi^{(3)}$  y se excita el correspondiente estado coherente.

El esquema más general del proceso Raman coherente se muestra en la Figura 4.1. Las ondas  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_3$  se acoplan mediante  $\chi^{(3)}$  para producir una cuarta onda a la frecuencia  $\omega_4$ .

$$\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3 \quad (4-3)$$

Esta ecuación da cuenta de la conservación de energía.

La conservación del momento se expresa como:

$$\overline{k}_4 = \overline{k}_1 - \overline{k}_2 + \overline{k}_3 \quad (4-4)$$

que suele llamarse "condición de ajuste de fase", [BERM88].

La interacción se puede detectar por diferentes métodos, por dispersión Raman Coherente Antistokes (CARS) o el correspondiente proceso Stokes (CSRS), el efecto Stokes de orden superior (HORSES), el Antistokes de orden superior (HORAS), el Efecto Kerr inducido por Raman (RIKES), RIKES con detección heterodina óptica (OHD-RIKES), por espectroscopía Raman estimulada (SRS) de ganancia en uno de los láseres (SRGS), o pérdida

en el otro (IRS ó SRL), por la detección de una señal fotoacústica (PARS), e incluso por la ionización selectiva de moléculas excitadas por un tercer láser ultravioleta, espectroscopía Raman estimulada de detección por ionización (IDSRS). Un esquema de todas estas técnicas se muestra en la Figura 4.2.

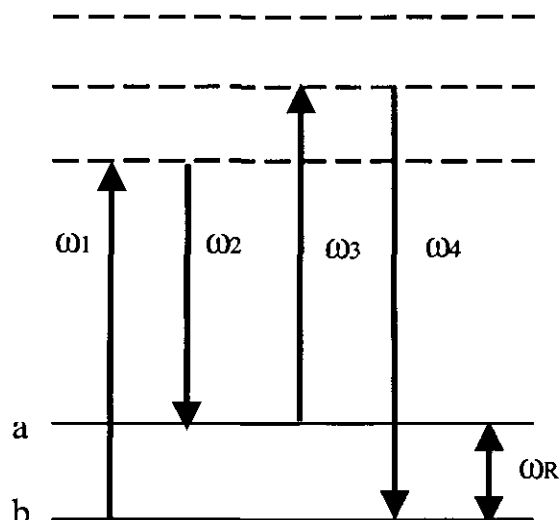


Figura 4.1: Esquema general de un proceso Raman coherente.

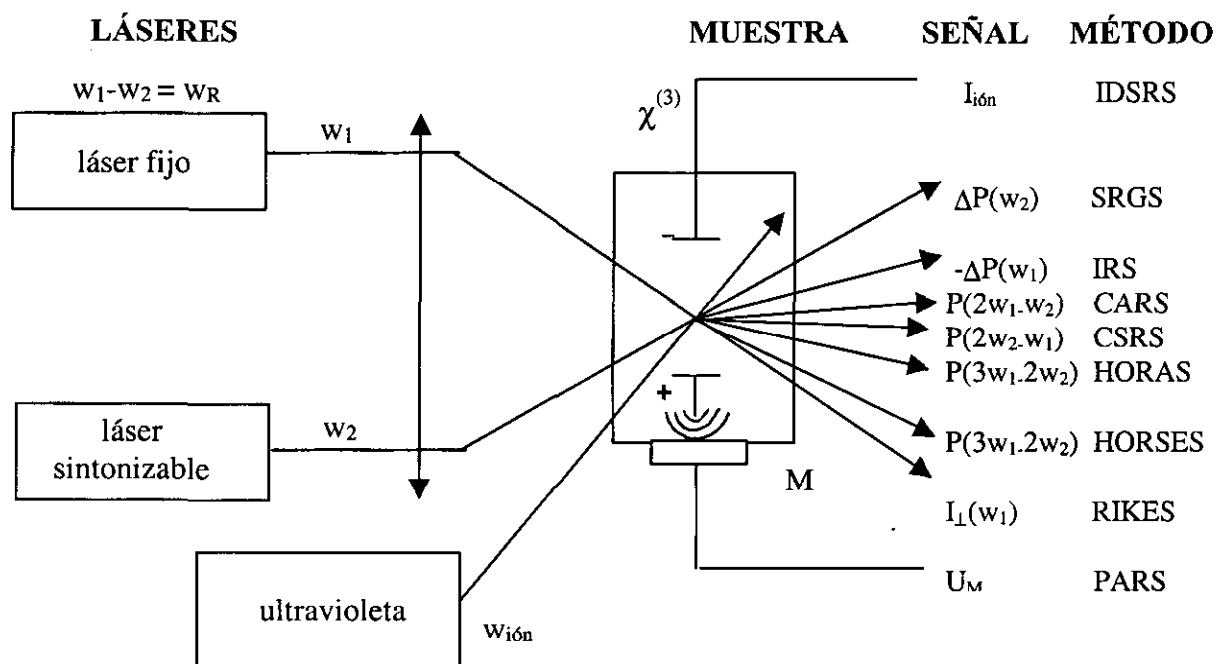


Figura 4.2: Esquema de las técnicas más usuales en Espectroscopía Raman Coherente. M: Micrófono de alta sensibilidad,  $w_{ión}$ : frecuencia del láser de ionización.

Con todas estas técnicas se logran espectros de alta y aún de muy alta resolución, dado que en este tipo de métodos la resolución está determinada por la anchura espectral de los láseres utilizados y no por la anchura de banda de paso que fijan las rendijas del monocromador utilizado en la espectroscopía Raman tradicional, con lo que se pueden lograr resoluciones de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Además las señales son muy coherentes, con lo que se pueden distinguir fácilmente de la fluorescencia o la fosforescencia.

Hay una bibliografía abundante sobre el tema con varios libros de interés general, [EESL81], [KIEF82], [LEVE82, 88], y varios artículos [LEVE77], [MAIE78], [SCHR90].

### 4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN ESTIMULADA (SRS) DE ALTA RESOLUCIÓN

De entre todas las técnicas Raman coherente, vamos a comentar en este capítulo brevemente el CARS y más detalladamente el SRS.

El CARS es la técnica más utilizada. Se trata de un proceso de generación de una frecuencia  $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ ; la máxima eficiencia requiere ajuste de fase. En el Raman estimulado no se produce una nueva frecuencia sino la variación en intensidad de uno de los haces láser participantes. En la variante de pérdida Raman (o Raman inverso) se observa la pérdida en intensidad en el láser de prueba ( $\omega_1$ ) inducida por el láser de bombeo ( $\omega_2$ ), cuando la diferencia de frecuencia entre ellas coincide con un modo activo en Raman. Esta última técnica presenta frente al CARS una serie de ventajas y es la que está instalada en el laboratorio de láseres del Departamento de Física Molecular.

La forma de las líneas espectrales viene dada por:

$$\chi^{(3)} = \chi_{NR} + \chi' + i\chi'' \quad (4-5)$$

donde  $\chi_{NR}$  es el término no resonante (no depende de las frecuencias propias del medio) y los otros dos términos son la parte real e imaginaria del término resonante que lleva la información espectroscópica del medio.

Las señales obtenidas en Raman inverso son sólo proporcionales a la parte imaginaria de  $\chi^{(3)}$  lo que implica que las líneas tienen perfil lorentziano (o gaussiano) y carecen de fondo no resonante; son pues enteramente análogas a las señales de la espectroscopía Raman espontánea. Además la intensidad depende linealmente de las potencias de los láseres de prueba y bombeo y de la concentración de las especies.

En CARS sin embargo, las señales dependen del cuadrado de  $\chi^{(3)}$ , con lo que aparecen contribuciones de la parte real  $\chi'$  del término resonante, de perfil dispersivo y posibles perturbaciones del fondo no resonante  $\chi_{NR}$ . Además la señal depende del cuadrado de la concentración de las especies a estudiar y del cuadrado de la potencia del láser  $\omega_1$ , lo que dificulta mucho más el análisis de los espectros.

La más alta resolución para el Raman inverso se consigue por medio de láseres continuos de línea muy estrecha, pero el empleo de estos láseres relativamente poco potentes disminuye la sensibilidad. El mejor compromiso entre alta resolución y sensibilidad en espectroscopía Raman estimulada (SRS) es probablemente el esquema propuesto por Esherick y Owyong, [ESHE82], que es la instalada en el laboratorio, y es la descrita anteriormente en el capítulo 2.

A causa de la pequeña magnitud de las secciones eficaces de dispersión Raman, aproximadamente del orden de  $10^{-28}$  cm<sup>2</sup>, la espectroscopía no puede realizarse en el haz molecular y debe limitarse a la zona del chorro libre donde la densidad molecular es mayor. La colimación con diafragmas no es pues posible como en el caso de espectroscopía de fluorescencia.

Desde la primera aplicación de espectroscopía SRS en chorros supersónicos, Valentini et al. [VALE80], en la que se estudió la molécula de metano, la mayor parte de los espectros en Raman coherente se han obtenido mediante CARS utilizando láseres pulsados, más sensibles pero en general con menos resolución, por lo que no es ésta la técnica idónea cuando se quieren estudiar moléculas grandes con espectros de gran complejidad para, por ejemplo, refinar parámetros vib-rotacionales o estudiar perturbaciones existentes en el espectro, para lo que es necesario tener muy alta resolución.

*En este capítulo se describe la aplicación de la técnica SRS en chorros supersónicos pulsados al estudio de dos moléculas (etano C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y etileno C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) cuyos espectros vib-rotacionales a temperatura ambiente son bastante complejos. En el caso del etileno se trata de una molécula trompoasimétrica con considerables perturbaciones y que no había sido totalmente asignada, y en el del etano, de la primera molécula del grupo de los hidrocarburos con movimiento torsional en torno al enlace C-C.*

#### 4.3.1 ANCHURAS Y FORMAS DE LÍNEA

Se observa en los espectros SRS medidos en chorros supersónicos libres procedentes de orificios circulares una anchura mayor que la correspondiente a la anchura Doppler térmica (ver expresión (4-1)). Esto es debido a la divergencia del chorro, que hace que sobre todo a distancias axiales cerca de la tobera aumente la anchura de las líneas. En principio podría pensarse que esto es debido al ensanchamiento por presión con lo que las líneas tendrían una contribución lorentziana además de su forma gaussiana. Este ensanchamiento por presión viene dado por la expresión, [HOLL87], [DEMT82]:

$$\Delta \nu_P = \frac{2N\sigma^2}{c} \sqrt{\left(\frac{RT}{\pi W}\right)} \sqrt{Z} \quad (4-6)$$

donde  $\sigma$  es el diámetro efectivo de colisión de las moléculas y  $N$  es la densidad de moléculas en el haz, dada por la expresión (1-8), función de la presión en la fuente, del número de Mach, y del coeficiente adiabático. Generalmente este ensanchamiento por presión es mucho

más pequeño que la anchura Doppler térmica para las condiciones de muchos de nuestros espectros y no justifica las observaciones.

Con el sistema experimental empleado para registrar los espectros SRS (ver apartado 2.8 y Figura 4.3) los láseres de bombeo y prueba se enfocan sobre el eje central de la expansión formando un ángulo de  $90^\circ$  con él. En nuestro montaje, los láseres están muestreando una zona que no es únicamente un punto del eje del chorro supersónico sino que debido a las focales relativamente largas ( $f \sim 50$  cm, rango de Rayleigh  $\sim 6$  mm), se está viendo la transición de moléculas situadas en puntos fuera del eje. Por tanto en la reproducción de dichos espectros habrá que tener en cuenta la densidad de moléculas fuera del eje, así como la contribución de la componente de la velocidad perpendicular a la dirección del eje central del chorro. Los espectros observados serían realmente la convolución de las distintas transiciones observadas por los láseres (para un mismo  $x/d_e$  y el conjunto de todos los puntos del chorro dentro del rango de Rayleigh).

En las expansiones con simetría axial, que divergen a partir del orificio de salida, el efecto de las componentes de la velocidad perpendiculares al eje de la expansión sobre la anchura de las líneas puede ser muy grande, como puede verse en la Figura 4.3, donde se muestra la forma de línea correspondiente a los espectros de metano  $\text{CH}_4$ , medidos con una tobera circular ( $t_2$ ) y una tobera cónica ( $t_3$ ), y de  $\text{CO}_2$  medido con una tobera circular ( $t_4$ ) y una en rendija ( $t_1$ ). Estas toberas se describen en la Tabla-II del segundo capítulo de esta memoria. Se observa una anchura mayor para los espectros de  $\text{CH}_4$  con la tobera circular que con la tobera cónica, en iguales condiciones de presión en la fuente. Igualmente la anchura de línea es mayor en los espectros de  $\text{CO}_2$  medidos con la tobera circular que en aquellos medidos con la tobera en rendija.

Una estimación burda de las anchuras de línea observadas puede obtenerse a partir de un modelo sencillo que tiene en cuenta para cada punto del chorro la densidad molecular relativa y la componente de la velocidad perpendicular al eje en dicho punto. Para la estimación de la densidad fuera del eje en una expansión a través de un orificio se ha tomado la distribución de tipo  $\cos^4$  propuesta por Askhenas y Sherman, [ASKH66], [MILL88]:

$$\frac{\rho(y, x)}{\rho(y, 0)} = P(\theta) = \cos^2 \theta \cos^2 \left( \frac{\pi \theta}{2\phi} \right) \quad ; \quad 0 < \theta < 90^\circ \quad (4-7)$$

donde  $\phi$  es un parámetro que depende del cociente de las capacidades caloríficas y  $\theta$  es el ángulo entre el eje de la expansión ( $\theta=0$ ) y la recta que une un punto dado  $(x,y)$  con el origen de la misma. La distribución (4-7) se obtuvo, [ASKH66], ajustando resultados numéricos de la aplicación del método de las características mencionado en el capítulo 1. Un estudio reciente llevado a cabo en nuestro departamento mediante espectroscopía Raman con alta resolución espacial, [TEJE96], confirma la validez de la distribución (4-7).

Se puede estimar de forma aproximada el desplazamiento debido a la componente de velocidad perpendicular al eje según la expresión:

$$v_{\perp}(\theta) = v_R \left( 1 - \frac{u_{\parallel} \sin \theta}{c} \right) \quad (4-8)$$

donde  $u_{\parallel}$  es la velocidad de flujo, ( $u_{\parallel} \approx u_{\infty}$  salvo para distancias muy cortas),  $u_{\parallel} \sin \theta$  la componente perpendicular de dicha velocidad,  $v_R$  la frecuencia de la transición observada y  $c$  la velocidad de la luz.

La función  $P(\theta)$  varía entre 0 y 1 y supondremos que el ángulo  $\theta_{1/2}$  que define la anchura media a la mitad de la altura (FWHM) es la que cumple:

$$P(\theta_{1/2}) = 0.5 \quad \text{tobera circular} \quad (4-9)$$

y el valor del FWHM debido a este efecto viene dado entonces por la expresión:

$$\Delta v_{\perp} = 2 (v_{\perp}(\theta_{1/2}) - v_R) \quad (4-10)$$

Además hay que tener en cuenta el ensanchamiento Doppler a la temperatura correspondiente,  $\Delta v_R$ , dado por la ecuación (4-1) y el ensanchamiento debido a la resolución instrumental,  $\Delta v_{ins} \sim 0.003 \text{ cm}^{-1}$  en nuestro sistema, con lo que la anchura de línea a media altura se calcula como:

$$\Delta v (FWHM) = \sqrt{\Delta v_R^2 + \Delta v_{\perp}^2 + \Delta v_{ins}^2} \quad (4-11)$$

Para una tobera cónica la expansión está más restringida espacialmente. Podemos suponer en una primera aproximación que la función de distribución de densidades es la dada por (4-7) pero con  $P(\theta) = 0$  para  $\theta > \alpha$  donde  $\alpha$  es el semiángulo del cono de la tobera. En este caso  $P(\theta)$  varía entre 1 y  $P(\alpha)$  y supondremos que el ángulo  $\theta_{1/2}$  que define la anchura a la mitad de la altura es el que cumple:

$$P(\theta_{1/2}) = \left[ \frac{1 + P(\alpha)}{2} \right] \quad \text{tobera cónica} \quad (4-12)$$

y el FWHM se obtiene sustituyendo este ángulo en la expresión (4-10).

Para una tobera en rendija la expansión no diverge, las líneas de flujo son paralelas y la anchura de línea espectral viene dada únicamente por el ensanchamiento Doppler térmico.

Con estas expresiones se puede calcular la anchura de línea para los espectros de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  que se muestran en la figura siguiente. Para ambas moléculas se han elegido dos espectros con similar temperatura, para que el ensanchamiento Doppler térmico sea parecido. La anchura de línea calculada comparada con la experimental se muestra en la Tabla -IV.

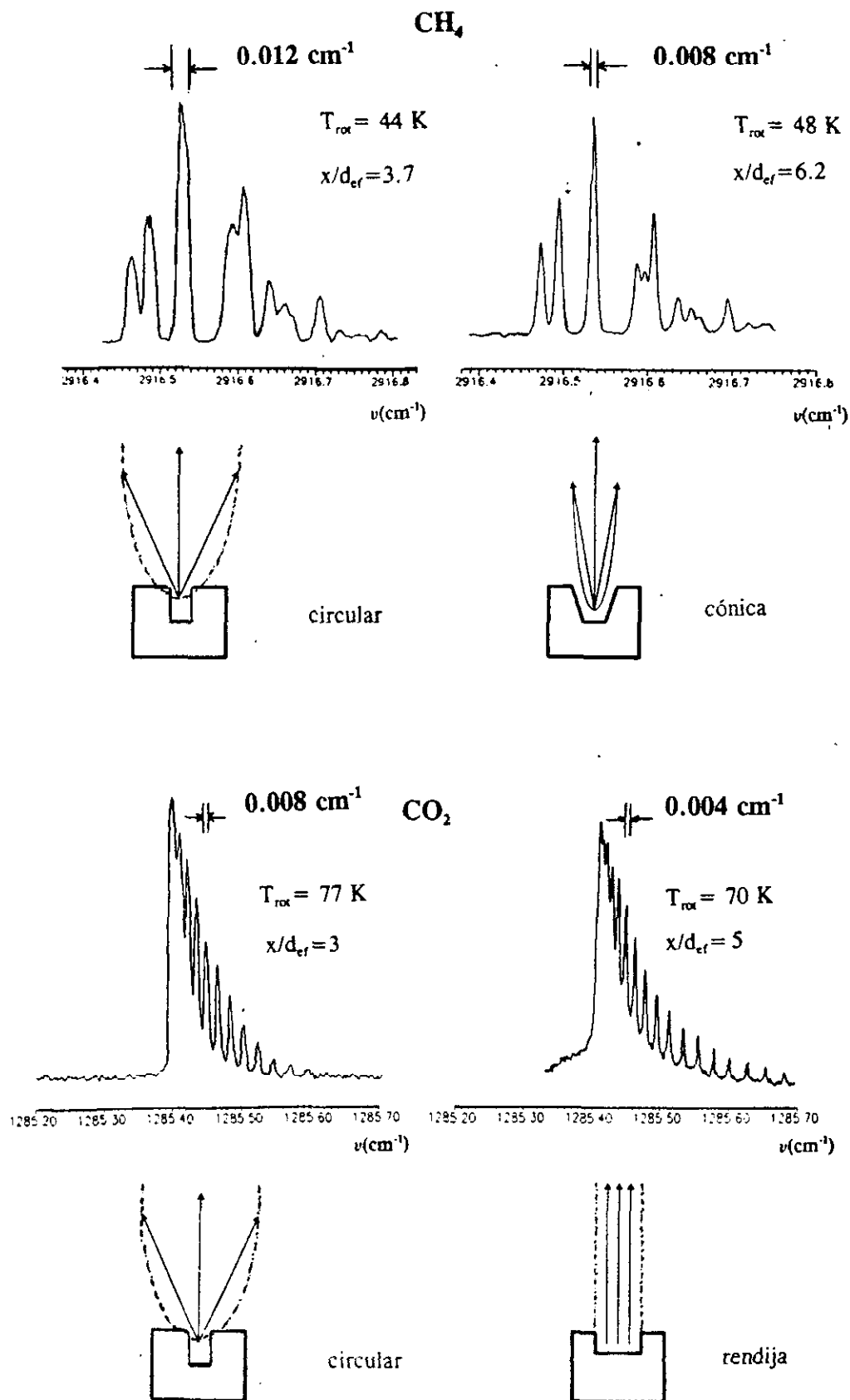


Figura 4.3: Anchura de línea en función del tipo de tobera: circular, cónica, rendija.

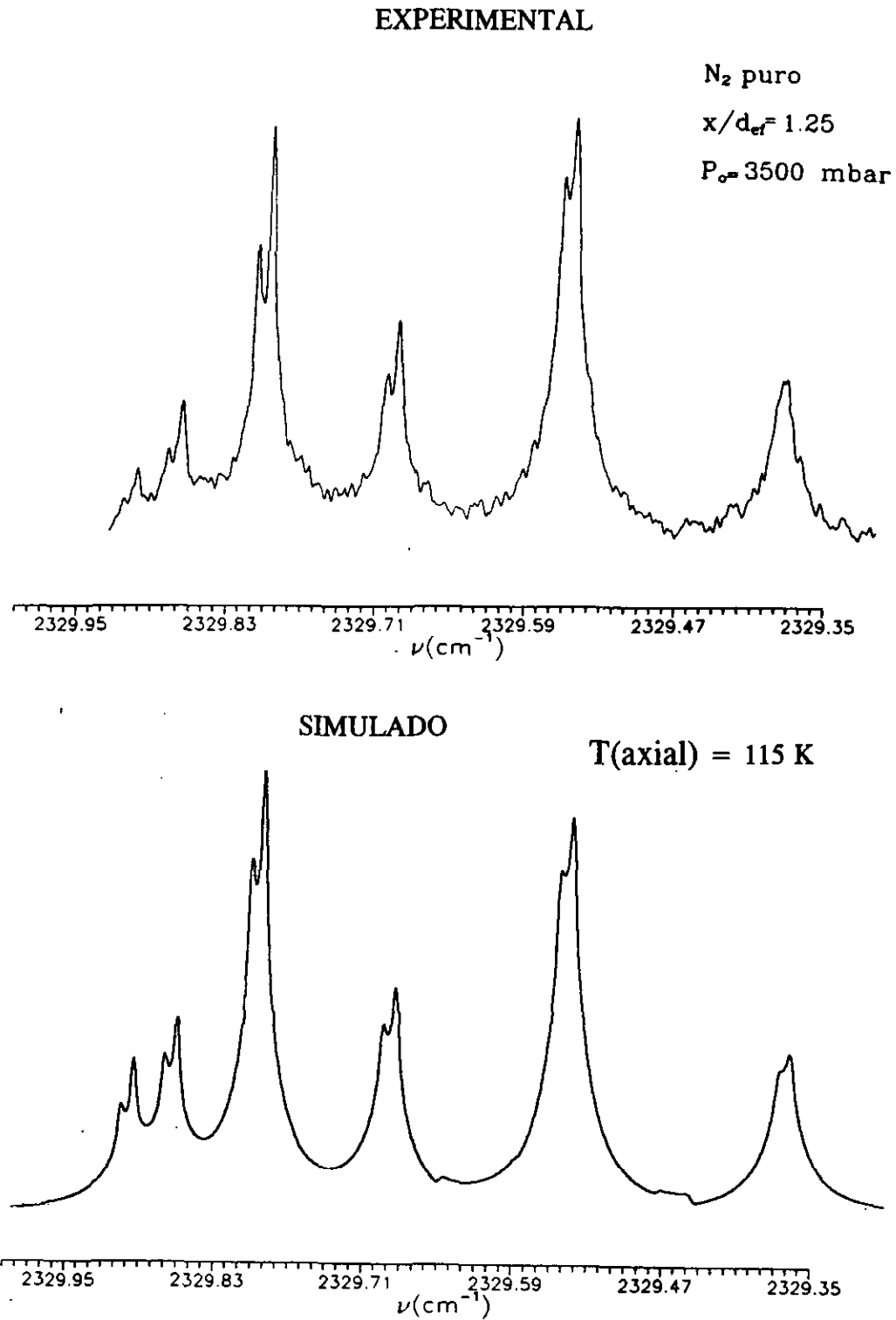
Tabla-IV: Anchura de línea

CH <sub>4</sub>	tobera circular t <sub>2</sub>	tobera cónica t <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	tobera circular t <sub>4</sub>	tobera en rendija t <sub>1</sub>
$\Delta v_L$ (cm <sup>-1</sup> )	0.012	0.007	$\Delta v_L$ (cm <sup>-1</sup> )	0.008	-
$\Delta v_R$ (cm <sup>-1</sup> )	0.003	0.004	$\Delta v_R$ (cm <sup>-1</sup> )	0.001	0.001
$\Delta v_{ms}$ (cm <sup>-1</sup> )	0.003	0.003	$\Delta v_{ms}$ (cm <sup>-1</sup> )	0.003	0.003
$\Delta v$ (FWHM) (cm <sup>-1</sup> ) calculada	0.013	0.009	$\Delta v$ (FWHM) (cm <sup>-1</sup> ) calculada	0.009	0.003
$\Delta v$ (FWHM) (cm <sup>-1</sup> ) experimental	0.012	0.008	$\Delta v$ (FWHM) (cm <sup>-1</sup> ) experimental	0.008	0.004

Para mezclas de un gas dado y otro más ligero (He) aumentaría la velocidad  $u_\infty$  con respecto al gas puro, con lo que aumentaría la anchura de línea (de acuerdo con (4-8), (4-10)). Para mezclas con un componente más pesado disminuiría la velocidad  $u_\infty$  y la anchura de línea sería inferior que la obtenida con el gas puro. Un ejemplo de este hecho se muestra en el capítulo 6 dedicado a mezclas.

Los resultados de la Tabla-IV muestran que el modelo empleado justifica aproximadamente las anchuras de línea obtenidas en distintas condiciones experimentales. Puede observarse también que el ensanchamiento geométrico es el preponderante, y es el factor determinante para la resolución de las medidas, especialmente en las toberas con orificio circular de salida.

Una inspección detallada muestra que en nuestros espectros SRS en chorro supersónico y especialmente en los obtenidos muy cerca del origen no sólo se produce un ensanchamiento de las líneas sino también una modificación de su forma que puede diferir bastante de la forma gaussiana esperada. Tanto el ensanchamiento como la forma varían en general para las distintas líneas del mismo espectro, y en los casos más extremos (presiones altas en la fuente y distancias inferiores a 2-3 diámetros de tobera), puede observarse un desdoblamiento de los picos (ver Figura 4.4). Para tener en cuenta todos estos efectos es preciso emplear un modelo bastante más elaborado que el descrito anteriormente, que tenga en cuenta las distribuciones completas de densidad y temperatura relevantes en cada caso, así como los detalles geométricos de la interacción entre los láseres y el chorro supersónico,



**Figura 4.4:** Espectro SRS de N<sub>2</sub> a 3500 mbar de presión en la fuente y  $x/d_{ef} = 1.25$ , junto con la simulación numérica, según el modelo dado en [SANT96]

y la contribución del ensanchamiento por presión. En la parte inferior de la Figura 4.4 se muestra la aplicación de un modelo de este tipo a uno de nuestros espectros. Este modelo elaborado por J.Santos, [SANT96], se está refinando en la actualidad. El aspecto más notable del espectro mostrado en la Figura es el desdoblamiento de los picos en las líneas más bajas y la explicación física del fenómeno es la siguiente: De acuerdo con los resultados de Askhenas y Sherman, [ASKH66], [MILL88], la disminución de densidades y temperaturas en la dirección perpendicular al eje es mucho más rápida que en la dirección axial, especialmente a distancias cortas; así las temperaturas más frías corresponderían a zonas fuera del eje, para temperaturas bajas están más pobladas las  $J$  más bajas. Los temperaturas más altas corresponden a los espectros en el eje, con las  $J$  bajas menos pobladas que en el caso anterior. Según esto aparecería en las líneas espectrales un valle central correspondiente al eje de la expansión (de mayor temperatura) y dos picos a ambos lados correspondientes a las dos posiciones fuera del eje más frías. La asimetría entre ambos picos se puede explicar con un ligero desplazamiento del foco de los láseres con respecto al eje. Hay que tener en cuenta que la posición de este foco, así como el rango de Rayleigh, se pueden estimar únicamente en forma aproximada, sobre todo para lentes de longitud focal larga.

Una posible solución para evitar la distorsión hubiera sido disminuir la longitud focal de las lentes, pero no es fácil al estar limitados por la cámara de expansión (habría que meter las lentes dentro de la cámara). Otra solución consiste en cruzar ligeramente los haces, pero a expensas de perder señal.

Efectos análogos a los descritos se han observado también en espectros de absorción infrarroja en chorros supersónicos que presentan con los nuestros la similitud de tener un volumen relativamente grande de interacción entre la radiación y el chorro. También en este caso se ha recurrido a un modelo similar para justificar las formas de línea, [GAVE84].

A partir de unos 2 ó 3 diámetros de tobera las distorsiones de las líneas mencionadas anteriormente son mucho menores y los espectros se reproducen bastante bien con formas de línea gaussianas de parecida anchura que puede estimarse aproximadamente a partir de las relaciones (4-7) - (4-12).

## 4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN ESTIMULADA (SRS) DE ETILENO ENFRIADO EN CHORRO SUPERSÓNICO

### 4.4.1 ESPECTROSCOPIA DE VIBRACIÓN ROTACIÓN DE LA MOLÉCULA DE ETILENO

La molécula de etileno  $C_2H_4$  es una molécula trompoasimétrica perteneciente al grupo puntual de simetría  $V_h$ . Tiene doce modos normales de vibración de los cuales  $\nu_7$  (de simetría  $B_{1u}$ ),  $\nu_9$ ,  $\nu_{10}$  ( $B_{2u}$ ),  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{12}$  ( $B_{3u}$ ) son activas sólo en infrarrojo, y  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  (de simetría  $A_g$ ),  $\nu_5$ ,  $\nu_6$  ( $B_{1g}$ ),  $\nu_8$  ( $B_{2g}$ ) son activas sólo en Raman, ( $\nu_4$  es inactiva en infrarrojo y en Raman).

El espectro Raman del etileno ha sido estudiado por Foster, Hills y Jones [FOST77] como parte de un estudio más profundo [HILL75<sup>a,b,c</sup>], [HILL77] en el que se muestra una teoría general para el tratamiento de los espectros Raman de las moléculas trompoasimétricas.

Estudios infrarrojos del etileno, de sus derivados deuterados y de  $^{13}C_2H_4$  son frecuentes en la literatura, pero hasta el momento sólo se ha publicado un trabajo sobre el espectro Raman del  $^{12}C_2H_4$ . Además seis de las doce vibraciones fundamentales del  $C_2H_4$  son activas sólo en Raman y la información de los estados excitados vibracionales correspondientes de los experimentos en infrarrojo se puede obtener sólo a través del análisis de bandas de combinación.

El desarrollo de técnicas de Raman estimulado de alta resolución ha permitido registrar el espectro Raman de bandas vibracionales con resolución cercana al límite Doppler. Estas técnicas se aplicaron primero a bandas muy intensas de las moléculas trompo esféricas, [OWYO78], [McDO80], [ESHE81], [LAVO84], pero experimentos más sofisticados han permitido extender estos métodos al registro del espectro de otras moléculas [FRUN85], [RAHN86].

La única publicación del espectro Raman del  $^{12}C_2H_4$ , [BYER81] contiene entre otras aplicaciones una descripción del espectro CARS (espectroscopía Raman coherente antistokes) de la banda fundamental  $\nu_2$ , registrada en una célula estática y en chorro supersónico.

La traza polarizada correspondiente a la rama Q ( $\Delta J = 0$ ,  $\Delta k = 0$ ) muestra un denso espectro donde la mayoría de las líneas están juntas. Además la dispersión anisótropa con las reglas de selección  $\Delta J = \pm 1$ ,  $\pm 2$ , es al menos un orden de magnitud más débil y las correspondientes transiciones O, P, R y S que pueden usarse para hacer diferencias de combinación son muy difíciles de obtener por esta técnica. Por eso la asignación del espectro es tan difícil.

El enfriamiento del gas molecular en chorros supersónicos simplifica grandemente el espectro como consecuencia de la redistribución de la molécula en unos pocos niveles rotacionales. Así por ejemplo para una temperatura de  $\sim 20$  K, el espectro muestra sólo una docena de transiciones.

*En este trabajo se han registrado los espectros de alta resolución de espectroscopía Raman estimulada (SRS) en su variante de pérdida Raman estimulada (SRL), en la zona correspondiente a la tensión simétrica  $\text{CH}_2$  (banda  $\nu_1$  no permitida en infrarrojo) de la molécula de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , a temperatura ambiente y a 173 K en una célula estanca, y en chorro supersónico a diferentes temperaturas, hasta temperaturas  $\sim 25$  K, [ABAD94<sup>a</sup>].*

El análisis teórico vib-rotacional ha sido llevado a cabo por R. Escribano, miembro también del Departamento de Física Molecular. Se han obtenido valores muy precisos para el origen de la banda y las constantes rotacionales del estado  $\nu_1=1$  de esta molécula. También se han encontrado algunas perturbaciones en la forma de interacciones vib-rotacionales con otros estados vibracionales cercanos.

#### 4.4.2 DETALLES EXPERIMENTALES

El sistema experimental para las medidas de espectroscopía SRS ya ha sido descrito en el segundo capítulo de esta memoria. Como haz de prueba se utilizó un láser de  $\text{Ar}^+$  monomodo y estabilizado en frecuencias que opera a 488 nm, con una potencia de trabajo de 400 mW. Como haz de bombeo, se utilizó la emisión de un láser de colorante en anillo con Rodamina 110, amplificado en tres etapas, bombeado por el segundo armónico de un láser de inyección de Nd:YAG. En las dos primeras etapas de amplificación se usó como colorante Rodamina 6G, y en la última Rodamina B. Se operó con pulsos de 12 ns y 3 mJ a una frecuencia de 14 Hz. El haz de bombeo y el haz de prueba se mezclan colinealmente con polarización paralela en un espejo dicróico y luego se focalizan dentro de la célula Raman o en la cámara de expansión. La señal espectroscópica, dada por la pérdida de intensidad del láser de prueba, se adquiere por medio de un promediador boxcar. El espectro a temperatura ambiente se registró en una célula estanca con una presión de 12 mbar. Las líneas bien aisladas de dicho espectro muestran una anchura de línea de  $0.009 \text{ cm}^{-1}$ , próximo al límite Doppler ( $\sim 0.007 \text{ cm}^{-1}$ ). El espectro a 173 K se registró colocando la célula en un baño de isopropanol fundente. Los chorros supersónicos se formaron expandiendo etileno puro y mezclas de etileno con Ar y He (al 15 y al 16%), a una presión de la fuente entre 5 y 7 bar, a través de la válvula pulsada actuada con solenoide (General Valve) a la cámara de expansión (C-I). Esta válvula se ha descrito con detalle en el capítulo 2. La salida circular de la válvula (de diámetro nominal 0.5 mm) se modificó añadiendo un tubo de cobre aplastado terminado en una rendija de  $\sim 0.012$  cm de ancho y 0.85 cm de largo (tobera  $t_5$  de la Tabla - II), para adecuarla al rango de Rayleigh de los haces focalizados, estimado en 0.6 cm. La resolución experimental de este dispositivo en el cual la expansión es plana, aumenta con respecto a la de una expansión con tobera circular, según se ha comentado en el apartado 4.3. Se han obtenido anchuras de línea de  $0.005 \text{ cm}^{-1}$ . La presión en la cámara se mantuvo en torno a  $10^{-3}$  mbar por medio de la bomba difusora provista de válvula de guillotina (D-V), con  $1000 \text{ ls}^{-1}$  de velocidad de bombeo (ver Figuras 2.16 y 2.17).

Se seleccionaron pulsos de gas de  $500 \mu\text{s}$  de duración. La forma de dichos pulsos de controló con el detector de ionización rápido. Usando la señal de este detector se sincronizaron los pulsos de gas con los pulsos del láser, como se describe en el capítulo 2.

#### 4.4.3 RESULTADOS DE LAS MEDIDAS

Se han registrado espectros de la rama Q ( $\Delta J=0$ ,  $\Delta k=0$ ) de la banda  $\nu_1$  en diferentes condiciones experimentales.

El enfriamiento alcanzado en la expansión supersónica permite una gran simplificación del espectro como consecuencia de la redistribución de la población en unos pocos niveles rotacionales, lo que es de gran ayuda en las asignaciones, sobre todo para la región correspondiente a los valores más bajos de  $k_a$ .

Las subbandas con  $k_a \geq 9$  se asignaron del espectro en una célula con gas estanco a temperatura ambiente, y las  $k_a$  de 6 a 8 del espectro en célula fría, [ABAD94<sup>a</sup>]. Dichos espectros se muestran en la Figura.4.5

En chorro supersónico se registraron espectros en la zona comprendida entre 3020.8 y 3021.9  $\text{cm}^{-1}$  con etileno puro y mezclas de etileno con He y Ar. Los espectros de etileno puro permiten extender la asignación a las primeras J de las series  $k_a = 3$  y 4.

Con los espectros de mezclas se identifican las primeras J de las series  $k_a$  de 0 a 2. Las líneas con  $k_a = 1$  fueron más difíciles de asignar ya que se desdoblan por asimetría. Primero se identificaron las líneas  $2_{02}$  y  $4_{04}$  debido a sus altos pesos estadísticos. Las líneas con  $k_a = 5$  fueron las más difíciles de asignar ya que la primera y más intensa línea de este conjunto aparece en una zona muy congestionada a temperatura ambiente y la población de los niveles correspondientes es demasiado pequeña para ser observada en los espectros en el chorro. Dos de estos espectros en el chorro junto con sus asignaciones y su simulación numérica se muestran en la Figura 4.6.

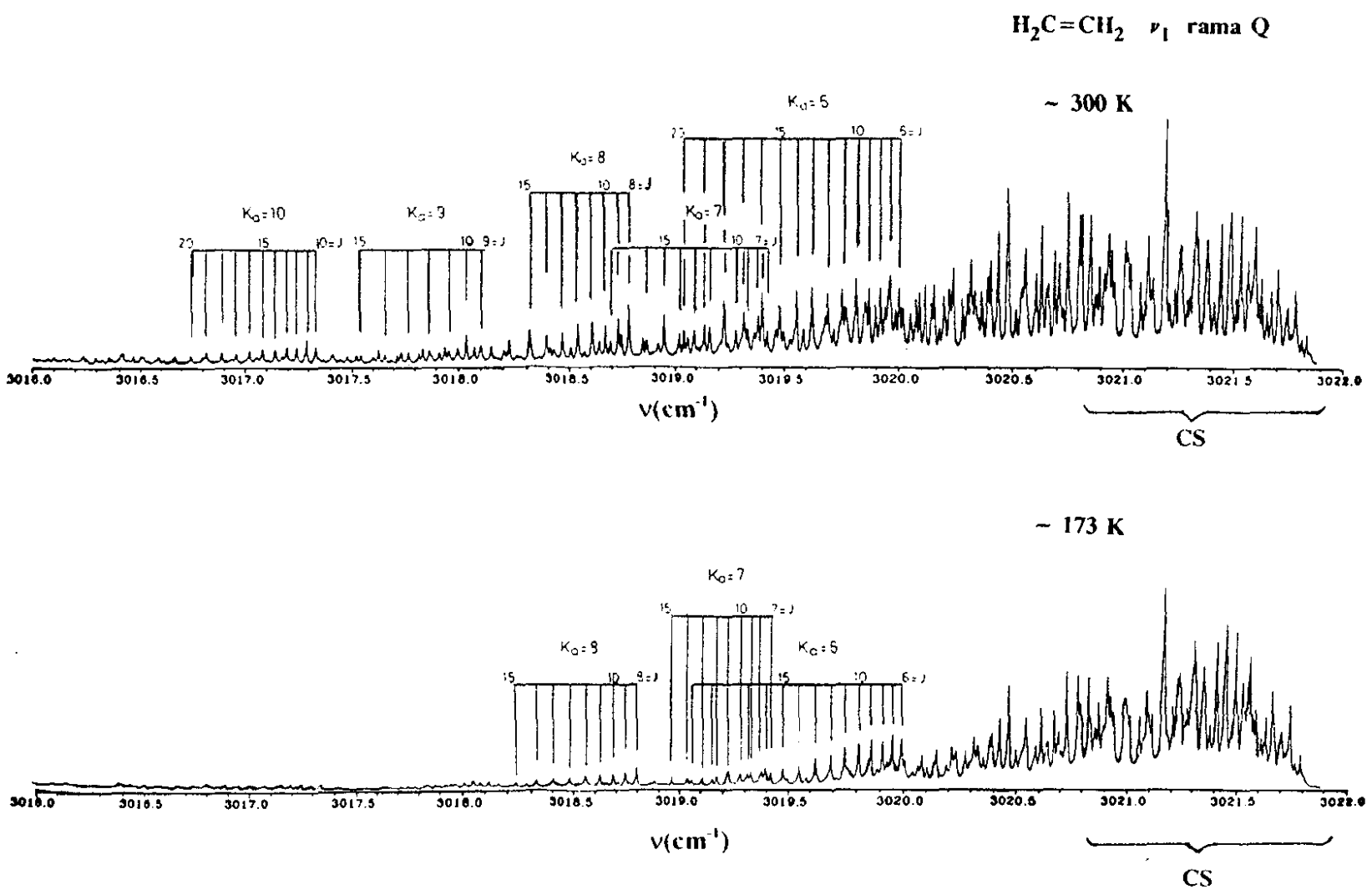
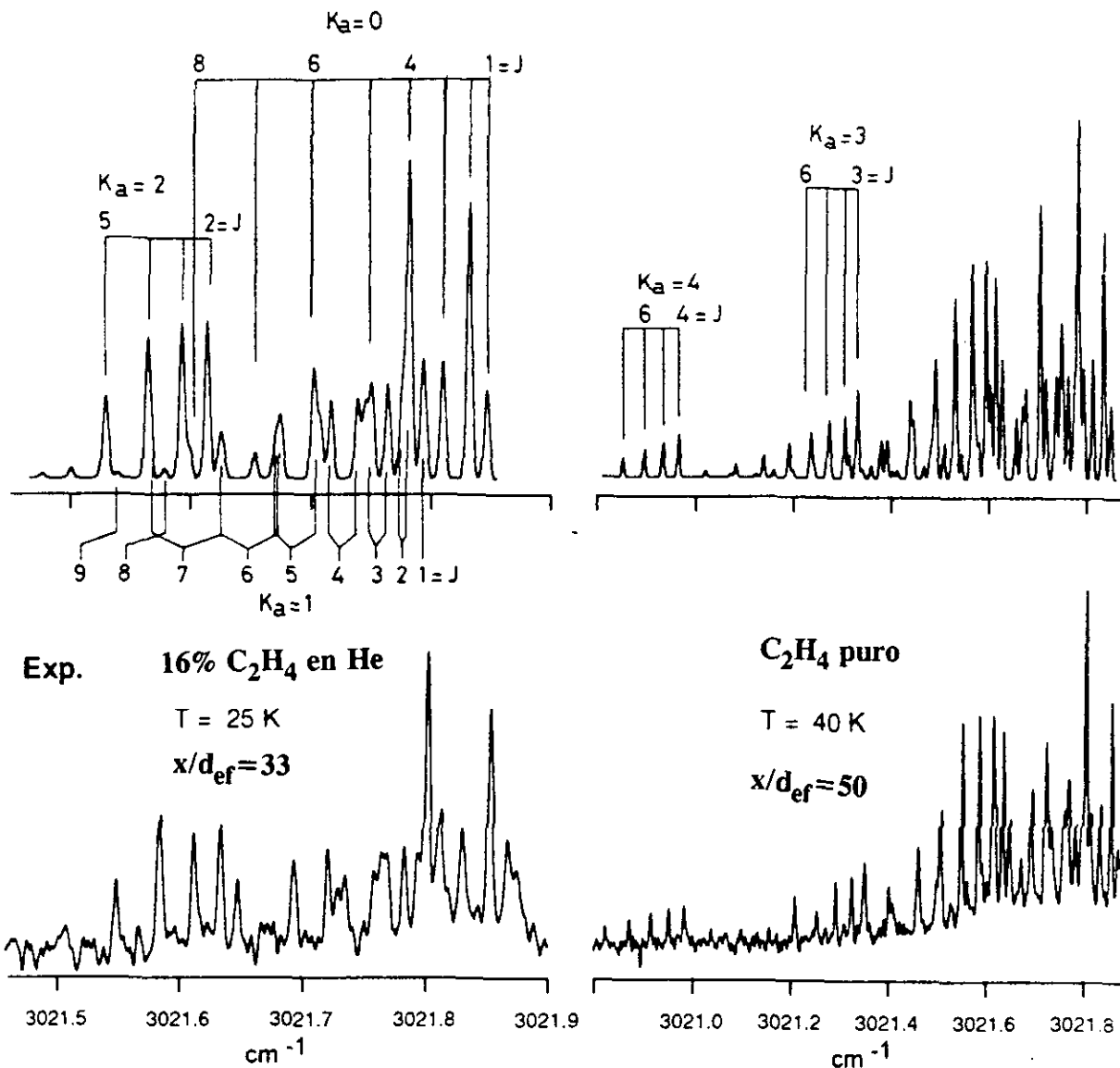


Figura 4.5: Espectros SRS de etileno en una célula estanca a 300 K (figura superior) y a 173 K en una célula fría (figura inferior) CS: zona asignada en los espectros en chorro supersónico

Calc.



**Figura 4.6:** Espectros SRS de etileno para 5000 mbar de presión en la fuente y a distintas distancias axiales, junto con su simulación numérica y la temperatura rotacional correspondiente. Izquierda: etileno al 16 % en He, derecha: etileno puro

Los espectros en el chorro supersónico junto con la simulación numérica se han usado para estimar las temperaturas rotacionales de la expansión. La distribución de los niveles rotacionales es aproximadamente Boltzmann en todos los casos y la precisión en nuestras medidas de temperatura es  $\sim 5$  K.

A partir de la anchura Doppler del espectro se han evaluado las temperaturas translacionales mediante la deconvolución de las funciones de forma de línea experimentales con las funciones instrumentales. Las temperaturas simuladas de esta manera están de acuerdo con las temperaturas rotacionales obtenidas por simulación numérica.

#### 4.4.4 ANÁLISIS. IDENTIFICACIÓN DE PERTURBACIONES

Se ha llevado a cabo un análisis vib-rotacional de las transiciones asignadas para refinar los parámetros del estado  $v_1=1$ . El análisis se hizo en la representación  $I^R$  usando el Hamiltoniano completo de vibración rotación de Watson, [MILL72], [WATS77] y la reducción A, [ABAD94<sup>a</sup>]. Los valores de los parámetros rotacionales para el estado fundamental de esta molécula se han tomado del análisis de diferencias de combinación de Cauuet et al., [CAUU90].

Lo más importante del análisis es el resultado tan preciso para el origen de la banda, calculado en  $3021.85539(78)$   $\text{cm}^{-1}$  en el ajuste, y con una precisión absoluta de  $0.001$   $\text{cm}^{-1}$ , estimada a partir de la precisión de las líneas de  $I_2$  usadas como referencia para nuestras medidas (ver capítulo 2). Las constantes rotacionales y las constantes de distorsión centrífuga se muestran en la Tabla -V

Tabla - V: Parámetros vib-rotacionales<sup>a)</sup> del estado  $v_1=1$  del  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  en la reducción A.

		$\Delta^b$	$\Delta$ [FOST77]
A	4.80511 (11)	0.05950	0.0493 (16)
B	0.996429 (23)	0.00463	0.001 (4)
C	0.824911 (18)	0.00313	0.002 (5)
$\Delta_J$	1.399 (45)		
$\Delta_{JK}$	0.849 (99)		
$\Delta_K$	0.792 (34)		
$\delta_J$	0.278 (28)		
$\delta_K$	0.100 (25)		
$\phi_J$	-1.688		
$\phi_{JK}$	-0.10009 (25)		
$\phi_{KJ}$	-0.758 (17)		
$\phi_K$	-1.048 (35)		
$L_{JJKK}$	1.402 (38)		
$\nu_0$	3021.85539 (78)		
rms	0.0030		
n° de datos	230		

<sup>a)</sup> Todos los parámetros en  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>b)</sup> Los valores de  $\Delta$  indican diferencias entre parámetros como (estado fundamental - estado  $v_1=1$ )

Se han observado algunas perturbaciones en el espectro. Se pueden explicar en términos de interacciones vib-rotacionales como la interacción de Coriolis y la resonancia de Fermi, [HERZ91<sup>b</sup>].

La interacción de Coriolis tiene lugar cuando dos vibraciones normales de una molécula pueden inter-excitarse por efecto de una rotación molecular. Produce un desplazamiento en energía de los niveles vib-rotacionales en el sentido de aumentar su separación respecto a su posición sin perturbar. De igual manera, la resonancia de Fermi entre dos niveles aumenta la energía del nivel superior y reduce la energía del nivel inferior, los niveles se "repelen" mutuamente.

En los espectros se ha observado una interacción de Coriolis de *tipo c* entre el estado  $v_1=1$  (de simetría  $A_g$ ) y el estado  $v_5=1$  (de simetría  $B_{1g}$ ), situado  $50\text{ cm}^{-1}$  por encima, que ocurre para líneas con  $\Delta k_a = \pm 1$ .

Usando los parámetros vib-rotacionales de Foster et al., [FOST77] hemos calculado los niveles de energía de los estados  $v_1=1$  y  $v_5=1$ . El esquema de estos niveles se muestra en la Figura 4.7. La diferencia de energía entre los niveles  $k_a$  de  $v_1=1$  y los niveles  $k_a-1$  de  $v_5=1$ , comienza siendo negativa, se hace más pequeña en valor absoluto a medida que aumenta  $k_a$ , y luego cambia de signo para  $k_a \sim 9$ . Aunque el parámetro de Coriolis para esta perturbación es pequeño ( $\zeta_{1,5}^c = 0.05$ ), su efecto produce un desplazamiento de los niveles con  $k_a=9$  de  $v_1=1$  de  $\sim 0.04\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el calculado según la predicción teórica con los parámetros de la Tabla - V es de  $\sim 0.07\text{ cm}^{-1}$ . Esto indica que pueden subsistir otras perturbaciones, como por ejemplo, una interacción de Coriolis de *tipo a* entre el estado  $v_1=1$  y el estado  $v_4=v_6=v_{10}=1$  (de simetría  $B_{2g}$ ) situado a  $3075\text{ cm}^{-1}$ , y una resonancia de Fermi entre los estados  $v_1=1$  y  $v_2=v_3=1$  (de simetría  $A_g$ ) situado a  $2960\text{ cm}^{-1}$ .

Un estudio más completo de dichas perturbaciones requeriría un espectro más extenso y estudios de las ramas O, P, R y S que no son accesibles en la presente investigación.

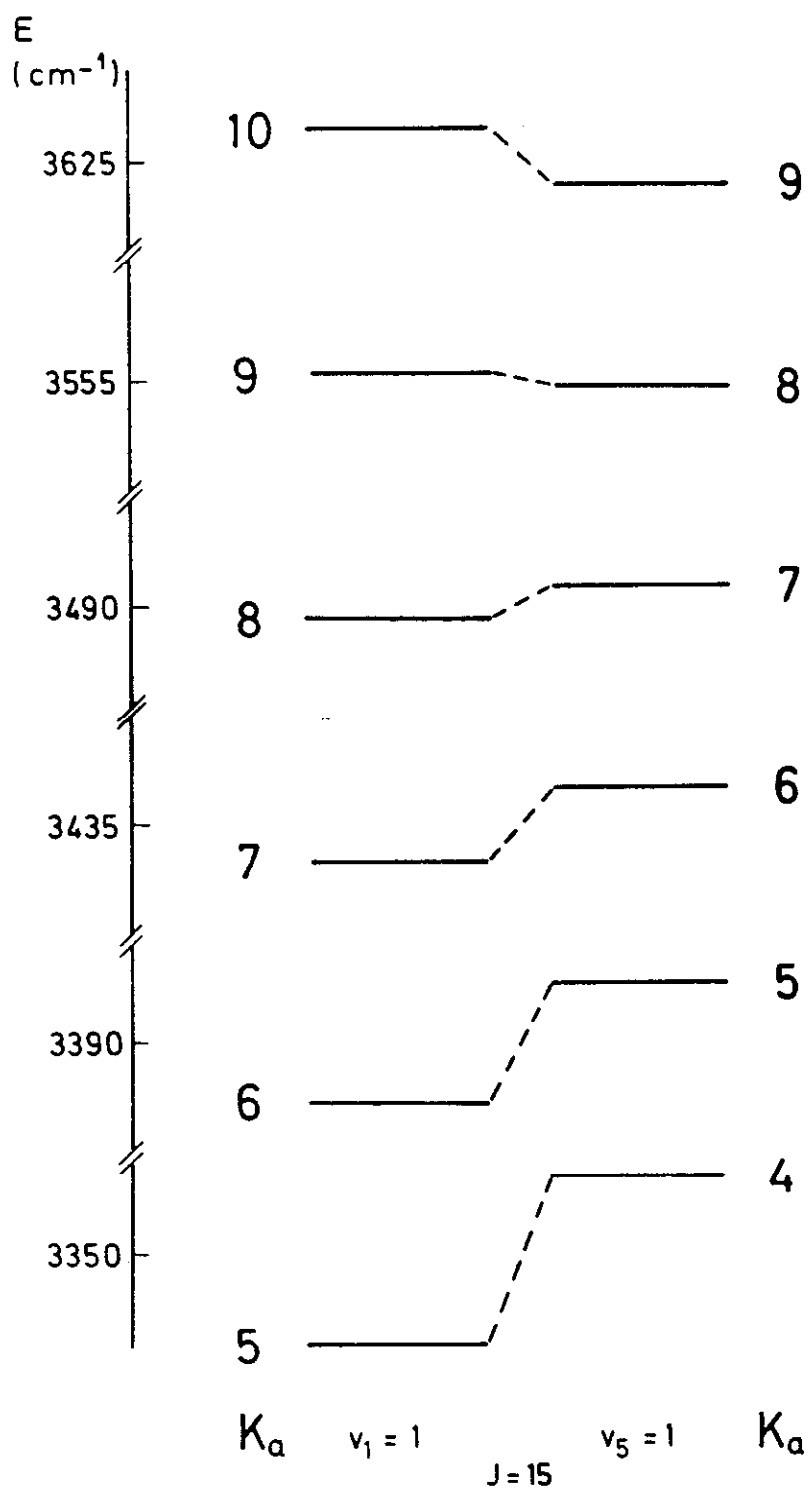


Figura 4.7: Esquema de niveles de energía rotacionales para los estados  $v_1=1$  y  $v_5=1$

## 4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN ESTIMULADA (SRS) DE ETANO ENFRIADO EN CHORRO SUPERSÓNICO

### 4.5.1 ESPECTROSCOPIA DE VIBRACIÓN ROTACIÓN DE LA MOLÉCULA DE ETANO. EL PROBLEMA TORSIONAL

La molécula de etano  $C_2H_6$  es una molécula clave en la física molecular debido a que es el hidrocarburo más sencillo que presenta rotación interna o torsión en torno al enlace C-C, y ha sido desde hace muchos años objeto de numerosos estudios espectroscópicos. Debido precisamente a esta torsión los grupos puntuales de simetría que se han venido utilizando con éxito para clasificar los estados vibracionales y electrónicos de las moléculas poliatómicas cuasi-rígidas no son válidos para las moléculas no-rígidas (sin considerar la torsión la molécula de etano pertenecería al grupo  $D_{3d}$ ).

Para caracterizar este tipo de moléculas con movimiento torsional se utilizan los denominados grupos moleculares de simetría (MS), en el caso del  $C_2H_6$ , el grupo  $G^+_{36}$ . En las referencias [LAUR93,94] se explica muy detalladamente este grupo de simetría para la molécula de etano.

En la aproximación semirígida  $D_{3d}$  esta molécula tiene doce grados internos de libertad, de los cuales los modos de vibración,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$  (de simetría  $A_{4s}$ ) y  $\nu_7$ ,  $\nu_8$ ,  $\nu_9$  ( $E_{1d}$ ) son activos en infrarrojo, y  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  ( $A_{1s}$ ) y  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{12}$  ( $E_{2d}$ ) son activos en Raman, y la torsión  $\nu_4$  es inactiva.

Debido a su elevada simetría y al problema torsional, esta molécula representa un gran desafío espectroscópico tanto desde el punto de vista teórico como experimental.

El problema torsional del etano no ha progresado lo suficiente debido fundamentalmente a que los tránsitos espectroscópicos directos entre niveles torsionales son difícilmente observables tanto en espectros de absorción de infrarrojo como en Raman. Más aún, la ausencia de momento dipolar permanente en el estado fundamental dificulta grandemente la observación del espectro de rotación pura de microondas, en los que la torsión se manifestaría en un desdoblamiento de las líneas.

Un estudio muy detallado del problema torsional del etano, así como de sus derivados deuterados se muestra en la referencia [FERN90].

Hasta el momento se han hecho varios estudios en infrarrojo y en Raman. Las cinco bandas fundamentales activas en infrarrojo se han estudiado con media o alta resolución. Un estudio muy completo de la banda  $\nu_9$  y su primera banda caliente torsional se muestra en las referencias [SUSS82], [BLAS90]. También Susskind [SUSS74<sup>a</sup>] ha estudiado las bandas  $\nu_6$  y  $\nu_8$ . Para las bandas  $\nu_5$  y  $\nu_7$  se han obtenido datos muy buenos en alta resolución, [PINE82], donde se han asignado también muchas transiciones vib-rotacionales. No obstante subsisten numerosas perturbaciones aparte de las de vibración-torsión aún no interpretadas. Se han hecho también estudios de bandas de combinación  $\nu_1 + \nu_4$  y  $\nu_{12} + \nu_4$ , donde está involucrado

el primer estado de torsión  $\nu_4$ , [SUSS74<sup>a,b</sup>].

De los seis modos fundamentales activos Raman se han estudiado en baja resolución las bandas  $\nu_{10}$  y  $\nu_{11}$ , [LEPA66]. La banda  $\nu_{12}$ , [HELV87], es una banda muy débil y todavía no se ha dado ninguna interpretación del espectro. La banda  $\nu_2$ , mucho menos intensa que la anterior, no se ha observado directamente. Está solapada con otra estructura vib-rotacional más fuerte y se conoce de modo indirecto por medio de la banda de diferencia  $\nu_2-\nu_3$ , [FERN89]. La banda  $\nu_3$  ha sido investigada recientemente en alta resolución en las referencias [BERM92], [KAHT93], donde se muestra una interpretación muy detallada de la estructura de rotación-torsión.

*El objetivo de esta parte del trabajo, [ABAD94<sup>b,c</sup>], era el registro para su posterior interpretación de los espectros de alta resolución obtenidos mediante la técnica de espectroscopía Raman estimulada (SRS). Se ha estudiado la banda  $\nu_1$  correspondiente a la tensión simétrica C-H. Este modo ha sido estudiado previamente en otros trabajos en baja y alta resolución. En baja resolución, [DOMI87], se muestra un análisis de la fuerte resonancia de Fermi entre  $\nu_1$  y varios sobretonos y niveles de combinación de los modos de flexión. El trabajo en alta resolución [ESHE82] contiene uno de los primeros espectros en espectroscopía Raman estimulada con una descripción parcial de la estructura fuertemente perturbada de la región correspondiente a la tensión simétrica C-H. No obstante nosotros hemos obtenido una mejor resolución y una más baja temperatura rotacional.*

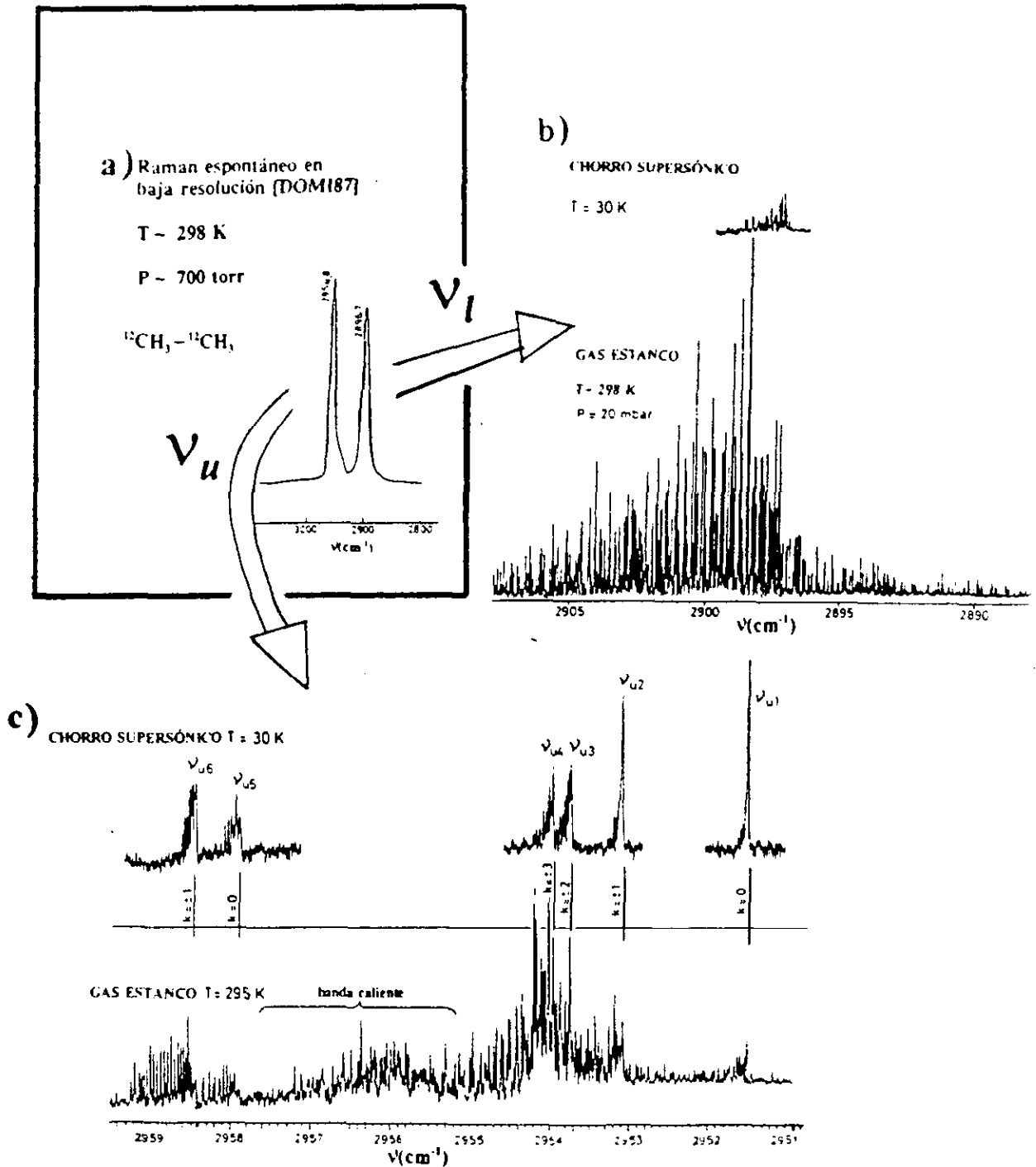
*Los espectros SRS se han registrado a temperatura ambiente en una célula estanca y a una presión de 20 mbar, y en chorro supersónico a diferentes temperaturas (variando la distancia en el eje del haz) hasta  $\sim 17$  K.*

La asignación de dichos espectros la han llevado a cabo S.Montero y C.Domingo, miembros también del Departamento de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia, y con una amplia experiencia en esta molécula [DOMI87], [FERN89], [BERM92], [KAHT93]. El análisis teórico lo ha realizado S.Montero.

Los espectros se han analizado en términos del Hamiltoniano simplificado de vibración-torsión-rotación. Además de las fuertes resonancias de Fermi conocidas se han identificado varias interacciones de Coriolis torsionales. Este estudio se puede ver en las referencias [ABAD94<sup>b,c</sup>].

#### 4.5.2 CARACTERÍSTICAS EXPERIMENTALES

El sistema experimental para las medidas de espectroscopía se ha descrito ya previamente (ver capítulo 2). Como haz de prueba se utilizó el láser de  $\text{Ar}^+$  a 514 nm. Como haz de bombeo se utilizó la emisión del láser de colorante en anillo con Rodamina 6G. Como colorante en las tres etapas del amplificador se utilizó Sulforrodamina 640. Se operó con pulsos de 12 ns de anchura y 7 mJ de potencia a una frecuencia de 14 Hz. La anchura de línea de los espectros así obtenidos es de  $0.008 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.8:** Espectro en baja resolución de la molécula de  $\text{C}_2\text{H}_6$ , junto con los espectros SRS en alta resolución de las dos regiones de la resonancia de Fermi  $\nu_u$  y  $\nu_l$ . La banda caliente es asignada como  $\nu_u + \nu_4 - \nu_4$ , la primera banda caliente torsional de  $\nu_u$ .

Los chorros supersónicos se formaron expandiendo etano puro a una presión de la fuente de 4 bar a través de la válvula pulsada de mecanismo piezoeléctrico (Lasertechnis) a la cámara de expansión (C-I). Esta válvula se ha descrito previamente en el capítulo 2. Se utilizó una tobera circular ( $t_2$  de la Tabla-II) de 500  $\mu\text{m}$  de diámetro nominal, pero a una presión en la fuente de 4 bar el diámetro efectivo calculado a partir del flujo de gas a la cámara es de 265  $\mu\text{m}$ . La presión en la cámara se mantuvo en torno a  $10^{-3}$  mbar por medio de la difusora (D-I) de 2000  $\text{l s}^{-1}$  de velocidad de bombeo. Se seleccionaron pulsos de 400  $\mu\text{s}$  de duración a una frecuencia de 14 Hz.

Los espectros en el chorro se registraron variando la distancia entre la tobera y los láseres entre 1 y 6 mm. A 3 mm se llegó a un compromiso entre una muy buena relación señal ruido y baja temperatura (estimada en 30 K).

### 4.5.3 DESCRIPCIÓN DE LOS ESPECTROS

A temperatura ambiente, la rama Q más intensa aparece concentrada en dos regiones, la denominada región inferior  $\nu_l$  entre 2887-2908  $\text{cm}^{-1}$  y la región superior  $\nu_u$  entre 2950-2960  $\text{cm}^{-1}$ . Ambas regiones muestran una densa estructura de niveles rotacionales en el espectro a temperatura ambiente. Se han registrado varios espectros enfriados en chorro supersónico. Por ejemplo a 3 mm de la tobera para una presión en la fuente de 4 bar, el espectro frío correspondiente a la región inferior  $\nu_l$  se ha reducido a una única banda, mientras que el correspondiente a la región superior,  $\nu_u$ , se ha reducido a seis subbandas denominadas  $\nu_{u1}$  situada en 2951.501  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{u2}=2953.11$ ,  $\nu_{u3}=2953.74$ ,  $\nu_{u4}=2953.98$ ,  $\nu_{u5}=2957.89$  y  $\nu_{u6}=2958.456$   $\text{cm}^{-1}$ .

Estas seis subbandas tienen números cuánticos rotacionales  $k=0$  ( $\nu_{u1}$ ,  $\nu_{u5}$ ),  $k=1$  ( $\nu_{u2}$ ,  $\nu_{u6}$ ),  $k=2$  ( $\nu_{u3}$ ) y  $k=3$  ( $\nu_{u4}$ ). De particular interés es la subbanda  $\nu_{u6}$  donde se pueden identificar transiciones desde  $J=10$  hasta  $J=22$  tanto en el espectro a temperatura ambiente como en el espectro en el chorro.

En la Figura 4.8 se muestra el espectro en baja resolución de la referencia [DOMI87], donde aparecen las dos regiones de resonancia de Fermi  $\nu_l$  y  $\nu_u$ , junto con nuestros espectros en alta resolución tanto a temperatura ambiente como en chorro supersónico a  $\sim 30$  K.

Un detalle ampliado de la subbanda  $\nu_{u1}$  se muestra en la Figura 4.9. Las subbandas  $\nu_{u2}$ ,  $\nu_{u3}$ , y  $\nu_{u4}$  se muestran en la Figura 4.10. En la Figura 4.11 se muestran la subbandas  $\nu_{u5}$  y  $\nu_{u6}$ .

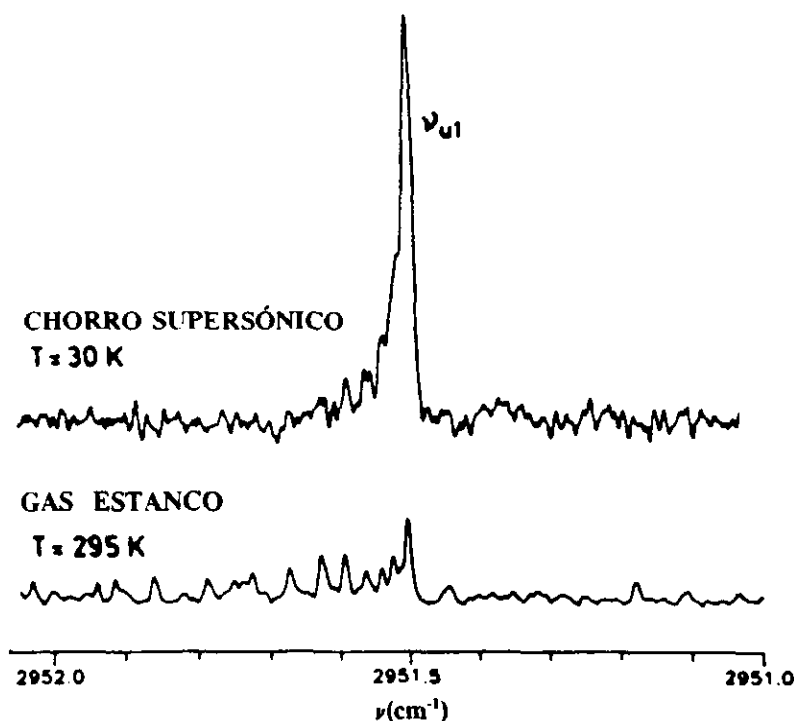


Figura 4.9: Espectro Raman estimulado de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$ . Detalle de la subbanda  $\nu_{u1}$ , asignado a la rama  $k=0$ .

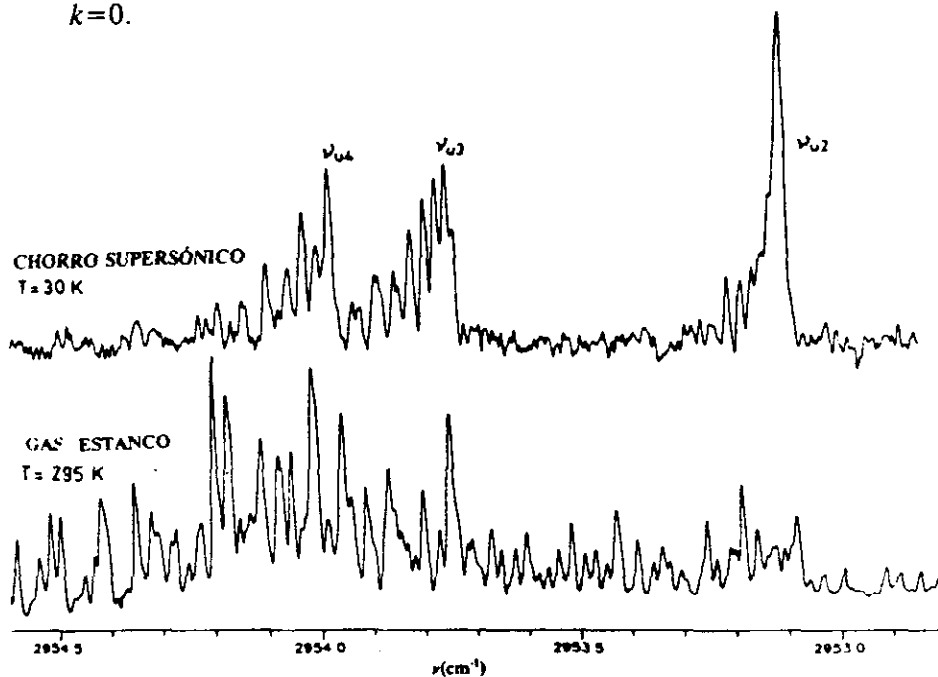


Figura 4.10: Espectro Raman estimulado de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$ . Detalle de las subbandas  $\nu_{u2}$ ,  $\nu_{u3}$ , y  $\nu_{u4}$ , asignadas a las ramas  $|k|=1$ ,  $|k|=2$  y  $|k|=3$ .

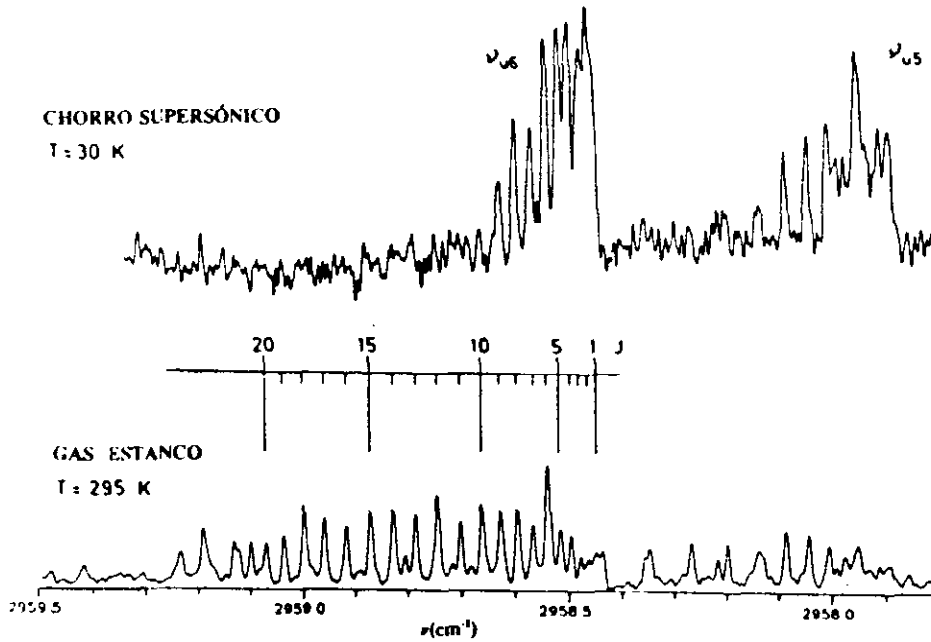


Figura 4.11: Detalle de las subbandas  $\nu_{05}$  y  $\nu_{06}$ , asignadas a las ramas  $k=0$  y  $|k|=1$ .

En la región correspondiente a  $\nu_1$  desaparecen todas las líneas en el espectro en el chorro excepto las líneas comprendidas en la región  $2896\text{-}2899\text{ cm}^{-1}$ . Esto restringe grandemente las transiciones con  $\Delta J=0$ ,  $\Delta k=0$  a los valores con  $J \leq 10$  y  $k \leq 4$ . Incluso los niveles con  $J \leq 10$  y  $|k| \leq 4$  están considerablemente perturbados. Un detalle de este espectro en la región entre  $2896\text{-}2899\text{ cm}^{-1}$  del gas en estanco y el correspondiente en el chorro supersónico se muestra en la Figura 4.12. La localización de la cabeza de la banda es de  $2897.2\text{ cm}^{-1}$ .

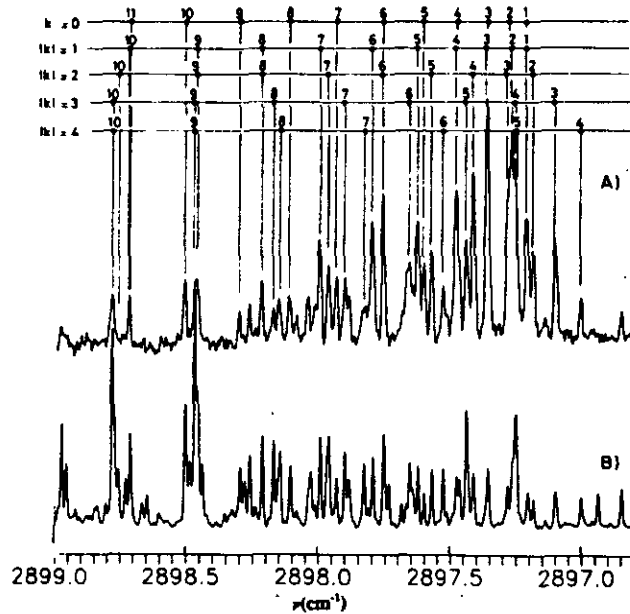


Figura 4.12: Espectro Raman estimulado de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$  de la región  $\nu_1$  para  $J \leq 10$ . A) Espectro en chorro supersónico a 30 K, B) Espectro del gas estanco a 295 K y 20 mbar.

#### 4.5.4 ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN

El análisis de dichas bandas se ha hecho usando un Hamiltoniano  $11 \times 11$ , ver la referencia [ABAD94<sup>b</sup>]. Los elementos  $H_{ij}$  se expresan en la base de vibración-torsión-rotación factorizada en la forma  $|\nu\rangle = |\text{vib}\rangle|\text{tor}\rangle|\text{rot}\rangle = |\nu_1, \nu_2, \nu_6, \nu_8^{18}, \nu_{11}^{111}, \nu_{12}^{112}\rangle |v_4^\Gamma\rangle |J, k\rangle$  donde  $\nu_i (i \neq 4)$  son los números cuánticos vibracionales y  $l_i (i=8, 11, 12)$  son los números cuánticos del momento angular vibracional para los modos doblemente degenerados;  $v_4=0, 1, 2, \dots$  describe los estados torsionales y  $\Gamma = A_{1s}, E_{3d}, E_{3s}, A_{3d}$  para  $v_4 = \text{par}$  ó  $\Gamma = A_{1d}, E_{3s}, E_{3d}, A_{3s}$  para  $v_4 = \text{impar}$ , son las simetrías de los subniveles torsionales de acuerdo con el grupo doble  $G_{36}^+$ , [FERN89];  $|J, k\rangle$  son las funciones de onda del rotor rígido rotacional.

Los elementos diagonales  $H_{ii}$  corresponden a las energías de vibración-torsión-rotación, incluyendo los desdoblamiento de Coriolis  $\zeta^{\alpha} (i=2, 3, 4 \text{ y } 5)$ . Los elementos no diagonales  $H_{ij}$  incluyen las dos clases de interacciones consideradas: la interacción de Coriolis torsional  $\zeta^{\alpha}$  en los términos  $H_{ij} (ij=12, 13, 14, 15, 46 \text{ y } 56)$  y las resonancias de Fermi, en los términos  $H_{ij} (ij=111, 711, 811, 911 \text{ y } 1011)$

Ni  $\nu_1$  ni  $\nu_u$  pueden ser identificados como modos fundamentales puros. De acuerdo con el análisis en baja resolución [DOMI87],  $\nu_1$  y  $\nu_u$  se pueden escribir predominantemente en términos de  $\nu_1, 2\nu_8^0$  y  $2\nu_{11}^0$ .

Además en la región superior  $\nu_u$  se produce un desdoblamiento de niveles para todos los valores de  $k$ . Esto se debe a dos fuertes interacciones de Coriolis torsionales entre los niveles  $2\nu_8^0$  y  $\nu_8^{\pm 1} + \nu_{12}^{\mp 1} + \nu_4^{\Gamma}$  y entre  $\nu_8^{\pm 1} + \nu_{12}^{\mp 1} + \nu_4^{\Gamma}$  y  $2\nu_{10}^0 + 2\nu_4$  ( $\nu_4$  indica el modo torsional), superpuestas al desdoblamiento de los niveles  $\nu_8^{\pm 1} + \nu_{12}^{\mp 1} + \nu_4^{\Gamma}$  se desdoblan por perturbación vib-rotacional de Coriolis alrededor del eje  $z$ . Un esquema de dichas perturbaciones se muestran en la Figura 4.13.

Otras interacciones como la interacción de vibración-torsión entre  $\nu_1$  y  $n\nu_4$  son aquí menos importantes que para el nivel fundamental  $\nu_3$ , [BERM92].

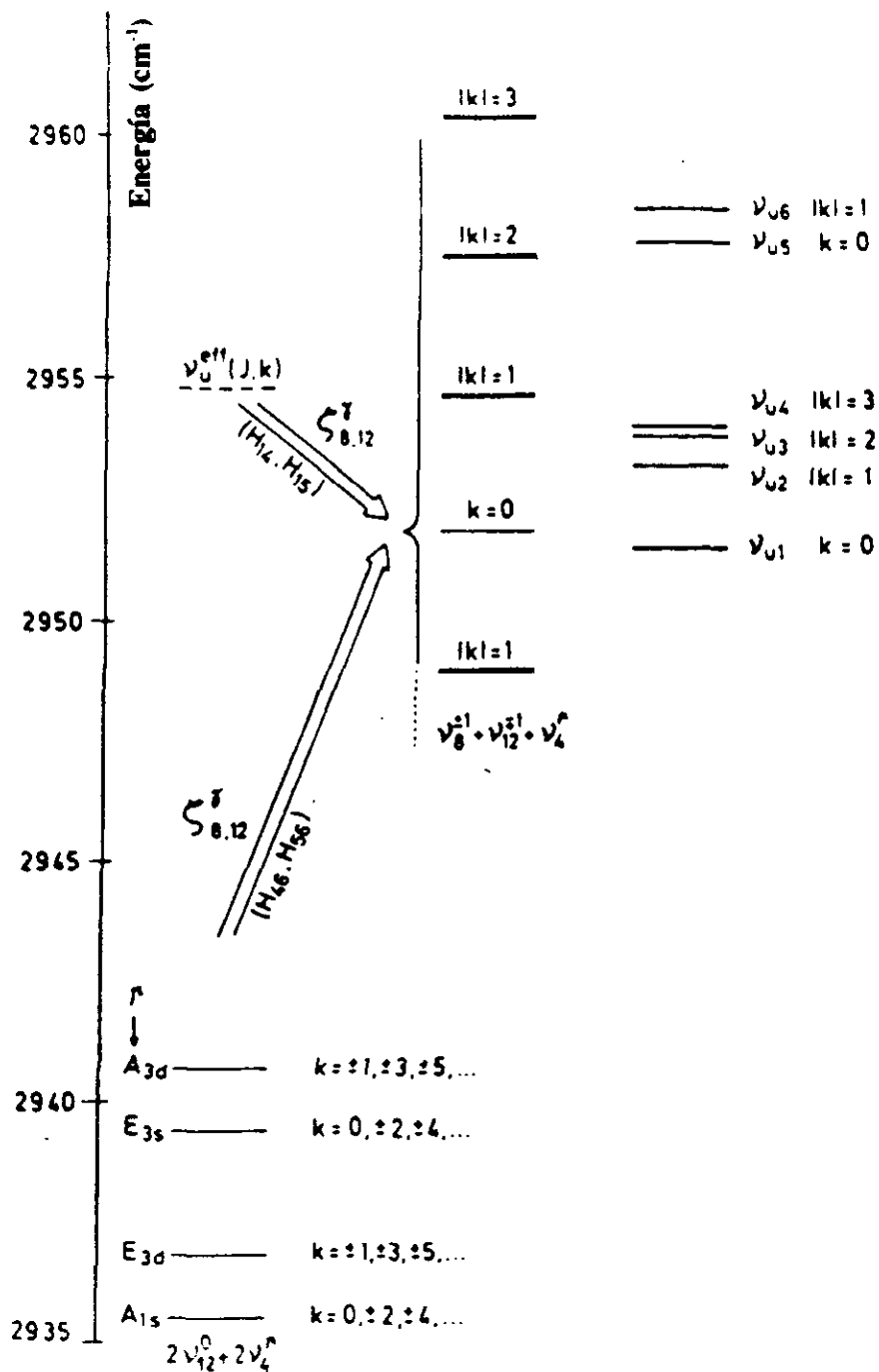


Figura 4.13: Diagrama de las principales perturbaciones de Coriolis torsionales en la región  $\nu_u$ .

## **CAPÍTULO 5**

### **RELAJACIÓN Y CONDENSACIÓN EN EXPANSIONES SUPERSÓNICAS DE GASES PUROS**

## 5.1 RELAJACIÓN Y CONDENSACIÓN

En el capítulo anterior se describe el empleo de chorros supersónicos como herramienta para simplificar y ayudar a interpretar espectros complicados. En este capítulo y en el siguiente se utiliza de modo complementario información espectroscópica bien conocida como herramienta para la descripción y análisis de procesos relevantes en chorros supersónicos.

Como ya se comentó en el capítulo 1, una característica fundamental de los chorros supersónicos es la transformación muy eficiente de energía interna en energía cinética en la dirección del flujo. En general no todos los modos energéticos moleculares contribuyen por igual; así, en moléculas pequeñas, los modos vibracionales difíciles de relajar por colisión y sólo excitados apreciablemente a temperaturas altas, apenas contribuyen mientras que el componente translacional de la energía interna se relaja casi completamente y se transforma en energía cinética del flujo; de hecho la transferencia de momento cinético es tan eficiente que solo cesa cuando cesan las colisiones y se toma la temperatura translacional terminal estimada a partir de medidas de tiempo de vuelo como indicación del "final" de la expansión, [TOEN77], [BEIJ81]. La relajación rotacional constituye un caso intermedio entre la vibración y la translación, aunque mas cercano a esta última.

En casi todos los gases la eficiencia de la relajación rotacional debida a colisiones es grande, por lo que los tiempos característicos de relajación rotacional son muy pequeños en la mayoría de las circunstancias. Existen sin embargo algunos procesos dinámicos en los que la diferencia local entre las temperaturas rotacional y translacional puede ser significativa. Dos de esos procesos son las ondas de choque y las ondas ultrasónicas y buena parte de los datos sobre tiempos de relajación rotacional proviene de medidas de ensanchamiento de ondas de choque y de absorción y dispersión ultrasónica (ver [LAMB77] y las referencias allí citadas). Otra situación en la que es posible apreciar en ocasiones un desequilibrio local entre translación y rotación es precisamente la que nos ocupa, la expansión supersónica de gases a vacío.

Para el estudio de la relajación rotacional en expansiones supersónicas se ha utilizado una gran variedad de técnicas experimentales (ver p.ej [CAMP84<sup>b</sup>]) que incluyen las medidas de tiempo de vuelo en el haz molecular, [MILL67], [GALL74], la fluorescencia inducida por un haz de electrones, [MARR67], [COE79], [BELI94], espectroscopía Raman espontánea, la espectroscopía Raman coherente (fundamentalmente en su versión CARS), la absorción infrarroja, [BASS81], la fluorescencia inducida por laser (LIF), [McCL79], [DÜTT83], la espectroscopía fotoelectrónica, [POLL82] y la espectroscopía de ionización multifotónica resonante, (REMPI), [HOPK81], [MAZE90].

La información obtenida con estas técnicas ha sido muy diversa. En unos casos se han inferido las temperaturas rotacionales terminales de modo indirecto a partir de las medidas de la temperatura translacional final en la expansión, [MILL67], [GALL74]. A veces se han medido espectroscópicamente las distribuciones terminales de estados internos, [BASS81], [McCL79], [DÜTT83], [POLL82], en otras ocasiones se han determinado directamente estas

distribuciones de estados en distintos puntos del chorro supersónico [MUNT62], [MARR67], [SILV76], [LUIJ81], [BALD82], [HUBE82], [HUIS86], [ILYU90], [MAZE90], [BELI94]. En la mayor parte de los estudios citados se utilizó la ecuación lineal de relajación (1-33) para el análisis de los datos experimentales.

Las peculiares características de enfriamiento y enrarecimiento típicas de los chorros supersónicos, hacen de ellos un medio adecuado para la formación de agregados moleculares de diverso tamaño así como para el estudio de sus propiedades estructurales y dinámicas y, además, de los procesos de nucleación homogénea y condensación. La información sobre clusters de tamaño pequeño y mediano puede obtenerse por medio de una gran variedad de técnicas espectroscópicas (Microondas, IR y Raman espontáneo y coherente, LIF, REMPI) que cubren una amplia región de longitudes de onda (ver [CAST86], [CELI86], [RMIL88], [NESB88], [COHE91], [HUIS92] y las referencias allí citadas).

Para la investigación experimental de grandes agregados y de procesos de nucleación y condensación en expansiones supersónicas se han empleado también diversos métodos. Así, para la estimación del tamaño medio de los clusters producidos una vez terminada la expansión, se ha utilizado la espectrometría de masas, [GSPA73], [HAGE72], [GOLO72], y la difracción de electrones, [FARG76, 81, 84], [KIM82], [BART86, 95], y para la observación de tamaño medio a lo largo del chorro supersónico se ha empleado dispersión Rayleigh, [STEI72], [KOPP87], [GODF83]. Las técnicas espectroscópicas usadas en el estudio de agregados pequeños y medios no son aquí tan útiles aunque en algunos casos favorables se han podido usar para estudiar fenómenos de transiciones de fase a lo largo de la expansión, [BECK90]. Los datos sobre nucleación y condensación de chorros supersónicos complementan a los obtenidos con otras técnicas basadas fundamentalmente en cámaras de niebla (ver [HEIS94] y las referencias allí citadas). Para el análisis de los datos de nucleación y condensación se hace uso de las teorías y modelos descritos en el capítulo 1, [HAGE72, 74, 81, 87], [WEGE70], [DÜKE81], [KOPP87], pero hasta la fecha, los conocimientos sobre el tema siguen siendo bastante empíricos.

Así pues, hay fundamentalmente dos fenómenos que dan lugar al alejamiento de la conducta isentrópica en un chorro supersónico. El primero de ellos es la pérdida del equilibrio entre los distintos grados de libertad moleculares debido a una frecuencia relativamente pequeña de colisiones. Este es un fenómeno típico de expansiones "débiles" (i.e. valor bajo de  $P_0 d_{ef}$ ). El segundo de estos fenómenos son los procesos de agregación muy frecuentes en sustancias fácilmente condensables, pero que también se dan en expansiones "fuertes" de sustancias no condensables.

*En el presente capítulo se ha realizado un estudio sistemático de expansiones supersónicas de  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$  cubriendo una amplia zona de valores del producto  $P_0 d_{ef}$  (de 150 a 7000 mbar cm). Todos los experimentos se han llevado a cabo utilizando como fuente de los haces la válvula pulsada con orificio circular y de mecanismo solenoidal  $t_4$  descrita en los capítulos 2 y 3. La temperatura de estancamiento en la fuente de los haces fue en todos los casos la temperatura ambiente del laboratorio ( $\sim 296$  K). En estos experimentos se ha obtenido una gama muy diversa de comportamientos frente a la expansión que incluyen,*

junto a conductas aproximadamente isentrópicas, desviaciones claras atribuibles a los procesos de relajación y condensación mencionados en el párrafo anterior.

Las moléculas de  $N_2$  y  $CH_4$  son pequeñas, poco condensables, sus espectros son bien conocidos y tienen distinto coeficiente adiabático, lo que debe dar lugar a un distinto comportamiento de ambas en la expansión. De hecho en el capítulo 3 se aprovecharon estas características y se utilizaron expansiones de estas sustancias, con conductas aproximadamente isentrópicas, como prueba de la validez de los diámetros efectivos de la válvula pulsada estimados a partir del flujo de gas a través de la tobera. En este capítulo se extiende el estudio a expansiones más débiles y a expansiones más fuertes para obtener información sobre los procesos de relajación interna y agregación comentados más arriba.

La relajación colisional de la rotación en la molécula de  $N_2$  ha sido muy estudiada tanto teórica como experimentalmente (ver más adelante) y es por tanto la más apropiada para comprobar la adecuación de nuestro sistema experimental para este tipo de estudios. Sobre la molécula de  $CH_4$  la información es más escasa, y para ambas sustancias existen discrepancias en los datos de la bibliografía.

Aunque en los chorros supersónicos de  $N_2$  y  $CH_4$  formados en las condiciones más habituales no se produce una agregación apreciable, es posible formar clusters incluso de gran tamaño aumentando lo suficiente el valor de  $P_0 d_{ef}$  y disminuyendo la temperatura de la tobera, [FARG84], [BECK90]. La molécula de  $CO_2$  es, en contraste con las anteriores, muy condensable y forma agregados con suma facilidad incluso en condiciones de expansión muy "suaves" y constituye también un modelo para los estudios de agregación en chorros supersónicos. De hecho se han llevado cabo estudios de agregados de  $CO_2$  que varían en tamaño desde el dímero a clusters con miles de moléculas, [HAGE72], [STEI72], [TORC84], [PUBA85], [WALS87], [JUCK87, 88], [FRAS87].

Las técnicas experimentales empleadas (espectroscopía SRS, espectrometría de masas y medidas de tiempo de vuelo) se describen en los capítulos 2 y 4 y un esquema de las zonas del chorro supersónico estudiadas se muestra en la Figura 1.2. La combinación de estas técnicas permite, en principio, obtener una visión más global y una información más completa sobre la relajación en los chorros supersónicos que la de los trabajos de la bibliografía mencionados, que en general se limitan al principio o al final de la expansión. Los espectros SRS, junto con los de Raman espontáneo, son, de las técnicas mencionadas más arriba, los que proporcionan de un modo más directo y sin distorsión las poblaciones rotacionales de las moléculas estudiadas. La técnica permite obtener una resolución muy alta como vimos en el capítulo anterior, pero no tiene mucha sensibilidad. El empleo de láseres pulsados en el método SRS nos ha permitido además aprovechar al máximo la capacidad de bombeo de nuestro sistema utilizando chorros supersónicos pulsados, gracias a lo cual hemos podido mantener en la cámara de formación de los chorros un vacío lo suficientemente bueno como para formar haces moleculares (ver capítulo 1) que nos han permitido medir espectros de masas y medidas de tiempo de vuelo incluso para las expansiones más fuertes.

En los estudios de condensación nuestros datos no son tan directos como en los de

relajación. La espectrometría de masas no nos permite hacer medidas cuantitativas sobre la distribución de los agregados neutros formados debido a la limitación de nuestro filtro de masas cuadrupolar (aproximadamente 360 uma) (ver capítulo 2) y al problema ya comentado de la fragmentación por impacto electrónico. Además no se han podido registrar (ni es fácil en general) espectros SRS de los agregados formados.

A pesar de estos inconvenientes, las medidas de las temperaturas rotacionales y traslacionales y la evolución de las concentraciones relativas de los distintos agregados detectados en el espectrómetro proporcionan una información valiosa.

Los resultados de nuestras medidas se analizan y se comparan con las predicciones de modelos teóricos y con los resultados de otros experimentos

## 5.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 5.2.1 TEMPERATURAS ROTACIONALES EN CHORRO SUPERSÓNICO

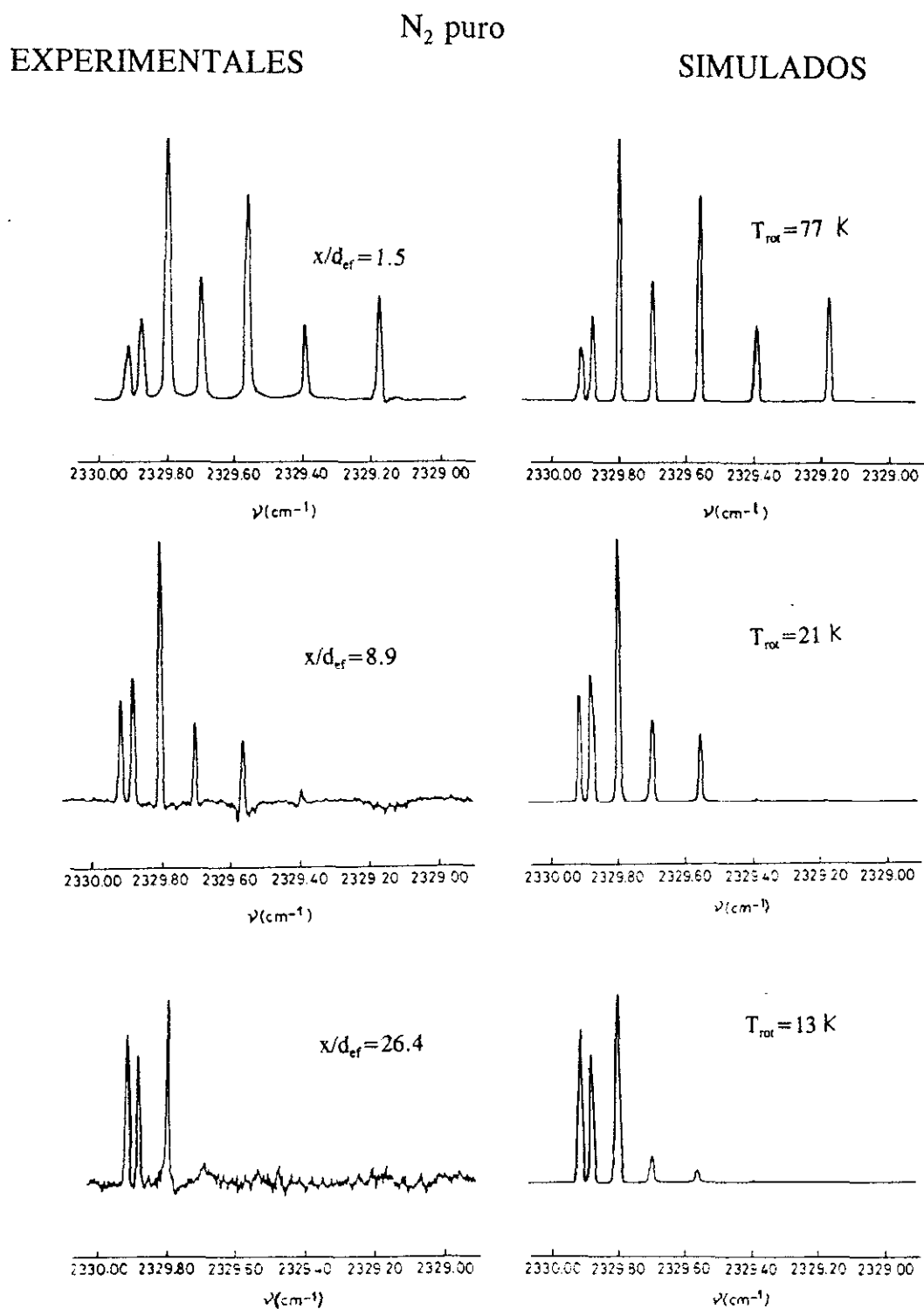
Mediante la técnica de espectroscopía Raman estimulada (SRS) en su variante de pérdida Raman (SRL) (descrita en los capítulos 2 y 4) se han obtenido los espectros vibrorrotacionales de  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$ , para varias presiones en la fuente ( $\approx 187$ , 1500, 3500 y 5500 mbar). El espectro de  $N_2$  fue registrado en la región entre 2329 y 2330  $cm^{-1}$ , el espectro de  $CH_4$  entre 2916 y 2918  $cm^{-1}$  (rama  $Q$  de la banda  $\nu_1$ ), y el espectro de  $CO_2$  entre 1285 y 1286  $cm^{-1}$  (rama  $Q$  de la componente inferior de la diada de Fermi).

Los gases en cuestión se expandieron desde la tobera circular pulsada de mecanismo de solenoide,  $t_4$ , a la cámara de haces C-I, variando la distancia entre la tobera y el foco de los láseres desde 0.2 a 16 mm.

La temperatura rotacional se ha obtenido a partir de dichos espectros por simulación numérica (ver APÉNDICE C de esta memoria).

La distribución de estados rotacionales se puede reproducir mediante una distribución Boltzmann en todos los casos, incluso a grandes distancias de la tobera donde podrían aparecer desviaciones del equilibrio, por lo que es posible suponer una única temperatura rotacional para cada espectro. Se han supuesto además formas de línea gaussianas, que reproducen aproximadamente las formas de línea experimentales.

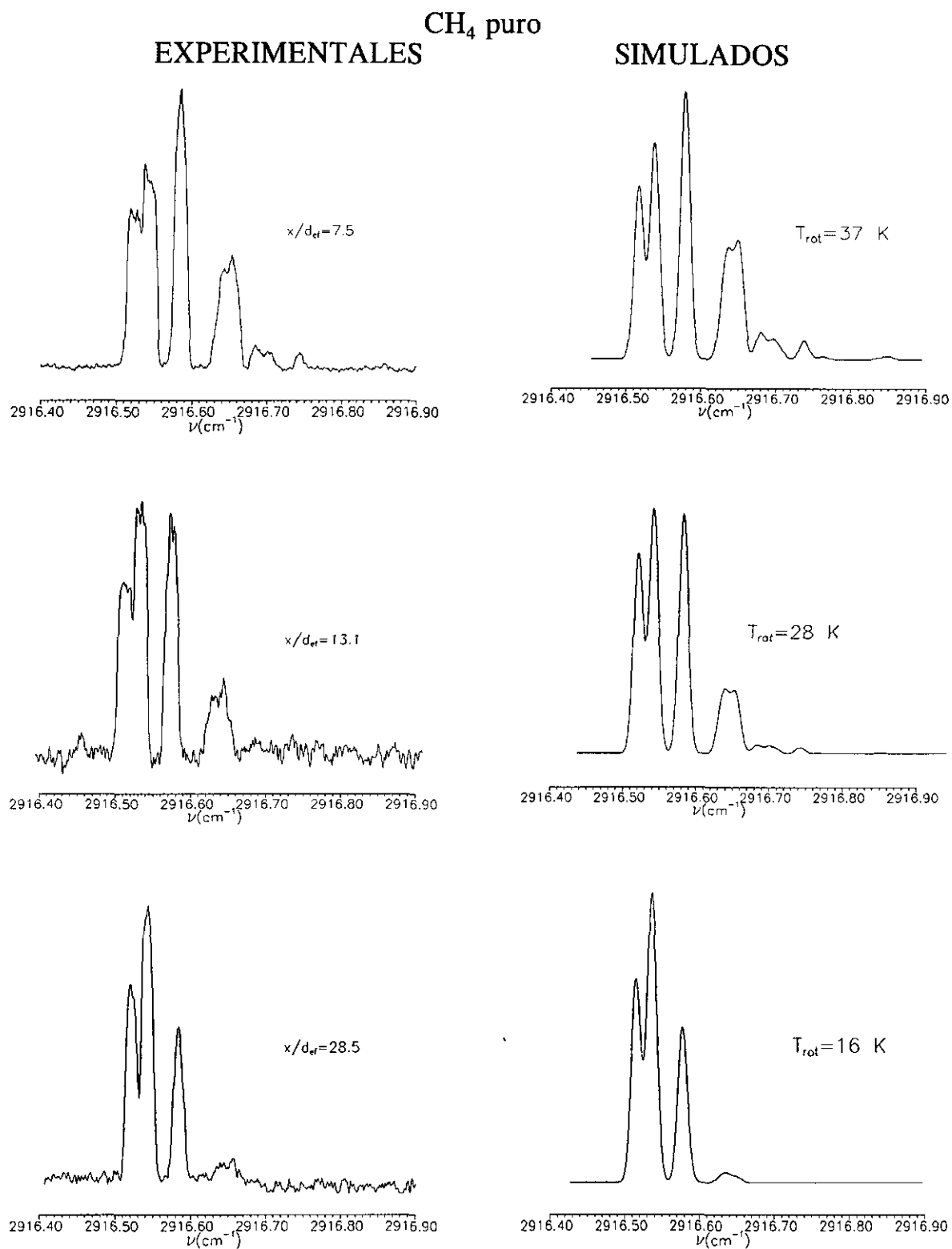
Para distancias axiales próximas al foco de los láseres, entre 0.2 y 1.5 mm, la forma de las líneas puede verse sensiblemente distorsionada a consecuencia de los elevados gradientes de temperatura y densidad en la dirección perpendicular a la de propagación (sobre formas de línea, ver comentarios en el capítulo 4). Para los ajustes de este capítulo la única corrección realizada a la forma de línea gaussiana ha sido una contribución lorentziana a la forma de la línea debido al ensanchamiento por presión, sobre todo para presiones elevadas en la fuente, 3500 y 5500 mbar.



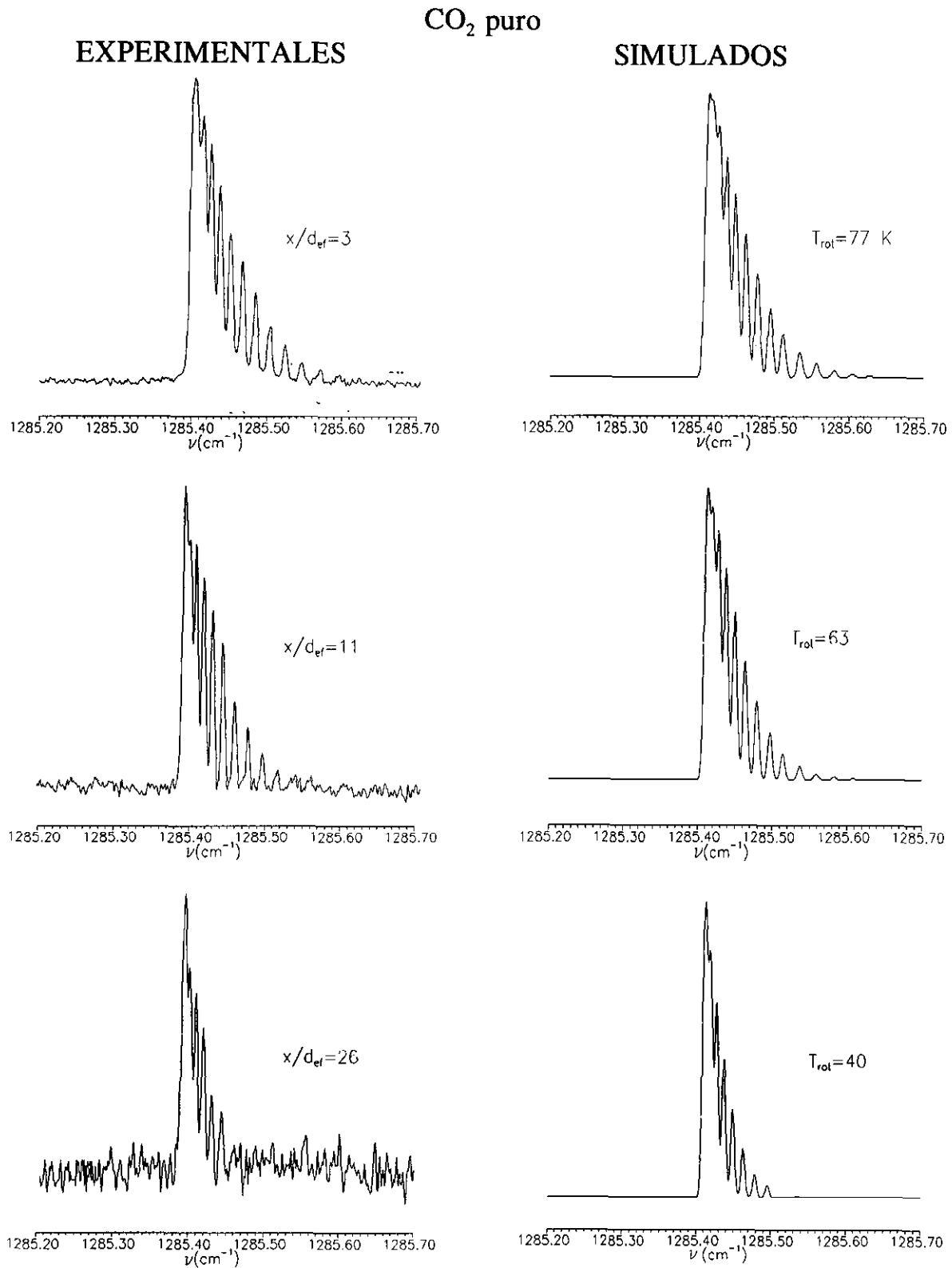
**Figura 5.1:** Espectros SRS de  $N_2$ , junto con su simulación numérica y la temperatura rotacional correspondiente, a varias distancias axiales medidas en diámetros de tobera. Las condiciones en la expansión fueron de 5500 mbar de presión en la fuente y un diámetro efectivo de 380  $\mu\text{m}$ .

En las Figuras 5.1, 5.2 y 5.3 se muestran algunos de los espectros SRS, junto con la simulación numérica y la temperatura rotacional correspondiente, a varias distancias axiales medidas en diámetros de tobera. En las Figuras de 5.4 a 5.9 se muestra la evolución de la temperatura rotacional en función de  $x/d_{ef}$  para las tres moléculas estudiadas.

En el caso de  $\text{CO}_2$  la temperaturas rotacionales se alejan prácticamente siempre de la curva isentrópica debido a procesos de condensación, de hecho hemos observado la existencia de agregados masivos en los experimentos SRS en algunas expansiones de  $\text{CO}_2$ , mediante la dispersión Tyndall, lo que indica la presencia de cristales macroscópicos. Esta dispersión era visible a través de las ventanas de la cámara de expansión en forma de destellos, y se reflejaba en los espectros en forma de un ruido eléctrico. La temperatura rotacional correspondiente a estos espectros era notablemente alta con respecto al comportamiento isentrópico.

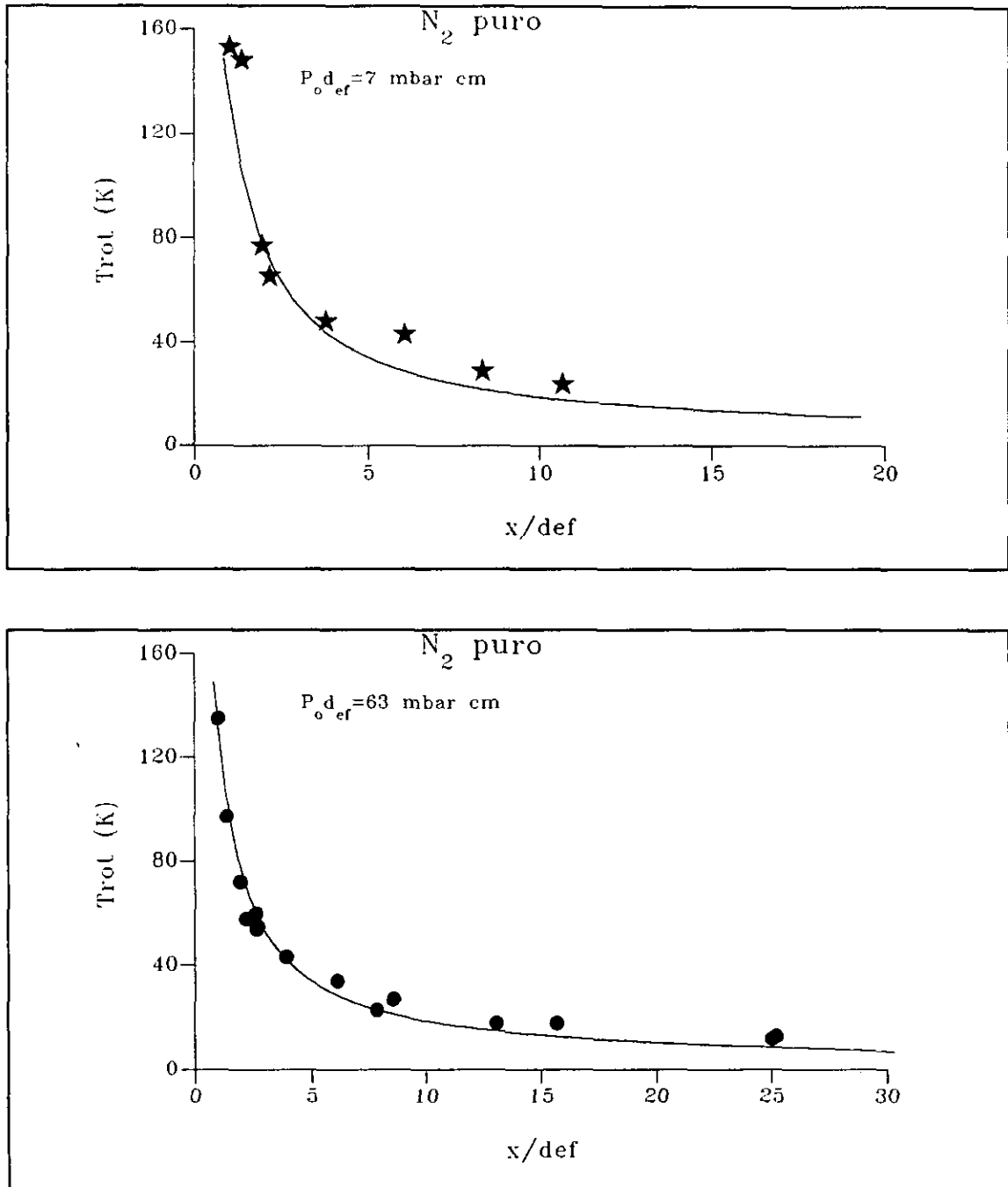


**Figura 5.2:** Espectros SRS de CH<sub>4</sub>, junto con su simulación numérica y la temperatura rotacional correspondiente, a varias distancias axiales medidas en diámetros de tobera. Las condiciones en la expansión fueron de 1500 mbar de presión en el fuente y un diámetro efectivo de 420  $\mu\text{m}$ .

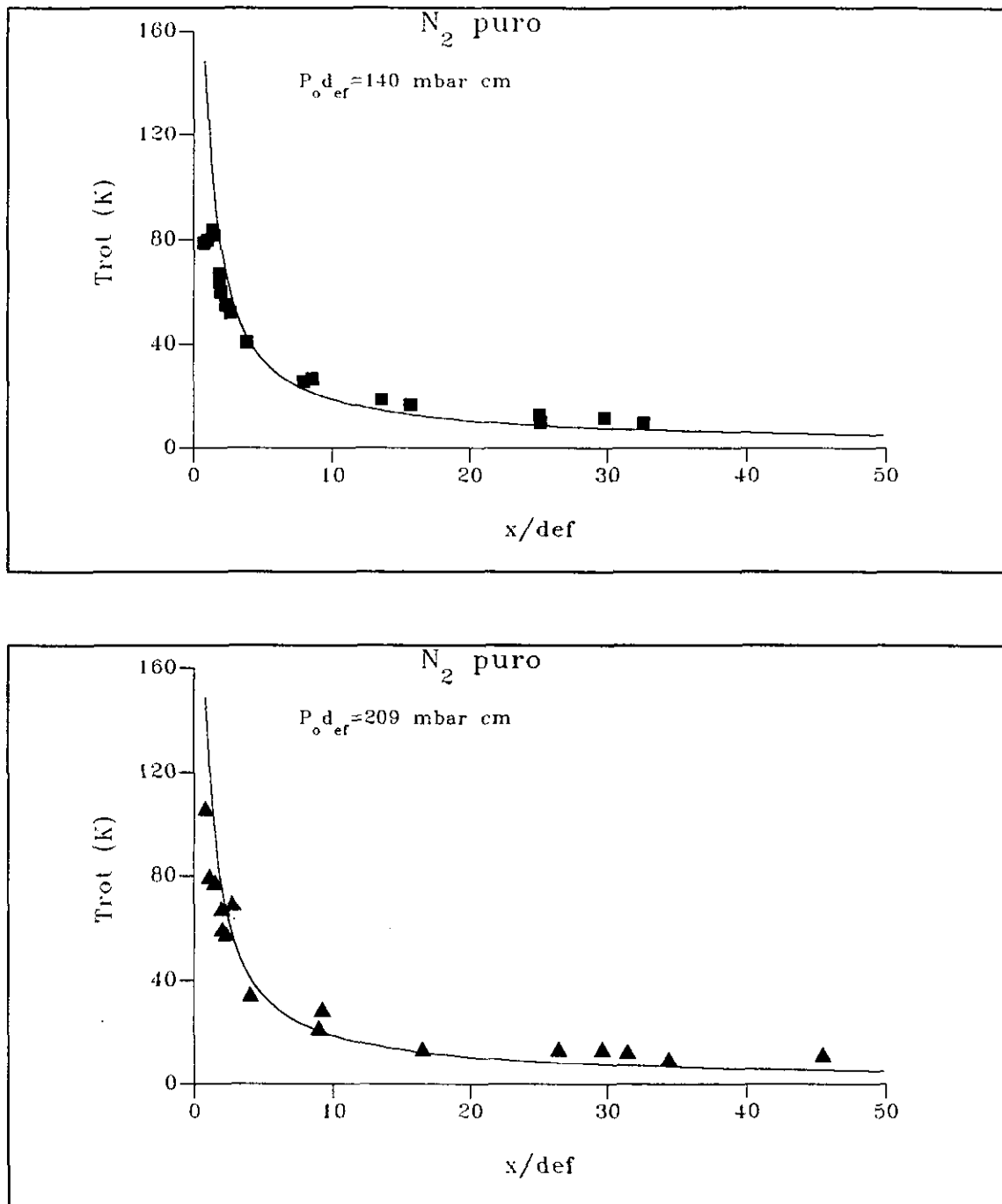


**Figura 5.3:** Espectros SRS de CO<sub>2</sub>, junto con su simulación numérica y la temperatura rotacional correspondiente, a varias distancias axiales, medidas en diámetros de tobera. Las condiciones en la expansión fueron de 3500 mbar de presión en la fuente y un diámetro efectivo de 400  $\mu\text{m}$ .

A continuación se muestran las gráficas de evolución de la temperatura rotacional de  $N_2$  en función de  $x/d_{ef}$  para cuatro valores del producto  $P_0 d_{ef}$ .

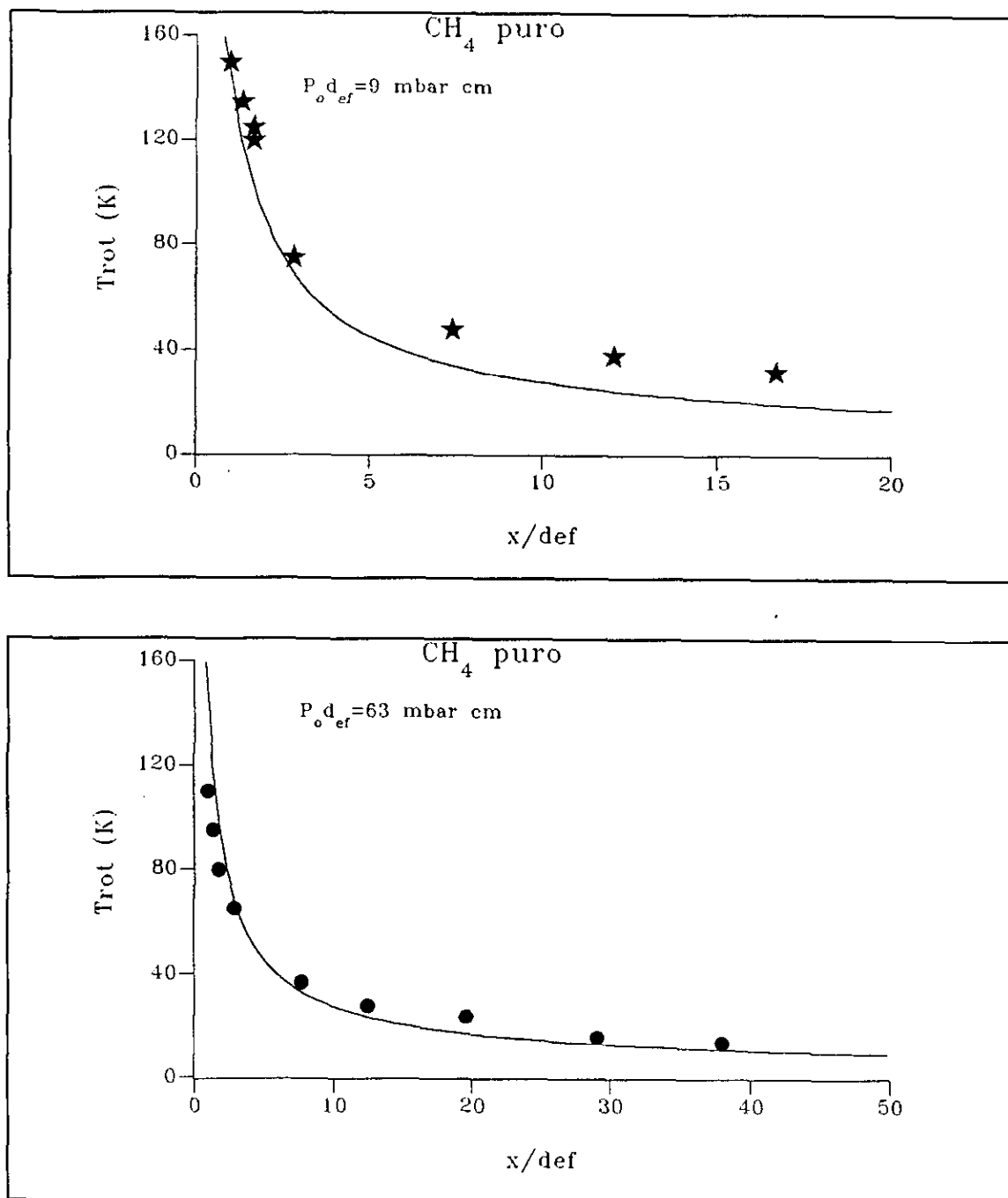


**Figura 5.4:** Temperaturas rotacionales de  $N_2$  en función de  $x/d_{ef}$  para  $P_0 d_{ef} = 7$  mbar cm (Figura superior) y  $P_0 d_{ef} = 63$  mbar cm (Figura inferior). La línea continua representa la curva de temperatura isentrópica para  $\gamma = 1.4$  (el correspondiente a una molécula diatómica). Los símbolos corresponden a nuestras medidas experimentales SRS

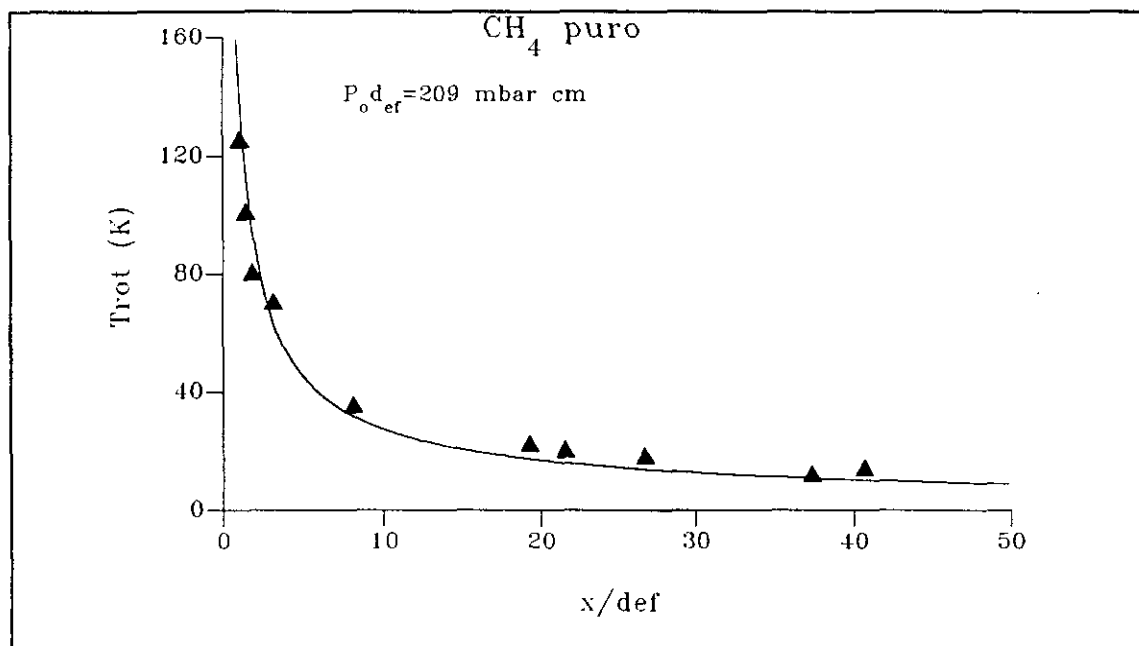
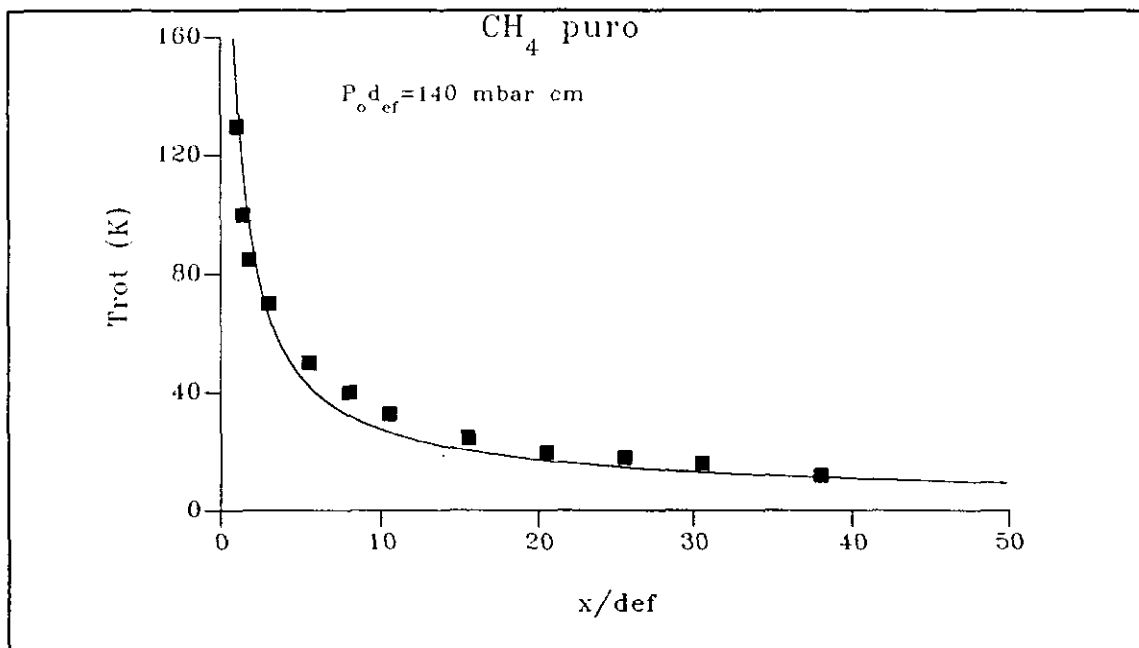


**Figura 5.5:** Temperaturas rotacionales de N<sub>2</sub> en función de  $x/d_{ef}$  para  $P_0 d_{ef} = 140$  mbar cm (Figura superior) y 209 mbar cm (Figura inferior). Los símbolos corresponden a nuestras medidas experimentales SRS. La línea continua corresponde al comportamiento isentrópico para  $\gamma = 1.4$

A continuación se muestra la evolución de la temperatura rotacional de  $\text{CH}_4$  para varios valores del producto  $P_0 d_{ef}$ , junto con el mismo modelo.

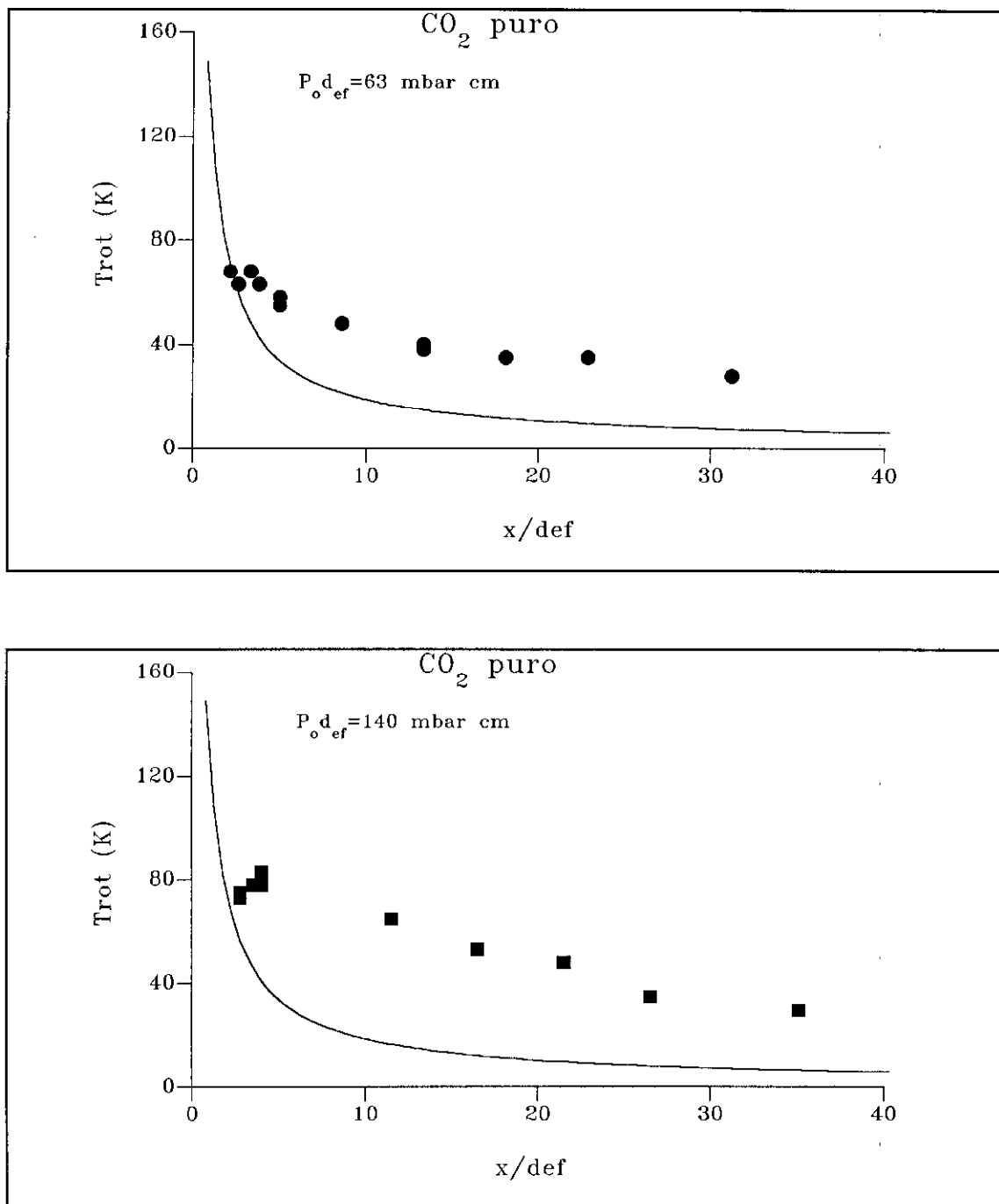


**Figura 5.6:** Temperaturas rotacionales de  $\text{CH}_4$  en función de  $x/d_{ef}$ . La línea sólida corresponde a la curva isentrópica para un coeficiente adiabático de  $8/6$ . Los símbolos son nuestras medidas SRS. En la Figura superior se muestran los resultados para  $P_0 d_{ef} = 9 \text{ mbar cm}$  y en la inferior para  $63 \text{ mbar cm}$ .

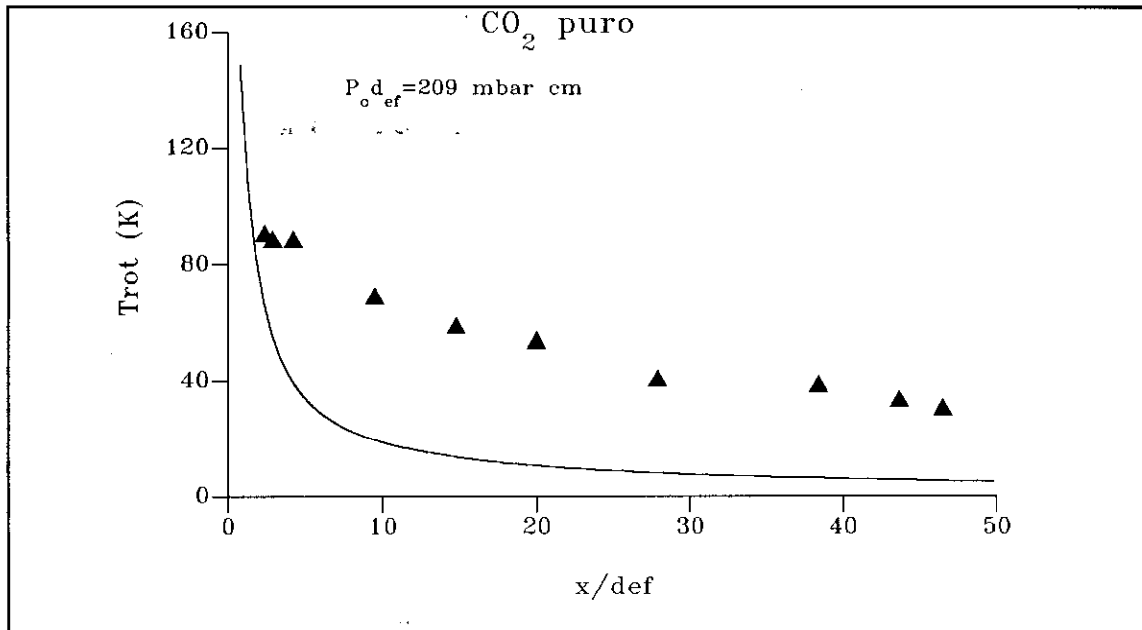


**Figura 5.7:** Temperaturas rotacionales de  $\text{CH}_4$  para valores del producto  $P_o d_{ef} = 140 \text{ mbar cm}$  (Figura superior) y  $209 \text{ mbar cm}$  (Figura inferior). Los símbolos corresponden a medidas experimentales SRS. La línea continua corresponde al comportamiento isentrópico para  $\gamma = 8/6$ .

A continuación se muestra la evolución de la temperatura rotacional de  $\text{CO}_2$  para varios valores del producto  $P_0 d_{ef}$ .



**Figura 5.8:** Temperaturas rotacionales de  $\text{CO}_2$ , junto con la curva isentrópica para valores del producto  $P_0 d_{ef} = 63 \text{ mbar cm}$  (Figura superior) y  $140 \text{ mbar cm}$  (Figura inferior). Los símbolos corresponden a medidas experimentales SRS. La línea continua corresponde al comportamiento isentrópico para  $\gamma = 7/5$



**Figura 5.9:** Temperaturas rotacionales de  $\text{CO}_2$ , junto con la curva isentrópica para valor del producto  $P_0 d_{ef} = 209 \text{ mbar cm}$ . Los símbolos corresponden a mediciones experimentales SRS. La línea continua corresponde al comportamiento isentrópico para  $\gamma = 7/5$ .

### 5.2.2 DETECCIÓN DE AGREGADOS DE VAN DER WAALS POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

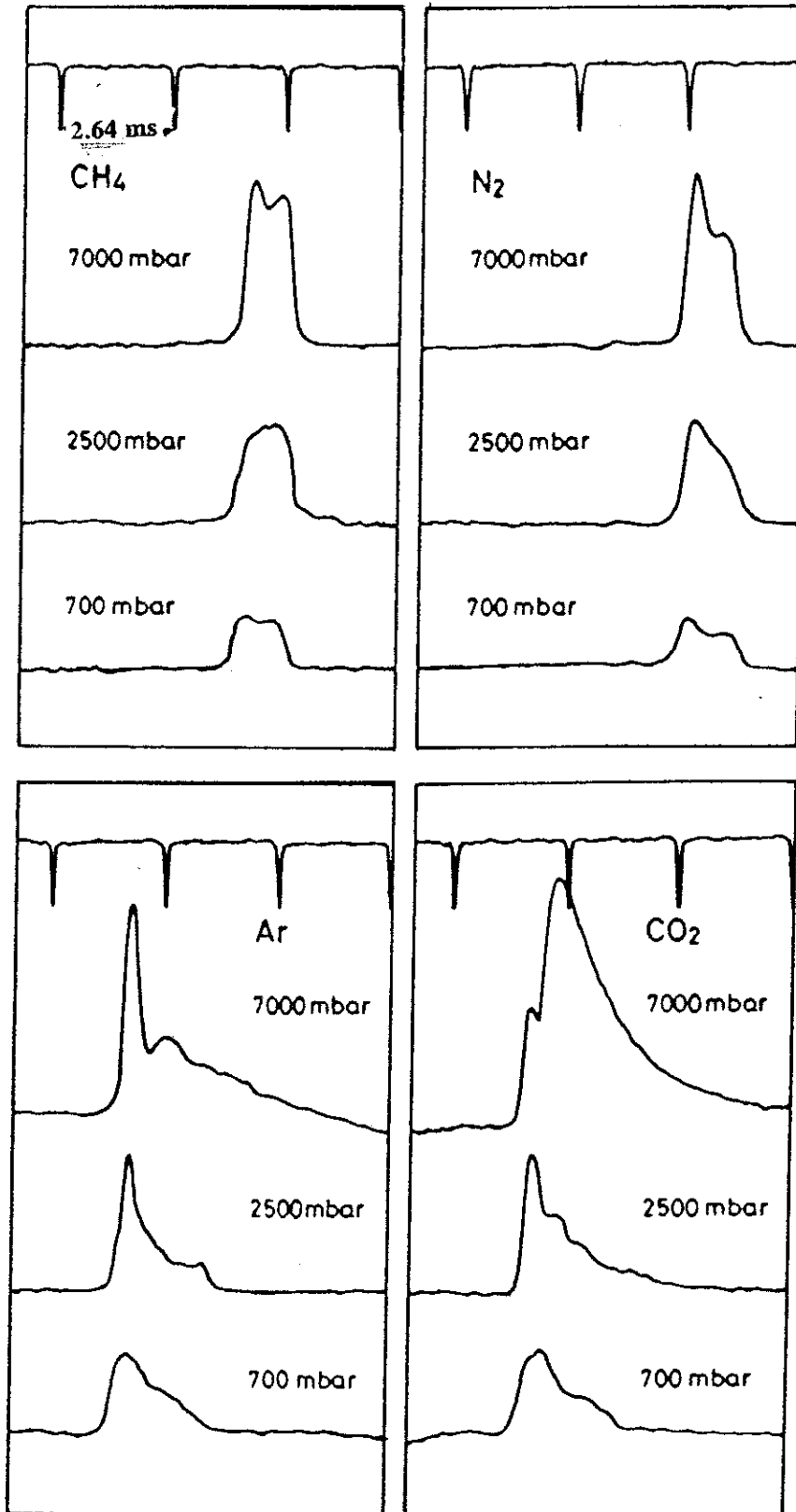
Los haces moleculares pulsados obtenidos a partir de los chorros supersónicos se analizan según se describe en el apartado 2.7 con el espectrómetro de masas por bombardeo electrónico con filtro de masas cuadrupolar.

Las señales correspondientes a los iones con carga simple provenientes de los átomos o moléculas individuales del gas expandido (monómeros-ión) se muestran en la figura 5.10 para diversas presiones de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ , Ar y  $\text{CO}_2$  en la tobera. Además de los pulsos correspondientes a los monómeros se han detectado diversos agregados-ión (dímero, trímero...) formados en la expansión. Las señales correspondientes a algunos de estos agregados-ión para una presión de expansión de 7000 mbar se representan en la Figura 5.11. Puede observarse que los pulsos de monómeros-ión detectados en el espectrómetro presentan formas muy diversas dependiendo de la presión y de la naturaleza de la sustancia detectada. Algunos de estos pulsos difieren mucho de los pulsos de forma aproximadamente cuadrada medidos para todos los gases a la salida de la válvula (ver capítulo 3). La forma cuadrada original del pulso puede deformarse de maneras muy diversas, pero siempre se obtiene un pico en la parte inicial del pulso. Los pulsos correspondientes a agregados tienen también distintas formas y aparecen detrás del pico del monómero. Las mayores distorsiones de la forma cuadrada original se obtienen para Ar y  $\text{CO}_2$  especialmente a las presiones más altas. Se podría pensar a priori que la deformación de los pulsos detectados se debe a una interacción del chorro supersónico con el skimmer, o a un gran aumento de la presión de gas residual en la cámara de expansión que haría que actuara toda ella como fuente de haces moleculares a través del skimmer, pero teniendo en cuenta que la distancia tobera-skimmer

es superior a 10 cm, no cabe esperar que este efecto sea muy importante en nuestras condiciones de expansión (ver discusión al respecto en el apartado 3.5) y en todo caso se podría esperar una atenuación de la parte posterior del pulso como la que se muestra en la Figura 3.8c pero no el ensanchamiento temporal ni la larga cola hacia tiempos mayores obtenida en los pulsos de Ar y CO<sub>2</sub>. Además el grado de distorsión de un pulso está relacionado directamente con la cantidad de agregados-ión observados en la expansión. También se puede descartar como causa de la distorsión un gran aumento de gas residual en la cámara de expansión que actuaría a su vez como fuente de un nuevo haz ya que la constante de bombeo de esta cámara es de unos 15 ms (ver apartado 3.5) lo que daría lugar señales aún mucho más anchas que las observadas; además la presión en esta cámara nunca pasó de la escala de  $1 \times 10^{-3}$  mbar. La explicación más plausible consiste en suponer que los pulsos muy deformados corresponden a una mezcla de monómeros-ión procedentes de los átomos y moléculas originales y de la fragmentación de grandes agregados por bombardeo electrónico en el detector; estos últimos serían en especial responsables del gran ensanchamiento temporal y de la lenta caída hacia tiempos grandes.

Aunque este aspecto se discute más adelante en detalle, podemos comentar aquí que en experimentos más selectivos en masas, se ha observado que los agregados de CO<sub>2</sub> de pequeño tamaño presentan una extensa fragmentación a monómero-ión, [ALEX85], [BUCK86, 88, 89] mientras que los de Ar tienen más tendencia a fragmentar a dímero-ión [BUCK86, 88, 89]; si estas tendencias de fragmentación también se dieran en los agregados formados en nuestras expansiones ello explicaría la forma comparativa de los pulsos de monómero-ión de Ar y CO<sub>2</sub> registrados en nuestro espectrómetro, especialmente a las presiones mas altas.

Aunque el espectrómetro nos da una información directa de la existencia de procesos de agregación en una expansión determinada, y de su mayor o menor extensión en comparación con otras expansiones, la distribución de agregados-ión detectada no nos permite hacer deducciones sobre la distribución de agregados neutros en el haz molecular debido a los problemas de fragmentación por impacto electrónico ya comentados. En nuestro estudio nos hemos limitado a registrar la evolución de la intensidad relativa de pequeños agregados (hasta hexámero-ión en el caso del Ar) frente al monómero y hemos utilizado esta cantidad como indicación cualitativa: Cuando los pulsos no son cuadrados, hemos tomado como referencia la intensidad del monómero en el pico inicial del pulso. Los resultados de estas medidas pueden encontrarse en los paneles superiores de las Figuras 5.15 a 5.18 así como en el APÉNDICE F. Para los cuatro gases considerados se observa la existencia de agregados, pero mientras que para el CH<sub>4</sub> solo aparecen en pequeña cantidad y a las presiones más altas, para el CO<sub>2</sub> y el Ar aparecen incluso a la presión más baja estudiada y en mucha mayor concentración.



**Figura 5.10:** Forma de los pulsos de gas al llegar al cuadrupolo, para tres valores de presión en la fuente de 700, 2500 y 7000 mbar, junto con la señal de referencia del chopper (2.64 ms) que corresponde a la mitad del período de giro. (a)  $\text{CH}_4$  (b)  $\text{N}_2$ , (c) Ar, (d)  $\text{CO}_2$ .

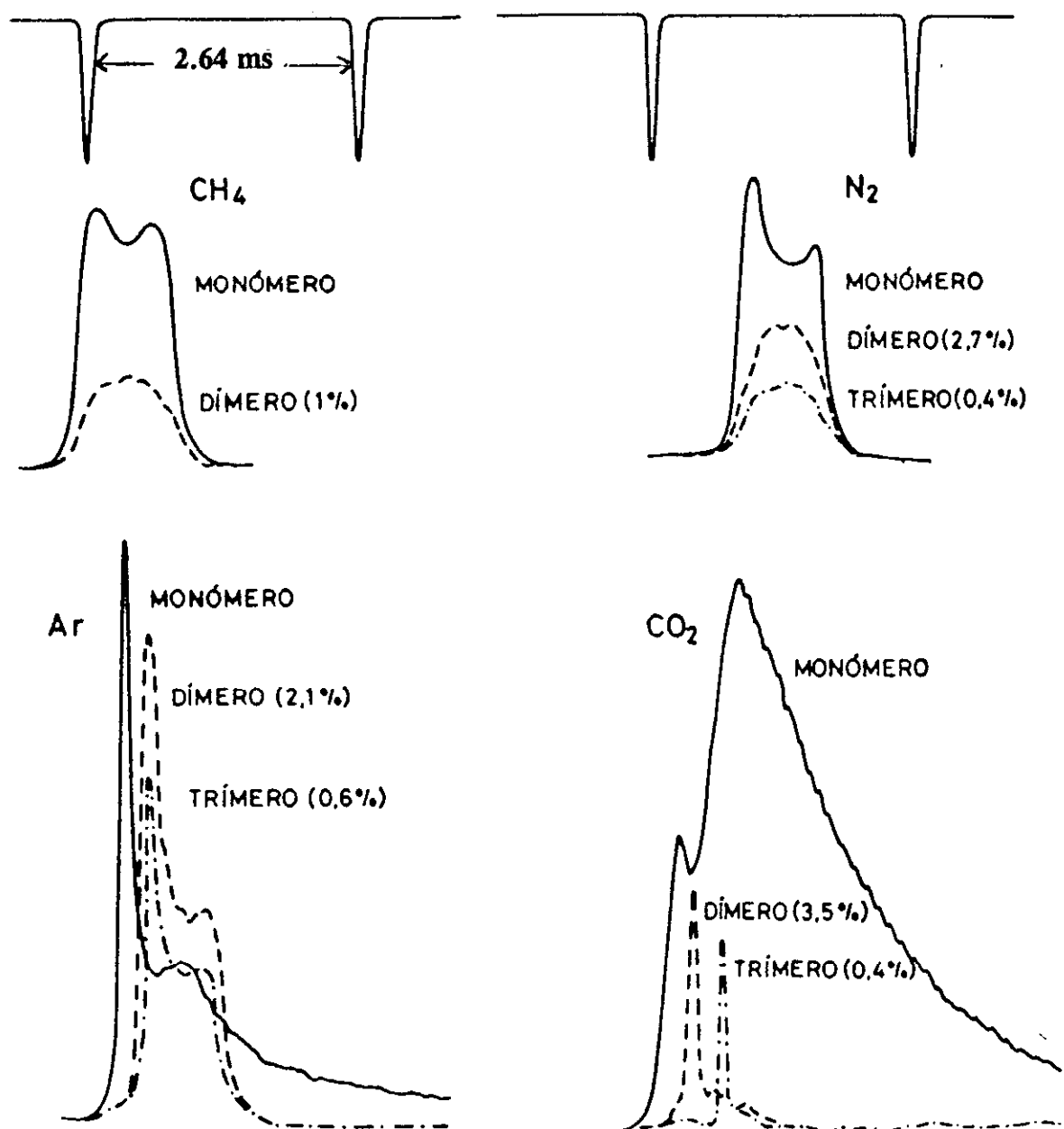


Figura 5.11: Forma del monómero-ión y del dímero y trímero iones de (a) CH<sub>4</sub>, (b) N<sub>2</sub>, (c) Ar (d) CO<sub>2</sub> para una presión en la fuente de 7000 mbar, junto con la señal de referencia del chopper (2.64 ms) que corresponde a la mitad del período de giro.

### 5.2.3 MEDIDAS DE TIEMPO DE VUELO

Sobre nuestros haces moleculares pulsados se han llevado a cabo medidas de tiempo de vuelo cortando con el chopper un pulso estrecho (con una ranura cuya función puerta es habitualmente de  $23 \mu\text{s}$ ) de moléculas en diversas zonas del pulso de gas (cuya duración al salir de la válvula es del orden del ms). Las medidas de tiempo de vuelo se llevaron a cabo sintonizando la masa del monómero; los detalles experimentales pueden verse en el apartado 2.6. En los casos en los que no aparece condensación (i.e. no se detectan agregados) y los pulsos de gas no presentan grandes distorsiones al llegar al espectrómetro, las distribuciones de tiempos de llegada son relativamente estrechas y prácticamente idénticas en cualquier zona del pulso (ver capítulo 3). Cuando la condensación es importante, especialmente para presiones altas de  $\text{CO}_2$  y Ar, se obtienen dos formas distintas de distribuciones de tiempo de vuelo; una para medidas cercanas al comienzo del pulso, que es relativamente estrecha y similar en su forma a la de los haces moleculares sin condensación, y otra, en el resto del pulso que presenta un pico estrecho al comienzo y superpuesta a este pico una distribución ancha y lenta de tiempos de llegada (ver Figura 5.12). Es llamativa la similitud entre la forma de esta última distribución de tiempos de llegada y la del pulso total de gas (sin cortar con el chopper) del que procede. Estas distribuciones dobles de tiempos de llegada se han detectado en otros experimentos de haces moleculares con condensación (ver [BECK56], [BELI91] y referencias allí citadas) y de hecho representaron uno de los primeros indicios de la presencia de agregados en chorros supersónicos, [BECK56]. Se interpretó que el primer pico correspondía a la distribución de tiempos de llegada de los monómeros no condensados y el segundo, ancho y lento, a la distribución de grandes agregados formados muy al principio de la expansión cuando la velocidad del flujo,  $u$ , dista aún de su valor terminal. En los experimentos con selección en masas como los nuestros, la señal de los agregados grandes se manifiesta en los monómeros-ión producidos en la fragmentación por impacto electrónico. En nuestro caso, al tratarse de haces pulsados los dos grupos de partículas (monómeros relativamente rápidos y agregados grandes y lentos) presentes en el pulso de gas se separan en dos grupos de velocidades a medida que el pulso se propaga hacia el detector de tal modo que al principio solo llegan las moléculas no condensadas y al final de la cola sólo llegan los agregados más lentos; en las zonas intermedias se obtienen distribuciones con una proporción variable de ambos. Al tener los agregados velocidades tan pequeñas, basta el tiempo relativamente largo de apertura de la válvula (aproximadamente 1 ms frente a los  $23 \mu\text{s}$  de función puerta del chopper) para separar los dos grupos de velocidades en la distancia de vuelo de nuestros experimentos (aproximadamente 1 m).

A partir de las distribuciones de tiempo de vuelo de los monómeros se obtiene la velocidad terminal de flujo ( $u_\infty$ ) y el speed-ratio paralelo terminal ( $S_{\parallel,\infty}$ ) mediante el procedimiento descrito en el APÉNDICE B y utilizando el programa TDVGAUSS.FOR que realiza la transformación tiempo-velocidad y tiene en cuenta las distorsiones introducidas por la puerta finita del chopper y por la electrónica de la detección. Con estos valores se calcula la temperatura translacional paralela terminal según se indicó en el capítulo 1 de esta memoria:

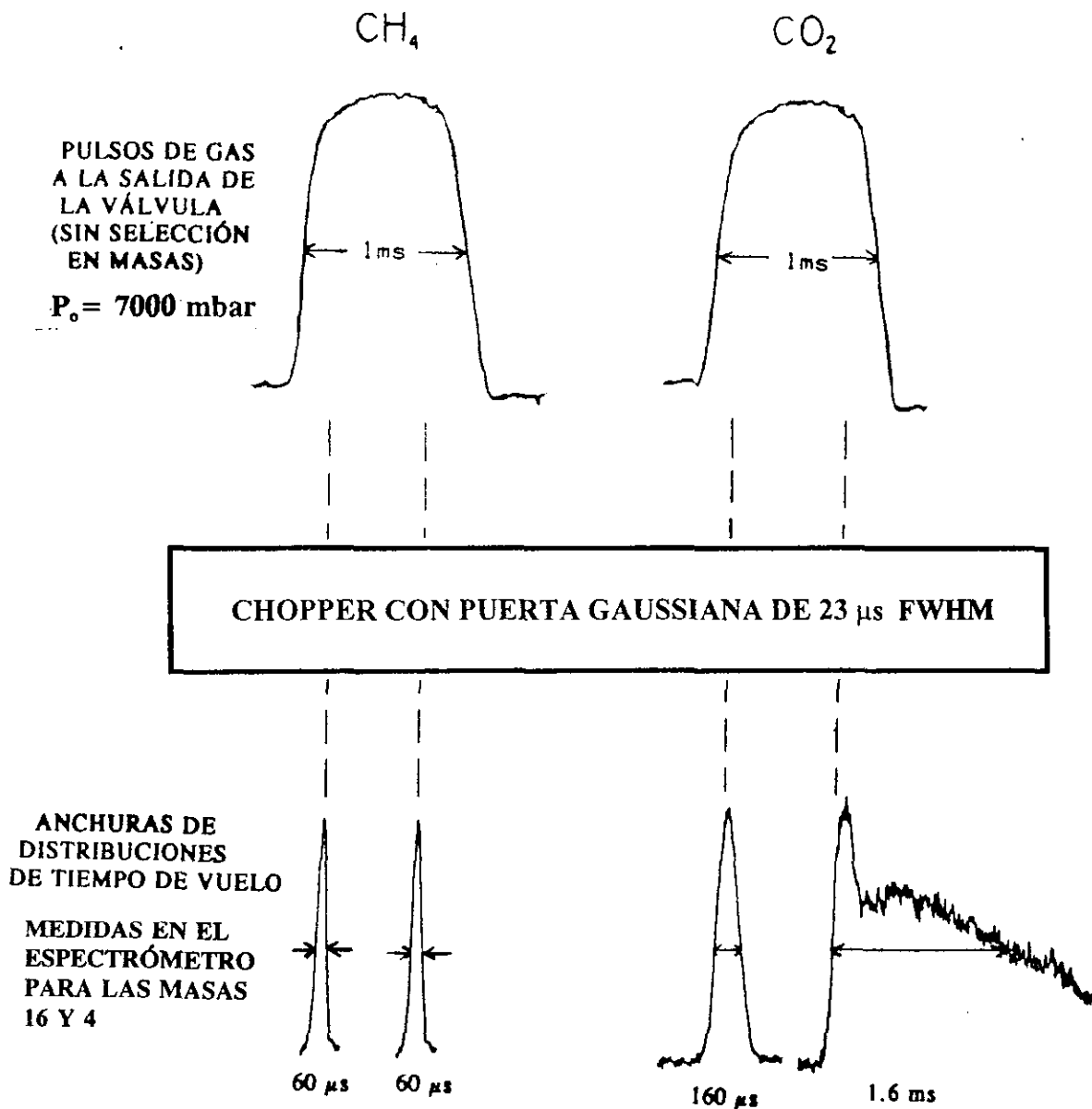
$$T_{1,\infty} = \frac{mu_{\infty}^2}{2k_B S_{1,\infty}^2} \quad (5-1)$$

En los casos con picos dobles se extrapoló la parte final del primer pico (ver Figura 5.12), por lo que la determinación de  $u_{\infty}$  y  $T_{1,\infty}$  tiene más error: No obstante, los valores obtenidos de este modo no difieren mucho de los obtenidos en la parte inicial del pulso donde no hay prácticamente distorsión debida a los agregados. Para estimar la distribución de velocidades aproximada correspondiente al pico doble completo (ver Figura 5.31) se transformaron directamente los tiempos de llegada a velocidades sin considerar las distorsiones introducidas por la función puerta del chopper o por los retrasos electrónicos, ya que estos son muy pequeños en comparación con la anchura de cientos de  $\mu s$  de estas distribuciones

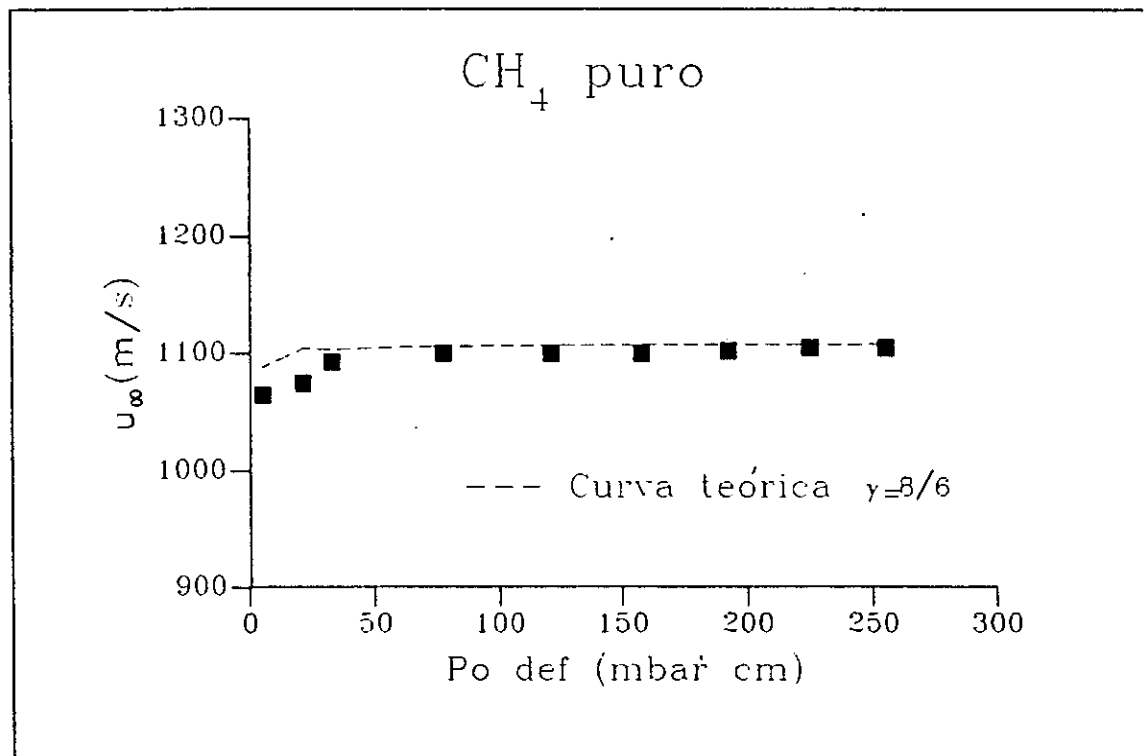
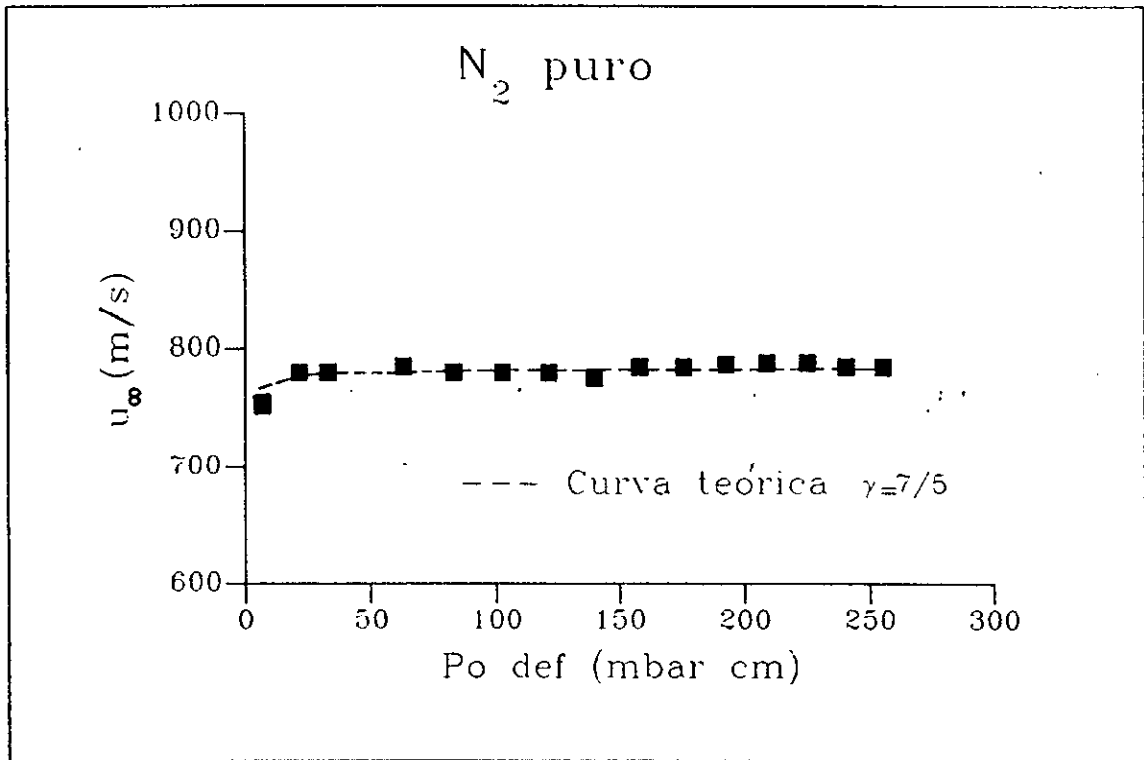
En la Figuras 5.13 a 5.18 se muestran las velocidades y temperaturas terminales para  $N_2$ ,  $CH_4$ , Ar y  $CO_2$  en función del producto  $P_o d_{cr}$ . Todos los experimentos se realizaron a 296 K. Junto a los puntos experimentales, se han representado las curvas correspondientes a los modelos de las ecuaciones (1-35) y (1-36).

El mejor acuerdo entre las medidas y las predicciones teóricas mencionadas se obtiene con  $N_2$  y  $CH_4$ , sustancias que presentan poca condensación y solo a las presiones más altas. En ambos casos se observa una muy ligera desviación de los valores de  $T_{1,\infty}$  con respecto a las curvas teóricas a partir del punto en el que se comienzan a observar agregados. Las velocidades finales de flujo tienden desde muy pronto a un valor prácticamente constante de acuerdo con la tendencia que predicen los modelos; para el  $N_2$  este valor coincide prácticamente con el límite máximo dado por la ecuación (1-7) para  $\gamma=1.4$  y  $T_o=296$  K; en el caso del  $CH_4$  las  $u_{\infty}$  son ligeramente menores ( $\leq 1\%$ ) que las teóricas para la misma temperatura y  $\gamma=8/6$ .

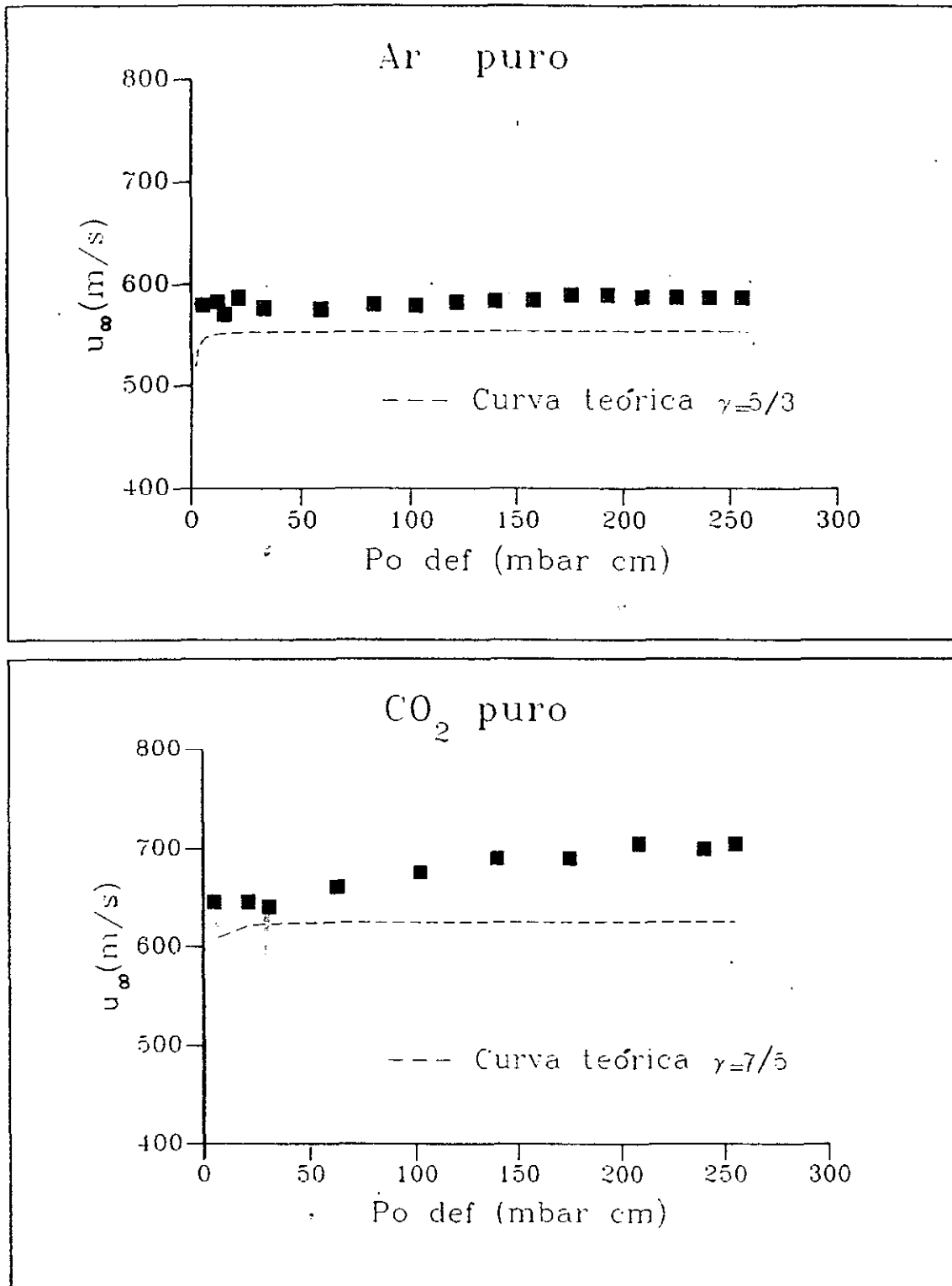
El Ar y el  $CO_2$  forman agregados a todas las presiones de expansión estudiadas. Las velocidades terminales  $u_{\infty}$  para estos dos gases son siempre superiores al límite máximo  $u_m$  dado por la ecuación (1-7) que refleja la transformación total de la entalpía de la fuente en energía cinética en la dirección del flujo para  $T_o=296$  K y  $\gamma=1.67$  y  $1.4$  para Ar y  $CO_2$  respectivamente. Conviene recordar aquí que aunque el  $\gamma$  experimental del  $CO_2$  es 1.31 a temperatura ambiente, [HANB84], el modo vibracional no se espera que contribuya apreciablemente a la expansión en nuestras condiciones, ya que su excitación es relativamente baja a temperatura ambiente y no se relaja eficientemente por colisión, por lo que utilizamos, de acuerdo con la mayoría de los autores, un  $\gamma$  correspondiente a una molécula lineal en la que sólo la rotación cede energía a la expansión. En el Ar, las diferencias entre la  $u_{\infty}$  y la  $u_m$  dada por la ecuación (1-7) es pequeña (del orden del 5%), pero en el  $CO_2$  esta diferencia crece gradualmente con la presión y llega a ser del 12 % para las presiones más altas. El hecho de que las velocidades finales sean superiores a las dadas por la ecuación (1-6) se ha observado en otras expansiones con condensación, [BECK56], [SHER71], [GOLO72], [BELI91], y se atribuye a que parte del calor de condensación liberado se transforma en energía cinética de flujo hidrodinámico.



**Figura 5.12:** Distribuciones de tiempo de vuelo de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Las medidas en la parte cercana al comienzo del pulso son relativamente estrechas y similares en su forma a la de los haces moleculares sin condensación, las medidas en el resto del pulso presentan, en el caso del CO<sub>2</sub>, un pico estrecho al comienzo y superpuesta a este pico una distribución ancha y lenta de tiempos de llegada.



**Figura 5.13:** Velocidades terminales de flujo de  $N_2$ ,  $CH_4$  en función de  $P_o d_{ef}$ . Los símbolos corresponden a las medidas experimentales, las líneas a trazos corresponden a la velocidad teórica predicha por las ecuaciones (1-35), (1-36).

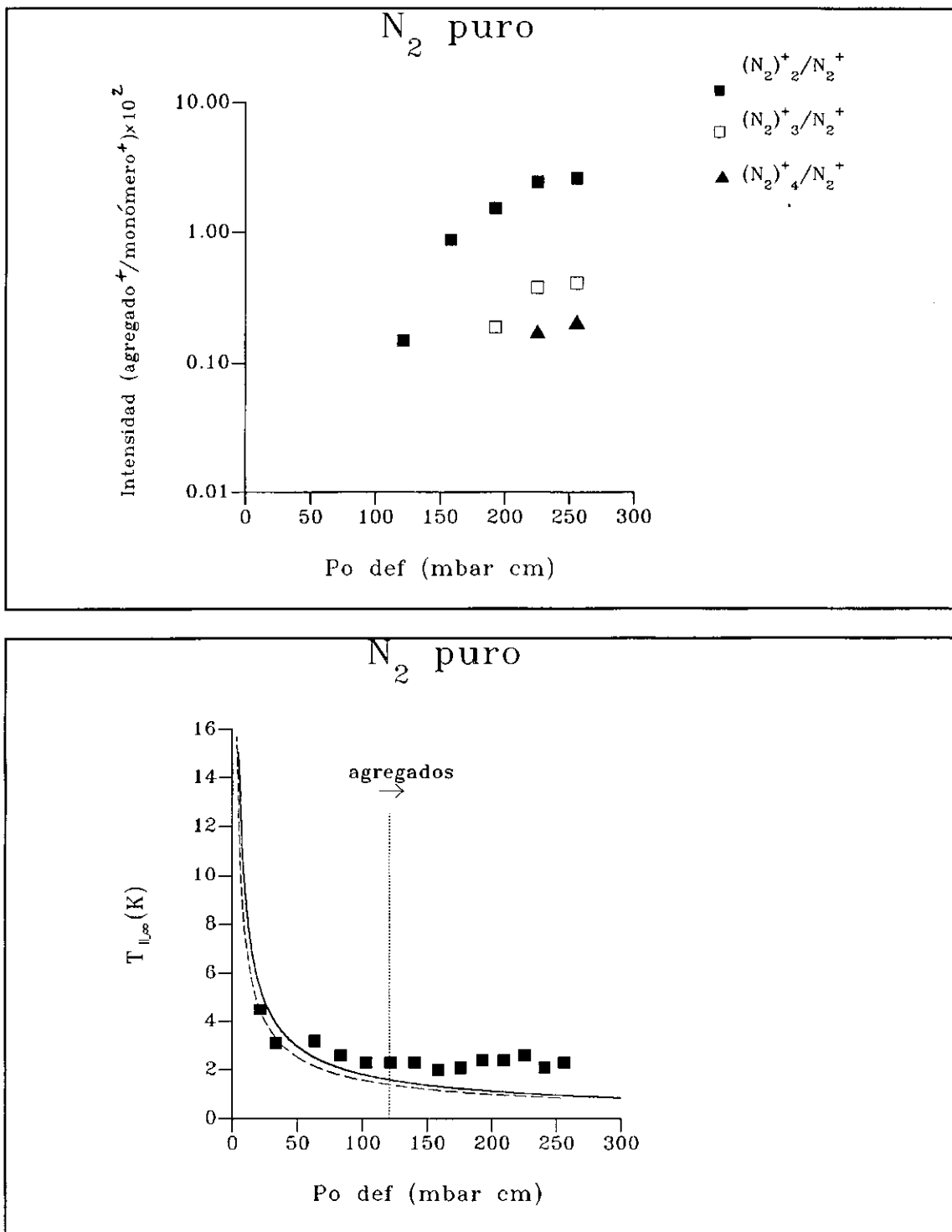


**Figura 5.14:** Velocidades terminales de flujo de Ar y CO<sub>2</sub> en función de  $P_o d_{et}$ . Los símbolos corresponden a las medidas experimentales. las líneas a trazos corresponden a la velocidad teórica predicha por las ecuaciones (1-35), (1-36).

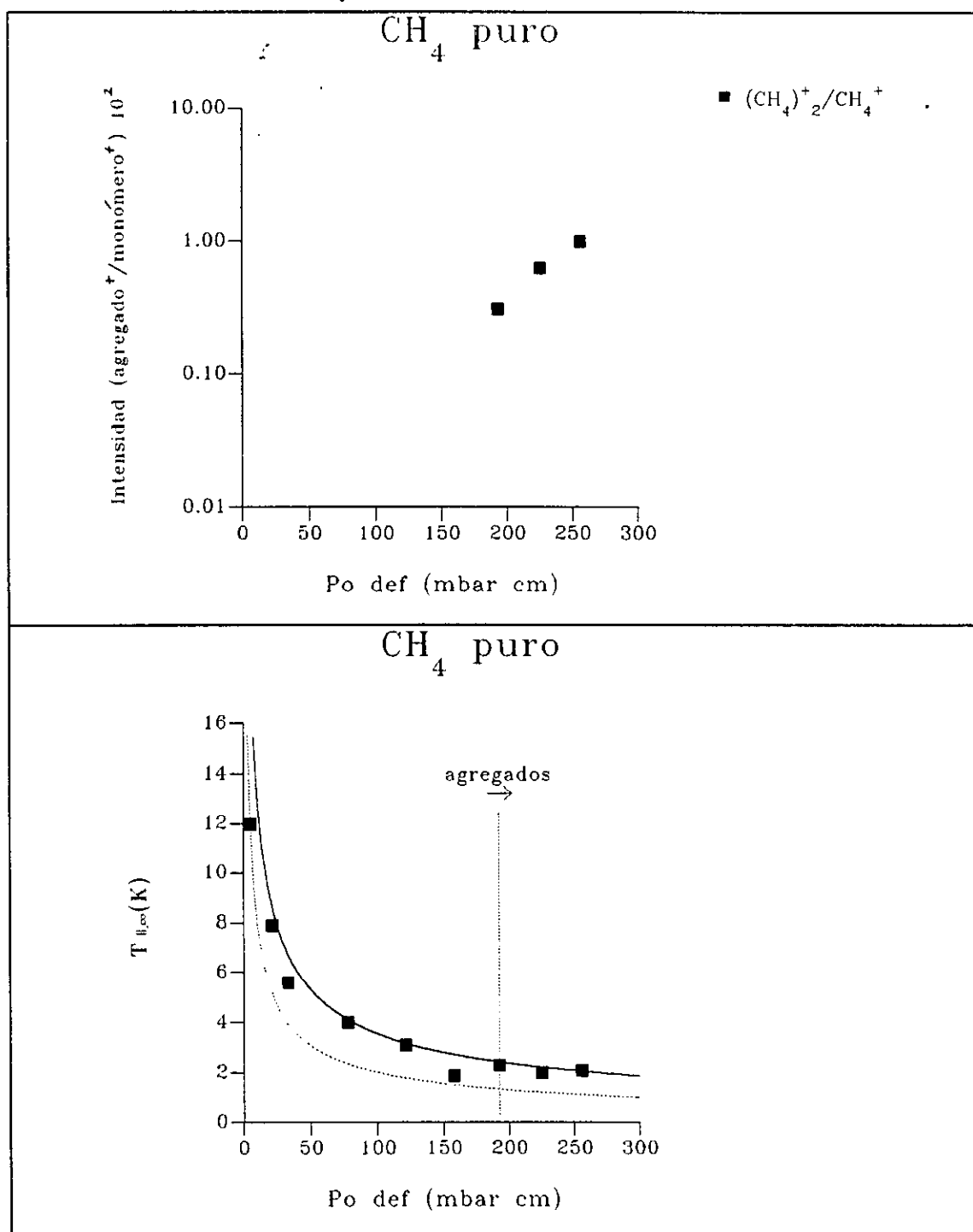
Las temperaturas traslacionales finales  $T_{\parallel,\infty}$  obtenidas a partir de las medidas de tiempo de vuelo se muestran en los paneles inferiores de las Figuras 5.15 a 5.18 frente al producto  $P_0 d_{\text{ef}}$ ; en los paneles superiores de la misma figura se representan, como ya se indicó, las concentraciones relativas de los diversos agregados de Van der Waals detectados con el espectrómetro de masas. Los valores de  $T_{\parallel,\infty}$  (o lo que es equivalente  $S_{\parallel,\infty}$ ) obtenidos para  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$  y  $P_0 d_{\text{ef}} < 100$  son los que se emplearon en el capítulo 3 para la caracterización de la tobera pulsada.

Para Ar,  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$  puede verse que a medida que aumenta el número de Knudsen ( $\sim P_0 d_{\text{ef}}$ ) en la tobera, la temperatura traslacional terminal disminuye de acuerdo con lo esperado y siguiendo aproximadamente la conducta prevista por el modelo de Beijerinck y Verster, [BEIJ81], y por la correlación empírica de Brusdeylins y Meyer, [BRUS79], para las moléculas de  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$  (ver capítulo 1 y APÉNDICE A).

Cuando comienzan a cobrar importancia los procesos de agregación se observa una ligera subida en las temperaturas traslacionales finales. En el caso de  $\text{CO}_2$ , donde los procesos de agregación son importantes en todas las condiciones estudiadas, los valores de  $T_{\parallel,\infty}$  aumentan desde los valores más bajos de  $P_0 d_{\text{ef}}$ .

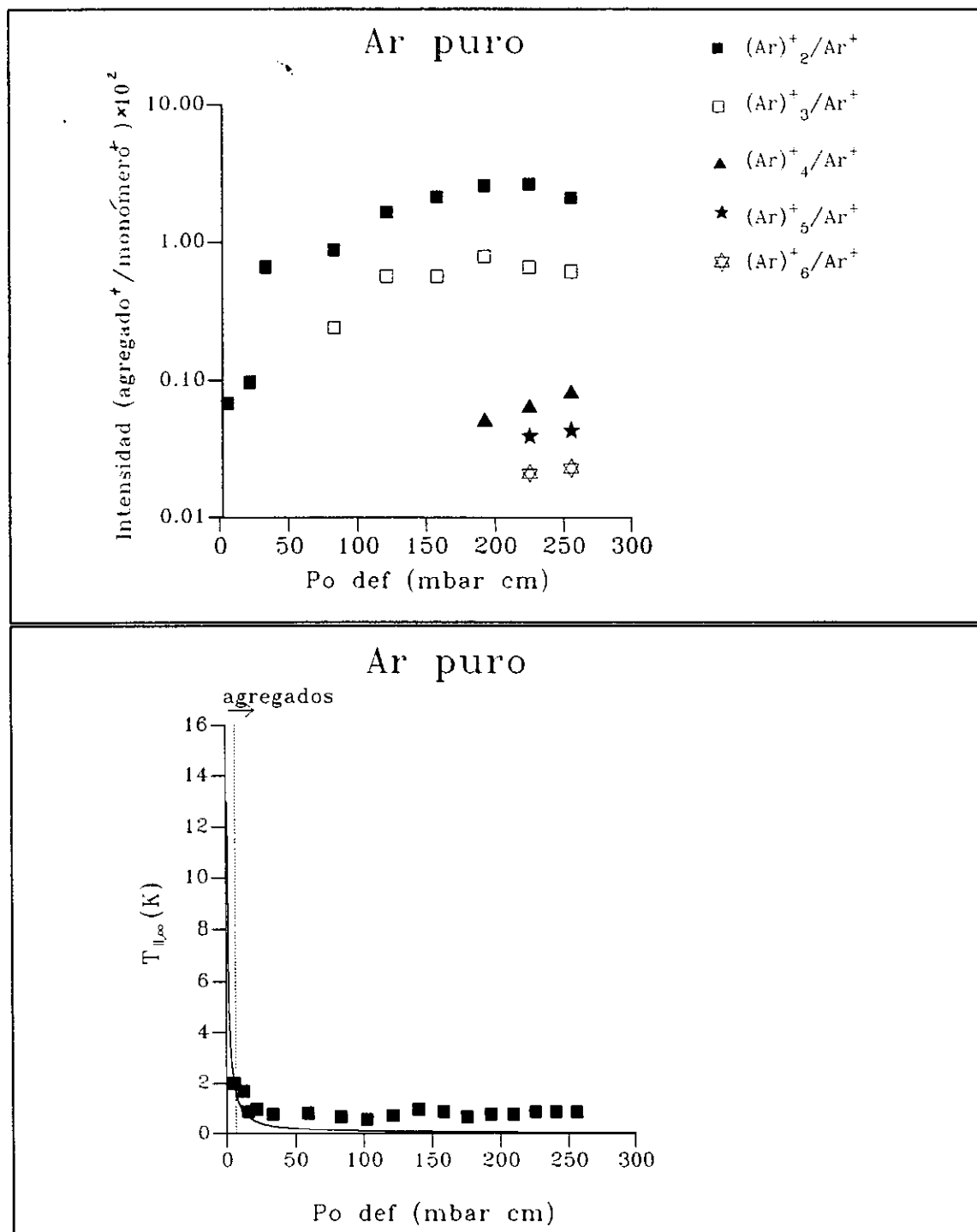


**Figura 5.15:** Parte superior: Concentración de agregados de  $N_2$  relativa a la masa del monómero, en función del producto  $P_0 d_{ef}$ . Parte inferior: Temperatura translacional de  $N_2$  en función de este mismo parámetro. La línea sólida representa la correlación dada por Beijerinck y Verster, [BEIJ81]. La línea a trazos la correlación de Brusdeylins y Meyer, [BRUS79]. La desviación del modelo a partir del lugar indicado con la flecha indica la formación de agregados moleculares (dímeros). Esta formación comienza a partir de 125 mbar cm.



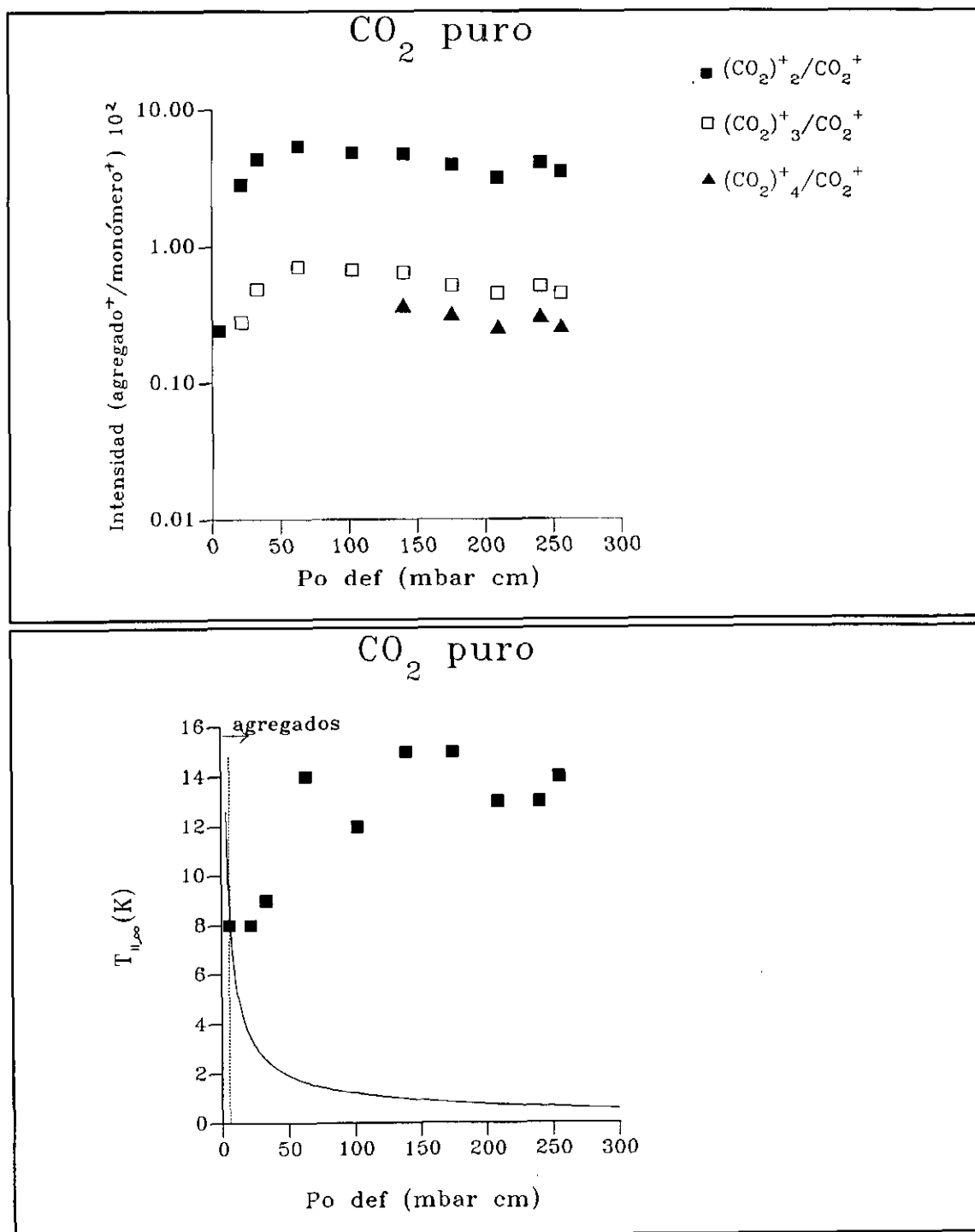
**Figura 5.16:** Parte superior: Concentración de agregados de CH<sub>4</sub> relativa a la masa del monómero, en función del producto  $P_0 d_{ef}$ .

Parte inferior: Temperatura translacional de CH<sub>4</sub> en función de este mismo parámetro. La línea sólida representa la correlación dada en la referencia [BEIJ81]. La línea a trazos la correlación dada en [BRUS79]. La desviación del modelo a partir del lugar indicado con la flecha indica la formación de agregados moleculares.



**Figura 5.17:**

Parte inferior: Temperatura translacional de Ar en función de este mismo parámetro. La línea sólida representa la correlación dada por Beijerinck y Verster, [BEIJ81]. La desviación del modelo indica la formación de agregados moleculares, esta formación comienza incluso a la presión más baja de 150 mbar, lo que se indica en la gráfica inferior con una flecha (aproximadamente 5.4 mbar cm).



**Figura 5.18:** Parte superior: Concentración de agregados de CO<sub>2</sub> relativa a la masa del monómero, en función del producto  $P_0 d_{ef}$ . Parte inferior: Temperatura translacional de CO<sub>2</sub> en función de este mismo parámetro. Se observa cómo la temperatura translacional comienza a subir incluso para las presiones más bajas (5.4 mbar cm). Para esta misma presión se obtiene también una notable concentración de dímeros.

### 5.2.4 ESTIMACIÓN DE LA TEMPERATURA ROTACIONAL TERMINAL

Aunque nuestra técnica espectroscópica no es lo suficientemente sensible como para permitir la medida de temperatura en la zona del haz molecular (i.e. después del final de la expansión), en aquellas expansiones de  $N_2$  y  $CH_4$  en las que no se produce condensación se puede estimar la temperatura rotacional final a partir de las medidas de  $u_\infty$  y  $T_{\parallel,\infty}$  mediante un simple balance de energía, [BRUS79], [MILL88]. En nuestro caso este procedimiento puede aplicarse a  $N_2$  y  $CH_4$  para valores de  $P_0 d_{ef}$  inferiores a 125 y 190 mbar cm respectivamente.

Por conservación de energía:

$$H_0 = H + \frac{1}{2} m u^2 \quad (5-2)$$

siendo  $H_0$  la entalpía en la fuente,  $H$  la entalpía en la expansión y el último término la energía cinética en la dirección del flujo y  $m$  la masa del gas.

Suponiendo la separación entre los distintos grados de libertad traslacionales, vibracionales y rotacionales:

$$H = H_t + H_r + H_v \quad (5-3)$$

Para las moléculas que vamos a considerar se puede despreciar la contribución de la vibración. Así por ejemplo para  $CH_4$ , las frecuencias vibracionales en  $cm^{-1}$  son 2914.2(1), 1526(2), 3020.3(3), 1306.2(3); el número entre paréntesis indica la degeneración. La mayor contribución a la entalpía de vibración se debe a las frecuencias más bajas, [HERZ91<sup>b</sup>]. El calor específico de vibración a presión constante es un 6.7% del calor específico total a presión constante a temperatura ambiente, y este factor disminuye con la temperatura, y aún esa pequeña contribución es difícil de relajar por colisiones, según se explicó en el capítulo 1, teniendo en cuenta los pequeños períodos de vibración correspondientes a las frecuencias citadas.

Con la relación entre entalpía, temperatura y calor específico a presión constante, suponiendo que  $C_p$  es constante, la ecuación (5-3) tiene entonces la expresión:

$$H_0 = \frac{5}{2} k_B T_t + C_r T_{rot} + \frac{1}{2} m u^2 \quad (5-4)$$

donde  $C_r$  es la parte de entalpía correspondiente a los grados de libertad rotacionales y se ha supuesto para los grados traslacionales  $5k_B/2$  (lo que correspondería al calor específico a presión constante de una molécula monoatómica donde sólo hay contribución de la translación).

La conservación de energía queda entonces como:

$$\left(\frac{5}{2}k_B + C_r\right)T_o = \frac{5}{2}k_B T_t + C_r T_{rot} + \frac{1}{2}mu^2 \quad (5-5)$$

Hay que tener en cuenta que la temperatura translacional a su vez tiene dos componentes, paralela y perpendicular, con lo que, [KNUT68]:

$$\left(\frac{5}{2}k_B + C_r\right)T_o = \frac{3}{2}k_B T_{\parallel} + k_B T_{\perp} + C_r T_{rot} + \frac{1}{2}mu^2 \quad (5-6)$$

donde de los  $3k_B T_{\parallel}/2$ ,  $k_B T_{\parallel}/2$  es la parte que corresponde a la translación y  $k_B T_{\parallel}$  es el término *PV*. Para valores de  $x \rightarrow \infty$ , a grandes distancias axiales de la tobera,  $T_{\perp, \infty} \rightarrow 0$ ,  $T_{\parallel} \rightarrow T_{\parallel, \infty}$ ,  $u \rightarrow u_{\infty}$  y  $T_{rot} \rightarrow T_{r, \infty}$ , con lo que se llega a la expresión:

$$\left(\frac{5}{2}k_B + C_r\right)T_o = \frac{3}{2}k_B T_{\parallel, \infty} + C_r T_{r, \infty} + \frac{1}{2}mu_{\infty}^2 \quad (5-7)$$

Esta ecuación en principio es válida, con todas las suposiciones anteriores, sin más que sustituir  $C_r$  para cada molécula.  $C_r$  se puede obtener a partir del coeficiente adiabático y del calor específico a presión constante total:

$$C_p = \frac{k_B \gamma}{\gamma - 1} \quad (5-8)$$

Como para las moléculas diatómicas  $\gamma = 7/5$ , y  $C_t = 5k_B/2$ , de la ecuación anterior se obtiene que  $C_r = k_B$ . Para  $\text{CH}_4$  con  $\gamma = 8/6$  y  $C_t = 5k_B/2$ , se obtiene que  $C_r = 3k_B/2$ , por lo que la ecuación (5-7) queda respectivamente para  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$  en la forma siguiente:

$$\text{N}_2: \quad T_{r, \infty} = \frac{7}{2}T_o - \frac{3}{2}T_{\parallel, \infty} - \frac{mu_{\infty}^2}{2k_B} \quad (5-9)$$

$$\text{CH}_4: \quad T_{r, \infty} = \frac{8}{3}T_o - T_{\parallel, \infty} - \frac{mu_{\infty}^2}{3k_B} \quad (5-10)$$

En la Tablas VI y VII se muestran los valores de  $T_{r, \infty}$  de  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$  correspondientes a los valores de  $P_o d_{ef}$  para los que hemos realizado medidas  $T_{rot}(x/d_{ef})$  y en los que no aparecen agregados.

Tabla-VI: N<sub>2</sub>

$P_0 d_{ef}$ (mbar cm)	$u_\infty$ (m/s) <sup>(a)</sup>	$T_{l,\infty}$ (K) <sup>(a)</sup>	$T_{r,\infty}$ (K) <sup>(b)</sup>
7	772±3	7.8±1.0	21±10
63	780±3	3.0±0.2	8±8

<sup>(a)</sup> obtenidas a partir del ajuste de las medidas de tiempo de vuelo

<sup>(b)</sup> balance de energía

Tabla-VII: CH<sub>4</sub>

$P_0 d_{ef}$ (mbar cm)	$u_\infty$ (m/s) <sup>(a)</sup>	$T_{l,\infty}$ (K) <sup>(a)</sup>	$T_{r,\infty}$ (K) <sup>(b)</sup>
9	1072±10	10.5±0.5	42±17
63	1097±4	4.0±0.2	13±8
140	1100±2	2.7±0.2	10±6

<sup>(a)</sup> obtenidas a partir del ajuste de las medidas de tiempo de vuelo

<sup>(b)</sup> balance de energía

Aunque el método del balance de energía es sencillo, la imprecisión en la determinación de  $T_{r,\infty}$  (estimada aplicando propagación de errores, [SPIR73] a las ecuaciones (5-9) y (5-10)) es grande, y la mayor contribución al error proviene de la imprecisión en la medida de  $u_\infty$ . Para los valores de  $u_\infty$  considerados, imprecisiones del orden del 1% conducen a errores de 5-15 grados en  $T_{r,\infty}$ .

## 5.3 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

### 5.3.1 RELAJACIÓN

En las expansiones de N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> con valores de  $P_0 d_{ef}$  menores que 125 y 190 mbar cm respectivamente no se ha detectado la presencia de agregados; en estos casos las desviaciones observadas en la evolución de  $T(x/d_{ef})$  con respecto al comportamiento

isentrópico sugieren que la relajación de un modo rotacional no es siempre lo suficientemente rápida como para seguir a la relajación de la translación.

Para racionalizar el conjunto de datos sobre relajación rotacional y translacional recogidos en los apartados anteriores consideraremos un modelo sencillo de la expansión supersónica basado en la siguientes suposiciones (ver capítulo 1):

a) la expansión es continua (se puede describir con variables macroscópicas) hasta una determinada distancia donde cesa bruscamente (*modelo de la superficie límite*). El punto del final de la expansión y en consecuencia la temperatura translacional final  $T_{\parallel,\infty}$  se obtiene a partir del "speed-ratio" terminal dado por la ecuación (1-35), [BEIJ81], [MILL88].

b) el acoplamiento entre la temperatura rotacional y el "baño térmico" (translacional) de la expansión se describe mediante la ecuación (1-33) caracterizada por un tiempo de relajación rotacional  $\tau_r$ . La temperatura rotacional terminal  $T_{r,\infty}$  es la de la superficie límite.

En el análisis de procesos de relajación rotacional se suele utilizar el número rotacional de colisiones  $z_r$  definido por la ecuación (1-34). Se trata de una magnitud adimensional que da idea del número medio de colisiones necesario para que una molécula, separada en un instante dado del equilibrio entre rotación y translación, vuelva a él. Este número rotacional de colisiones está relacionado con la sección eficaz  $\pi\sigma_r^2$  de transferencia de energía entre los modos translacional y rotacional, mediante  $z_r = \pi\sigma^2 / \pi\sigma_r^2$  donde  $\pi\sigma^2$  es una sección eficaz para la transferencia de impulso lineal (sección de colisión) relacionada con la frecuencia de colisiones binarias, [MILL67], [GALL74], [LAMB77], [BELI89], [ILYU90];  $z_r$  aumenta en general con la temperatura y es independiente de la densidad, por lo que resulta muy conveniente para comparar datos de relajación por distintos métodos y en distintas condiciones. La ecuación de relajación lineal (1-33) expresada en función de  $z_r$  es:

$$\frac{dT_{rot}}{dt} = -\frac{Z}{z_r}(T_{rot} - T_{t,eq}) \quad (5-11)$$

donde  $Z$  es la frecuencia de colisiones binarias y  $T_{t,eq}$  la temperatura del "baño térmico". Para poder comparar las predicciones de esta ecuación con nuestros resultados experimentales hemos considerado que la temperatura del "baño térmico" es la de la translación y que esta corresponde a la temperatura isentrópica, además hemos supuesto una frecuencia de colisiones binarias dada por la teoría cinética de los gases con una sección de esferas rígidas, [LAMB77]:

$$Z = 4N\sigma^2 \left( \frac{\pi k_B T_{t,eq}}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-12)$$

donde  $\sigma$  es el diámetro de esferas rígidas,  $N$  la densidad de moléculas y  $m$  la masa molecular.

Para obtener la evolución de  $T_{rot}$  directamente en función de la distancia al origen de la expansión medida en diámetros de tobera, es conveniente transformar la ecuación (5-11) utilizando las relaciones isentrópicas (1-6) - (1-8), [MILL88]. Así:

$$\frac{d(T_{rot}/T_o)}{d(x/d_e)} = \frac{B(1-(T_{rot}/T_o)[1+\frac{1}{2}(\gamma-1)M^2])}{\gamma^{\frac{1}{2}}M[1+\frac{1}{2}(\gamma-1)M^2]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} \quad (5-13)$$

donde  $B$  es un parámetro adimensional dado por [POUL77], [QUAH79].

$$B = \frac{4N_o d_e \sigma^2 \pi^{\frac{1}{2}}}{z_r} \quad (5-14)$$

La ecuación (5-13) se ha integrado numéricamente utilizando el método de Runge Kutta de cuarto orden; el programa de integración usado (BORD. FOR) se encuentra en el APÉNDICE D de esta memoria.

Los valores del coeficiente adiabático y del diámetro de esferas rígidas utilizados han sido ( $\gamma=1.4$  y  $\sigma=3.85$  Å para  $N_2$ ) y ( $\gamma=1.33$  y  $\sigma=3.81$  Å para  $CH_4$ ).

La disminución de  $z_r$  con  $T$  se ha descrito mediante:

$$z_r = z_{o,r} \left( \frac{T_{i,eq}}{T_o} \right)^c \quad (5-15)$$

donde  $T_o=300$  K y  $z_{o,r}$  es el número rotacional de colisiones a esta temperatura. En nuestro caso los parámetros empleados han sido:

Tabla-VIII

sustancia	$z_{o,r}$	$c$
$N_2$	5	0.6
$CH_4$	12	0.9

Estos parámetros se han seleccionado mediante prueba y error introduciendo la función (5-15) en la ecuación (5-13) y buscando el mejor acuerdo con el conjunto de nuestros datos experimentales. En la obtención de estos parámetros se ha considerado que los experimentos descritos en esta memoria y en general los realizados en chorros supersónicos no son sensibles en la zona de más alta temperatura ( $T \geq 80-100$  K) del chorro, donde la frecuencia de colisiones es aún alta. Teniendo esto en cuenta el parámetro  $z_{o,r}$  se ha elegido dentro de la zona en que se agrupan la mayoría de los valores bibliográficos a temperatura ambiente, que provienen en su mayor parte de técnicas acústicas (ver Figura 5.19)

Un cuadro global de la información obtenida en este trabajo sobre las expansiones sin condensación de  $N_2$  y  $CH_4$  se presenta en las Figuras 5.20 a 5.24 que incluyen tanto las temperaturas rotacionales en el chorro supersónico (de espectros SRS) como las temperaturas finales translacionales (de medidas de tiempo de vuelo) y rotacionales (del balance de energía al final de la expansión). Junto con estos datos experimentales se muestra la evolución de la temperatura esperada para una expansión isentrópica y la  $T_{rot}(x/d_{ef})$  predicha por la ecuación (5-13) con  $z_r(T)$  dada por la expresión (5-15) con los parámetros de la Tabla-VIII. Se ha representado también la posición de la superficie límite (calculada a partir de las ecuaciones (1-16), (1-27) y (1-35) para el número de Mach terminal) que es la que define los valores de  $T_{\parallel,\infty}$  y  $T_{r,\infty}$  de los modelos teóricos. Como ya se mostró en las Figuras 5.15 y 5.16 el modelo de la superficie límite ("quitting surface") reproduce bastante bien en todos los casos los valores obtenidos para las temperaturas translacionales finales. Esto justifica la utilización de la temperatura isentrópica como temperatura aproximada del baño térmico en la ecuación que describe la relajación rotacional.

En las dos expansiones más débiles ( $P_0 d_{ef} = 7$  mbar cm para  $N_2$  y  $P_0 d_{ef} = 9$  mbar cm para  $CH_4$ ) se observa que la temperatura rotacional medida se separa del comportamiento isentrópico al alejarse de la tobera. Para las expansiones más fuertes, la separación es mucho menor y se produce a mayores distancias. Las dos expansiones más débiles estudiadas son pues las más interesantes para el estudio del desequilibrio entre translación y rotación y solo en ellas se puede apreciar una separación clara entre las  $T_{r,\infty}$  (determinadas con un error alto a partir del balance de energía) y las  $T_{\parallel,\infty}$  (determinadas a partir de las medidas de tiempo de vuelo).

Aunque con nuestros experimentos no es posible deducir la dependencia detallada de  $z_r$  con la temperatura, si se puede establecer un límite superior al valor de  $z_r$  a temperaturas bajas. Así, nuestras medidas no se pueden reproducir con el modelo empleado (ecuaciones (5.11) a (5.15)) si el valor medio de  $z_r$  entre 10 y 80 K es superior a  $\sim 2$  en el caso del  $N_2$  y  $\sim 3$  en el caso del  $CH_4$ .

En la Figura 5.19 se representa también un compendio de los números rotacionales de colisión recogidos en la bibliografía para  $N_2$  y  $CH_4$  a temperaturas iguales o inferiores a 300 K; se incluyen datos de chorros supersónicos, de medidas de absorción y dispersión de sonido y de modelos teóricos. Puede verse que la mayor parte de los datos corresponden a temperaturas cercanas a la ambiente y que no hay unanimidad entre las distintas estimaciones de  $z_r$ . Para comparar los resultados bibliográficos sobre relajación rotacional con nuestros datos hemos introducido algunas  $z_r(T)$  de la Figura 5.19 en la ecuación (5-13). Además, y

a modo de referencia, se ha resuelto la ecuación (5-13) utilizando un valor constante para  $z_r$  elegido dentro de la zona de valores comúnmente aceptada para el número rotacional de colisiones a temperatura ambiente ( $z_r=5$  para  $N_2$  y  $z_r = 14$  para  $CH_4$ ). El resultado de esta comparación se muestra también en las Figuras 5.20-5.24.

Para el  $N_2$ , las medidas de  $T_{rot}(x/d_{ef})$  se pueden reproducir bien con los valores de  $z_r(T)$  de la bibliografía y la temperatura rotacional obtenida al llegar a la superficie límite está en todos los casos dentro del error de  $T_{r,\infty}$ . Para no complicar en exceso la representación sólo se han dibujado los resultados correspondientes a tres de los  $z_r(T)$  de la Figura 5.19; en los demás casos se obtiene una concordancia similar. Esto puede parecer llamativo a primera vista si tenemos en cuenta la disparidad en los valores de  $z_r(T)$  representados en la Figura 5.19, sin embargo es comprensible ya que, según se ha indicado, los experimentos en chorro supersónico son especialmente sensibles a la zona de la expansión donde las colisiones comienzan a ser raras, lo que en nuestras condiciones quiere decir a los  $z_r$  a baja  $T$  y puede observarse que los  $z_r$  bibliográficos tienden a confluír a temperaturas bajas (por debajo de 100 K).

La mayor dispersión de valores de  $z_r$  se da a temperatura ambiente y los valores que mas se alejan provienen precisamente de datos de chorros supersónicos; en concreto valores de  $z_{o,r}$  más altos son los obtenidos por Mates y colaboradores, [LORD70], [REPE71] ajustando con un modelo teórico medidas de fluorescencia por haz de electrones, [MARR67] y por Huber-Wälchi y Nibler, [HUBE82] a partir de medidas de CARS. Estos dos valores se separan de la zona de  $z_{o,r}$  4-6 en la que tienden a concentrarse los datos restantes. Otros estudios en chorros supersónicos como las medidas de temperaturas translacionales finales de Miller y Andres, [MILL67], o los recientes experimentos de fluorescencia con haz de electrones de Belikov et al, [BELI94], conducen a valores de  $z_{o,r}$  dentro de la mencionada zona.

En la Figura 5.19 se representan también algunos valores obtenidos por técnicas acústicas, [GREE59], [HOLM62], [KIST70], (ver también las referencias citadas en [PRAN73]), para el número rotacional de colisiones a temperaturas cercanas a la ambiente, y en especial los datos de Prangma et al., [PRAN73], desde temperatura ambiente hasta 77 K a partir de medidas de absorción ultrasónica. Aunque estas medidas no se extienden a las temperaturas relevantes para nuestras expansiones supersónicas, una extrapolación a temperaturas bajas basada en la expresión (5-15) conduce también a un buen acuerdo con nuestros datos.

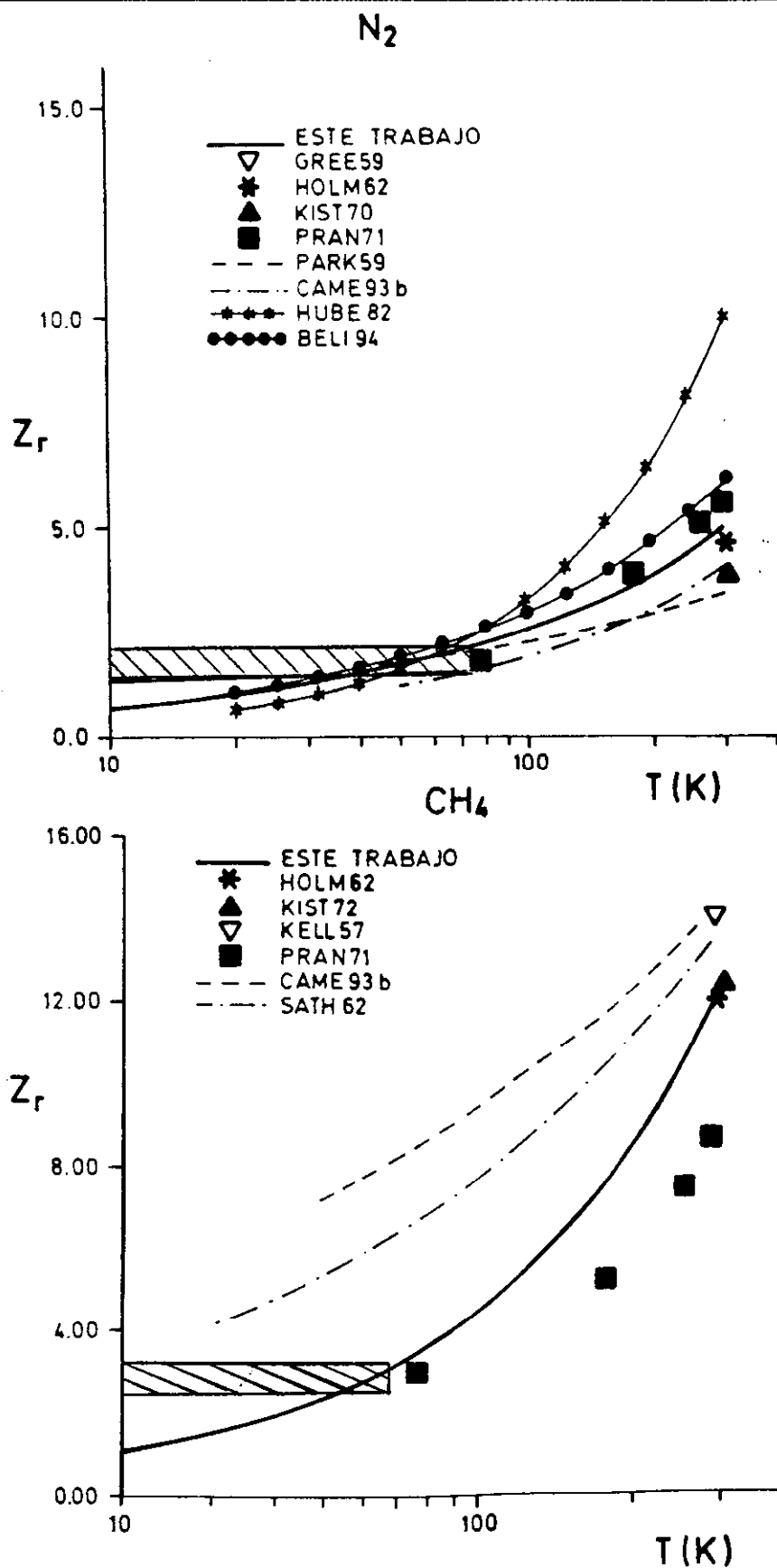
Junto a los datos extraídos de medidas experimentales recién comentados, en la Figura 5.19 se muestra también la evolución de  $z_r(T)$  predicha por tratamientos teóricos, el modelo pionero de Parker [PARK59] y los recientes cálculos de montecarlo de Cameron y Hartland, [CAME93<sup>b</sup>]. Estos modelos como el mencionado de Lordi, Repetski y Mates, [LORD70], [REPE71], también conducen a una buena concordancia con los valores de nuestras medidas.

Dada la insensibilidad de la mayor parte de las medidas en chorro supersónico a la zona de temperatura ambiente, algunos autores, especialmente aquellos que han estudiado las temperaturas translacionales finales, [GALL74], [QUAH79], [MILL88] utilizan en la ecuación (5-13) un  $z_r$  efectivo independiente de la temperatura y que debería ser cercano al

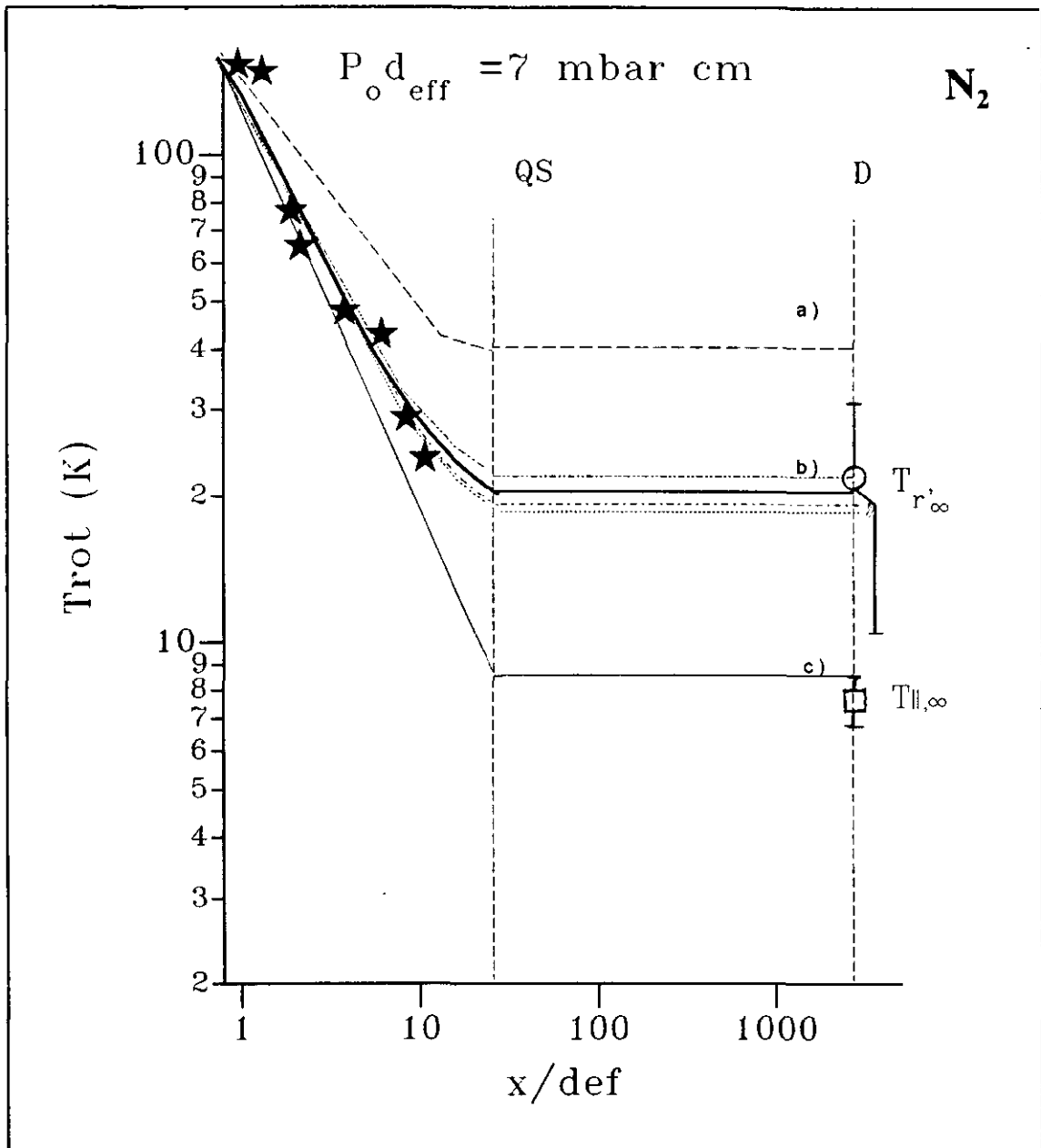
$z_r$  correspondiente a  $T_{1,\infty}$ . No obstante el uso de este  $z_r$  efectivo no siempre resulta satisfactorio ya que la temperatura final alcanzada depende de cada expansión concreta y además el método de determinación de  $T_{r,\infty}$  a partir de  $T_{1,\infty}$  tiene un error bastante grande, como se vio, y sólo es adecuado en el caso del  $N_2$  para expansiones muy débiles, [MILL67], en las que la diferencia entre las temperaturas traslacionales y rotacionales finales es grande. Así, se han propuesto distintos valores del número rotacional de colisiones efectivo  $z_r=4$ , [GALL74],  $z_r=3$ , [QUAH79],  $z_r=2.5$ , [MILL88]. Estos valores serían compatibles con nuestros datos para  $P_0 d_{ef}=63$  mbar cm, pero son demasiado altos, especialmente los dos primeros, para la expansión de  $P_0 d_{ef}=7$  mbar cm.

La relajación rotacional del  $CH_4$  no ha sido tan estudiada como la del  $N_2$ . Existen para  $CH_4$  valores de  $z_r$  determinados por técnicas acústicas sobre todo a temperaturas cercanas a la ambiente, [KELL77], [HOLM62], [KIST72], y el mencionado estudio de Prangmsma et al., [PRAN73] hasta 77 K. No conocemos valores publicados de  $z_r(T)$  que provengan de experimentos a temperaturas inferiores y el número de colisiones efectivo propuesto por Gallagher y Fenn, [GALL74], a partir de sus medidas de  $T$  es claramente incompatible con nuestros datos experimentales, (véase la evolución de  $T_{rot}$  para  $z_r=14$  representada en las Figuras 5.22 a 5.24).

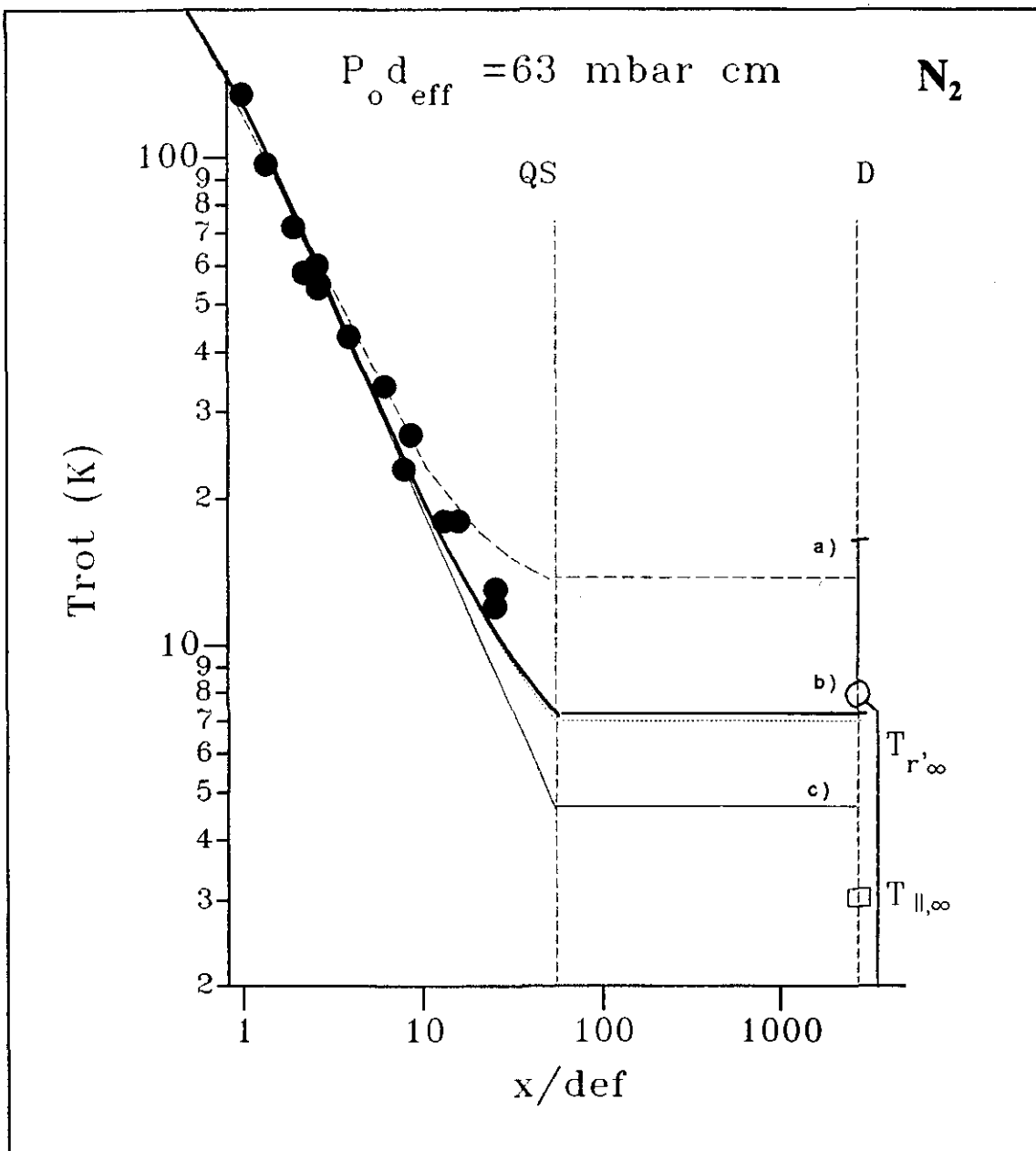
Existen también datos de cálculos teóricos. Los primeros modelos teóricos sobre relajación rotacional por colisión entre moléculas trompocéficas, [WANG51], [WIDO60] no incluían fuerzas atractivas y predecían valores de  $z_r$  independientes de la temperatura y demasiado altos ( $z_r=18$ , [WIDO60]) en comparación con los datos experimentales. Posteriormente Sathler y Dahler, [SATH61], [SATH62], elaboraron un modelo para colisiones entre esferas "ásperas" (*rough spheres*) y entre esferocilindros al que incorporaron un rudimentario potencial atractivo (un pozo cuadrado), la inclusión de este potencial atractivo conduce a una disminución de  $z_r$  con  $T$ . Recientemente Cameron y Hartland, [CAME93<sup>b</sup>], utilizando una simulación de Montecarlo, obtuvieron también una disminución del número de colisiones con la temperatura. Aunque la tendencia cualitativa de ambos modelos es correcta, los dos conducen a valores de  $z_r$  demasiado altos a baja temperatura (ver Figuras 5.22 a 5.24).



**Figura 5.19:** Números rotacionales de colisión recogidos en la bibliografía para  $N_2$  y  $CH_4$  y temperaturas iguales o inferiores a 300 K. La zona rayada indica el límite superior de los  $z_r$  compatibles con nuestras medidas.

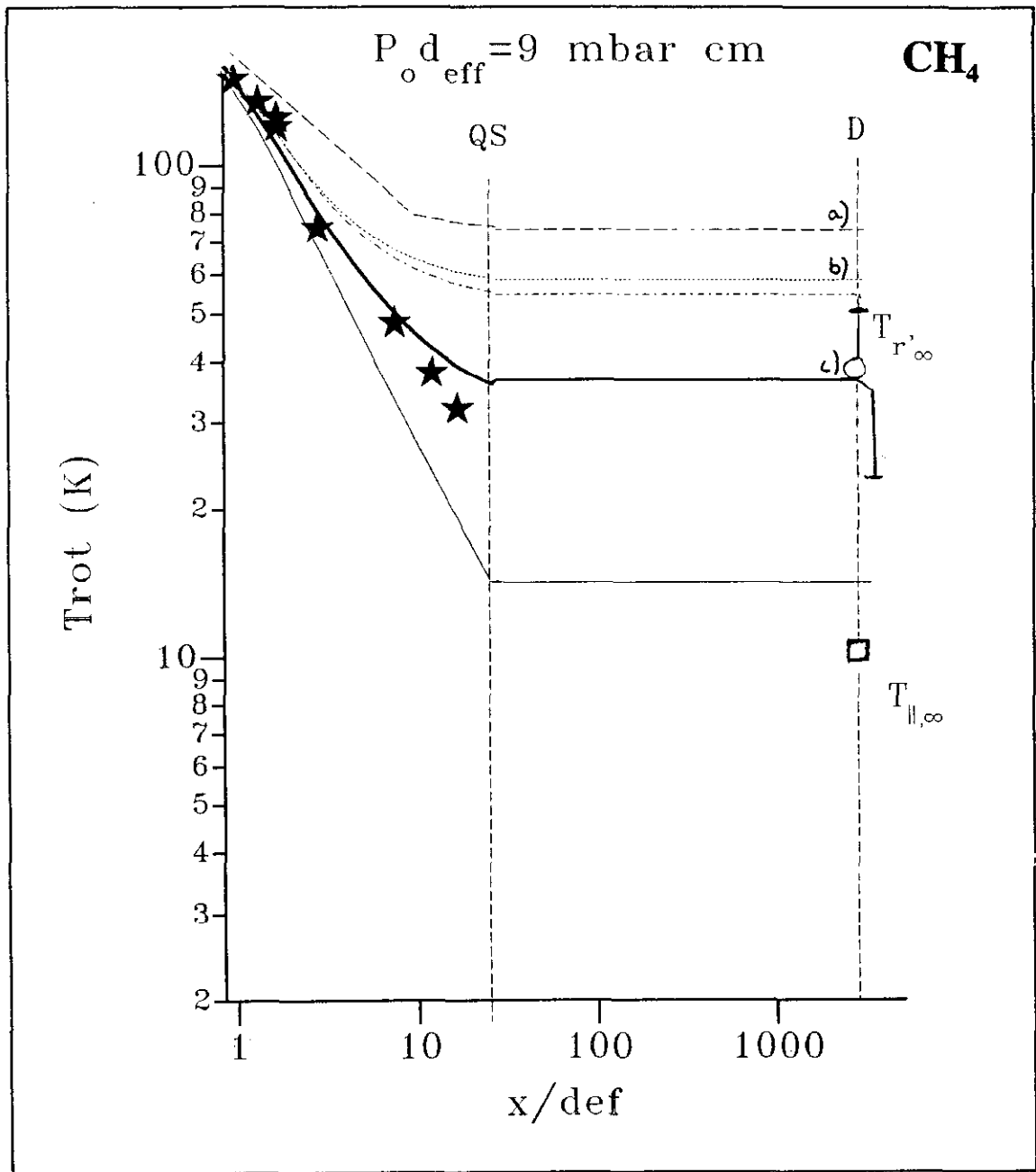


**Figura 5.20:** Relajación rotacional y translacional de  $N_2$  para  $P_o d_{eff} = 7$  mbar cm. La línea a) muestra la relajación rotacional dada por  $z_{o,r} = 5$  (independiente de la temperatura). Con b) y líneas a trazos se designa respectivamente al modelo de relajación rotacional dado en la referencia [CAME93<sup>b</sup>], superior, el ajuste a las medidas experimentales de la referencia [HUBE82], medio, y el modelo de la referencia [PARK59], inferior. Con la línea gruesa se muestra la relajación rotacional para los parámetros dados en la Tabla VIII. La línea c) muestra la curva isentrópica. Los símbolos sólidos corresponden a las medidas experimentales SRS. Las líneas a trazos verticales designadas como QS y D son respectivamente la distancia a la superficie límite (*quitting surface*) y el detector (espectrómetro de masas). Los errores en la determinación de  $T_{r,\infty}$  y  $T_{l,\infty}$  se indican también en la gráfica.

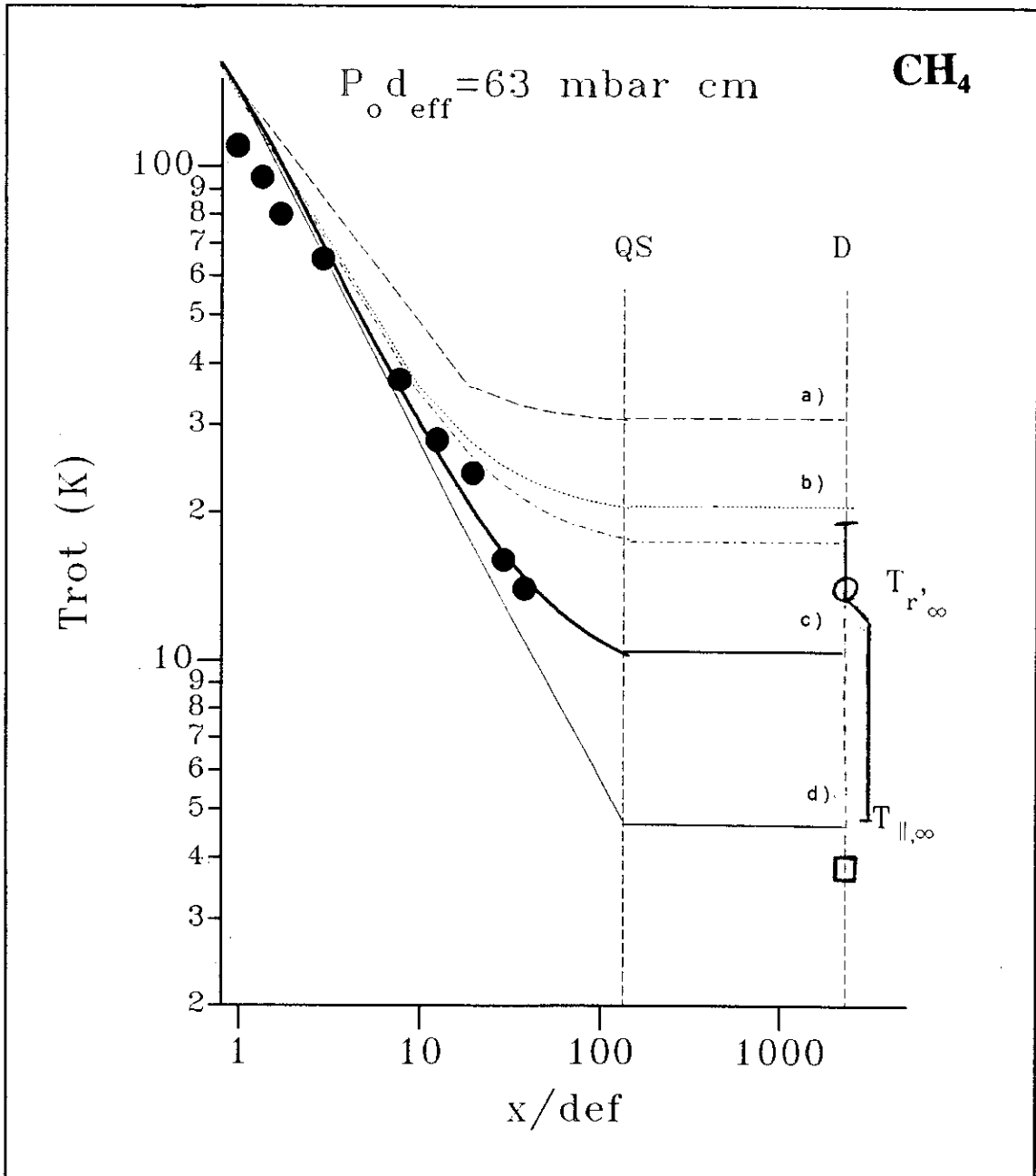


**Figura 5.21:** Relajación rotacional y translacional de  $N_2$  para  $P_o d_{ef}=63 \text{ mbar cm}$ . La línea a) muestra la relajación rotacional dada por  $z_{o,r}=5$  (independiente de la temperatura). Con b) y línea a trazos se designa al modelo de relajación rotacional dado en la referencia [CAME93<sup>b</sup>], el ajuste a las medidas experimentales de la referencia [HUBE82], y el modelo de la referencia [PARK59]. Con la línea gruesa se muestra la relajación rotacional para los parámetros dados en la Tabla VIII. La línea c) muestra la curva isentrópica.

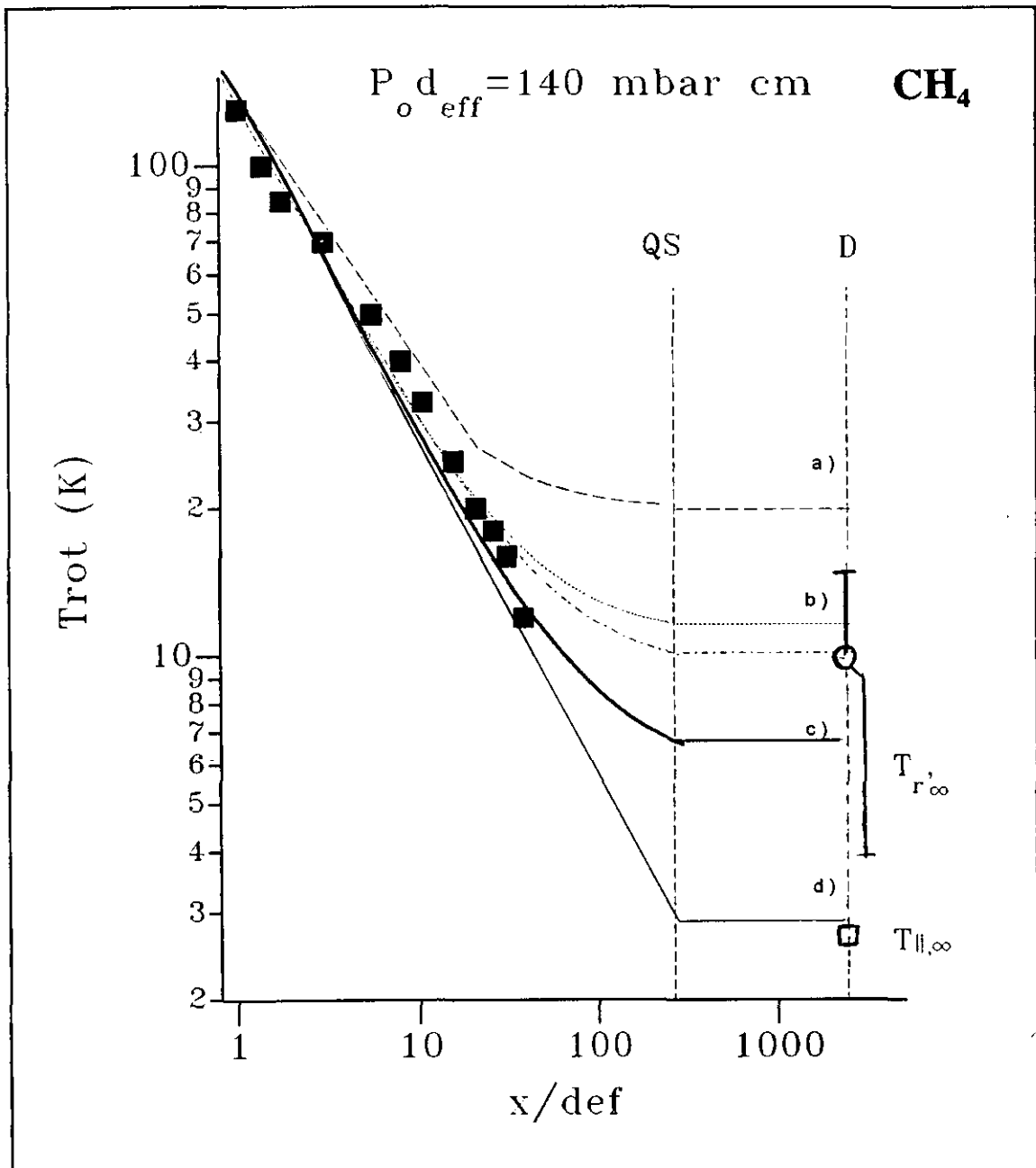
Los símbolos sólidos corresponden a las medidas experimentales SRS. Las líneas a trazos verticales designadas como QS y D son respectivamente la distancia a la superficie límite (*quitting surface*) y el detector (espectrómetro de masas). Los errores en la determinación de  $T_{r,\infty}$  y  $T_{l,\infty}$  se indican también en la gráfica.



**Figura 5.22:** Relajación rotacional y translacional de  $\text{CH}_4$  para  $P_0 d_{\text{eff}} = 9 \text{ mbar cm}$ . La línea a) muestra la relajación rotacional dada por  $z_{0,r} = 14$  (independiente de la temperatura). Con b) y con líneas a trazos se muestran respectivamente la relajación rotacional dada en [CAME93<sup>b</sup>], superior, y [SATH62], inferior. La línea gruesa c) es el modelo de relajación para los parámetros dados en la Tabla-VIII. La línea fina d) corresponde a la curva isentrópica. Los símbolos sólidos corresponden a las medidas experimentales SRS. Las líneas a trazos verticales designadas como QS y D son respectivamente la distancia a la superficie límite (*quitting surface*) y el detector (espectrómetro de masas). Los errores en la determinación de  $T_{r,\infty}$  y  $T_{||,\infty}$  se indican también en la gráfica.



**Figura 5.23:** Relajación rotacional y translacional de  $CH_4$  para  $P_o d_{ef} = 63 \text{ mbar cm}$ . La línea *a*) muestra la relajación rotacional dada por  $z_{o,r} = 14$  (independiente de la temperatura). Con *b*) y con líneas a trazos se muestran respectivamente la relajación rotacional dada en [CAME93<sup>b</sup>], superior, y [SATH62], inferior. La línea gruesa *c*) es el modelo de relajación para los parámetros dados en la Tabla-VIII. La línea fina *d*) corresponde a la curva isentrópica. Los símbolos sólidos corresponden a las medidas experimentales SRS. Las líneas a trazos verticales designadas como *QS* y *D* son respectivamente la distancia a la superficie límite (*quitting surface*) y el detector (espectrómetro de masas). Los errores en la determinación de  $T_{r,\infty}$  y  $T_{||,\infty}$  se indican también en la gráfica.



**Figura 5.24:** Relajación rotacional y translacional de CH<sub>4</sub> para  $P_o d_{er} = 140 \text{ mbar cm}$ . La línea a) muestra la relajación rotacional dada por  $z_{o,r} = 14$  (independiente de la temperatura). Con b) y con líneas a trazos se muestran respectivamente la relajación rotacional dada en [CAME93<sup>b</sup>], superior, y [SATH62], inferior. La línea gruesa c) es el modelo de relajación para los parámetros dados en la Tabla-VIII. La línea fina d) corresponde a la curva isentrópica. Los símbolos sólidos corresponden a las medidas experimentales SRS. Las líneas a trazos verticales designadas como QS y D son respectivamente la distancia a la superficie límite (*quitting surface*) y el detector (espectrómetro de masas). Los errores en la determinación de  $T_{r,\infty}$  y  $T_{l,\infty}$  se indican también en la gráfica.

### 5.3.2 CONDENSACIÓN

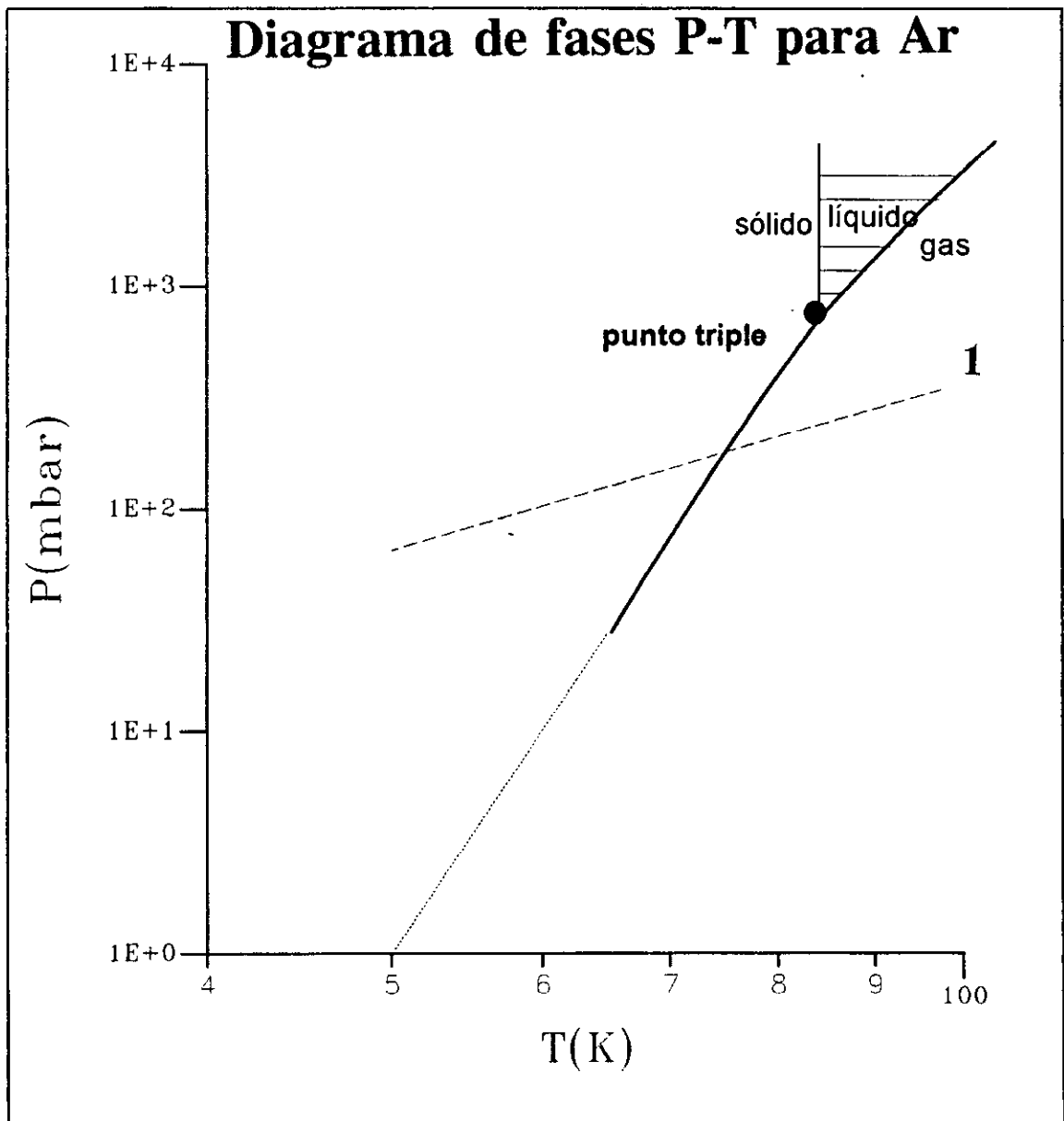
En las expansiones de  $N_2$  con  $P_0 d_{ef}$  mayor de 140 mbar cm, de  $CH_4$  con  $P_0 d_{ef}$  mayor de 209 mbar cm, y en todas las de Ar y  $CO_2$  se detectan directamente agregados. Los procesos de agregación se reflejan además en ascensos de temperatura en la expansión y en la forma de los pulsos de los haces moleculares registrados en el espectrómetro. Todos estos efectos son especialmente notables en el caso del  $CO_2$ , donde además se han obtenido velocidades terminales sensiblemente mayores de las esperadas a partir de la entalpía en la fuente, e incluso se han llegado a observar en la trayectoria de los láseres destellos de luz (dispersión Tyndall) a simple vista, lo que sugiere la formación de agregados de gran tamaño. Para Ar se observan deformaciones en los pulsos y velocidades finales algo mayores de las esperadas, pero las velocidades y temperaturas translacionales terminales no se apartan mucho de la correlación de Beijerink y Verster, [BEIJ81]. Para  $N_2$  y  $CH_4$  además de los agregados detectados en el espectrómetro se observa una pequeña desviación de las temperaturas translacionales finales con respecto a las predicciones de las correlaciones teóricas, pero las temperaturas rotacionales y las velocidades finales no se desvían de la curva isentrópica y las deformaciones de los pulsos de gas detectados en el espectrómetro son pequeñas.

Como se comentó en el capítulo 1, para que exista condensación en un chorro supersónico debe producirse una nucleación homogénea en el vapor sobresaturado; para ello es necesario que la sobresaturación se alcance en un punto de la expansión en el que todavía se dé un número elevado de colisiones y, en especial, de colisiones ternarias. Las Figuras 5.25 a 5.28 muestran, sobre los correspondientes diagramas de fases  $P$ - $T$ , el camino seguido en la expansión isentrópica más fuerte estudiada mediante espectroscopía SRS ( $P_0 = 5500$  mbar) para Ar,  $N_2$ ,  $CH_4$ , y  $CO_2$  puros y para mezclas de  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$  con gases nobles (ver capítulo siguiente). En todos los casos estudiados en este trabajo, la isentrópica cruza la curva de separación entre la fase gas y la fase condensada por debajo del punto triple, es decir en la región gas-sólido, lo que significa que los posibles agregados de gran tamaño formados en la expansión tenderán a ser microcristales más que microgotas. Para clusters con un número relativamente pequeño de monómeros los conceptos de líquido y sólido no son tan claros.

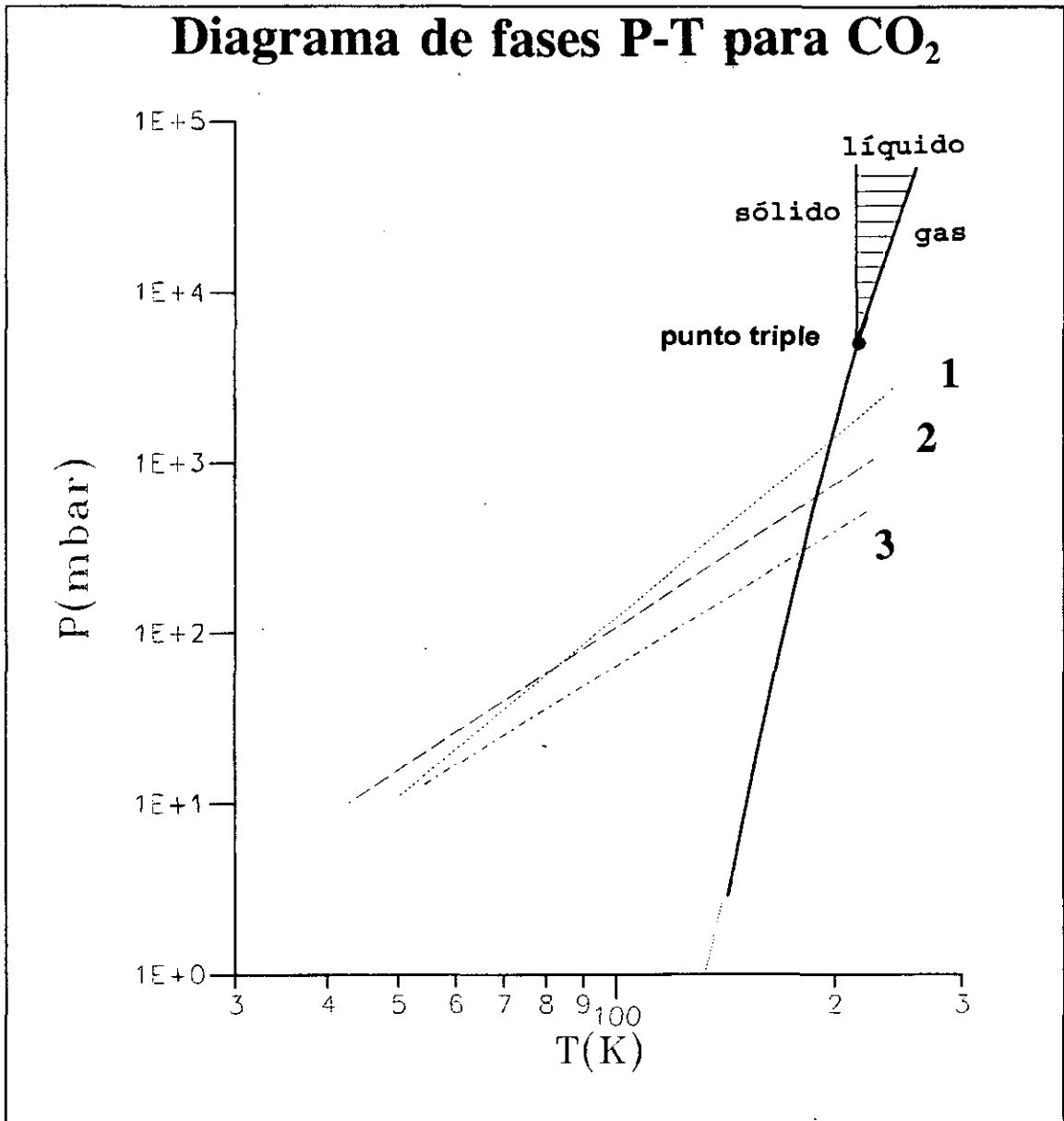
En las expansiones de sustancias puras puede verse que el punto de cruce de la isentrópica con la curva sólido-gas se produce a una presión cercana a 1000 mbar en el caso del  $CO_2$  y que decrece en la secuencia Ar,  $N_2$ ,  $CH_4$ ; para estas dos últimas sustancias la presión en el punto de cruce se encuentra en torno a los 10 mbar, cabe pues esperar que el metano y el nitrógeno tiendan a condensar mucho menos que el  $CO_2$ , como de hecho se observa en los experimentos.

Dadas las incertidumbres sobre la validez de la teoría clásica de nucleación homogénea en chorros supersónicos expuestas en el apartado 1-6, no hemos intentado obtener a partir de ella información cuantitativa sobre el proceso de condensación de una sustancia dada, sino que nos hemos limitado a comparar las predicciones relativas del valor máximo de la velocidad de nucleación de estado estacionario,  $J_{ss}$ , dado por la expresión (1-40) para distintas sustancias y distintas presiones en la fuente. Los valores de  $P$  y  $T$  que intervienen en la expresión mencionada los hemos tomado de la correspondiente expansión isentrópica

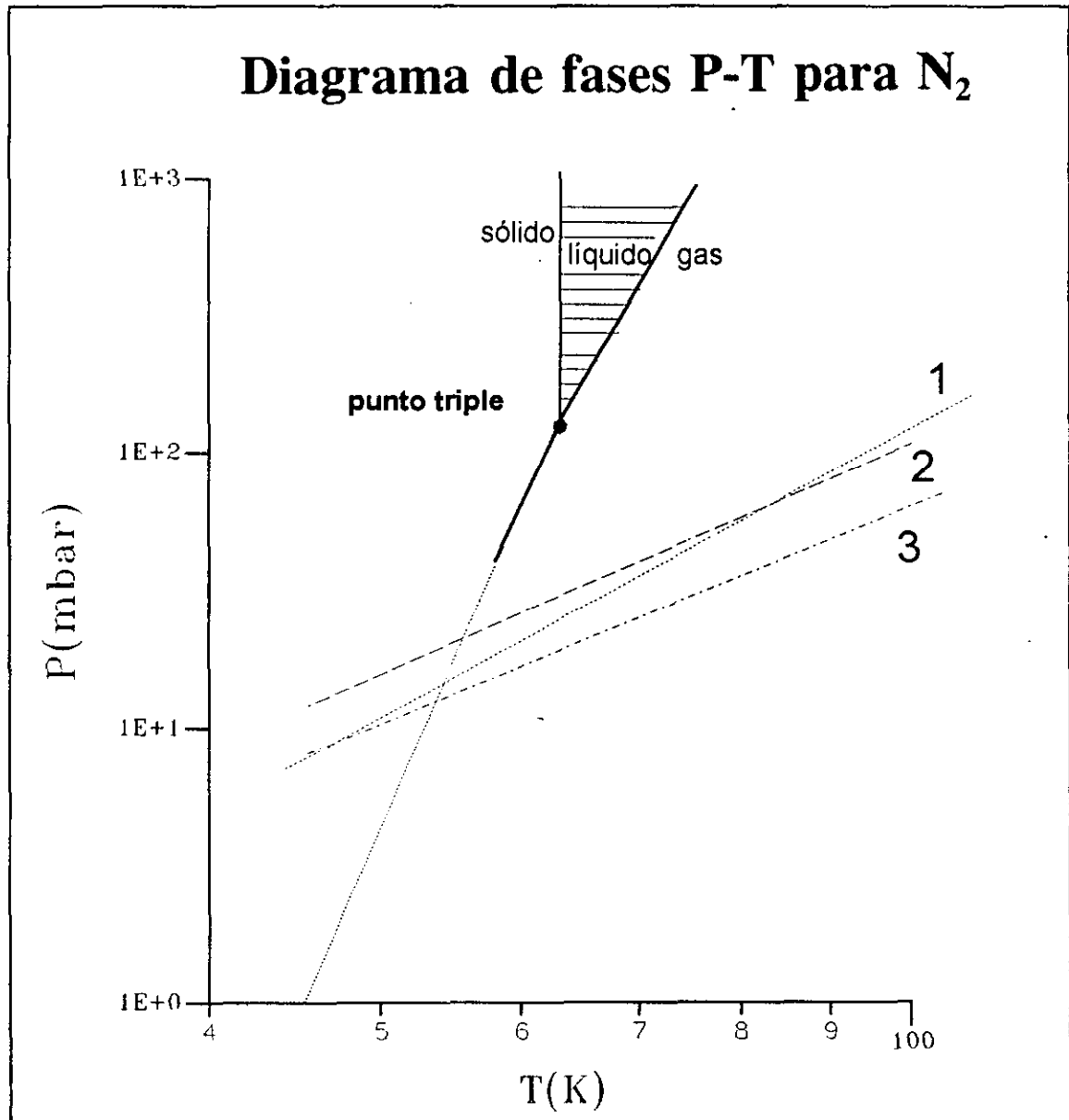
y no hemos intentado acoplar los procesos de condensación y flujo (por medio del calor liberado) aunque en rigor habría que hacerlo al menos cuando la condensación es grande. Tampoco hemos aplicado la teoría de nucleación homogénea dependiente del tiempo, aunque en el caso del  $\text{CO}_2$  en el que la nucleación se produce en una zona muy cercana a la tobera (ver Figuras 5.8 y 5.9) se alcanzan velocidades de enfriamiento del orden de los  $10^8$  K/s que según las prescripciones de Stein, [STEI85], corresponden a la zona en la que la mencionada corrección comienza a ser necesaria.



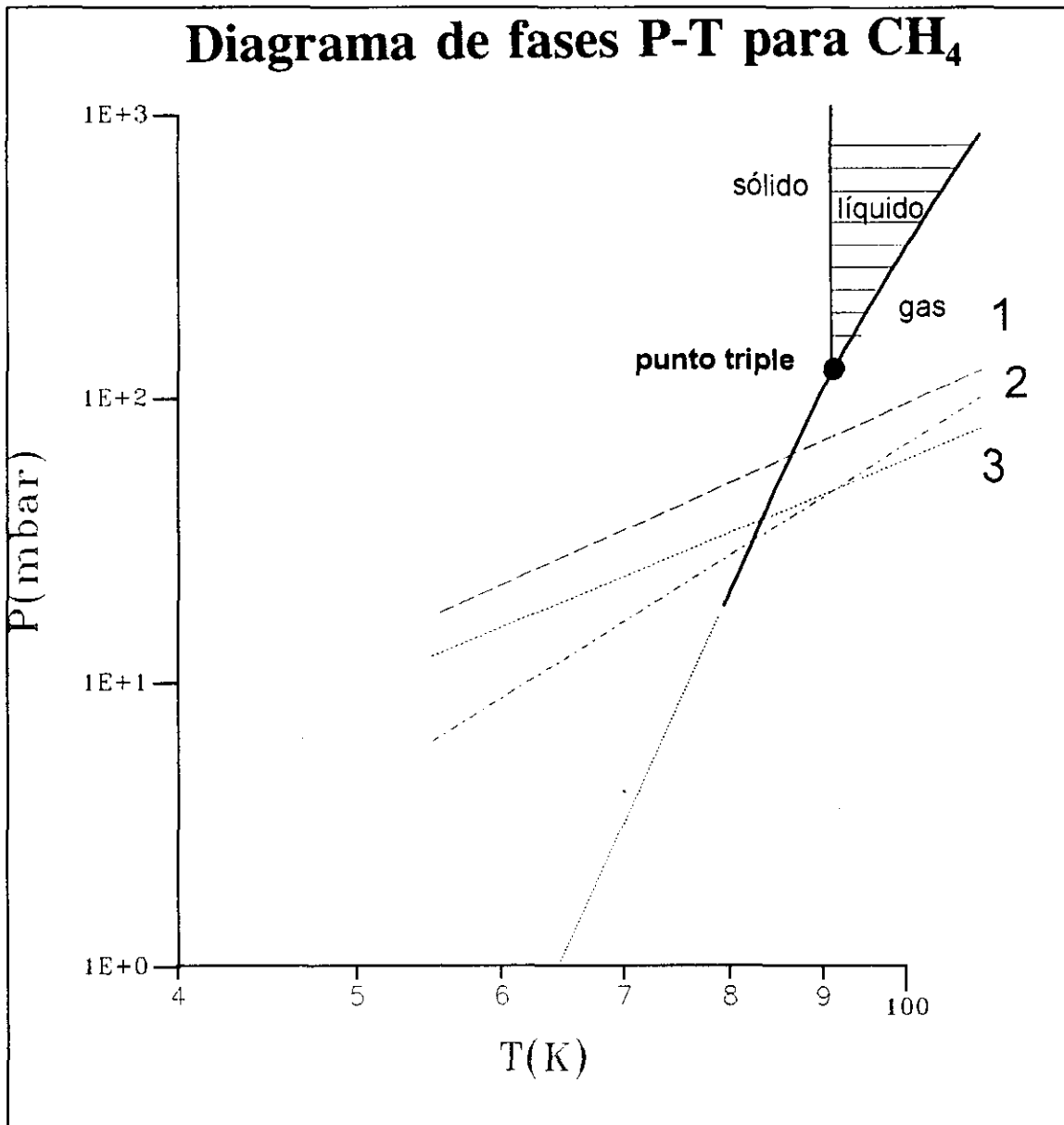
**Figura 5.25:** Diagrama de fases  $P$ - $T$  para Ar. La presión de vapor se representa en la gráfica por una línea sólida. La presión en el haz dada por 1 es la obtenida para una presión en la fuente de 5500 mbar y  $\gamma = 1.67$ . El punto triple corresponde a una temperatura de 85.9 K y una presión de 583 mbar, [GMEL26]



**Figura 5.26:** Diagrama de fases  $P$ - $T$  para CO<sub>2</sub>. La presión de vapor se representa en la gráfica por una línea sólida. La presión en el haz dada por 1 es la obtenida para una presión en la fuente de 5500 mbar y  $\gamma_{ef}=1.67$ , la indicada por 2 es la obtenida para la misma presión en la fuente y  $\gamma_{ef}=1.562$  (correspondiente a la mezcla de CO<sub>2</sub> con gas noble al 40 %). 3 indica la presión en el haz para 5500 mbar en la fuente y  $\gamma_{ef}=1.616$  (mezcla de CO<sub>2</sub> con gas noble al 20 %). El punto triple corresponde a una temperatura de 63.2 K y una presión de 120 mbar, [GMEL26].



**Figura 5.27:** Diagrama de fases  $P$ - $T$  para  $N_2$ . La presión de vapor se representa en la gráfica por una línea sólida. La presión en el haz dada por 1 es la obtenida para una presión en la fuente de 5500 mbar y  $\gamma_{ef}=1.67$ , la indicada por 2 es la obtenida para la misma presión en la fuente y  $\gamma_{ef}=1.562$  (correspondiente a la mezcla de  $N_2$  con gas noble al 40 %). 3 indica la presión en el haz para 5500 mbar en la fuente y  $\gamma_{ef}=1.616$  (mezcla de  $N_2$  con gas noble al 20 %). El punto triple corresponde a una temperatura de 63.2 K y una presión de 120 mbar, [GMEL26]



**Figura 5.28:** Diagrama de fases  $P$ - $T$  para  $\text{CH}_4$ . La presión de vapor se representa en la gráfica por una línea sólida. La presión en el haz dada por 2 es la obtenida para una presión en la fuente de 5500 mbar y  $\gamma = 1.67$ , la indicada por 1 es la obtenida para la misma presión en la fuente y  $\gamma_{ef} = 1.532$  (correspondiente a la mezcla de  $\text{CH}_4$  con gas noble al 40 %). 3 indica la presión en el haz para 5500 mbar en la fuente y  $\gamma_{ef} = 1.602$  (mezcla de  $\text{CH}_4$  con gas noble al 20 %). El punto triple corresponde a una temperatura de 90.7 K y una presión de 117 mbar, [GMEL26]

Para el cálculo de  $J_{ss}$  según la expresión (1-40) hace falta conocer la densidad de la fase condensada, la presión de vapor y la tensión superficial en función de la temperatura. Para la presión de vapor hemos utilizado la expresión, [HAND84]:

$$p_v(\text{mbar}) = \frac{10}{0.75} \left( \frac{-0.05223 a + b}{T(K)} \right) \quad (5-16)$$

y para la tensión superficial hemos tomado la siguientes expresiones de [JASP72]:

$$\sigma_{s_{N_2, Ar_2}} (\text{dyn/cm}) = A - BT \quad (5-17)$$

$$\sigma_{s_{CH_4}} (\text{dyn/cm}) = A - BT - 0.000356T^2 \quad (5-18)$$

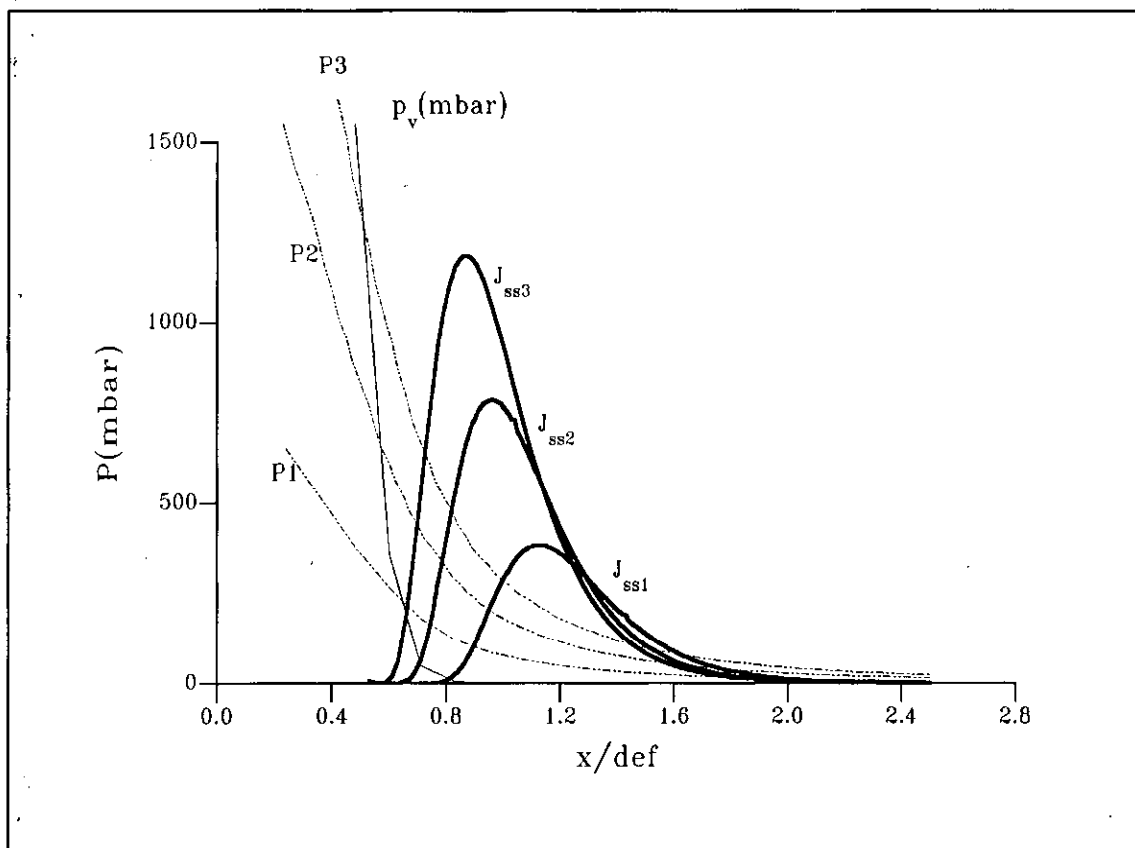
$$\sigma_{s_{CO_2}} (\text{dyn/cm}) = A(B - T(K))^{1.25} \quad (5-19)$$

En las ecuaciones (5-16) a (5-19)  $T$  representa la temperatura isentrópica dada por la ecuación (1-8). Los valores de los parámetros  $A$ ,  $B$ ,  $a$  y  $b$  para nuestras sustancias se muestran en la Tabla-IX junto con los valores de la densidad en la fase sólida. Para el cálculo de  $J_{ss}(x/d_{ef})$  se ha empleado el programa COND. FOR del APÉNDICE E de esta memoria.

La velocidad de formación de núcleos críticos calculada según se ha descrito anteriormente, presenta un máximo muy acusado en un punto dado de la expansión. El valor de este máximo así como su posición en diámetros de tobera para nuestras expansiones se muestra en la Tabla-XI. Este máximo se encuentra un poco después de la sobresaturación y se desplaza ligeramente hacia valores más pequeños de  $x/d_{ef}$  a medida que aumenta la presión en la fuente tal y como se muestra con más detalle en la Figura 5.28 para el caso del  $CO_2$ . En los casos en los que se ven grandes condensaciones (i.e. para Ar y  $CO_2$  el máximo de  $J_{ss}$  se obtiene a distancias inferiores a los dos diámetros de tobera) la velocidad de nucleación homogénea,  $J_{ss}$ , varía más de dos órdenes de magnitud en torno al máximo en una región del orden de un diámetro de tobera.

Los valores del máximo de la velocidad de nucleación  $J_{ss}(\text{máx})$  difieren órdenes de magnitud entre unos casos y otros. Tal y como cabía esperar los de  $CO_2$  son los mayores de todos. Puede observarse que en las expansiones más fuertes tanto de  $CO_2$  como de Ar, donde la distorsión en la forma de los pulsos discutida en los apartados anteriores sugiere una gran condensación con formación de agregados masivos, se alcanzan velocidades de nucleación superiores a  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; no obstante es llamativa la diferencia de los valores de  $J_{ss}(\text{máx})$  entre estas dos sustancias. Las velocidades de nucleación homogénea para  $N_2$  y  $CH_4$  en los que apenas se observan agregados, no pasan en ningún caso de  $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; sin embargo, las velocidades de nucleación de  $CH_4$  tienden a ser unas 100 veces mayores que las del  $N_2$ , lo cual no parece compatible con los datos experimentales. Algunos autores (ver citas en [HAGE87]) sugieren utilizar un valor de  $J_{ss}(\text{máx})$  (aprox.  $1 \times 10^{16} - 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  para clusters

de átomos metálicos) como indicación práctica de la frontera entre formación y no formación de agregados. En nuestro caso, donde las fuerzas relevantes son de Van der Waals observamos los primeros indicios de formación de agregados para valores de  $J_{ss}(\text{máx})$  entre  $1 \times 10^5$  y  $1 \times 10^8$  núcleos  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ .



**Figura 5.29:** La figura muestra la zona de sobresaturación para  $\text{CO}_2$  y tres presiones distintas en la fuente dadas por  $P1=1500$  mbar,  $P2=3500$  mbar y  $P3=5500$  mbar, junto con la velocidad máxima de nucleación  $J_{ss}$  para estas tres presiones,  $J_{ss1}=4.7 \times 10^{22}$ ,  $J_{ss2}=1.9 \times 10^{24}$ ,  $J_{ss3}=1.5 \times 10^{25}$  núcleos  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ .

La utilización de este criterio y en general de la teoría clásica de nucleación homogénea en chorros supersónicos ha sido muy criticada entre otros por Hagena (ver capítulo 1). En la referencia [HAGE87] el autor muestra claramente el gran efecto que la imprecisión en el conocimiento de la tensión superficial,  $\sigma_s$ , tiene en el valor de  $J_{ss}(\text{máx})$  (de hecho, el mismo empleo del concepto de tensión superficial para los pequeños clusters de tamaño crítico puede no estar del todo justificado). Sin embargo, la posición del máximo, que está relacionado estrechamente con el punto donde se alcanza la sobresaturación, no depende apenas del valor de  $\sigma_s$ .

Nuestro estudio sugiere que el cálculo de  $J_{ss}$  proporciona información precisa sobre la zona del chorro supersónico donde se forman los agregados y al menos semicualitativa

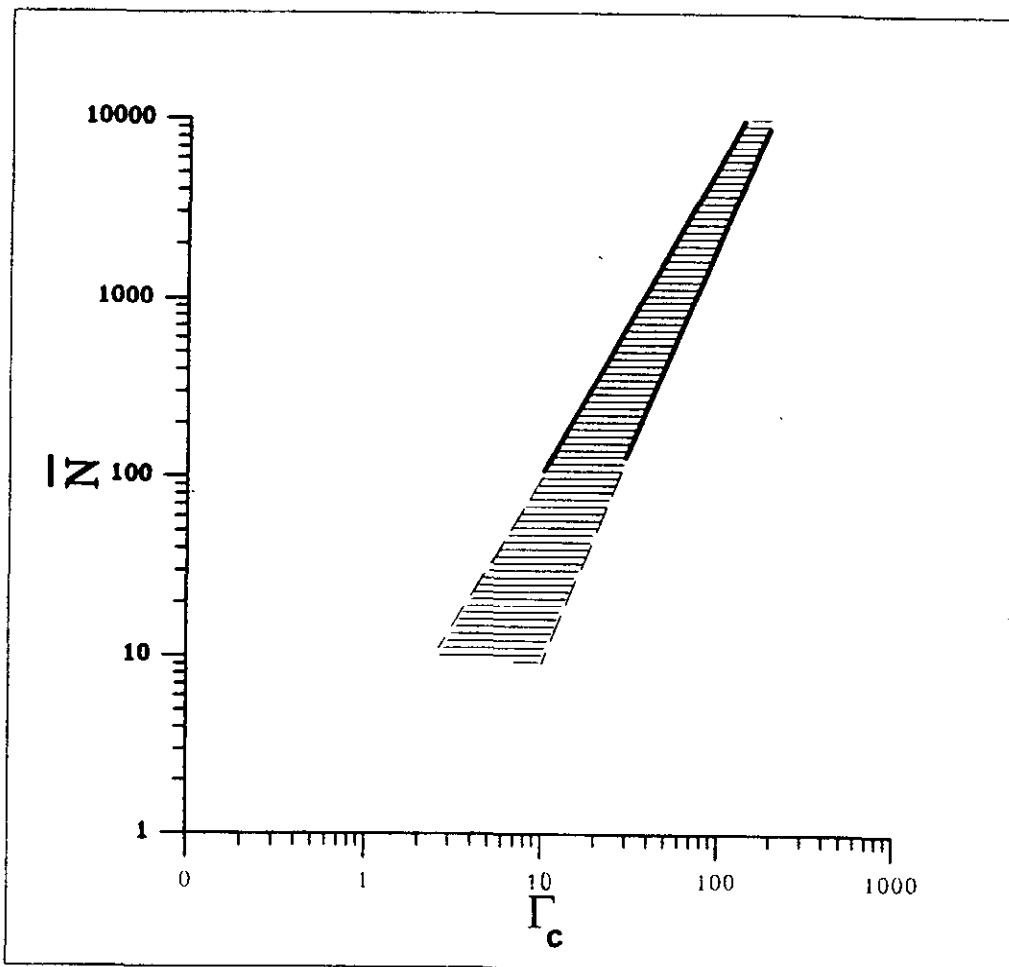
sobre la mayor o menor tendencia a condensar en una expansión dada.

Una crítica más conceptual a la aplicación de la teoría clásica de nucleación homogénea se basa en el hecho de que la expresión de  $J_{ss}$  (ver (1-40)) se basa en consideraciones termodinámicas de estado estacionario e ignora los procesos cinéticos de agregación que se producen en el chorro supersónico. Como ya se comentó en el capítulo 1 estos procesos se tienen en cuenta, al menos de modo aproximado, en las leyes empíricas de escala propuestas por Hagen, [HAGE72, 74, 81, 87] (ver apartado 1-8). Para la aplicación de estas leyes de escala a nuestras medidas hemos utilizado la magnitud  $\Gamma_c$  definida en la expresión (1-54). Este parámetro combina, como ya se indicó, características del potencial molecular con otras del chorro supersónico y permite en principio comparar la tendencia a la condensación en agregados de distintos gases.  $\Gamma_c$  contiene un único parámetro empírico,  $q$ , que se obtiene a partir de medidas con toberas de distinto diámetro y a distinta temperatura. Así, para Ar y CO<sub>2</sub> cuyos procesos de agregación han sido estudiados por diversos autores, [MILN70], [GOLO72], [HAGE72], [GAIS76], se obtienen valores de  $q$  de 0.8 y 0.6 respectivamente.

En principio expansiones caracterizadas por el mismo valor de  $\Gamma_c$  deben conducir a agregados del mismo tamaño medio (i.e. del mismo número de monómeros). En la formulación original de  $\Gamma_c$ , [HAGE72], su uso sólo se recomienda para la comparación de chorros supersónicos de sustancias con características muy similares en cuanto a su interacción intermolecular, por ejemplo, distintos gases nobles, [HAGE72] (de hecho en la obtención de  $\Gamma_c$  se utilizó el principio termodinámico de los estados correspondientes que implica simetría esférica en el potencial intermolecular).

A pesar de la posibles limitaciones comentadas, nosotros hemos empleado este parámetro para analizar y comparar entre sí nuestros resultados experimentales de Ar, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Conviene recordar que en todas las moléculas estudiadas, las fuerzas intermoleculares son del tipo de Van der Waals, y que al menos Ar, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub> son moléculas bastante esféricas. Para estimar el tamaño medio de los clusters formados en nuestras expansiones hemos construido la gráfica 5.30 a partir de datos experimentales de espectrometría de masas, [HAGE72], [HENK70], [FALT70], y de difracción de electrones, [FARG84], [TORC84], y hemos ajustado el parámetro  $q$  de manera que los resultados para las distintas sustancias estudiadas se encuentren dentro de la franja de dispersión de los datos representada en esta Figura. Conviene advertir que las técnicas experimentales usadas no son sensibles para tamaños de cluster inferiores a los 50-100 monómeros. Los valores de  $q$  obtenidos, junto con todos los demás datos necesarios para la construcción de  $\Gamma_c$ , se detallan en la Tabla-X. Los valores de  $\epsilon/k_B$  y  $\sigma$  son los correspondientes a fluidos de tipo Lennard-Jones y se han obtenido a partir de la temperatura y densidad crítica para cada sustancia, [REID86], [LOFT92]. Estos valores pueden diferir algo de los parámetros del potencial obtenidos a partir de datos de viscosidad o de segundos coeficientes del virial [HIRS54], [MILL88] utilizados p.ej. en las estimaciones de  $S_{1,\infty}$  (ver capítulo 1 y APÉNDICE A) pero en principio, deberían ser más adecuados para el estudio de fenómenos de condensación, [VEGA96]. En cualquier caso la elección de unos u otros parámetros conduce a distintos valores numéricos concretos de  $\Gamma_c$ , pero no modifica sustancialmente la correlación entre los valores de  $\Gamma_c$  y el tamaño medio de los agregados formados. Los datos empleados para obtener la correlación representada en la Figura 5.30 son relativamente

abundantes para  $N_2$ , Ar y  $CO_2$  pero muy escasos para  $CH_4$ . En los estudios de difracción de electrones, [FARG84], [TORC84], las medidas para cada sustancia se realizaron siempre con la misma tobera, y las de  $CO_2$  y Ar a la misma temperatura de la fuente, lo que en principio no permite obtener el valor de  $q$ , ya que sólo se varía la presión de la fuente y  $\Gamma_c$  depende linealmente de ella. Los datos procedentes de espectros de masas, [HAGE72], incluyen medidas a diferentes temperaturas y con toberas de diferentes diámetros lo que permite una estimación más fiable de  $q$ . Como ya hemos indicado, nosotros hemos elegido los valores de  $q$  que hacen comparables las  $\Gamma_c$  de las distintas sustancias. Aunque esta elección es arbitraria, los valores de  $q$  obtenidos no son muy distintos de los propuestos en [HAGE72] (0.75 frente a 0.80 para Ar ó 0.68 frente a 0.60 para  $CO_2$ ) y el empleo de nuestros valores no estropea apreciablemente la correlación con los datos experimentales. En el  $CO_2$ , nuestras condiciones de expansión son estrictamente comparables (i.e. igual diámetro de tobera y temperatura en la fuente) con las de la referencia [TORC84] lo que refuerza la confianza en la estimación de los tamaños medios de nuestros agregados para esta sustancia.



**Figura 5.30:** Tamaño medio de los agregados en función de  $\Gamma_c$ . Los valores comprendidos entre las líneas rectas corresponden a los datos tomados de la bibliografía.

En la Tabla-XI se muestran también los valores de  $\Gamma_c$  calculados para nuestros experimentos. Los valores relativos de este parámetro parecen describir mejor que los de  $J_{ss}(\text{máx})$  la tendencia a la condensación reflejada en el conjunto de las medidas, así los valores de  $\Gamma_c$  para unas condiciones de expansión dadas crecen según la secuencia  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , Ar y para los dos últimos son prácticamente idénticos. De la Figura 5.30 se obtiene que las expansiones más fuertes de  $\text{CO}_2$  y Ar deben conducir a clusters de un tamaño medio de unos 800-2000 monómeros, las de  $\text{N}_2$  en torno a 100 monómeros y las de  $\text{CH}_4$  a agregados de decenas de monómeros como mucho; en los dos últimos casos y especialmente en el del  $\text{CH}_4$  la estimación del tamaño es más dudosa ya que, como se indicó, los datos experimentales empleados para construir la Figura 5.30 provienen de técnicas que no son sensibles por debajo de los 100 monómeros. En nuestros experimentos, la aparición de agregados se produce a valores aproximados de  $\Gamma_c$  entre 1 y 10. Estrictamente en las expansiones estudiadas de Ar y  $\text{CO}_2$  no hemos observado el punto de comienzo (*onset*) de los procesos de agregación ya que siempre, incluso en las más débiles (5.4 mbar cm), aparecen algunos agregados; no obstante, en estos casos la deformación de los pulsos y en especial su ensanchamiento temporal es sensiblemente menor que a presiones más altas y las temperaturas translacionales finales no se alejan apenas del comportamiento esperado en el modelo de la superficie límite, lo que indica que para los correspondientes valores de nuestro parámetro de escala ( $\Gamma_c=1.4$  para Ar y 1.3 para  $\text{CO}_2$ ), los fenómenos de agregación apenas tienen importancia.

Los experimentos de difracción de electrones de la bibliografía proporcionan no solo una información sobre el tamaño medio del cluster sino también sobre su estructura cristalina, [FARG84], [TORC84], y su temperatura, [FARG81]. Para las especies que estamos considerando, los clusters grandes ( $N > 800$ ) presentan estructuras cúbicas centradas en las caras; en el caso del  $\text{CO}_2$ , esta estructura se mantiene incluso para clusters de tamaño inferior a 100 monómeros, [TORC84], sin embargo los clusters pequeños (decenas de monómeros) de Ar,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2$  (que son moléculas esféricas o casi esféricas) presentan estructuras amorfas con un orden de corto alcance pollicosaédrico, [FARG84]. La temperatura de los agregados formados en expansiones supersónicas ha sido también objeto de numerosos estudios y en ocasiones de controversia; mientras que es razonable esperar que los agregados pequeños (dímero, trímero) se mantengan en equilibrio térmico con el resto de las moléculas en expansión, hoy en día está claro que los agregados grandes suelen encontrarse a temperaturas sensiblemente más altas que las de los monómeros en expansión, [FARG81], [BECK90]. Más sorprendente resulta a primera vista que la temperatura final de los clusters formados en chorros supersónicos de una sustancia pura dada solo dependa de la naturaleza de la sustancia, y sea prácticamente independiente del tamaño del cluster (para  $N > 100$ ), [FARG81], y en consecuencia, de las condiciones de expansión. Así, para  $\text{CO}_2$  se obtienen temperaturas de 100-120 K, para Ar de 30-40 K y para  $\text{N}_2$  de 20-30 K. Estos resultados se han correlacionado empíricamente con la profundidad del pozo atractivo del potencial intermolecular, [FARG81], y se han justificado mediante modelos que suponen que la temperatura final de un cluster viene regulada por un equilibrio de evaporación, [GSPA82], [KLOT89].

Una magnitud esencial para la comprobación de las predicciones de los modelos teóricos sobre nucleación homogénea y condensación es la fracción de masa condensada al final del proceso. Las predicciones de la teoría clásica de nucleación homogénea al respecto

no son fiables (ver p.ej. [DÜKE81], [KOPP87]). Las estimaciones de cantidad de sustancia condensada a partir de las medidas de intensidades relativas de monómero en el espectrómetro o, en general, detrás del skimmer son muy difíciles debido fundamentalmente a la distorsión, introducida en las señales detectadas por el "enfoque asociado al número de Mach" (*Mach number focusing*), [SHAR76], [BELI91], que tiende a favorecer la detección de la especie más pesada en el eje de la expansión. Se han hecho algunos intentos de estimar la fracción de masa condensada a partir de un balance de energía a lo largo de una línea de flujo, [SHER71], [GOLO72], pero los resultados de estas estimaciones son dudosos ya que en ellas se supuso tácitamente que los agregados tienen la misma temperatura y velocidad final que las moléculas del gas en expansión.

Aunque hasta el momento no se ha encontrado un modelo simple de aplicación general es indudable que los datos de la velocidad y temperatura de los monómeros son imprescindibles para la comprensión de los cambios energéticos asociados a los procesos de condensación en chorros supersónicos. Nuestros experimentos nos dan la velocidad final del flujo supersónico y la temperatura terminal de los monómeros y, para las expansiones de moléculas, la temperatura rotacional (que debe estar prácticamente en equilibrio con la translación) a lo largo de la expansión. Todos estos datos, junto con la temperatura y el tamaño de los clusters obtenidos por difracción de electrones, pueden servir de base para modelos teóricos más elaborados que los existentes en la actualidad sobre los procesos de nucleación homogénea y condensación en expansiones supersónicas.

En los experimentos descritos en este capítulo solo se observa condensación apreciable para Ar y CO<sub>2</sub> mientras que los procesos de agregación son de pequeña magnitud en N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Resulta interesante la diferencia entre la condensación observada en Ar y CO<sub>2</sub>. Tanto la deformación de los pulsos como la aparición de diversos agregados—ión desde las presiones más bajas sugiere una gran condensación en ambos casos; además, los datos experimentales de la bibliografía indican que para condiciones de expansión similares, ambas sustancias conducen a agregados con el mismo número de monómeros en promedio, [HAGE72], [FARG84], [TORC84]. Sin embargo, mientras que nuestras medidas dan para CO<sub>2</sub> aumentos significativos de la temperatura y de la velocidad final, atribuibles a procesos de condensación, en el Ar las temperaturas apenas se desvían y velocidades finales no aumentan mucho con respecto al comportamiento isentrópico y a las predicciones del modelo de la superficie límite. En concreto los aumentos relativos en las velocidades terminales de Ar y CO<sub>2</sub> sobre las esperadas a partir de la entalpía en la fuente son similares a las medidas por Golomb et al., [GOLO72], para condiciones comparables. Una posible explicación vendría dada por la diferencia entre las entalpías de sublimación de ambas sustancias que, para las temperaturas relevantes a nuestros experimentos (ver Figuras 5.25 y 5.260), es unas de tres veces mayor en el caso del CO<sub>2</sub> (aprox. 140 cal/g, frente a aprox. 40 cal/g), [GMEL26].

Como resumen de esta discusión se da en la Figura 5.31 una visión global del proceso de condensación en chorro supersónico de CO<sub>2</sub> en relación con nuestras medidas. Así, la teoría de nucleación homogénea indica que el CO<sub>2</sub> conducirá a la formación de muchos más núcleos de condensación por unidad de tiempo que las otras moléculas estudiadas, y que el máximo de la velocidad de formación se alcanzará en una zona muy próxima (en torno a un diámetro de tobera del origen de la expansión); las leyes de escala predicen que los agregados formados en nuestras condiciones de expansión alcanzarán tamaños en torno a los

1000 monómeros y los datos de la bibliografía indican que en la fragmentación por impacto electrónico de agregados de  $\text{CO}_2$  existe una fuerte tendencia a la formación de monómeros-ión y que parte de la energía liberada en el proceso de condensación se transmitirá a energía cinética del flujo, lo que se reflejará en las velocidades finales alcanzadas. Todos estos hechos se confirman en nuestros experimentos en los que se observa una marcada desviación de la temperatura del chorro con respecto al comportamiento isentrópico a partir de distancias de 1-2 diámetros de tobera, temperaturas terminales significativamente mayores de las proporcionadas por el modelo de la superficie límite, velocidades finales superiores a las esperadas a partir únicamente de la entalpía en la fuente de expansión y una distribución de tiempos de llegada medida en la masa del monómero-ión compuesta de un pico similar al de las expansiones sin condensación y de una cola ancha y lenta procedente con toda probabilidad de la fragmentación de grandes agregados formados muy cerca del origen (en la zona predicha aproximadamente por la teoría clásica de nucleación homogénea) cuando la velocidad del chorro es aún relativamente pequeña y que debido a su elevada masa permanecen con esa velocidad "congelada" y no participan apenas en el resto de la expansión porque la transferencia de impulso por colisión con moléculas del gas es muy ineficiente.

Tabla-IX

Sustancia condensada	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>(a)</sup>	$a$ <sup>(b)</sup>	$b$ <sup>(b)</sup>	$A$ <sup>(c)</sup>	$B$ <sup>(c)</sup>	$\gamma$
Ar	1.65	7814.5	7.5741	34.28	0.2493	1.67
N <sub>2</sub>	1.03	6881.3	7.66558	26.42	0.1493	1.40
CH <sub>4</sub>	0.52	9896.2	7.6509	36.618	0.1873	1.33
CO <sub>2</sub>	1.56	26179.3	9.9082	0.05902	304.23	1.40

<sup>(a)</sup> densidad de sólido, [HAND84]

<sup>(b)</sup>  $a$  y  $b$  son coeficientes de la ecuación de la presión de vapor dada por (5-16), tomados de la referencia [HAND84].

<sup>(c)</sup>  $A$  y  $B$  son coeficientes de la tensión superficial dados por las ecuaciones (5-17), (5-18) y (5-19) tomados de la referencia [JASP72].

Tabla-X

Gas	$\gamma$	$i$	$s$	$\sigma(\text{Å})$ <sup>(a)</sup>	$\epsilon/k_B(\text{K})$ <sup>(a)</sup>	$q$
Ar	5/3	2.5	0.25	3.38	115.11	0.75
N <sub>2</sub>	7/5	3.5	0.75	3.58	96.34	0.75
CH <sub>4</sub>	8/6	4.0	1.00	3.71	145.50	0.65
CO <sub>2</sub>	7/5	3.5	0.75	3.64	232.21	0.68

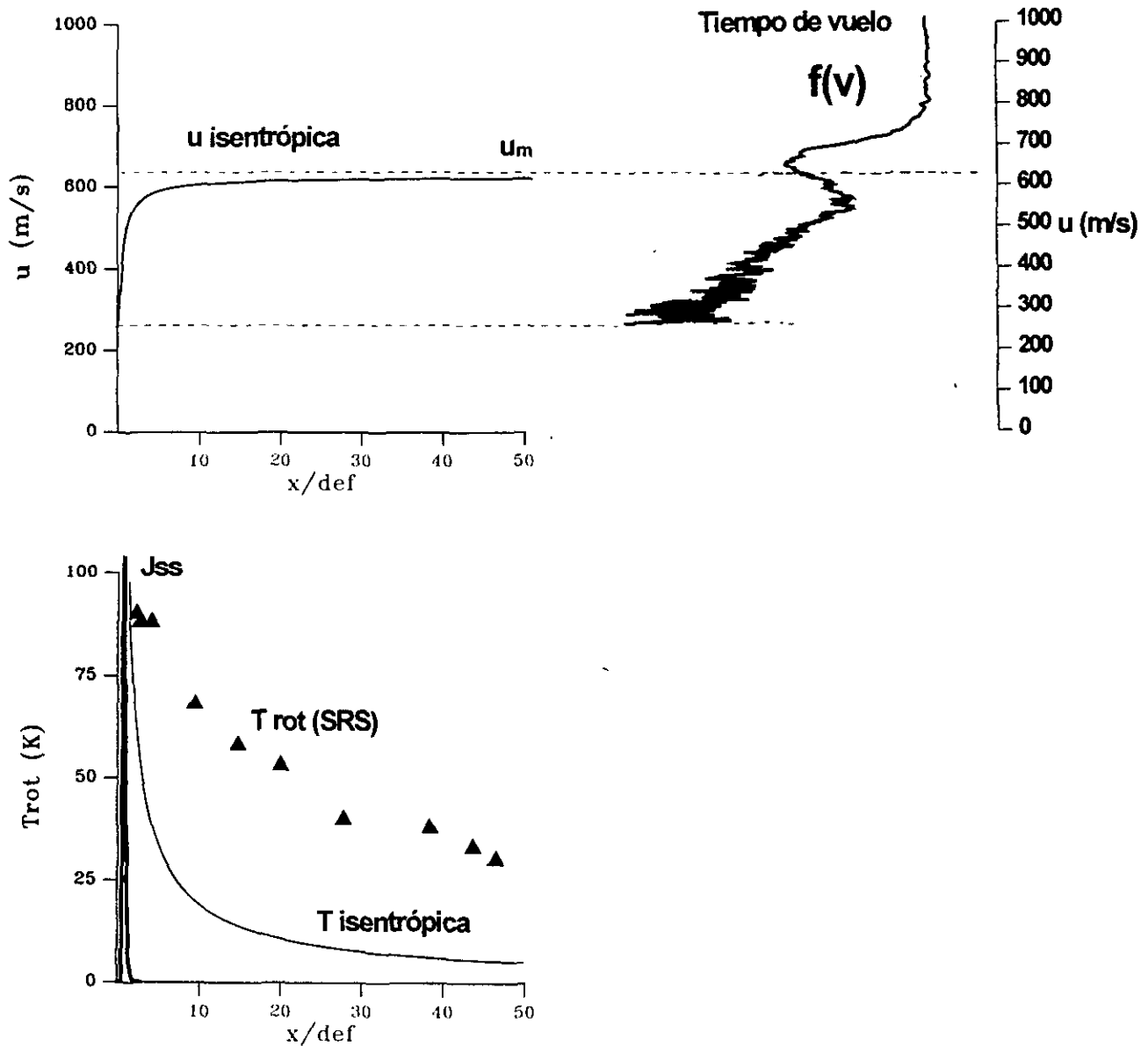
<sup>(a)</sup> Valores tomados de la referencia [REID86], [LOFT92].

Los resultados obtenidos con los distintos gases se muestran en la Tabla-XI

Tabla-XI

gas	$P_{o_{cf}}$ (mbar cm)	$x/d_{cf}(J_{ss}(\text{máx}))$	$J_{ss}(\text{máx})$	$\Gamma_c$	Observaciones <sup>(a)</sup>
Ar	5.4	2.6	$5.6 \times 10^5$	1.4	(comienzo)
"	63	2.1	$2.1 \times 10^{12}$	15.1	1% D
"	140	1.9	$7.0 \times 10^{14}$	33.9	1.9% D, 0.6% T
"	209	1.8	$1.7 \times 10^{16}$	51.4	2.7% D, 0.7% T, 0.1% TE
"	255.5	1.8	$9.3 \times 10^{16}$	63.0	2.2% D, 0.6% T, 0.1% TE, 0.05% P, 0.02% H
N <sub>2</sub>	5.4	11.4	$1.4 \times 10^{-3}$	0.6	no se observan agregados
"	63	9.2	$1.3 \times 10^3$	6.7	"
"	121.5	8.5	$9.5 \times 10^4$	13.1	(comienzo)
"	140	8.4	$2.5 \times 10^5$	15.2	0.5% D
"	209	7.9	$4.2 \times 10^6$	22.9	2% D, 0.3% T
"	255.5	7.8	$1.9 \times 10^7$	28.4	2.7% D, 0.5% T, 0.3% TE
CH <sub>4</sub>	5.4	10.3	$6.7 \times 10^{-4}$	0.2	no se observan agregados
"	63	7.4	$8.7 \times 10^3$	2.9	"
"	140	6.4	$5.3 \times 10^6$	6.3	"
"	209	5.8	$1.9 \times 10^8$	10.2	(comienzo)
"	255.5	5.5	$1.3 \times 10^9$	12.5	1% D
CO <sub>2</sub>	5.4	1.5	$2.9 \times 10^{18}$	1.3	(comienzo)
"	63	1.1	$4.7 \times 10^{22}$	14.3	5.5% D, 0.8% T
"	140	0.9	$1.9 \times 10^{24}$	32.3	4.8% D, 0.6% T, 0.4% TE
"	209	0.8	$1.5 \times 10^{25}$	49.0	4.2% D, 0.6% T, 0.4% TE
"	255.5	0.8	$4.4 \times 10^{25}$	60.7	3.6% D, 0.5% T, 0.3% TE

<sup>(a)</sup> Con las letras D, T, TE, P y H se designa respectivamente al cociente entre la señal del monómero-ión, y el dímero, trímero, tetramero, pentámero y hexámero iones, obtenido en las medidas de espectrometría de masas (ver las Figuras 5.15, 16, 17 y 18).

Condensación de CO<sub>2</sub>

**Figura 5.31:** La figura inferior muestra la velocidad de nucleación  $J_{ss}$  para una expansión de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente y una presión en la fuente de 5500 mbar junto con las temperaturas rotacionales obtenidas para las mismas condiciones, así como la temperatura isentrópica. La curva superior muestra la velocidad de flujo isentrópica  $u$ , la figura de la derecha corresponde a la distribución de velocidades. Las velocidades más lentas corresponden a los agregados, y la zona comprendida entre 580 y 700 m/s corresponde al monómero. Se observa en la gráfica que el pico de la distribución corresponde a una velocidad superior a la velocidad máxima  $u_m$  (625 m/s).

## 5.4 COMPARACIÓN CON OTRAS MEDIDAS DE TEMPERATURA ROTACIONAL

En los apartados anteriores se han comparado los resultados de nuestros experimentos con datos de la bibliografía sobre relajación y condensación. La información bibliográfica utilizada es muy diversa (modelos teóricos, experimentos acústicos, medidas de tiempo de vuelo, de difracción de electrones...) y en muchos casos no implica la determinación directa de las temperaturas internas. Como colofón de este capítulo realizamos en este apartado una comparación de nuestras temperaturas rotacionales obtenidas a partir de espectros SRS con las obtenidas por otras técnicas que también permiten su medida directa (i.e. medida de la distribución de estados), (ver p.ej [CAMP84<sup>b</sup>]).

En las Figuras de 5.32 a 5.36 se muestran las temperaturas rotacionales de  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$ , normalizadas a la temperatura de la fuente, en función de  $x/d_{ef}$ , para varios valores del producto  $P_0 d_{ef}$ . Junto con estas temperaturas se ha calculado el valor de  $\Gamma_c$  obtenido como se discute en apartados anteriores (ver también el capítulo 1) mediante las leyes de escala. Todas las medidas se comparan también con la curva isentrópica correspondiente a cada gas, que aparece en la gráfica como una línea sólida. En la mayoría de los casos se observan desviaciones respecto al comportamiento isentrópico.

Las temperaturas rotacionales de  $N_2$  se han medido por diversas técnicas. Aquí nos vamos a centrar fundamentalmente en las medidas realizadas mediante espectroscopía Raman, y mediante la fluorescencia inducida por un haz de electrones. Como ya se ha discutido en el capítulo 4 de esta memoria la técnica más empleada en la espectroscopía Raman es la Raman Coherente Antistokes (CARS). La aplicación de esta técnica a los haces supersónicos fue demostrada primero por Nibler y colaboradores, [HUBE79]. Con media resolución destacan las medidas de Smirnov, [SMIR87]. Con mayor resolución cabe citar los resultados de Ilyukhin et al., [ILYU90], y Barth et al., [BART91]. Existen además medidas en Raman espontáneo, como las realizadas por Luijks, Stolte y Reuss, [LUIJ81], y medidas en Raman estimulado (SRS) de Beck, Hineman y Nibler, [BECK90]. Otra técnica denominada espectroscopía Raman Coherente en dominio temporal (TCRS) es la empleada por Akhmanov, Korotev et al, [AKHM85].

En la Figura 5.32 se muestran las temperaturas rotacionales respecto a la de la fuente para  $N_2$  desde  $P_0 d_{ef}=7$  hasta 17 mbar cm, y se han designado con símbolos sólidos (negros) a nuestras medidas SRS ( $P_0 d_{ef}=7$  mbar cm), los símbolos huecos corresponden a medidas obtenidas con diversas técnicas Raman, i.e., [ILYU90]. Existe un buen acuerdo entre nuestras medidas y los resultados obtenidos por otros autores. Se observa para la mayoría de los valores una desviación respecto al comportamiento isentrópico, pero debido al valor tan bajo de  $\Gamma_c$  obtenido para todas las medidas (ver la tabla correspondiente en la gráfica), esta desviación no es debida a la condensación, sino a que la relajación rotacional de  $N_2$  para estos valores de  $P_0 d_{ef}$  no es lo suficientemente rápida como para seguir a la relajación de la translación, como ya se ha discutido en el apartado 5.3.1. Se muestran también en la gráfica las temperaturas rotacionales obtenidas mediante resonancia por ionización multifotónica (REMPI) de Mazely y Smith, [MAZE90], que se desvían mucho respecto al comportamiento isentrópico a pesar de que el experimento se realizó en condiciones similares de  $P_0 d_{ef}$  (9 mbar

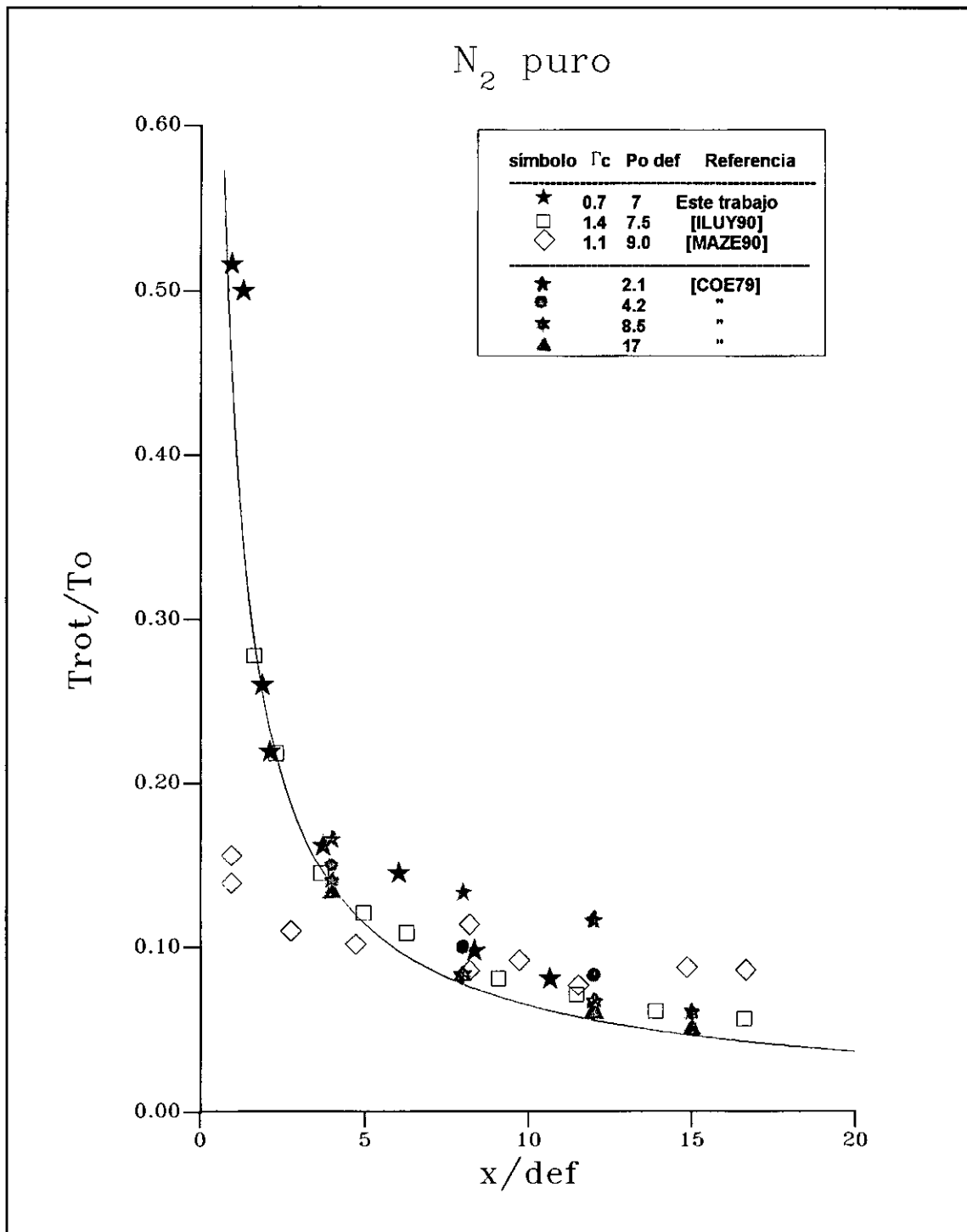
cm) y  $\Gamma_c = 1.1$  (comparable a nuestra medida). En estas condiciones es impensable que exista condensación de  $N_2$ , por lo que sospechamos que hay un error en la estimación de la temperatura rotacional en el experimento de REMPI.

En esta Figura se muestran también con símbolos sólidos (color gris), los valores obtenidos por Cae et al., [COE79], mediante la técnica de fluorescencia inducida por haz de electrones, en un estudio de relajación rotacional. Estas medidas consisten en observar la distribución de intensidades en la estructura rotacional de la fluorescencia creada por un haz de electrones de muy alta energía. Los valores para bajos  $P_0 d_{ef}$  (desde 2.1 hasta 17 mbar cm) se desvían también del comportamiento isentrópico, debido a que la relajación es poco eficiente y no a la presencia de agregados.

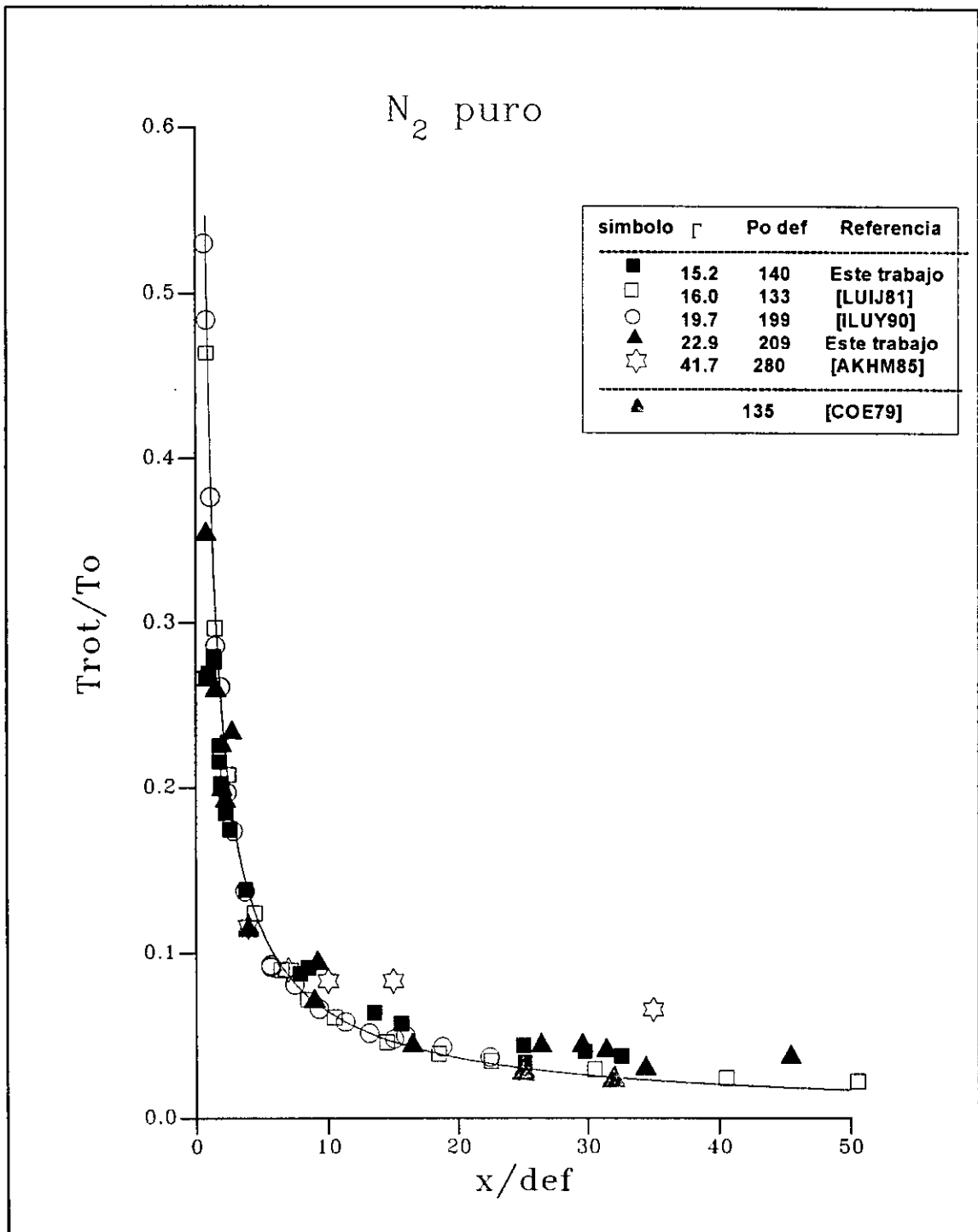
En la Figura 5.33 se muestran las temperaturas rotacionales respecto a la de la fuente para  $N_2$  desde  $P_0 d_{ef} = 33$  hasta 103 mbar cm, y se han designado con símbolos sólidos (negros) a nuestras medidas SRS ( $P_0 d_{ef} = 63$  mbar cm), los símbolos huecos corresponden a medidas obtenidas con diversas técnicas Raman, i.e, [LUIJ81], [AKHM85], [ILYU90], [BART91]. Los símbolos grises corresponden a medidas de fluorescencia, [COE79]. Existe un buen acuerdo entre nuestras medidas y los resultados obtenidos por estos autores. El comportamiento es aproximadamente el comportamiento isentrópico, si bien se observa que las temperaturas quedan ligeramente por encima de la curva excepto quizás para las medidas de fluorescencia con haz de electrones. No ha sido posible calcular todos los valores de  $\Gamma_c$  para los valores de la referencia [COE79], pero si se puede dar una estimación. Así por ejemplo para  $P_0 d_{ef} = 34$  mbar cm y las toberas utilizadas en este experimento de fluorescencia, entre 0.16 y 0.32 cm, el valor de  $\Gamma_c$  varía desde 2.5 a 2.0, inferior en cualquier caso que el obtenido para  $P_0 d_{ef} = 33$  mbar cm ( $\Gamma_c = 3.9$ ) y para  $P_0 d_{ef} = 63$  mbar cm ( $\Gamma_c = 6.7$ ).

En la Figura siguiente, 5.34, se muestran los valores de la temperatura rotacional de  $N_2$  con respecto a la de la fuente, en función de  $x/d_{ef}$ , para  $P_0 d_{ef}$  desde 133 hasta 280 mbar cm. Al igual que en la gráfica anterior se ha designado con símbolos sólidos (negros) a nuestras medidas SRS ( $P_0 d_{ef} = 140$  y 209 mbar cm), los símbolos huecos corresponden a medidas obtenidas con diversas técnicas Raman, [LUIJ81], [ILYU90], [AKHM85]. La mayor desviación respecto al comportamiento isentrópico se obtiene para los valores más altos del producto  $P_0 d_{ef}$  (209 y especialmente 280 mbar cm), para los que se obtienen también los valores más altos de  $\Gamma_c$  (ver la tabla correspondiente en la gráfica), y en los que los procesos de condensación comienzan a ser importantes.

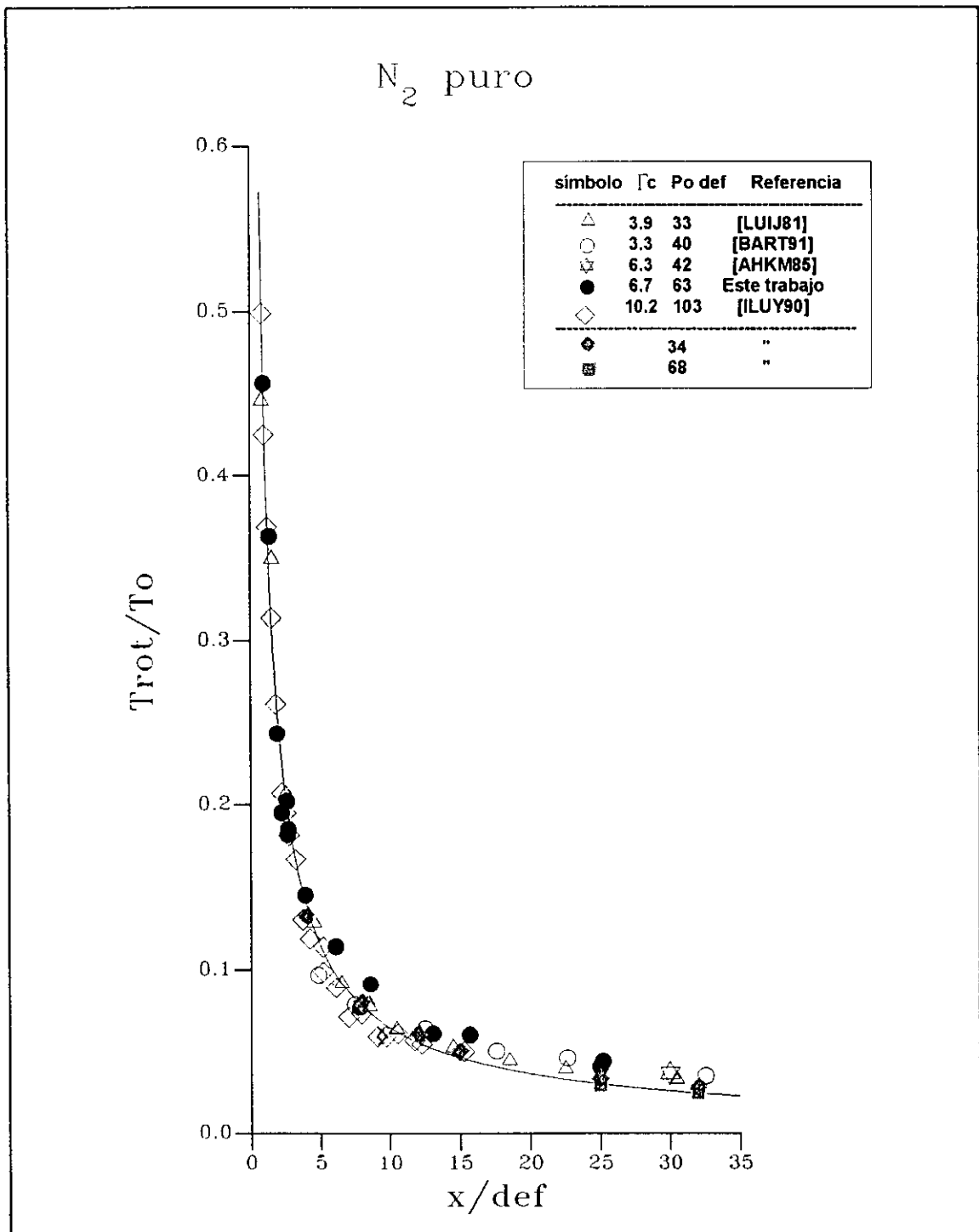
Se han incluido aquí también, con símbolos grises, los valores obtenidos por Coe et al., [COE79], mediante la técnica de fluorescencia por haz de electrones, para un valor de  $P_0 d_{ef} = 135$  mbar cm. Estos valores caen aproximadamente dentro de la curva isentrópica. Un cálculo de  $\Gamma_c$  para estas medidas conduce a valores inferiores a 10, con lo que no hay apenas condensación y la relajación es muy eficiente.



**Figura 5.32:** Temperaturas SRS de  $N_2$  normalizadas a  $T_0$  en función de  $x/d_{ef}$ . Los símbolos sólidos corresponden a nuestras medidas SRS. Los símbolos huecos son los resultados de otros experimentos realizados con diversas técnicas Raman. Con símbolos grises se designan las medidas realizadas mediante fluorescencia de electrones. En la Figura se muestran también los valores de  $P_0 d_{ef}$ ,  $\Gamma_c$  así como las referencias citadas.



**Figura 5.34:** Temperaturas SRS de  $N_2$  normalizadas a  $T_0$  en función de  $x/d_{ef}$ . Los símbolos sólidos corresponden a nuestras medidas SRS. Los símbolos huecos son los resultados de otros experimentos realizados con diversas técnicas Raman. Con símbolos grises se designan las medidas realizadas mediante fluorescencia de electrones. En la Figura se muestran también los valores de  $P_0 d_{ef}$ ,  $\Gamma_c$  así como las referencias citadas.

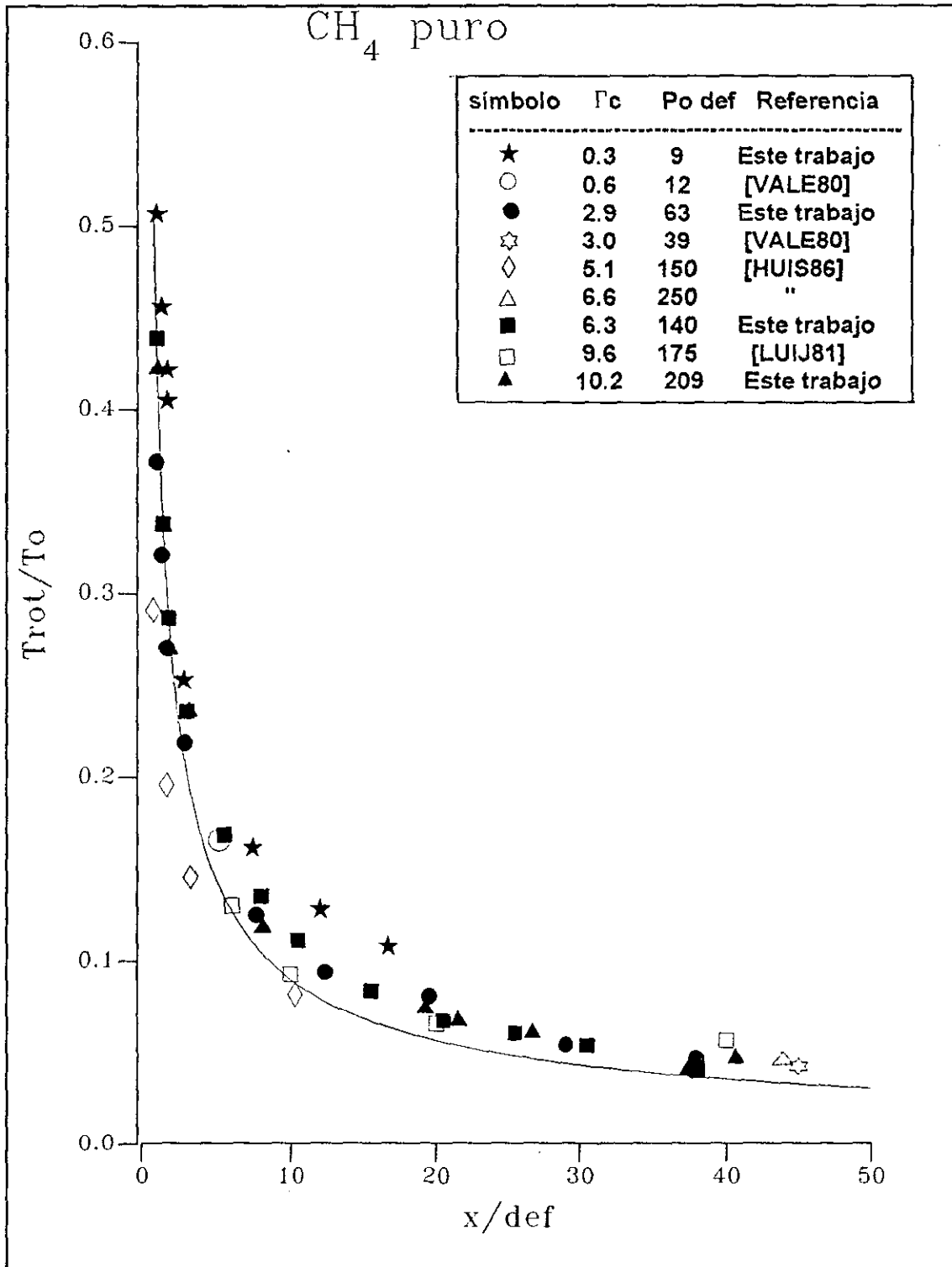


**Figura 5.33:** Temperaturas SRS de  $N_2$  normalizadas a  $T_0$  en función de  $x/d_{ef}$ . Los símbolos sólidos corresponden a nuestras medidas SRS. Los símbolos huecos son los resultados de otros experimentos realizados con diversas técnicas Raman. Con símbolos grises se designan las medidas realizadas mediante fluorescencia de electrones. En la Figura se muestran también los valores de  $P_0 d_{ef}$ ,  $\Gamma_c$  así como las referencias citadas.

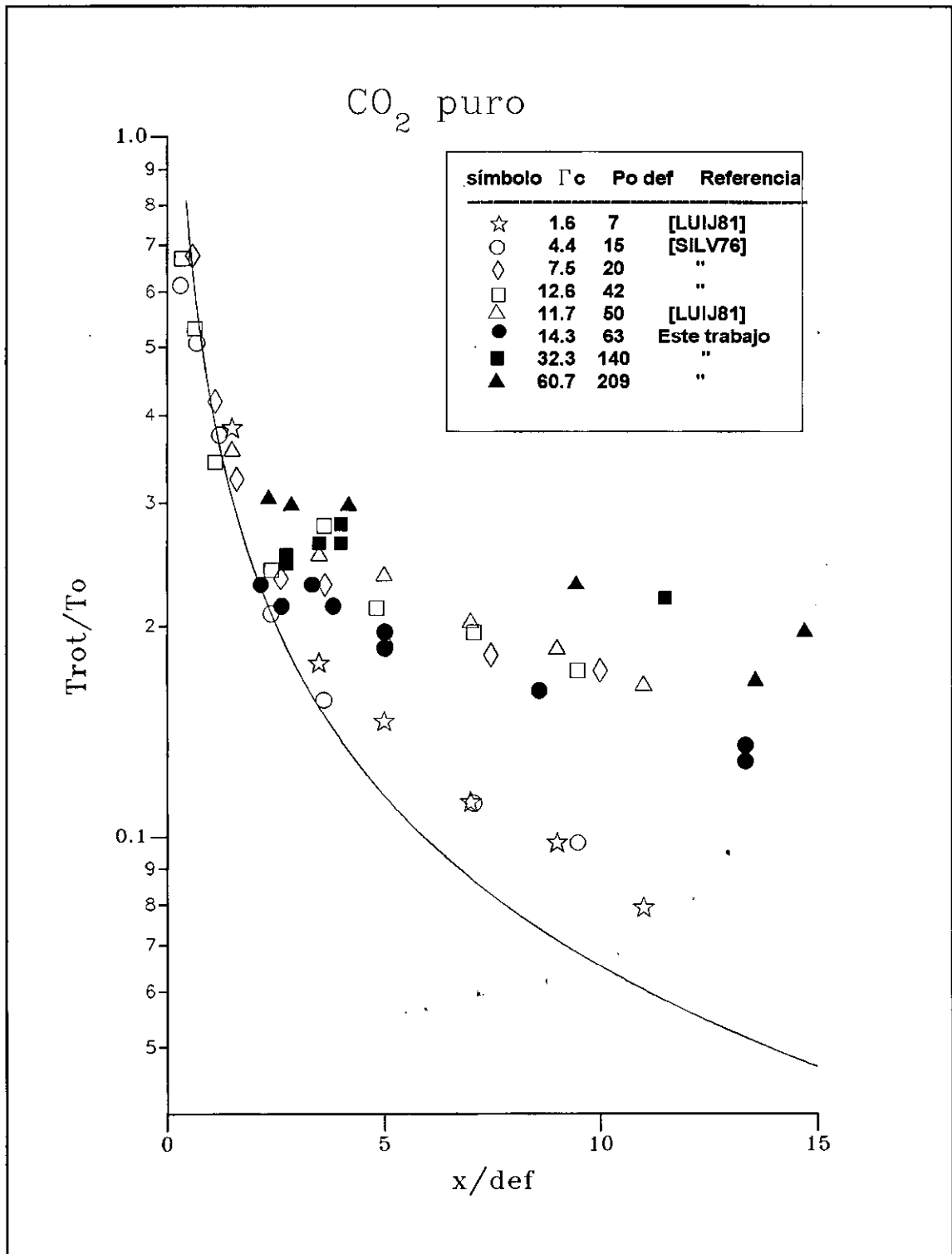
Sobre la molécula de  $\text{CH}_4$  existe también abundante bibliografía, ver por ejemplo las medidas de Raman espontáneo de Luijks et al, [LUIJ81]. El primer espectro CARS de  $\text{CH}_4$  en alta resolución fue obtenido por Byer y colaboradores, [BYER81], [GUST83]. De entre las medidas de CARS posteriores cabe citar las de Huisken y Pertsch, [HUIS86], y las de Barth et al, [BART87], estas últimas con mayor resolución. En Raman estimulado SRS ver por ejemplo la referencia [VALE80].

En la Figura 5.35 se muestra el cociente  $T_{\text{rot}}/T_0$  para  $\text{CH}_4$  desde 9 hasta  $P_0 d_{\text{ef}}=209$  mbar cm, y se ha designado con símbolos sólidos el cociente de temperaturas correspondiente a nuestras medidas SRS ( $P_0 d_{\text{ef}}=9, 63, 140$  y  $209$  mbar cm), los símbolos huecos corresponden a medidas obtenidas con las diversas técnicas Raman citadas, [VALE80], [LUIJ81], y [HUIS86]. Existe en general un buen acuerdo entre nuestras medidas y los resultados obtenidos por otros autores. Se observa para la mayoría de los valores (hasta  $P_0 d_{\text{ef}}=140$  mbar cm) una desviación respecto al comportamiento isentrópico, pero debido al valor tan bajo de  $\Gamma_c$  obtenido para todas las medidas (ver la tabla correspondiente en la gráfica), esta desviación no es debida a la condensación, sino a la no total relajación, (ver apartado 5.3.1). Las medidas realizadas por Huisken et al, [HUIS86], quedan ligeramente por debajo del comportamiento isentrópico. Estas medidas han sido realizadas con una válvula pulsada, y sospechamos que han elegido en el cálculo de  $x/d_{\text{ef}}$  el diámetro nominal en vez del efectivo (como se discutió en el capítulo 3 estos dos diámetros pueden diferir bastante). Los valores más grandes de  $\Gamma_c$  corresponden también a los valores mayores de  $P_0 d_{\text{ef}}$ . Para estos valores hay una apreciable concentración de agregados (desde 0.5 a un 1% de dímeros) (ver Figura 5.16).

Las temperaturas rotacionales para  $\text{CO}_2$  se comparan en la Figura 5.36 con medidas obtenidas mediante Raman espontáneo, p.ej, [SILV76], [LUIJ81], desde  $P_0 d_{\text{ef}}=3$  hasta 209 mbar cm. Al igual que en la Figuras anteriores se ha designado con símbolos sólidos el cociente de temperaturas correspondiente a nuestras medidas SRS ( $P_0 d_{\text{ef}}=63, 140$  y  $209$  mbar cm), los símbolos huecos corresponden a las medidas [SILV76] y [LUIJ81]. Existe una buena correlación entre todas las medidas. Además en el caso de  $\text{CO}_2$  se observa muy bien la transición desde una muy pequeña condensación (valores de  $\Gamma_c$  entre 1.6 y 4.4) hasta una condensación masiva (valores de  $\Gamma_c$  entre 12 y 60, con la presencia de agregados de orden superior, ver la Figura 5.18). La temperatura más alta, indicio de una mayor condensación, es la obtenida en nuestras medidas.



**Figura 5.35:** Temperaturas SRS de  $\text{CH}_4$  normalizadas a  $T_0$  en función de  $x/d$ . Los símbolos sólidos corresponden a nuestras medidas SRS. Los símbolos huecos son los resultados de otros experimentos realizados con diversas técnicas Raman. En la Figura se muestran también los valores de  $P_0 d_{ef}$ ,  $\Gamma_c$  así como las referencias citadas.



**Figura 5.36:** Temperaturas SRS de  $\text{CO}_2$  normalizadas a  $T_0$  en función de  $x/d$ . Los símbolos sólidos corresponden a nuestras medidas SRS. Los símbolos huecos son los resultados de otros experimentos realizados con diversas técnicas Raman. En la Figura se muestran también los valores de  $P_o d_{ef}$ ,  $\Gamma_c$  así como las referencias citadas.



## **CAPÍTULO 6**

# **RELAJACIÓN Y CONDENSACIÓN EN EXPANSIONES SUPERSÓNICAS DE MEZCLAS DE GASES**

## 6.1 RELAJACIÓN Y CONDENSACIÓN EN MEZCLAS DE GASES

La mezcla de gases moleculares con gases nobles conduce al cambio de la entalpía por unidad de masa en la tobera y en consecuencia a expansiones de distintas propiedades. Según vimos en el capítulo 1, si se supone comportamiento isentrópico, basta el cociente de capacidades caloríficas,  $\gamma$ , y el peso molecular,  $W$ , para describir las expansiones en la zona del continuo. En primera aproximación, [MILL88], las mezclas binarias pueden caracterizarse mediante un coeficiente adiabático efectivo,  $\gamma_{ef}$ , y un peso molecular efectivo,  $W_{ef}$ , definidos como:

$$\gamma_{ef} = \chi \gamma_{molécula} + (1 - \chi) \gamma_{átomo} \quad (6-1)$$

$$W_{ef} = \chi W_{molécula} + (1 - \chi) W_{átomo} \quad (6-2)$$

donde  $\chi$  es la fracción molar de la especie molecular.

En general los procesos de relajación rotacional y condensación de las moléculas estudiadas en el capítulo anterior se favorecen añadiendo un gas noble, ya que al aumentar el coeficiente adiabático de la mezcla se obtiene un enfriamiento mucho más rápido. En la mayoría de los estudios realizados anteriormente con mezclas, la fracción de gas es muy pequeña con respecto al portador ( $\leq 10\%$ ), [BELI89, 95], [ILYU90]. Existen muy pocos datos cuando los dos gases tienen una fracción comparable, y además los resultados obtenidos no son muy detallados. En este capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos en los estudios de relajación rotacional y translacional y de condensación con mezclas al 20 y 40 % de  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$  en Ar y He, para distintas condiciones de expansión (1500, 3500 y 5500 mbar de presión en la fuente).

Al igual que con los gases puros, las temperaturas rotacionales se han medido a partir de los espectros obtenidos mediante espectroscopía Raman estimulada SRS en su variante de pérdida Raman estimulada. Dichos espectros SRS se han registrado en las mismas regiones que se describen en el capítulo anterior. La temperatura rotacional se ha obtenido también por simulación numérica (ver APÉNDICE C). Se ha aplicado a los resultados un modelo de relajación rotacional basado en las ecuaciones (5-11) y (5-13) (ver también el capítulo 1), en la versión de mezclas, [POUL77], [MILL88]. Los resultados de la comparación de nuestras medidas con las de los distintos datos y modelos existentes en la bibliografía se muestran también en este capítulo.

La concentración relativa de agregados-ión respecto al monómero-ión se ha medido por espectrometría de masas, observándose en algunos casos la presencia de agregados mixtos, especialmente en las mezclas realizadas con Ar. La temperatura translacional y la velocidad terminal (tanto de la especie molecular como del gas noble) se ha obtenido mediante la técnica de tiempo de vuelo.

Para todos los experimentos citados se ha utilizado la tobera circular de mecanismo

de solenoide ( $t_4$ ) (ver capítulos 2 y 3).

En los casos en que existe condensación se ha aplicado la teoría de nucleación homogénea para calcular la velocidad de nucleación y una adaptación de las leyes de escala descritas en el capítulo anterior (ver también el capítulo 1).

La adición del gas noble al gas molecular en estudio (en nuestro caso  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$ ) generalmente produce cambios con respecto al comportamiento del gas molecular puro, ya que además de las colisiones molécula-molécula se producen colisiones molécula-átomo con lo que la transferencia de energía va a tener distinta eficiencia. Entre estos cambios de comportamiento destaca una ligera separación de velocidades y temperaturas traslacionales terminales entre los dos componentes de la mezcla, y un cambio en la anchura de línea espectral con respecto a la anchura de línea correspondiente al gas puro. En muchos casos se favorece enormemente la condensación y se produce entonces un aumento apreciable de la velocidad de flujo terminal con respecto a la máxima predicha por el comportamiento isentrópico, una subida de las temperaturas rotacionales respecto a la temperatura isentrópica efectiva, y una apreciable deformación de la forma temporal de los pulsos (ver capítulo anterior). Estos efectos se consiguen para la mezcla incluso para las sustancias menos condensables ( $N_2$ ,  $CH_4$ ).

En las expansiones en mezclas binarias existen efectos de interacción entre las dos especies que pueden tener gran interés, sin embargo en este capítulo se va a comentar fundamentalmente el efecto que tiene el cambio del coeficiente adiabático efectivo  $\gamma_{ef}$  de la expansión sobre la especie molecular.

## 6.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 6.2.1 TEMPERATURAS ROTACIONALES EN CHORROS SUPERSÓNICOS MIXTOS

La evolución de la temperatura rotacional de las moléculas ( $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$ ) en la mezcla, en función de  $x/d_{ef}$ , se ha obtenido por simulación numérica (ver APÉNDICE C), suponiendo formas de línea gaussianas, con una contribución lorentziana en los casos en que existe ensanchamiento por presión. La distribución de estados rotacionales es aproximadamente Boltzmann.

La adición de gas noble al gas molecular en estudio influye en la anchura de línea espectral. Se ha observado que la anchura de línea de los espectros obtenidos es generalmente mayor en los casos en los que se utiliza He como gas portador que en la mezclas realizadas con Ar, teniendo los espectros correspondientes al gas puro una anchura de línea intermedia entre los dos anteriores (ver los espectros del gas puro en el capítulo anterior). Según se ha discutido en el capítulo 4, esto se debe al ensanchamiento asociado a la divergencia geométrica del haz (ver ecuaciones (4-6) a (4-11)). Además, en los casos en los que existe ensanchamiento por colisión (ver también el capítulo 4), éste será también mayor en la mezclas realizadas con He (ver ecuación (4-6)). Los tres gases estudiados ( $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$ ) tienen un diámetro efectivo de colisión mayor que el de los portadores (Ar y He), [HIRS54],

[HAND84], [MILL88], siendo el menor el de He.

Como el He es el elemento más ligero, en todos los casos, el ensanchamiento asociado a la divergencia del haz, que depende de la velocidad de flujo  $u$ , será mayor en las mezclas con este gas (ver ecuaciones (1-6), (6-1) y (6-2)). Al ser el peso molecular de Ar mayor que el de  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2$  y comparable al de  $\text{CO}_2$ , el ensanchamiento será menor en las mezclas con Ar. Esto resulta muy interesante desde el punto de vista espectroscópico ya que en el caso de querer una mejor resolución espectral, para cualquier molécula ligera será siempre conveniente realizar los espectros para un gas mezclándola con Ar.

La temperatura rotacional obtenida a partir de los espectros se ha comparado con el comportamiento isentrópico esperado para el coeficiente adiabático efectivo,  $\gamma_{ef}$  (ver ecuación (6-1)), correspondiente a cada mezcla.

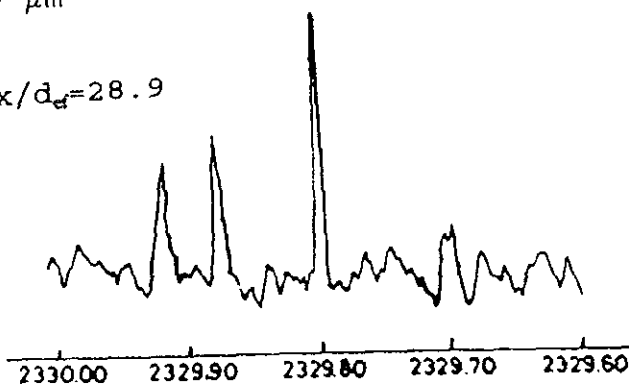
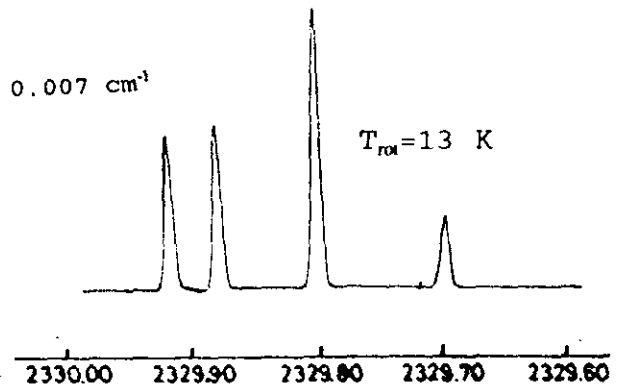
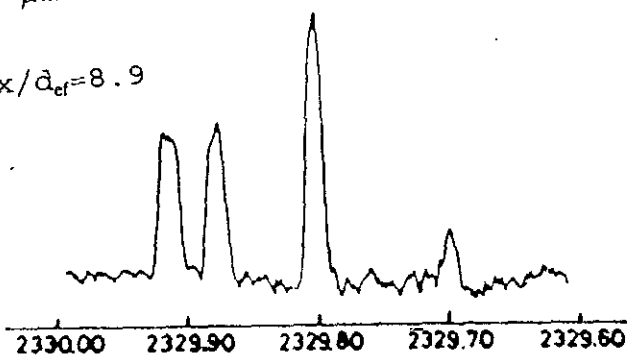
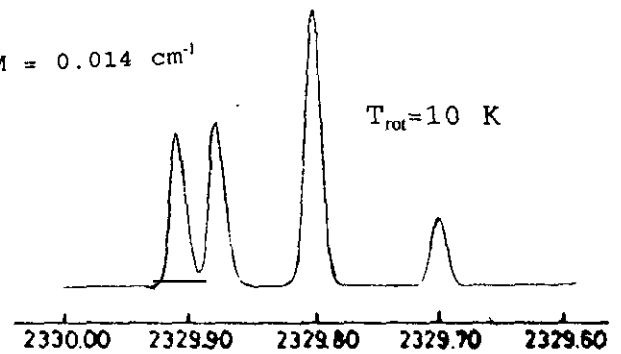
En la mayoría de los casos existen desviaciones respecto al comportamiento isentrópico, sobre todo a medida que aumenta la presión en la fuente y se empiezan a formar agregados en la expansión.

En las Figuras 6.1, 6.2 y 6.3 se muestran algunos de los espectros SRS para mezclas donde se observa este efecto de ensanchamiento o estrechamiento de la anchura de línea. Se han elegido espectros con la misma temperatura rotacional y la misma presión en la fuente, de manera que todas las líneas se supone que tienen el mismo ensanchamiento Doppler térmico (ver también el capítulo 4). En algunos casos, especialmente para las expansiones más bajas de 1500 mbar de presión en la fuente, se ha observado que existe una diferencia en la anchura a media altura (FWHM) de hasta  $0.007 \text{ cm}^{-1}$  entre los espectros realizados con Ar y los realizados con He.

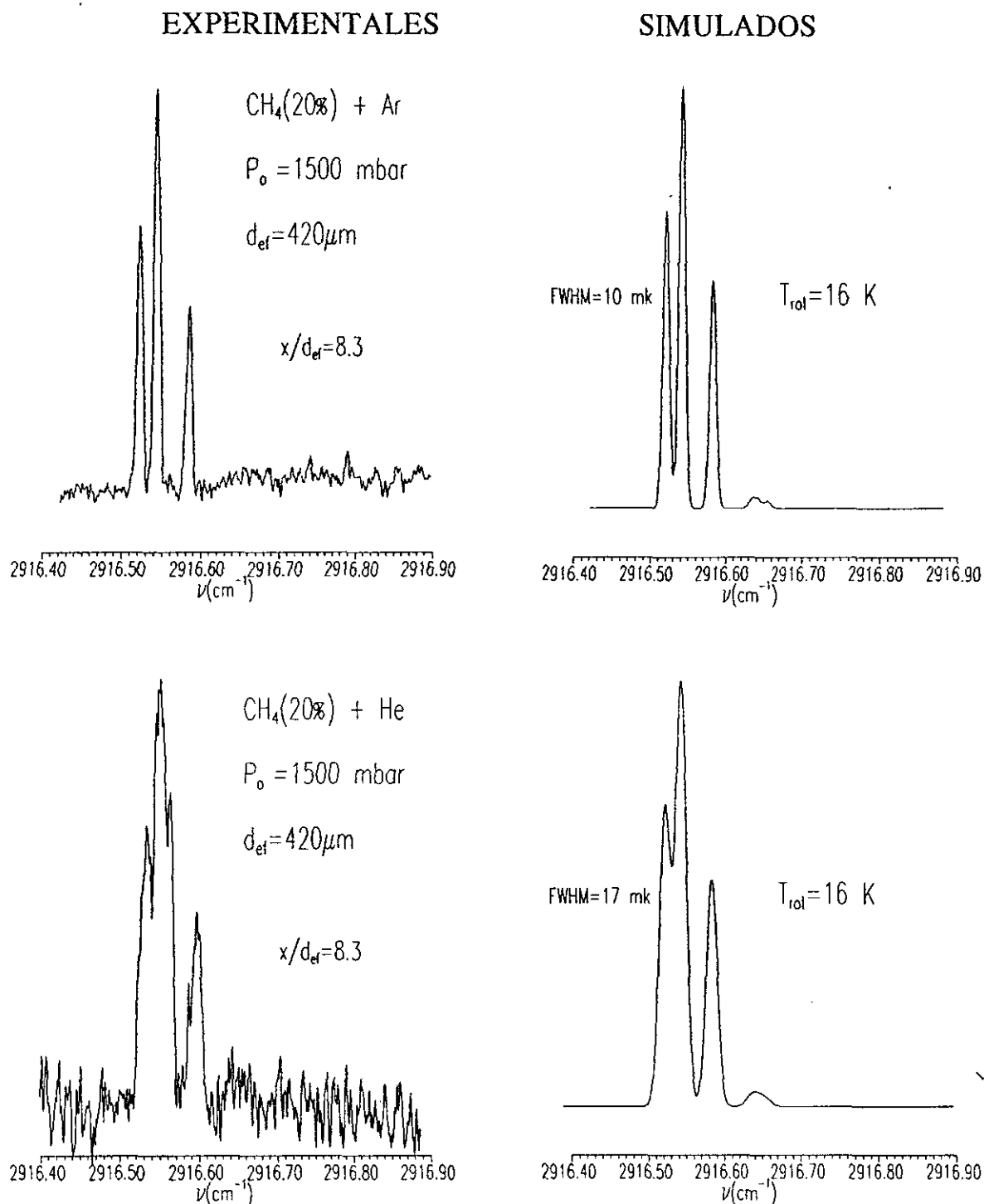
Las temperaturas rotacionales en función de  $x/d_{ef}$  se muestran en los apartados siguientes. El conjunto de todas las medidas de temperatura rotacional se puede ver en las tablas del APÉNDICE F.

## EXPERIMENTALES

## SIMULADOS

 $N_2(20\%) + Ar$  $P_0 = 3500 \text{ mbar}$  $d_{ef} = 400 \mu\text{m}$  $x/d_{ef} = 28.9$ FWHM =  $0.007 \text{ cm}^{-1}$  $T_{rot} = 13 \text{ K}$  $N_2(20\%) + He$  $P_0 = 3500 \text{ mbar}$  $d_{ef} = 400 \mu\text{m}$  $x/d_{ef} = 8.9$ FWHM =  $0.014 \text{ cm}^{-1}$  $T_{rot} = 10 \text{ K}$ 

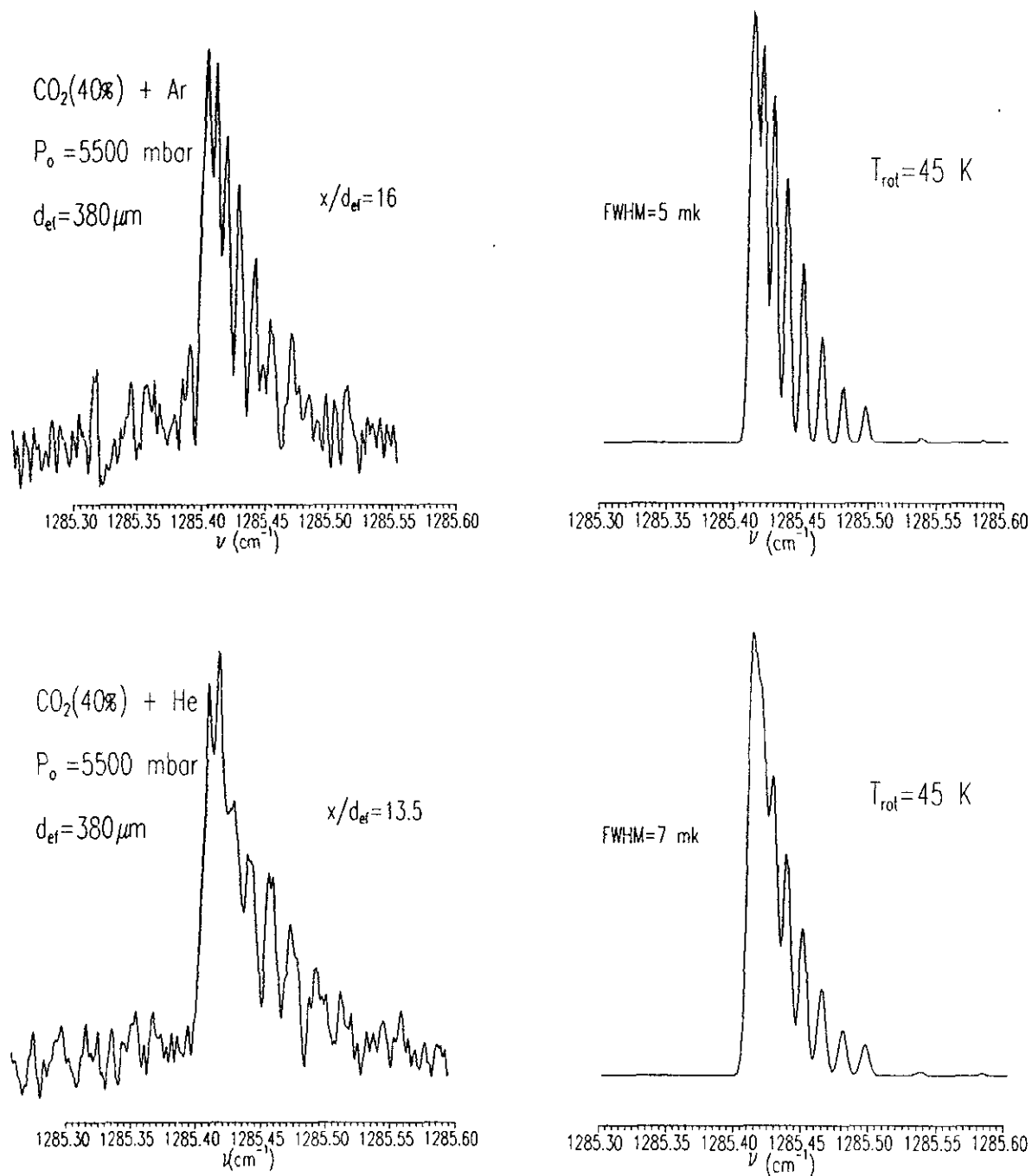
**Figura 6.1:** Espectros SRS de  $N_2$  experimentales (derecha) y simulados (izquierda) para una mezcla con Ar (Figura superior) y He (Figura inferior) en la misma proporción, y a la misma temperatura. Se observa cómo la anchura de línea que se muestra en la gráfica es menor en la mezcla con Ar que en la de He. Las condiciones de la expansión también se muestran en la gráfica



**Figura 6.2:** Espectros SRS de CH<sub>4</sub> experimentales (derecha) y simulados (izquierda) para una mezcla con Ar (Figura superior) y He (Figura inferior) en la misma proporción, y a la misma temperatura. Se observa cómo la anchura de línea que se muestra en la gráfica es menor en la mezcla con Ar que en la de He. Las condiciones de la expansión también se muestran en la gráfica

## EXPERIMENTALES

## SIMULADOS



**Figura 6.3:** Espectros SRS de CO<sub>2</sub> experimentales (derecha) y simulados (izquierda) para una mezcla con Ar (Figura superior) y He (Figura inferior) en la misma proporción, y a la misma temperatura. Se observa cómo la anchura de línea que se muestra en la gráfica es menor en la mezcla con Ar que en la de He. Las condiciones de la expansión también se muestran en la gráfica.

### 6.2.2 DETECCIÓN DE AGREGADOS DE VAN DER WAALS POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

Al igual que con los gases puros, los haces moleculares pulsados obtenidos en las distintas mezclas se analizan con espectrómetro de masas por bombardeo electrónico con filtro cuadrupolar. Se ha seleccionado en dicho espectrómetro la masa de los monómeros-ión (del gas molecular y del gas noble) y de los agregados-ión (dímero, trímero...) formados en la expansión. En los casos en que no existe condensación se observa un pulso aproximadamente cuadrado, similar en la forma al obtenido con el detector de ionización, al igual que ocurría con los gases puros (ver dichas formas en el capítulo 5). No obstante la adición de gas noble favorece el proceso de condensación y a diferencia de las expansiones con gases puros, en la mayoría de los casos se observa en la forma del pulso un pico seguido de una cola más o menos ancha según la condensación sea mayor o menor, incluso para expansiones de  $N_2$  y  $CH_4$ .

En la Figura 6.4 se muestra la forma del pulso correspondiente al monómero-ión para la mezcla de  $CH_4$  al 20% en Ar y de  $N_2$  al 20% en Ar, para una presión de 7000 mbar en la fuente. Se puede observar cómo han cambiado las formas de pulso respecto a las de los gases puros (ver Figura.5.10). Así en el caso del  $CH_4$  aumenta la concentración relativa de agregados de  $CH_4$  en la mezcla (dímero-ión) respecto a la concentración correspondiente al gas puro para las mismas condiciones en la fuente (presión total, temperatura y diámetro efectivo), a pesar de que la presión parcial de  $CH_4$  es relativamente baja. Por eso aparece un pico en la forma del pulso correspondiente a los monómeros y una cola correspondiente a los agregados. En el caso de  $N_2$  también cambia la forma del pulso con respecto a  $N_2$  puro, si bien la cola es menor (más adelante se verá que la concentración de agregados también es menor en el caso de  $N_2$  que en el caso del  $CH_4$  para la mezcla con Ar y las mismas condiciones de presión). Las formas de los pulsos correspondientes a los monómeros-ión en el caso de las mezclas realizadas con  $CO_2$  son las que presentan las mayores distorsiones de la forma cuadrada original (igualmente la mayor condensación es la obtenida para dichas mezclas, como se comentará posteriormente).

Al igual que con los gases puros (ver capítulo 5) se ha medido la concentración relativa de agregados-ión respecto a la concentración de monómero-ión para todas las mezclas estudiadas. En el caso de agregados mixtos el cociente se ha hecho siempre respecto al gas molecular y no respecto al gas noble para poder así comparar con los gases puros. Generalmente la adición de un gas noble favorece el proceso de relajación o de condensación, según la proporción de la mezcla y las condiciones en la expansión. Las medidas de concentración relativa en función de  $P_o d_{ef}$  se muestran más adelante. El rango de presiones estudiado varía desde 150 hasta 7000 mbar. Las medidas para todas las mezclas estudiadas se recogen en el APÉNDICE F de esta memoria.

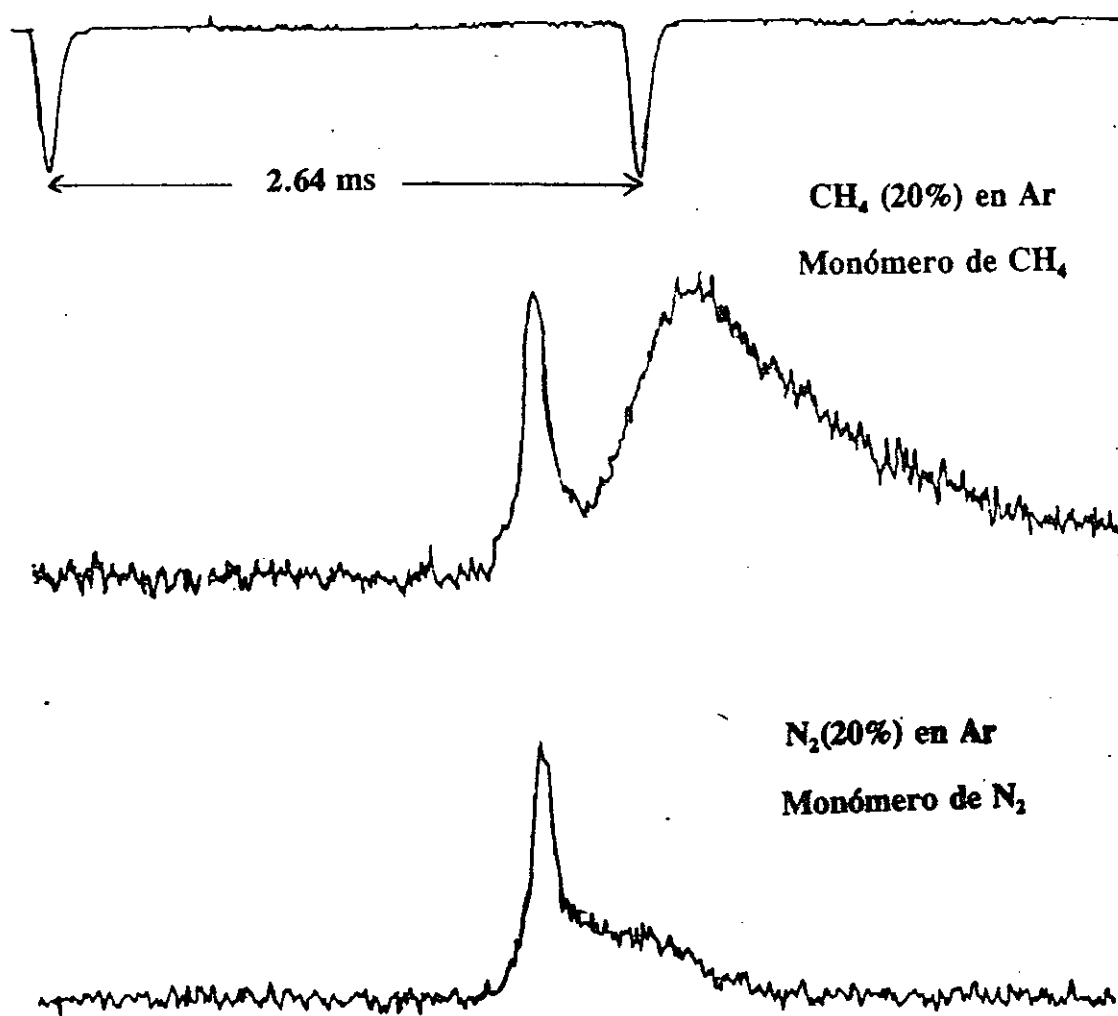


Figura 6.4: Forma del monómero-ión de N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> al 20% en Ar, para una presión en la fuente de 7000 mbar. —

### 6.2.3 MEDIDAS DE TIEMPO DE VUELO DE MEZCLAS

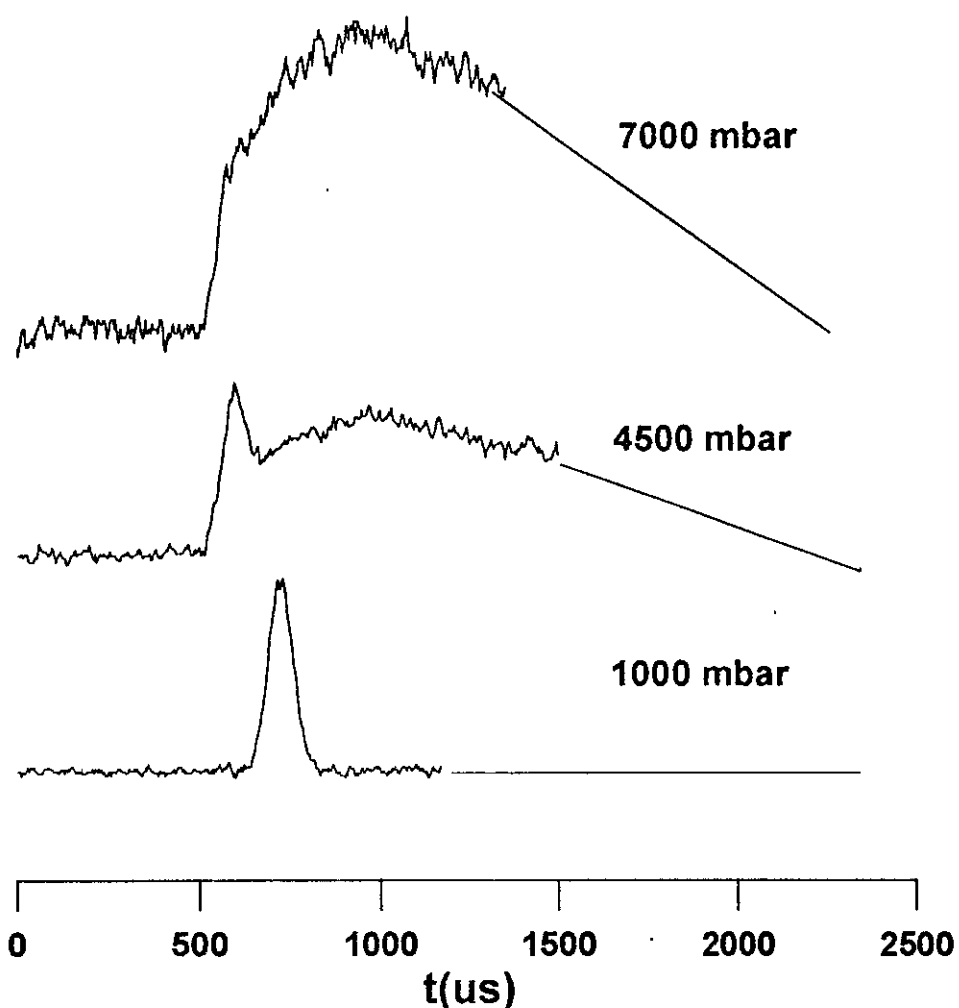
Se ha medido el tiempo de vuelo de cada componente de la mezcla (gas molecular y gas noble). El sistema experimental para estas medidas se muestra en el capítulo 2. La temperatura translacional paralela terminal para cada componente de la mezcla se obtiene a partir de la ecuación (5-1), mediante el programa TDVGAUSS.FOR (ver APÉNDICE B).

Al igual que ocurría con los gases puros, se ha observado que cuando la condensación es apreciable, lo que ocurre sobre todo a las presiones más altas, la distribución de tiempos de llegada aparece distorsionada y se observa cómo aparece un pico estrecho correspondiente a los tiempos de llegada de los monómeros, seguido de una distribución ancha y lenta correspondiente a los monómeros provenientes de la fragmentación por impacto electrónico de los agregados formados en la expansión, como ya se ha comentado en el capítulo anterior. Para presiones bajas y ausencia de condensación aparece una única distribución de tiempo de vuelo que es relativamente estrecha y con forma aproximadamente gaussiana. El efecto del gas noble sobre la distribución de tiempos de llegada del gas se manifiesta igualmente en un cambio en el pico de tiempo de vuelo, que se desplaza hacia tiempos menores (mayor velocidad) en el caso de mezclas con He, y hacia tiempos mayores (menor velocidad) en el caso de mezclas con Ar.

Estos efectos se han observado sobre todo en todas las expansiones de  $\text{CO}_2$  con Ar y He como gas portador, e incluso en las expansiones de  $\text{CH}_4$  con Ar. Como ejemplo, en la Figura 6.5 se muestra el tiempo de vuelo de  $\text{CO}_2$  para la mezcla de  $\text{CO}_2$  (20%) en He y 1000, 4500 y 7000 mbar de presión en la fuente. Como se observa en la parte inferior de la gráfica, a la presión más baja de 1000 mbar se obtiene una única distribución de tiempos de llegada con forma aproximadamente gaussiana, cuando aumenta la presión empieza a aparecer otra distribución más ancha y lenta. A la presión más alta de 7000 mbar (parte superior) es ya imposible distinguir entre la distribución de tiempos de los monómeros no condensados y la de los agregados. Según se verá más adelante, para esta mezcla la concentración relativa de agregados-ión respecto al monómero-ión es muy elevada. Igualmente se observa cómo el pico de tiempo de vuelo para las presiones más altas aparece desplazado a tiempos menores, lo que implica una mayor velocidad; como ya se discutió en el capítulo 5, (ver también la referencia, [GOLO72]), este efecto se atribuye a que parte del calor de condensación liberado se transforma en energía cinética de flujo hidrodinámico, con el consiguiente aumento de la velocidad.

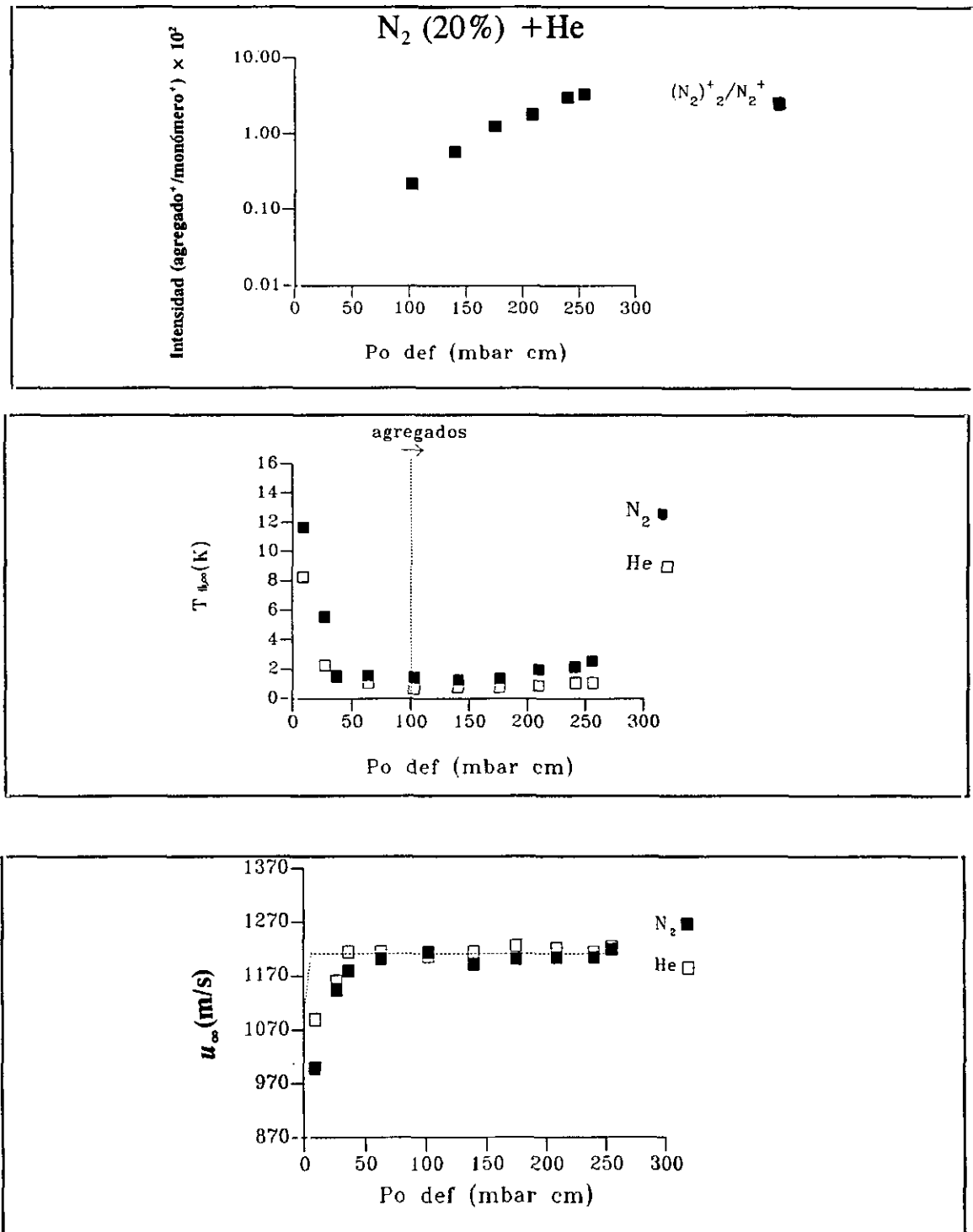
A partir de las distribuciones de los tiempos de vuelo se obtiene la velocidad terminal  $u_\infty$  de cada componente y el speed-ratio paralelo terminal  $S_{1,\infty}$ , que permite calcular la temperatura  $T_{1,\infty}$  para cada componente. Cuando los procesos de condensación son apreciables se observa una subida en dichas temperaturas, que coincide aproximadamente con la zona de  $P_{0,d_{ef}}$  de aparición de agregados.

### Tiempo de vuelo de CO<sub>2</sub> (20%) en He

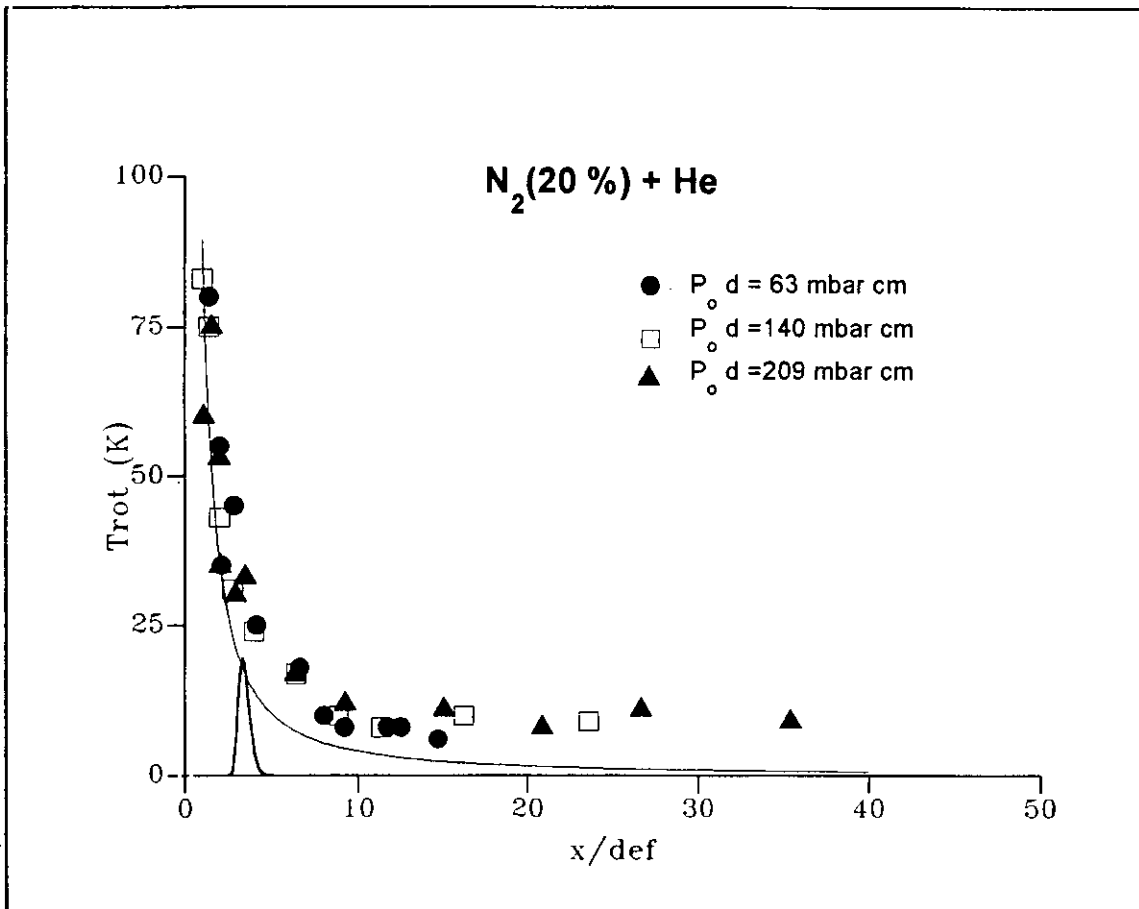


**Figura 6.5:** Tiempo de vuelo de CO<sub>2</sub> en la mezcla CO<sub>2</sub>(20%) en He para presiones en la fuente de 1000, 4500 y 7000 mbar.

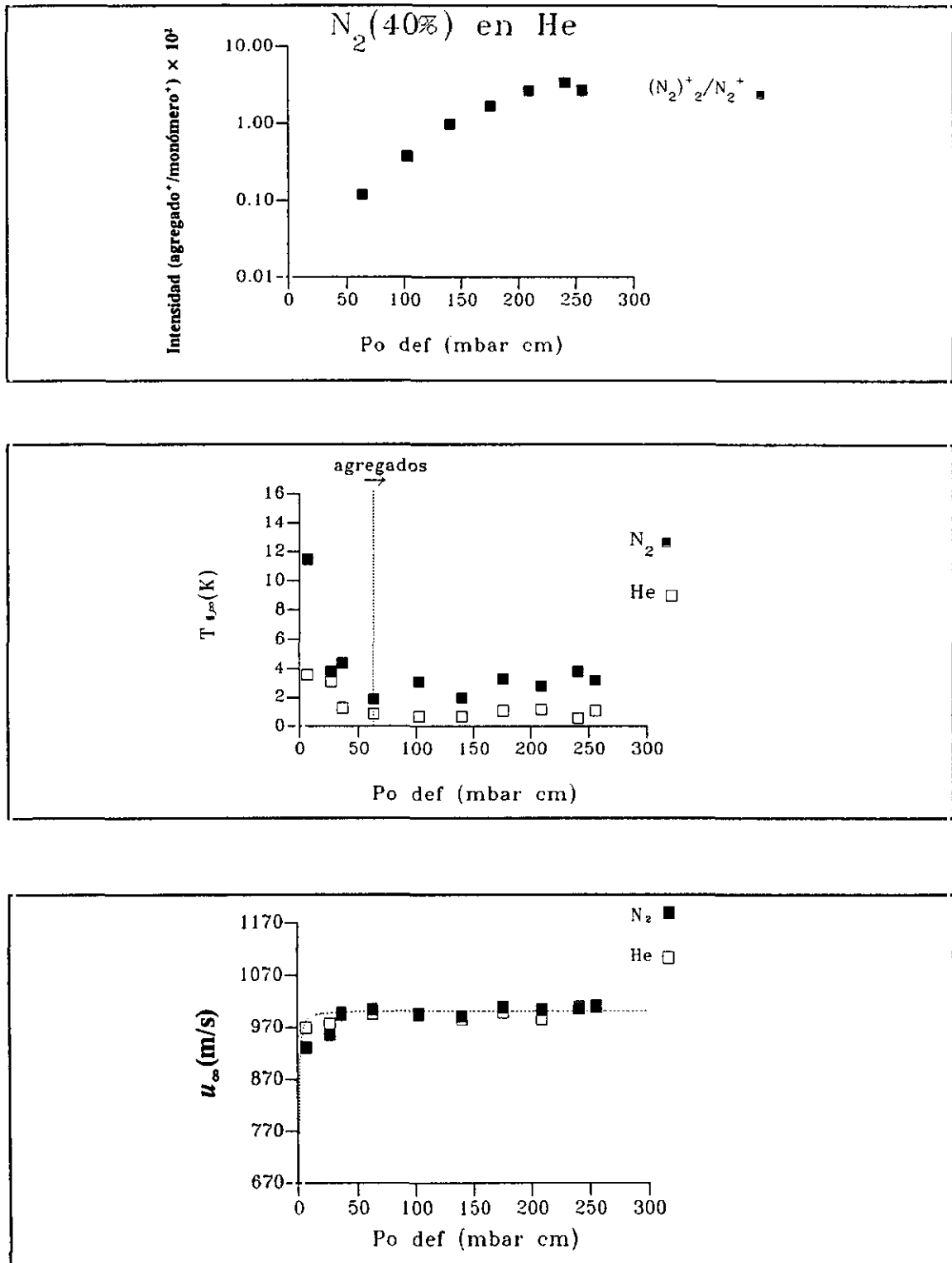
En las Figuras 6.6 a 6.14 se muestran en los paneles superiores las concentraciones relativas de los diversos agregados detectados para las mezclas realizadas, en los paneles intermedios las temperaturas translacionales terminales para cada componente  $T_{1,\infty}$ , y en los paneles inferiores las velocidades de flujo para cada componente, todos ellos en función de  $P_0 d_{cr}$ . Igualmente se muestra para cada mezcla la temperatura rotacional obtenida a partir de los espectros SRS.



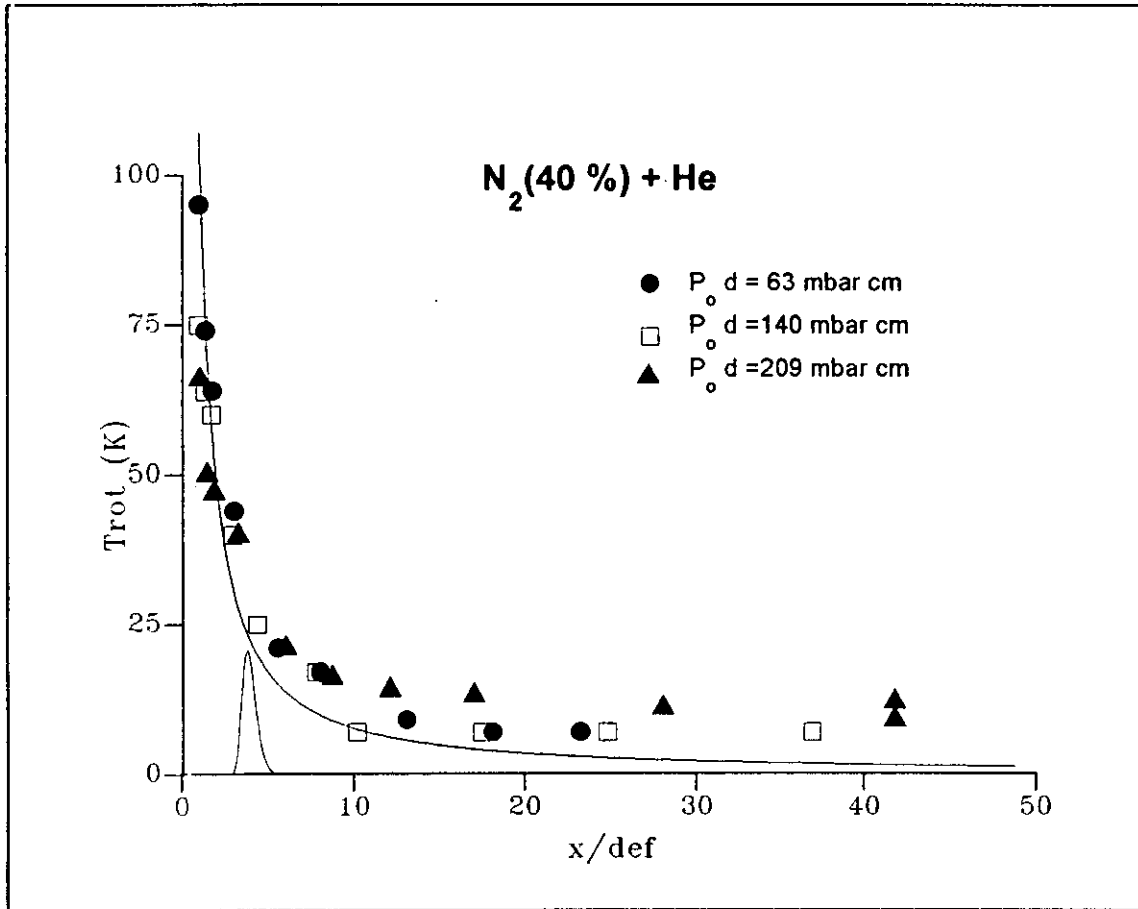
**Figura 6.6:** Panel superior: Concentración relativa de agregados de N<sub>2</sub> al 20% en He. Panel medio: Temperaturas translacionales de N<sub>2</sub> y He. Panel inferior: Velocidades de flujo de N<sub>2</sub> y He. La línea a trazos corresponde a la curva dada por la ecuación (1-36) para  $\gamma_{ef}=1.616$  y  $W_{ef}=8.8$



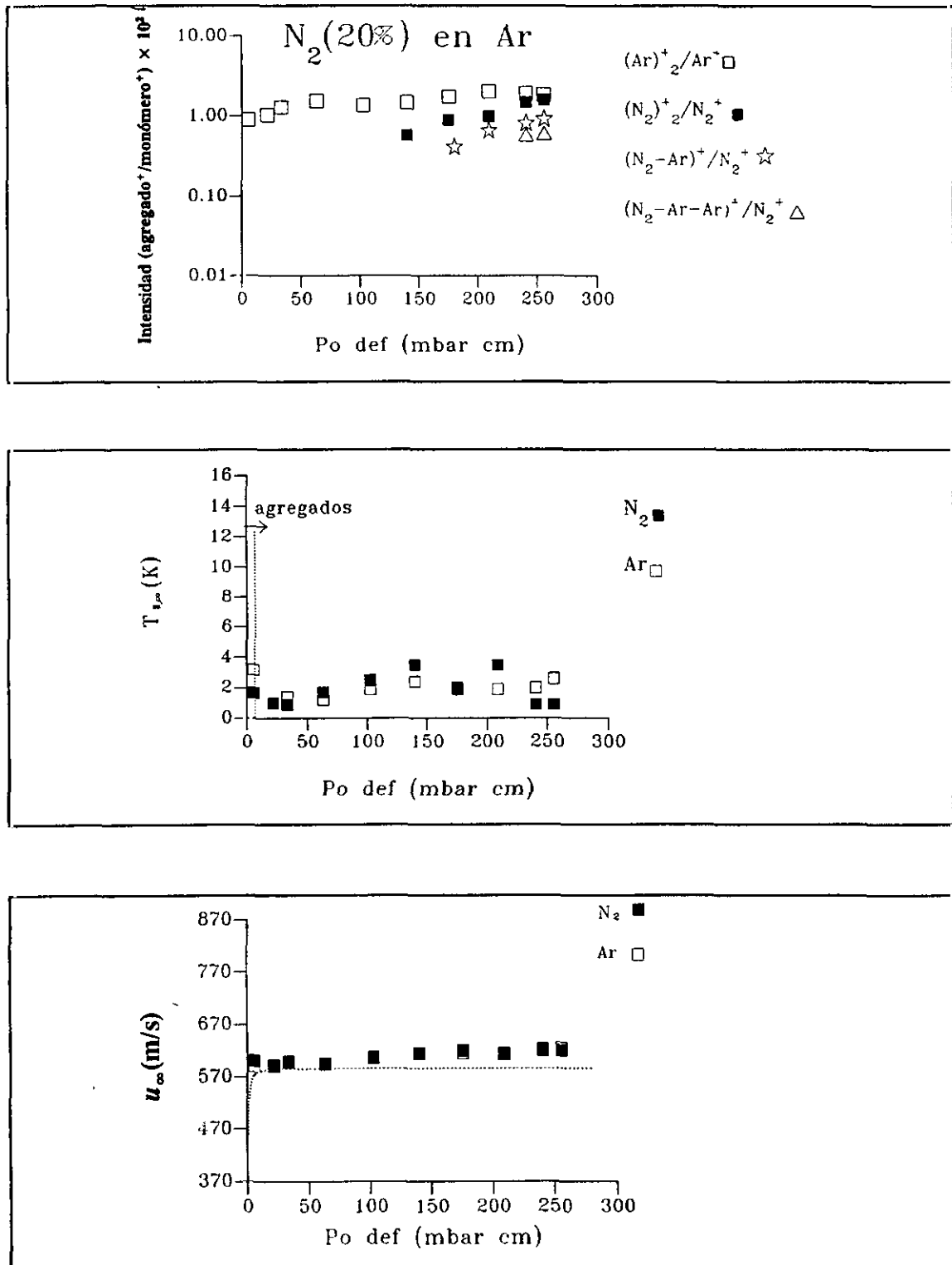
**Figura 6.7:** Temperaturas rotacionales de N<sub>2</sub> en la mezcla N<sub>2</sub>(20%) en He, para tres valores de presión en la fuente (1500, 3500 y 5500 mbar). La línea sólida corresponde a la temperatura isentrópica dada por la ecuación (1-8) para  $\gamma_{ef}$ . La curva en forma de pico corresponde a valor de la velocidad de nucleación de N<sub>2</sub>,  $J_{ss}$ , obtenida mediante la teoría de nucleación homogénea en función de  $x/d_{ef}$  (las unidades verticales son arbitrarias, se indica únicamente la posición del pico)



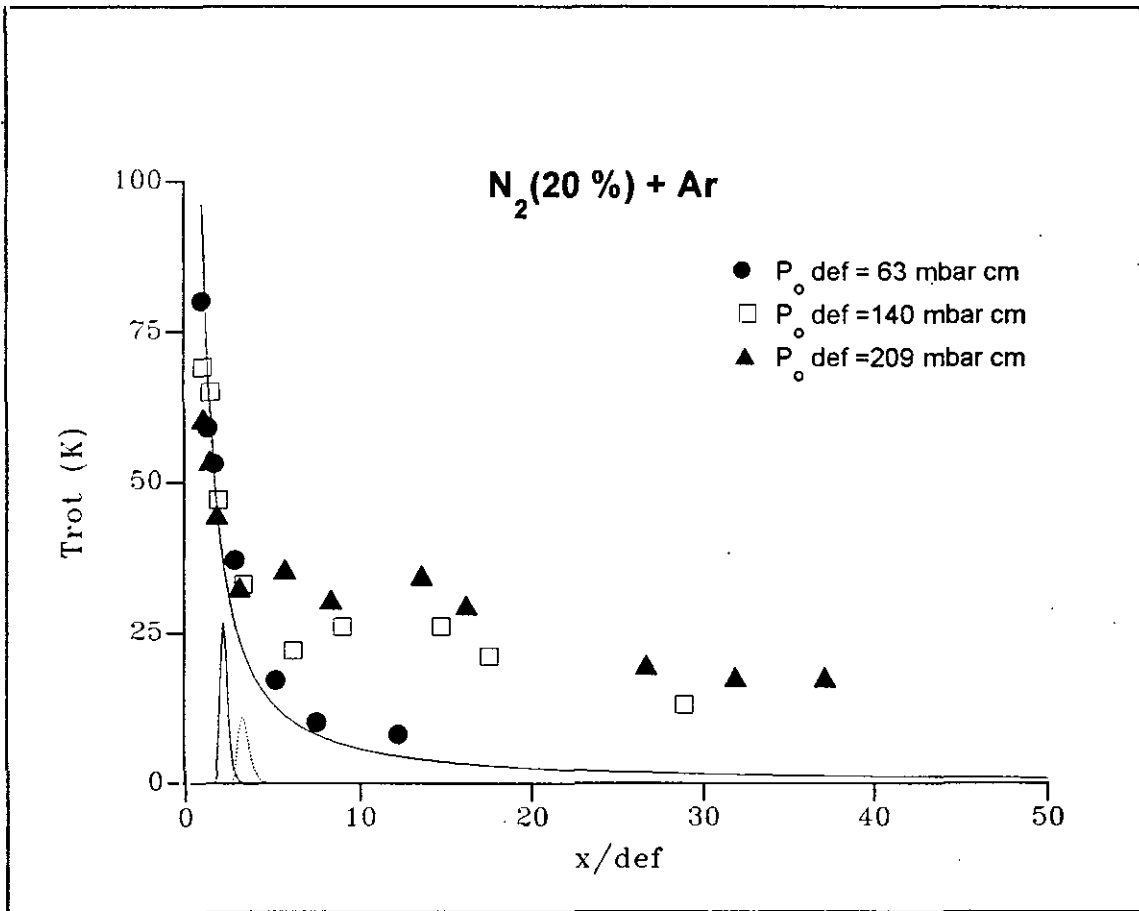
**Figura 6.8:** Panel superior: Concentración relativa de agregados de N<sub>2</sub> al 40% en He. Panel medio: Temperaturas translacionales de N<sub>2</sub> y He. Panel inferior: Velocidades de flujo de N<sub>2</sub> y He. La línea a trazos corresponde a la curva dada por la ecuación (1-36) para  $\gamma_{ef}=1.562$  y  $W_{ef}=13.6$



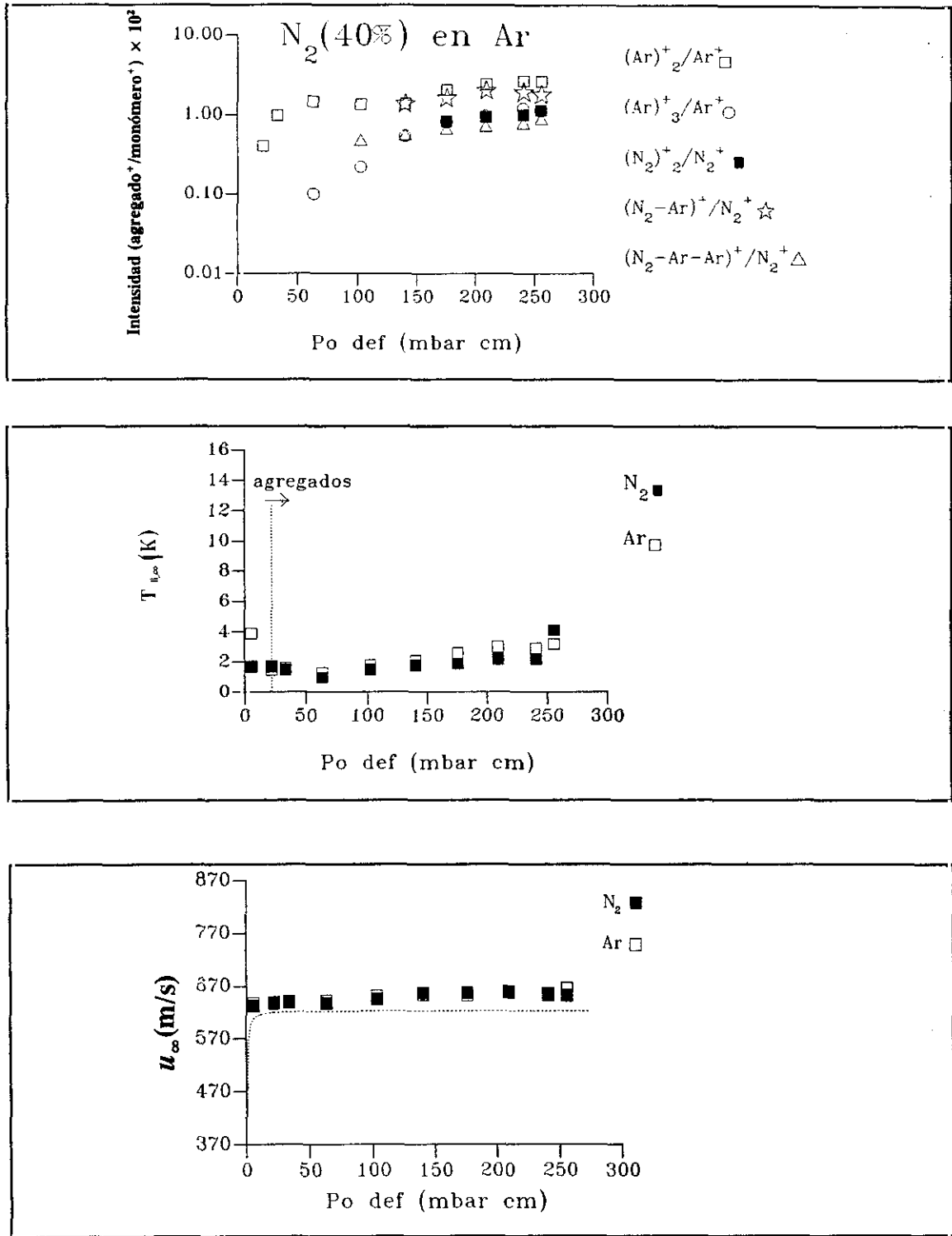
**Figura 6.9:** Temperaturas rotacionales de N<sub>2</sub> en la mezcla N<sub>2</sub>(40%) en He, para tres valores de presión en la fuente (1500, 3500 y 5500 mbar). La línea sólida corresponde a la temperatura isentrópica dada por la ecuación (1-8) para  $\gamma_{ef}$ . La curva en forma de pico corresponde a valor de la velocidad de nucleación de N<sub>2</sub>,  $J_{ss}$ , obtenida mediante la teoría de nucleación homogénea en función de  $x/d_{ef}$  (las unidades verticales son arbitrarias, se indica únicamente la posición del pico)



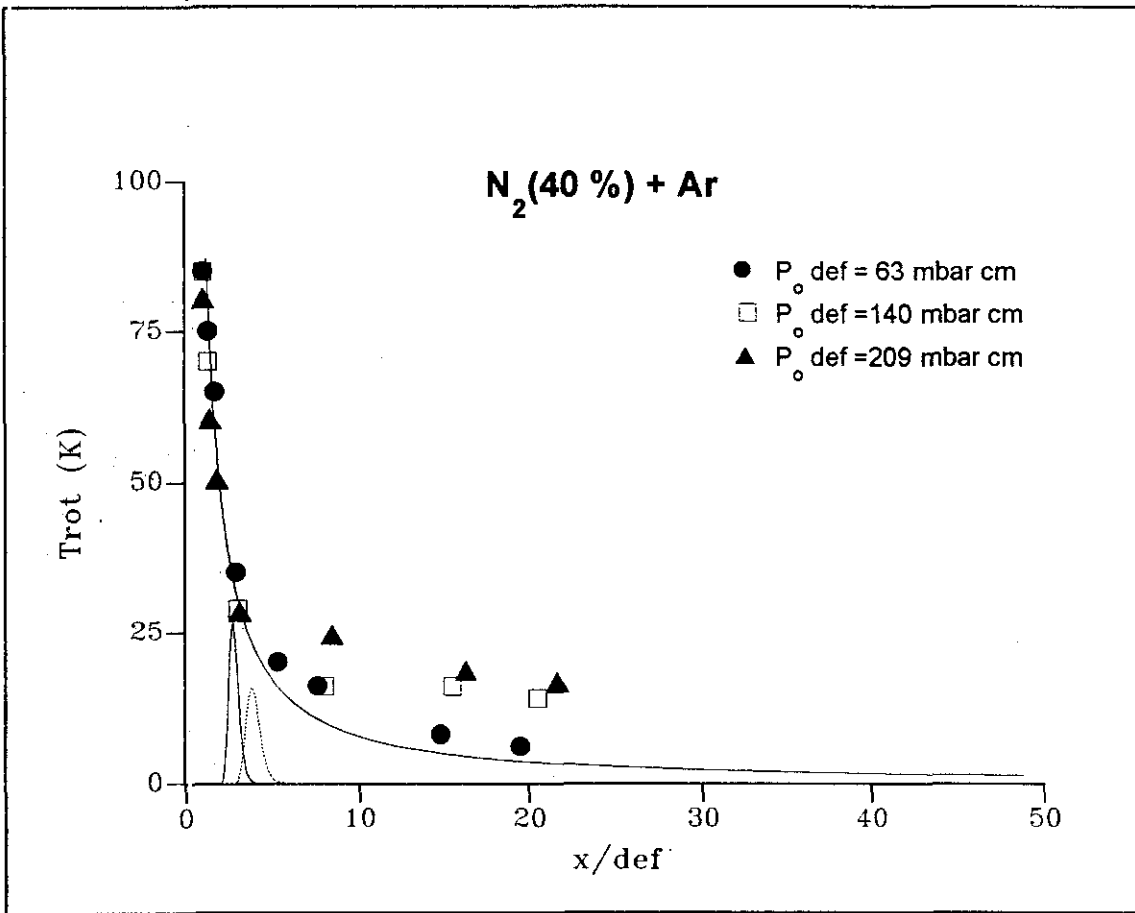
**Figura 6.10:** Panel superior: Concentración relativa de agregados formados en la expansión de N<sub>2</sub> al 20% en Ar. Panel medio: Temperaturas translacionales de N<sub>2</sub> y Ar. Panel inferior: Velocidades de flujo de N<sub>2</sub> y Ar. La línea a trazos corresponde a la curva dada por la ecuación (1-36) para  $\gamma_{ef} = 1.616$  y  $W_{ef} = 37.6$



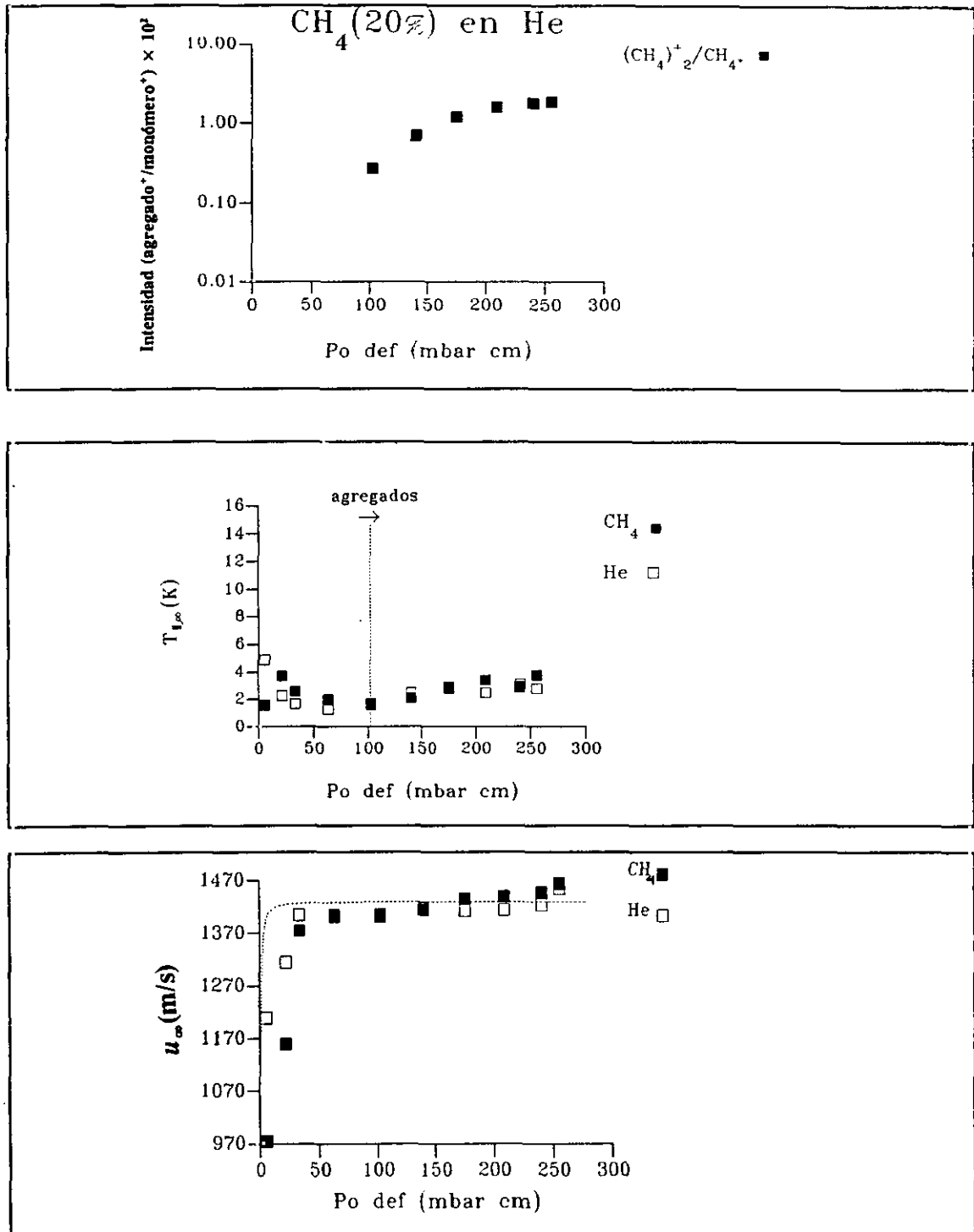
**Figura 6.11:** Temperaturas rotacionales de N<sub>2</sub> en la mezcla N<sub>2</sub>(20%) en Ar, para tres valores de presión en la fuente (1500, 3500 y 5500 mbar). La línea sólida corresponde a la temperatura isentrópica dada por la ecuación (1-8) para  $\gamma_{ef}$ . La curva en forma de pico corresponde a valor de la velocidad de nucleación de Ar,  $J_{ss}$ , obtenida mediante la teoría de nucleación homogénea en función de  $x/d_{ef}$ , con la curva a trazos se indica la velocidad de nucleación de N<sub>2</sub> en función de  $x/d_{ef}$  (las unidades verticales son arbitrarias, se indica únicamente la posición del pico)



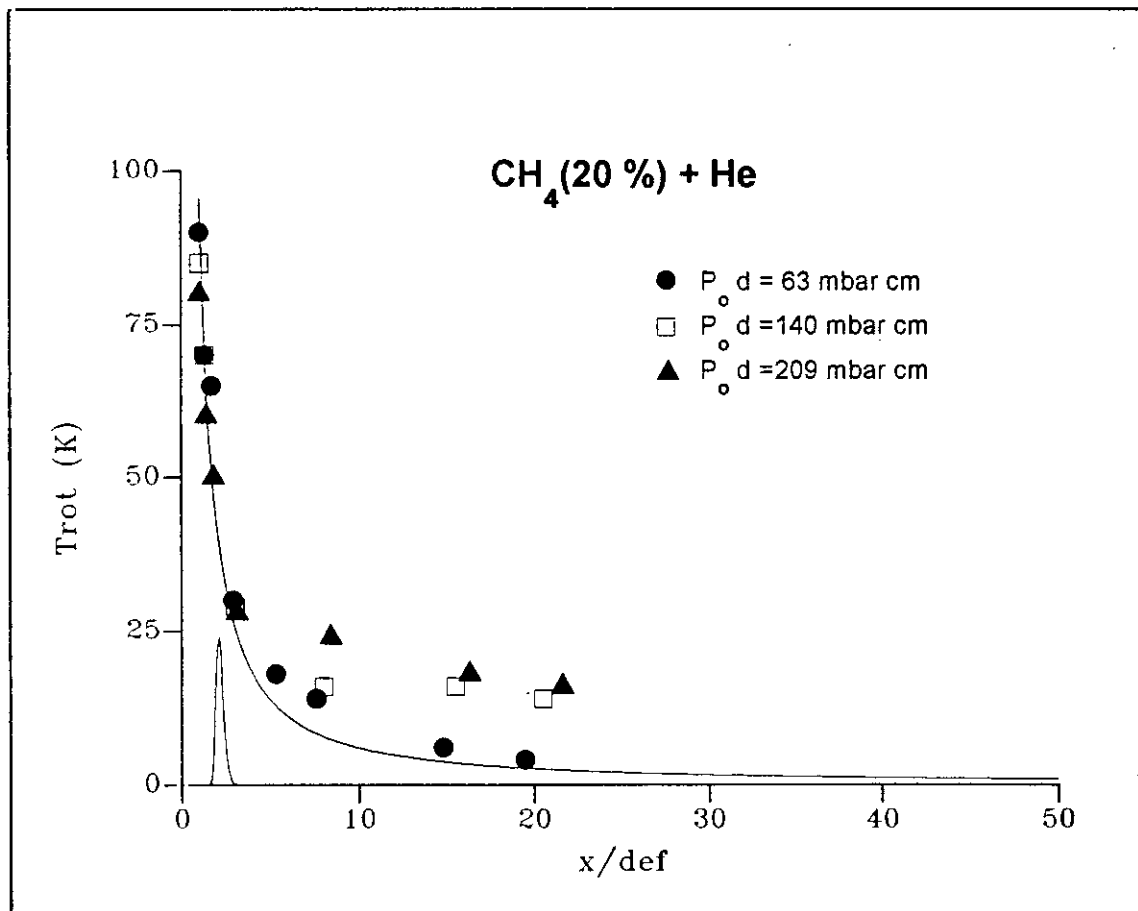
**Figura 6.12:** Panel superior: Concentración relativa de agregados formados en la expansión de N<sub>2</sub> al 40% en Ar. Panel medio: Temperaturas translacionales de N<sub>2</sub> y Ar. Panel inferior: Velocidades de flujo de N<sub>2</sub> y Ar. La línea a trazos corresponde a la curva dada por la ecuación (1-36) para  $\gamma_{ef}=1.562$  y  $W_{ef}=35.2$



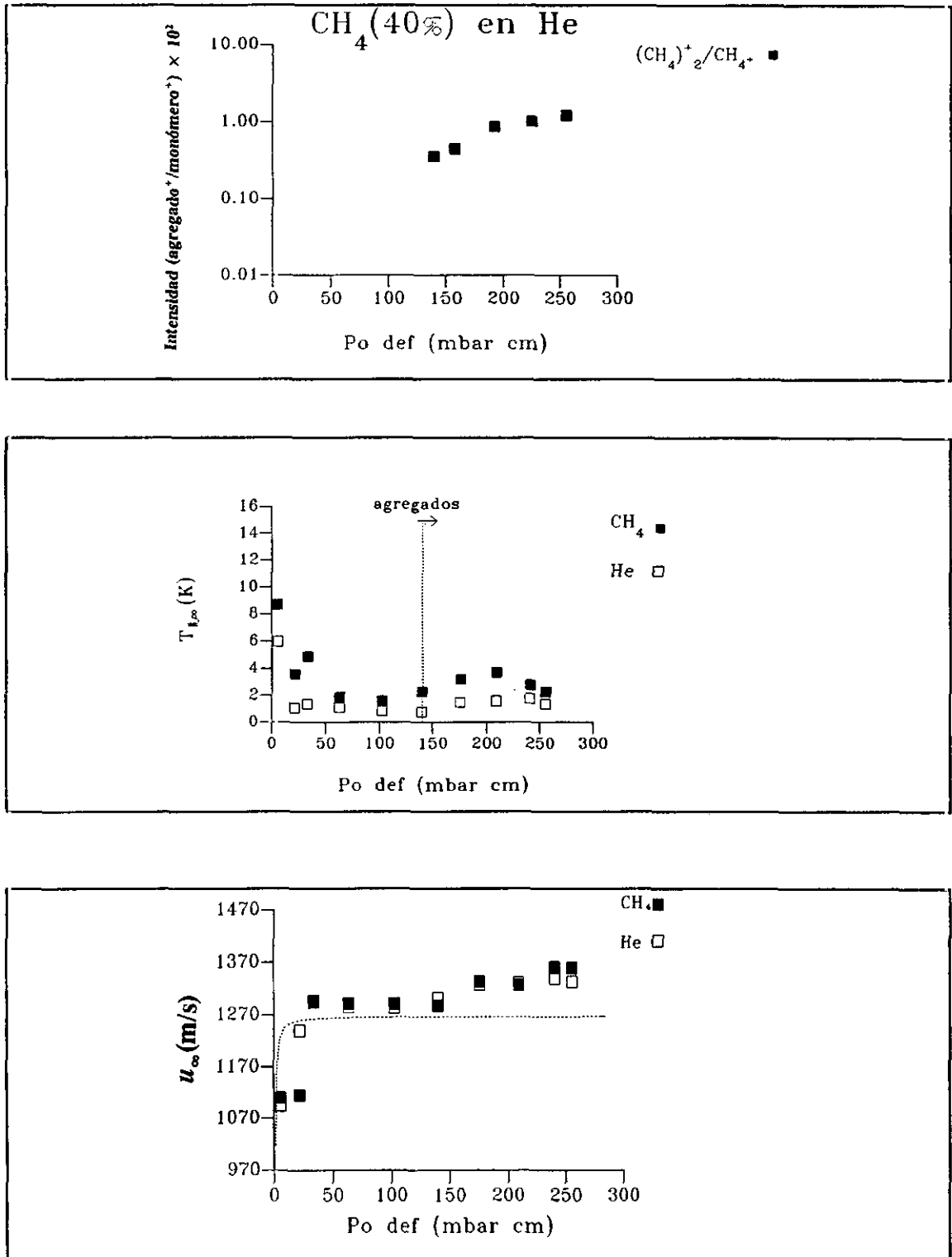
**Figura 6.13:** Temperaturas rotacionales de N<sub>2</sub> en la mezcla N<sub>2</sub>(40%) en Ar, para tres valores de presión en la fuente (1500, 3500 y 5500 mbar). La línea sólida corresponde a la temperatura isentrópica dada por la ecuación (1-8) para  $\gamma_{ef}$ . La primera de las curvas en forma de pico corresponde a valor de la velocidad de nucleación de Ar,  $J_{ss}$ , obtenida mediante la teoría de nucleación homogénea, en función de  $x/d_{ef}$ , con la curva a trazos se indica la velocidad de nucleación de N<sub>2</sub> en función de  $x/d_{ef}$  (las unidades verticales son arbitrarias, se indica únicamente la posición del pico)



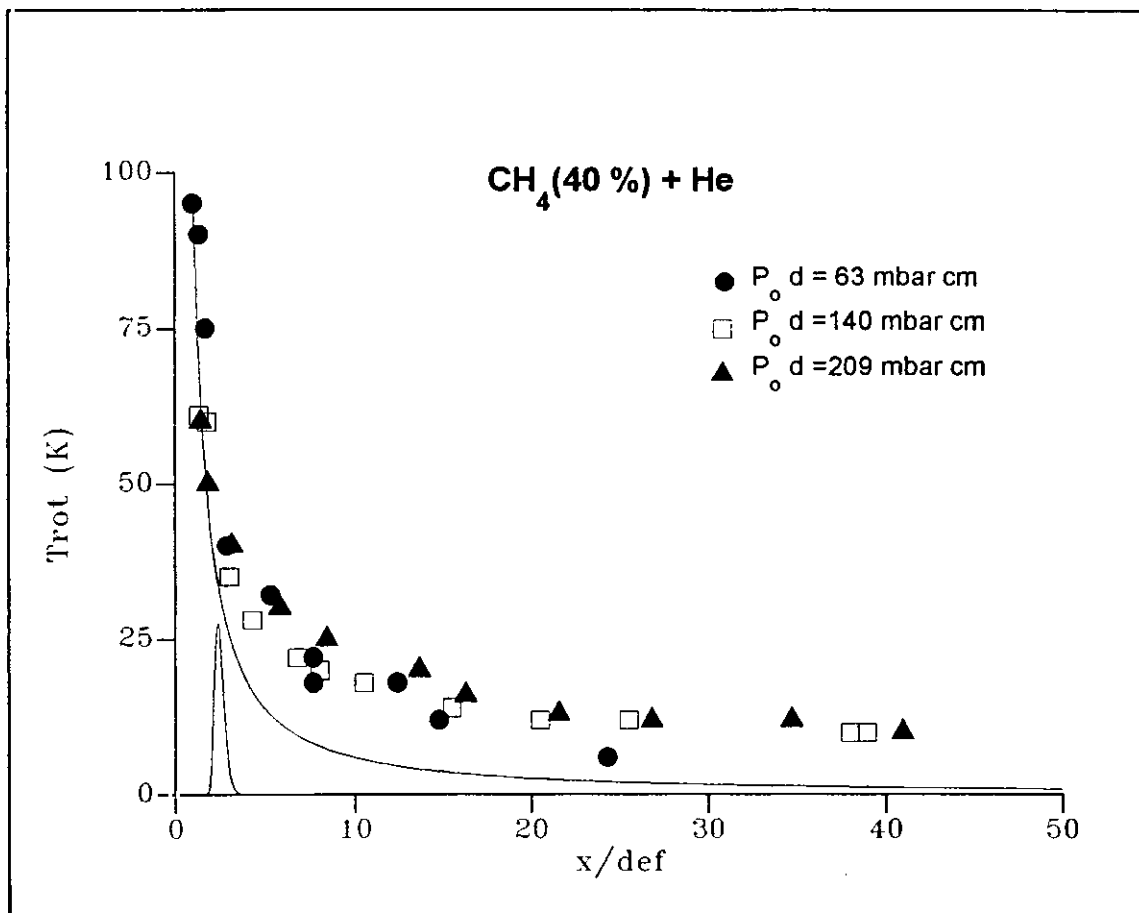
**Figura 6.14:** Panel superior: Concentración relativa de agregados formados en la expansión de CH<sub>4</sub> al 20% en He. Panel medio: Temperaturas translacionales de CH<sub>4</sub> y He. Panel inferior: Velocidades de flujo de CH<sub>4</sub> y He. La línea a trazos corresponde a la curva dada por la ecuación (1-36) para  $\gamma_{ef}=1.602$  y  $W_{ef}=6.4$



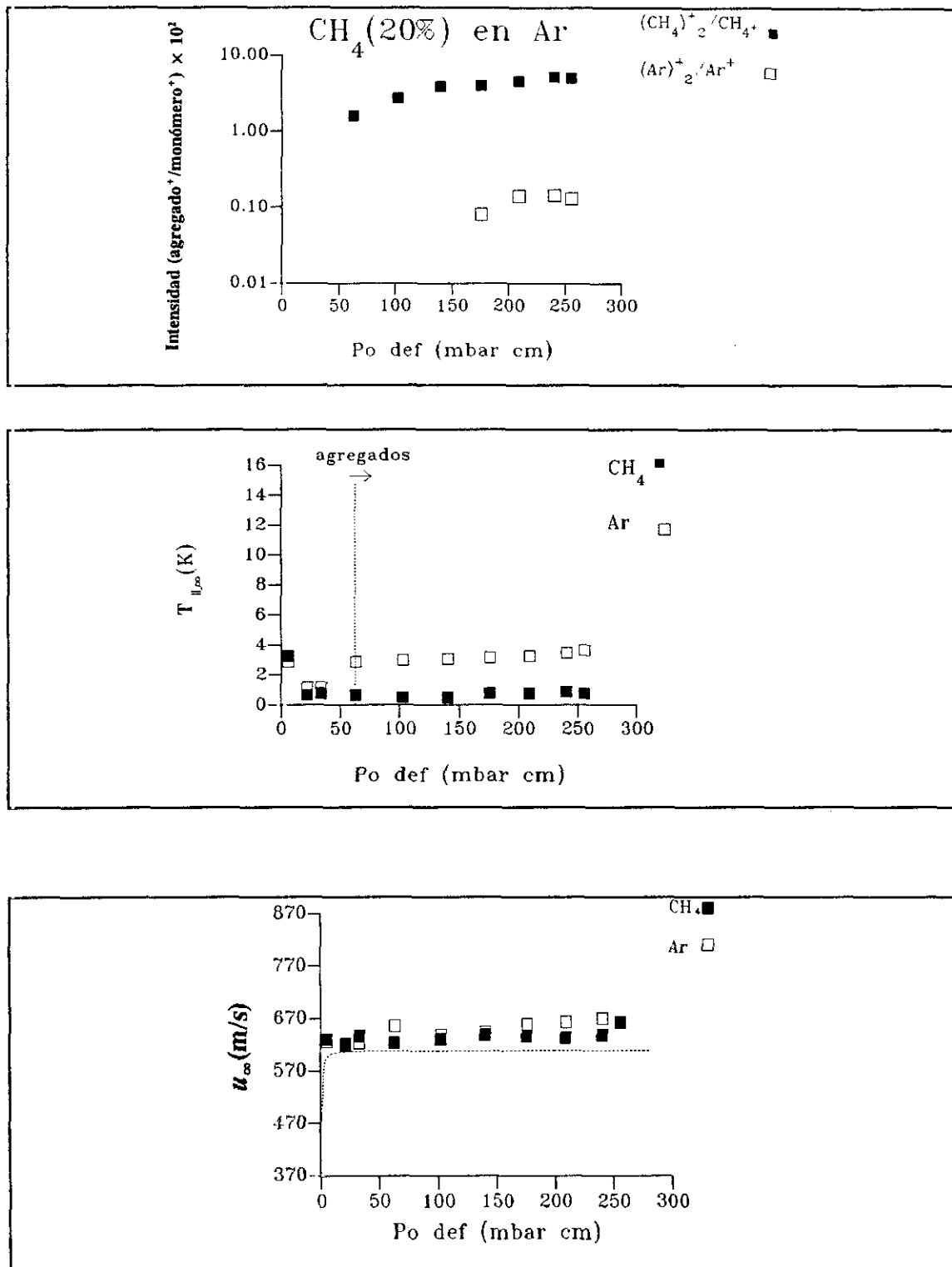
**Figura 6.15:** Temperaturas rotacionales de CH<sub>4</sub> en la mezcla CH<sub>4</sub>(20%) en He, para tres valores de presión en la fuente (1500, 3500 y 5500 mbar). La línea sólida corresponde a la temperatura isentrópica dada por la ecuación (1-8) para  $\gamma_{ef}$ . La curva en forma de pico corresponde a valor de la velocidad de nucleación de CH<sub>4</sub>,  $J_{ss}$ , obtenida mediante la teoría de nucleación homogénea en función de  $x/d_{ef}$  (las unidades verticales son arbitrarias, se indica únicamente la posición del pico)



**Figura 6.16:** Panel superior: Concentración relativa de agregados formados en la expansión de CH<sub>4</sub> al 40% en He. Panel medio: Temperaturas translacionales de CH<sub>4</sub> y He. Panel inferior: Velocidades de flujo de CH<sub>4</sub> y He. La línea a trazos corresponde a la curva dada por la ecuación (1-36) para  $\gamma_{ef}=1.534$  y  $W_{ef}=8.8$



**Figura 6.17:** Temperaturas rotacionales de CH<sub>2</sub> en la mezcla CH<sub>4</sub>(40%) en He, para tres valores de presión en la fuente (1500, 3500 y 5500 mbar). La línea sólida corresponde a la temperatura isentrópica dada por la ecuación (1-8) para  $\gamma_{ef}$ . La curva en forma de pico corresponde a valor de la velocidad de nucleación de CH<sub>4</sub>,  $J_{ss}$ , obtenida mediante la teoría de nucleación homogénea en función de  $x/d_{ef}$  (las unidades verticales son arbitrarias, se indica únicamente la posición del pico)



**Figura 6.18:** Panel superior: Concentración relativa de agregados formados en la expansión de CH<sub>4</sub> al 20% en Ar. Panel medio: Temperaturas translacionales de CH<sub>4</sub> y Ar. Panel inferior: Velocidades de flujo de CH<sub>4</sub> y Ar. La línea a trazos corresponde a la curva dada por la ecuación (1-36) para  $\gamma_{ef}$  y  $W_{ef}$ .

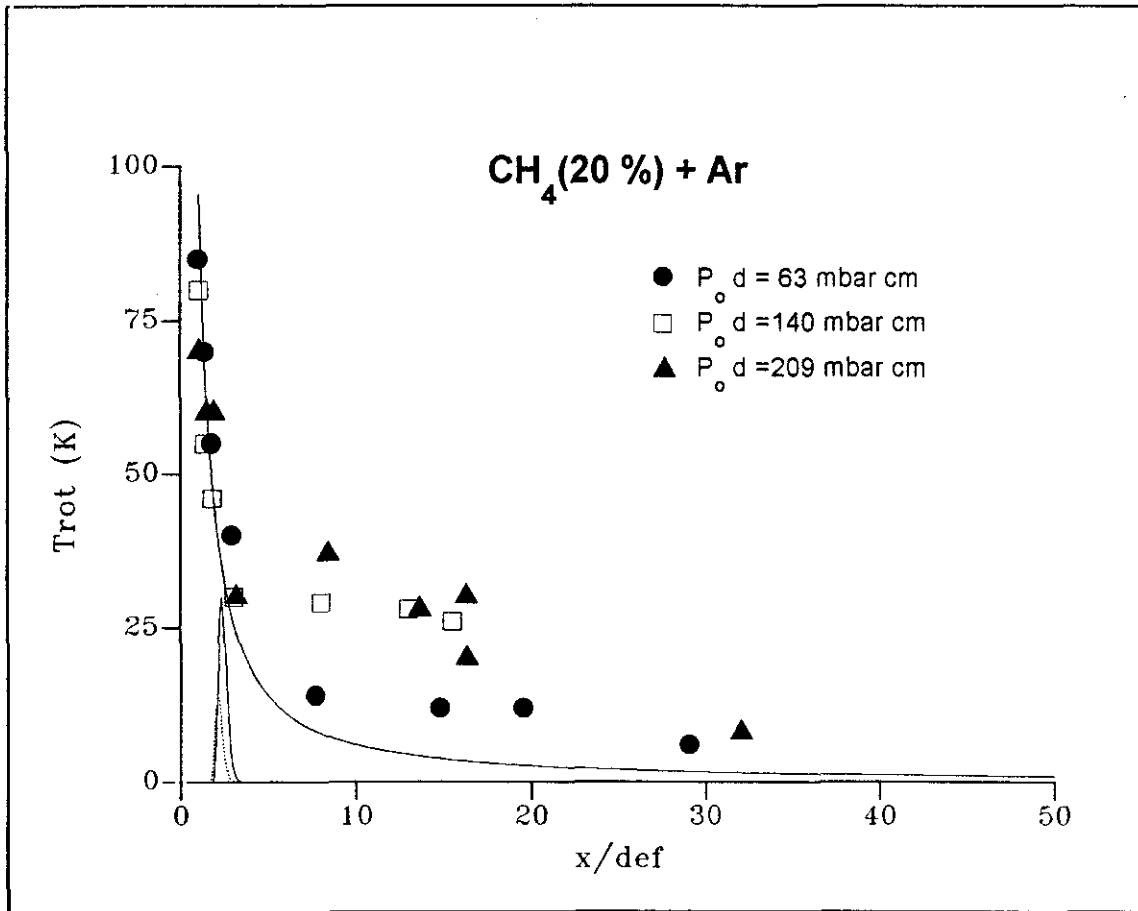
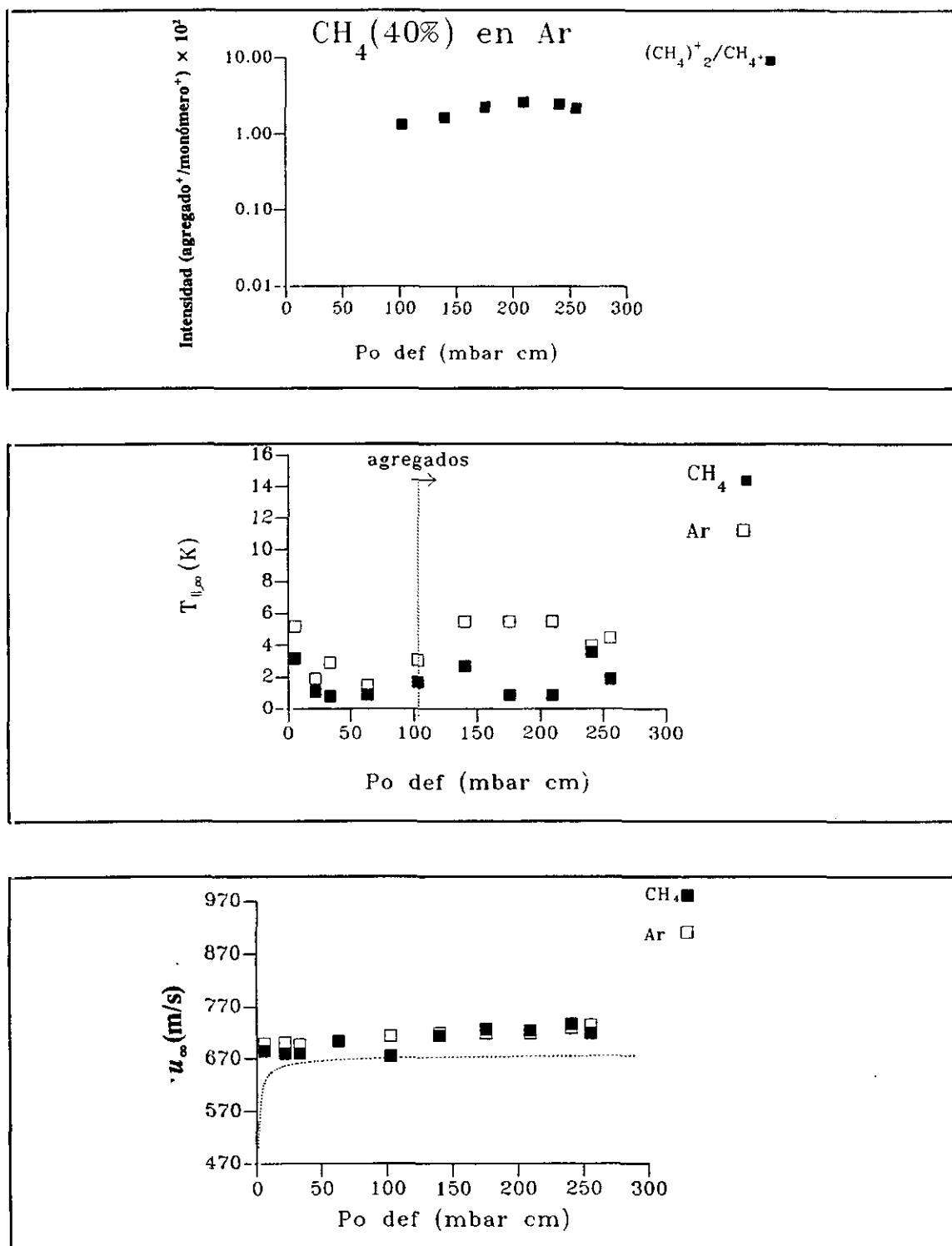
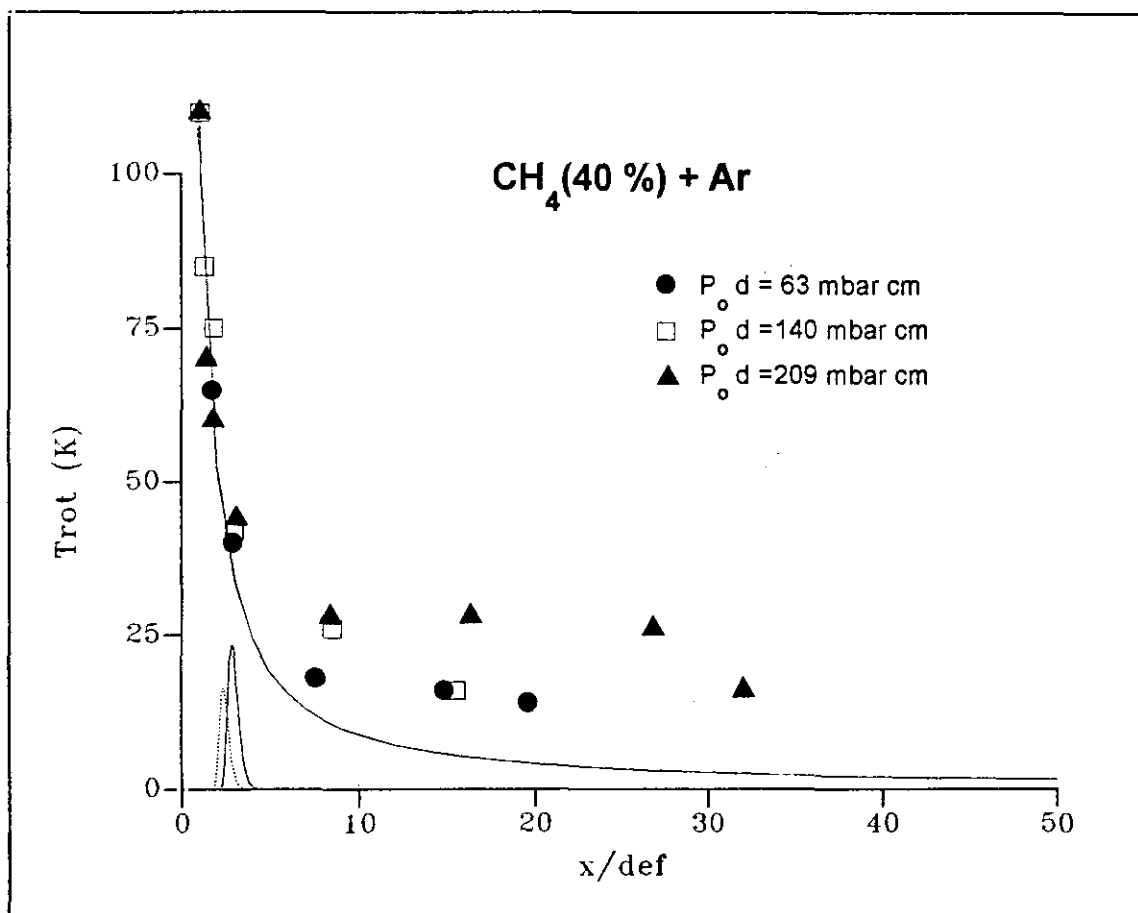


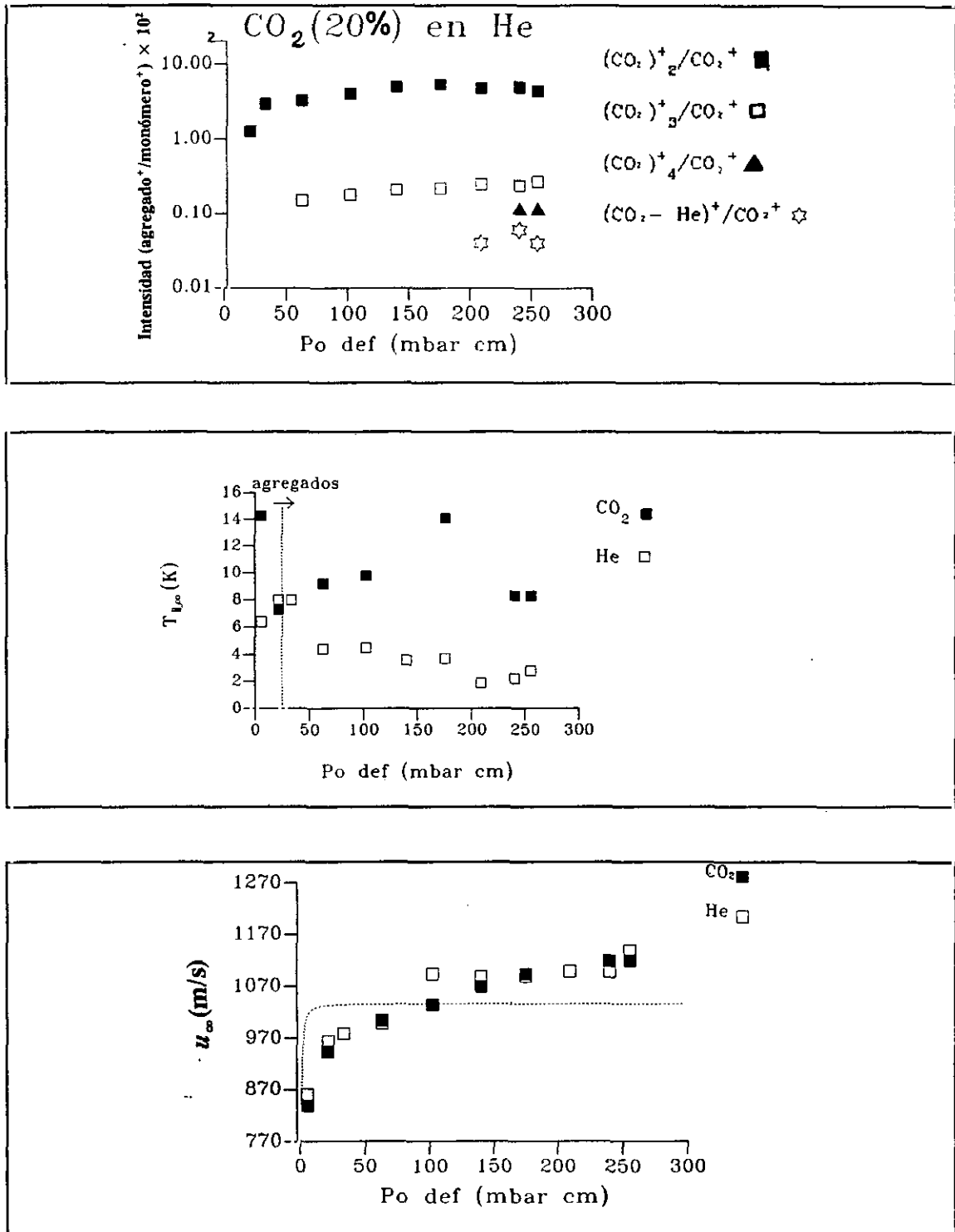
Figura 6.19: Temperaturas rotacionales de CH<sub>4</sub> en la mezcla CH<sub>4</sub>(20%) en Ar, para tres valores de presión en la fuente (1500, 3500 y 5500 mbar). La línea sólida corresponde a la temperatura isentrópica dada por la ecuación (1-8) para  $\gamma_{ef}$ . La curva sólida en forma de pico corresponde a valor de la velocidad de nucleación de Ar,  $J_{ss}$ , obtenida mediante la teoría de nucleación homogénea en función de  $x/d_{ef}$ , con la curva a trazos se indica la velocidad de nucleación de CH<sub>4</sub> en función de  $x/d_{ef}$  (las unidades verticales son arbitrarias, se indica únicamente la posición del pico).



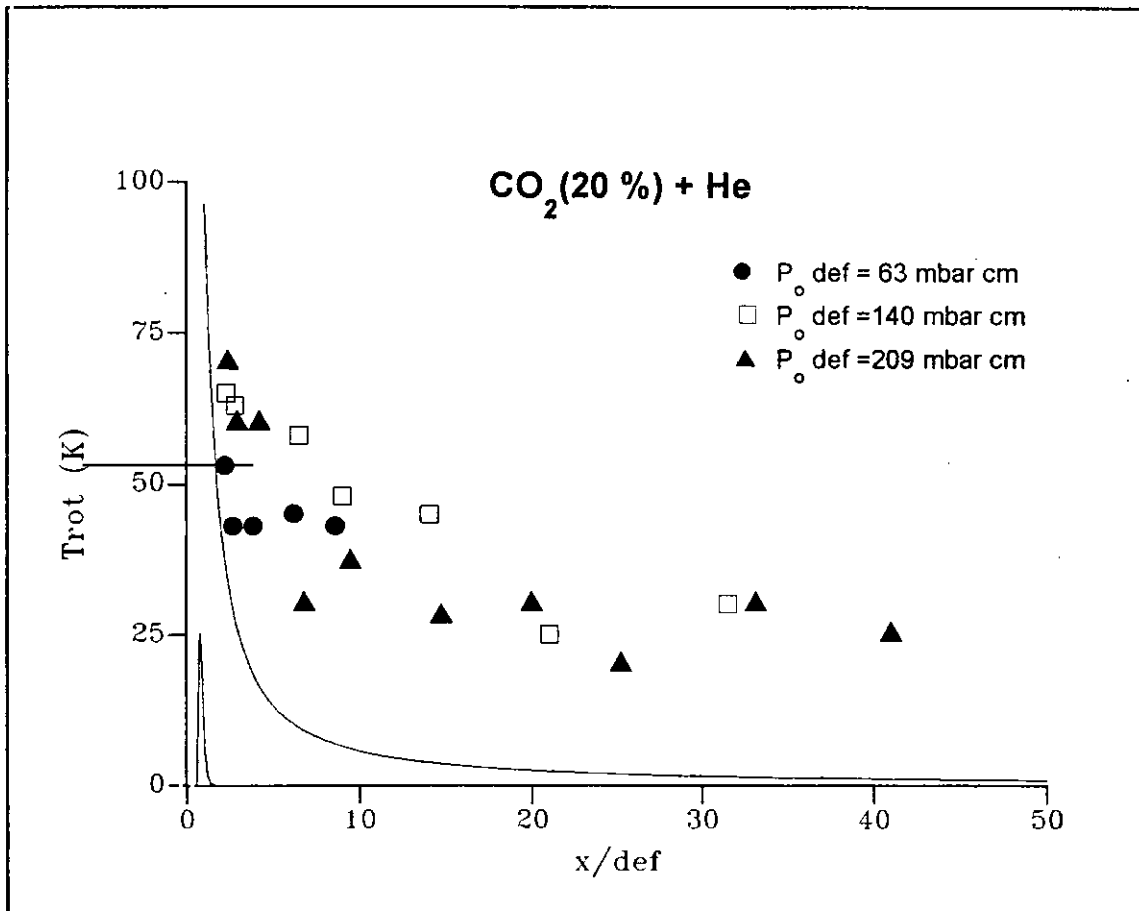
**Figura 6.20:** Panel superior: Concentración relativa de agregados formados en la expansión de CH<sub>4</sub> al 40% en Ar. Panel medio: Temperaturas translacionales de CH<sub>4</sub> y Ar. Panel inferior: Velocidades de flujo de CH<sub>4</sub> y Ar. La línea a trazos corresponde a la curva dada por la ecuación (1-36) para  $\gamma_{ef}$  y  $W_{ef}$ .



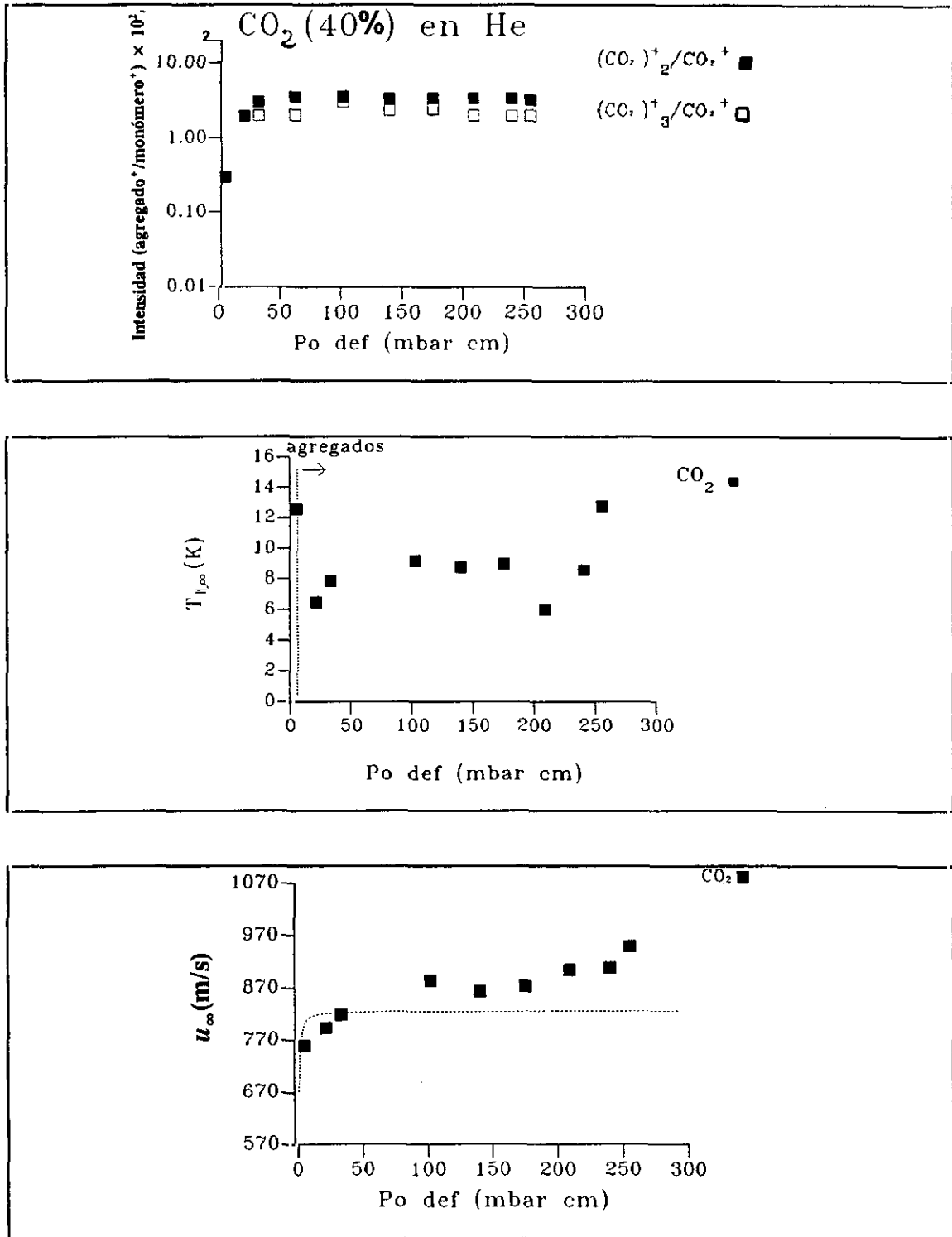
**Figura 6.21:** Temperaturas rotacionales de CH<sub>4</sub> en la mezcla CH<sub>4</sub>(40%) en Ar, para tres valores de presión en la fuente (1500, 3500 y 5500 mbar). La línea sólida corresponde a la temperatura isentrópica dada por la ecuación (1-8) para  $\gamma_{ef}$ . La curva sólida en forma de pico corresponde a valor de la velocidad de nucleación de Ar,  $J_{ss}$ , obtenida mediante la teoría de nucleación homogénea en función de  $x/d_{ef}$ , con la curva a trazos se indica la velocidad de nucleación de CH<sub>4</sub> en función de  $x/d_{ef}$  (las unidades verticales son arbitrarias, se indica únicamente la posición del pico).



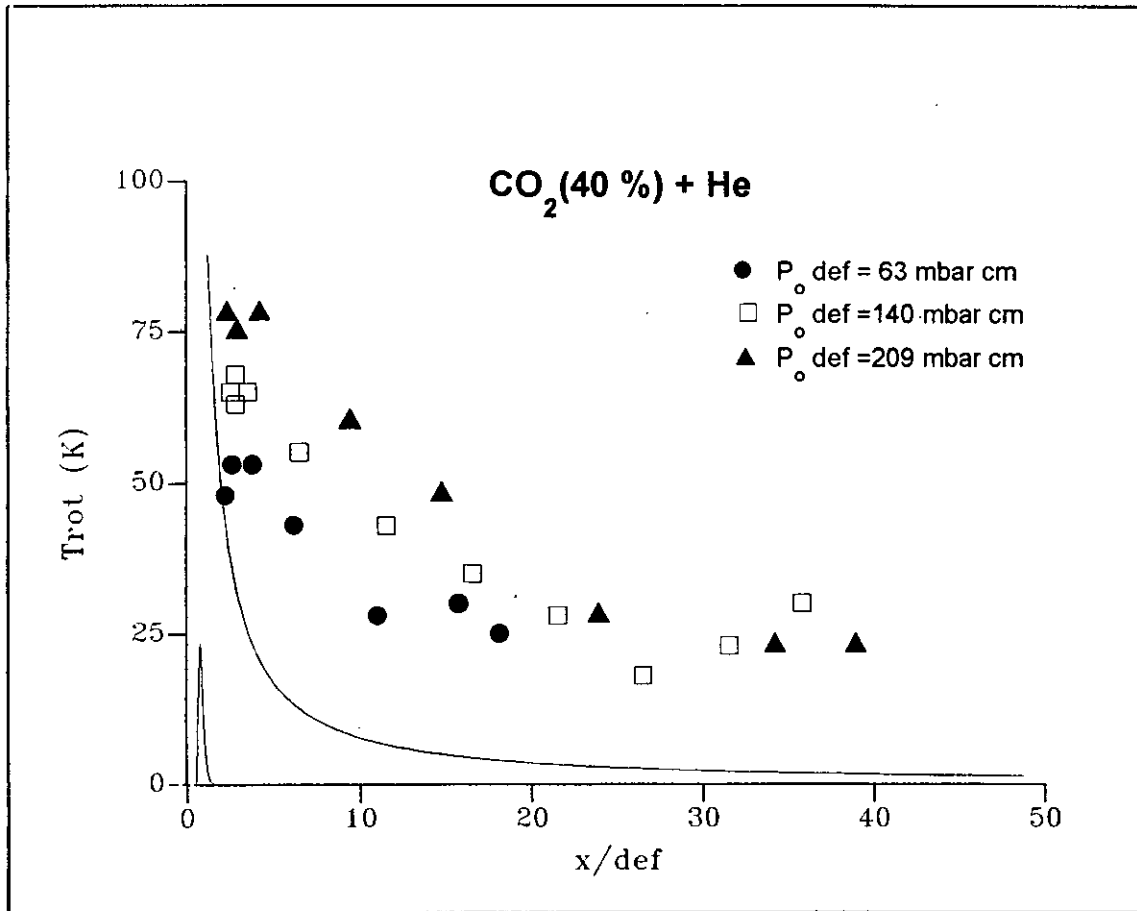
**Figura 6.22:** Panel superior: Concentración relativa de agregados formados en la expansión de  $\text{CO}_2$  al 20% en He. Panel medio: Temperaturas traslacionales de  $\text{CO}_2$  y He. Panel inferior: Velocidades de flujo de  $\text{CO}_2$  y He. La línea a trazos corresponde a la curva dada por la ecuación (1-36) para  $\gamma_{ef}$  y  $W_{ef}$ .



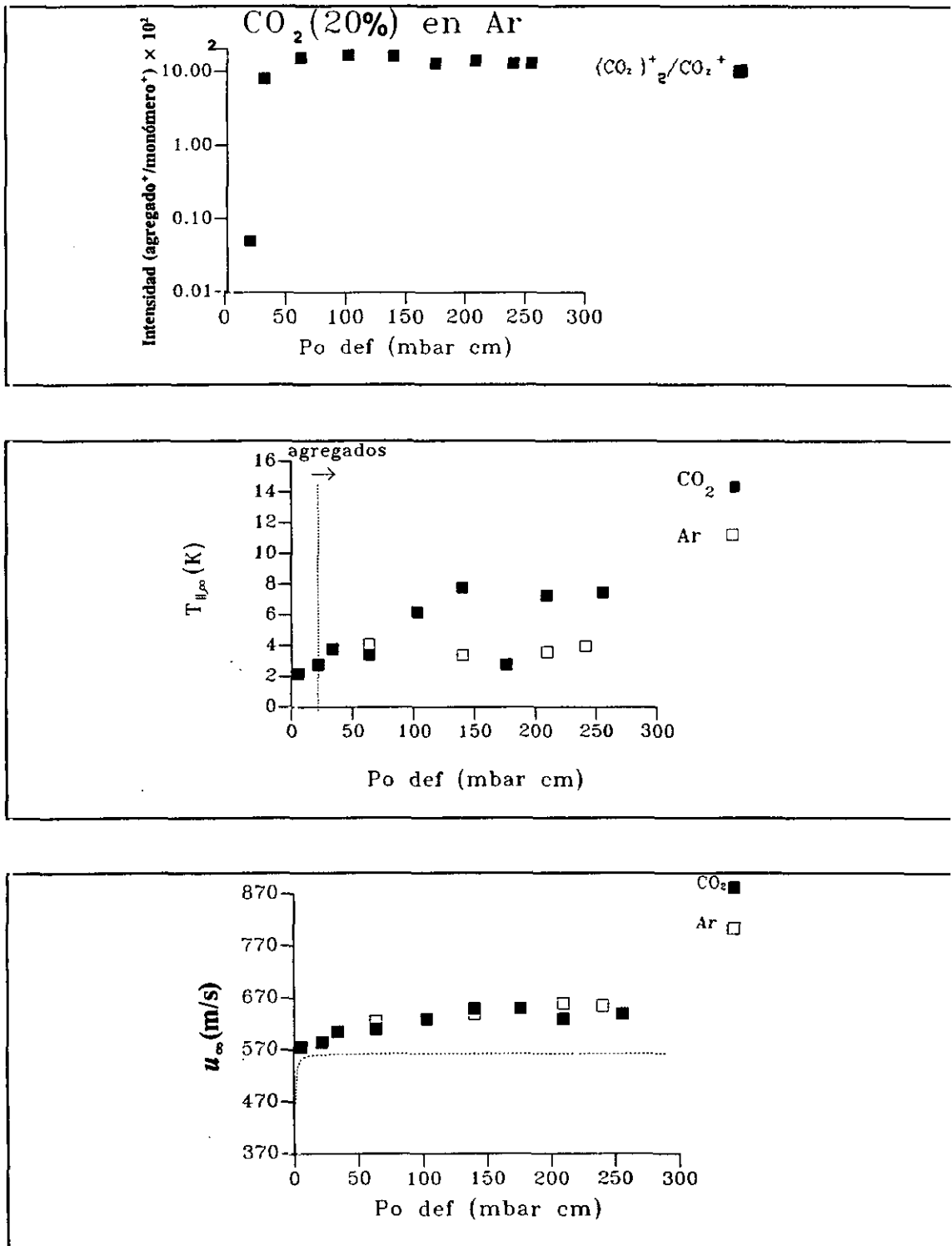
**Figura 6.23:** Temperaturas rotacionales de CO<sub>2</sub> en la mezcla CO<sub>2</sub>(20%) en He, para tres valores de presión en la fuente (1500, 3500 y 5500 mbar). La línea sólida corresponde a la temperatura isentrópica dada por la ecuación (1-8) para  $\gamma_{ef}$ . La curva en forma de pico corresponde a valor de la velocidad de nucleación de He,  $J_{ss}$ , obtenida mediante la teoría de nucleación homogénea en función de  $x/d_{ef}$ , (las unidades verticales son arbitrarias, se indica únicamente la posición del pico).



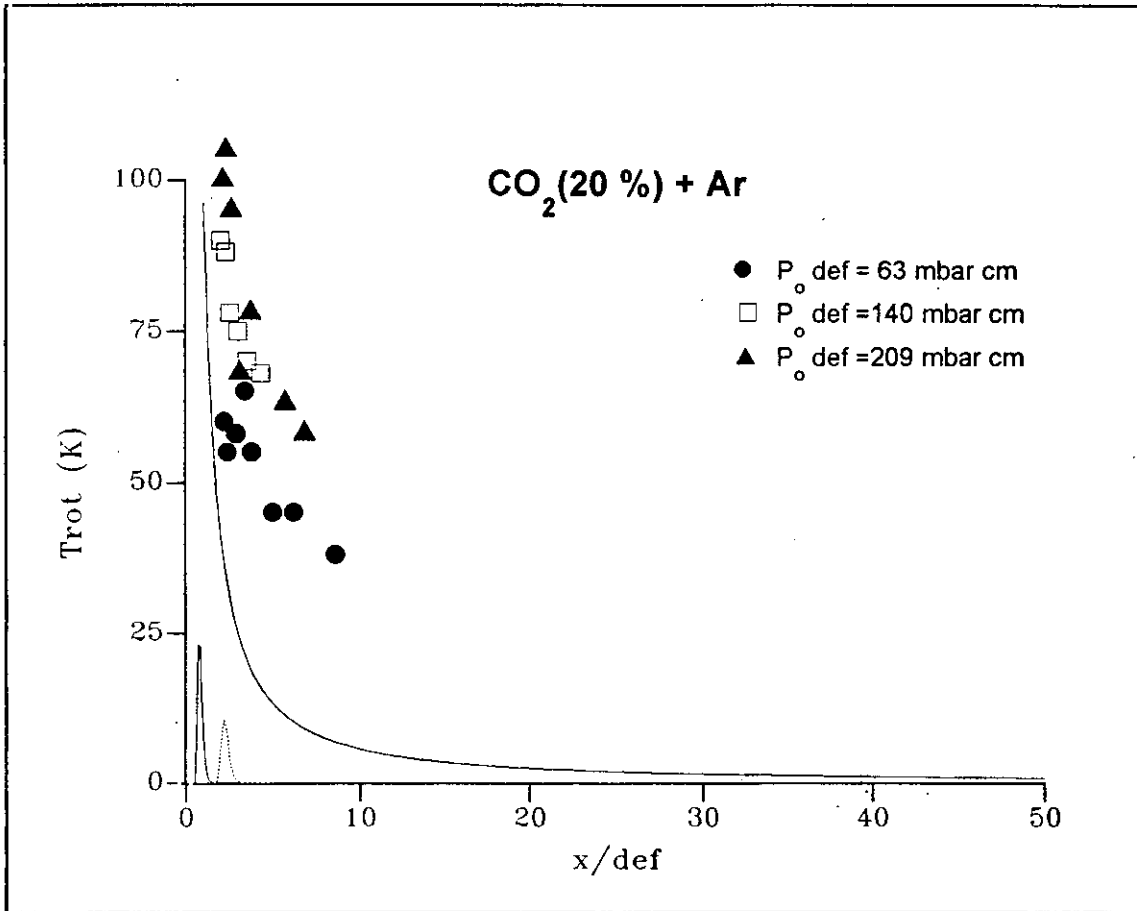
**Figura 6.24:** Panel superior: Concentración relativa de agregados formados en la expansión de CO<sub>2</sub> al 40% en He. Panel medio: Temperaturas translacionales de CO<sub>2</sub> y He. Panel inferior: Velocidades de flujo de CO<sub>2</sub> y He. La línea a trazos corresponde a la curva dada por la ecuación (1-18) para γ<sub>ef</sub> y W<sub>ef</sub>



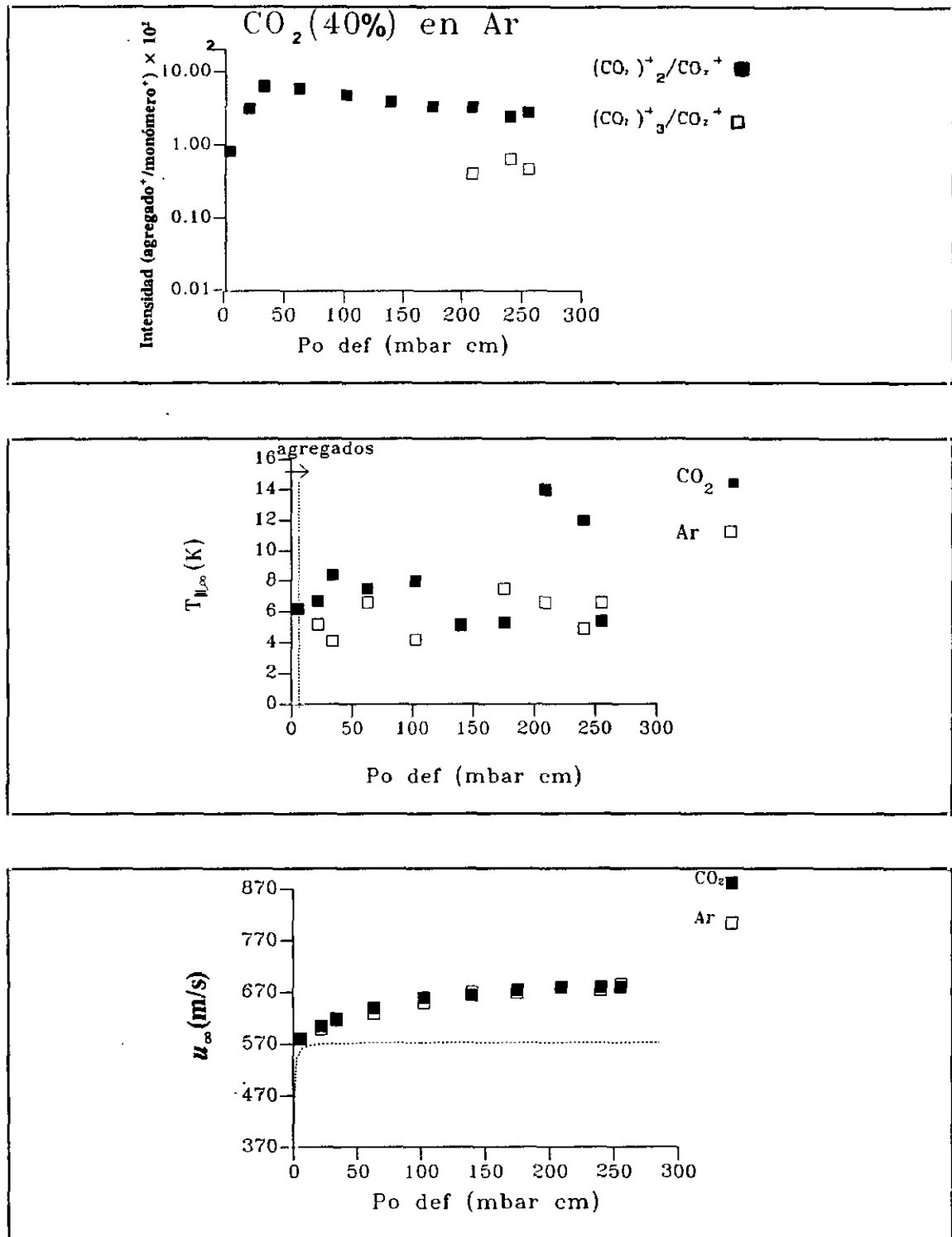
**Figura 6.25:** Temperaturas rotacionales de CO<sub>2</sub> en la mezcla CO<sub>2</sub>(40%) en He, para tres valores de presión en la fuente (1500, 3500 y 5500 mbar). La línea sólida corresponde a la temperatura isentrópica dada por la ecuación (1-8) para  $\gamma_{ef}$ . La curva en forma de pico corresponde a valor de la velocidad de nucleación de He,  $J_{ss}$ , obtenida mediante la teoría de nucleación homogénea en función de  $x/d_{ef}$ , (las unidades verticales son arbitrarias, se indica únicamente la posición del pico).



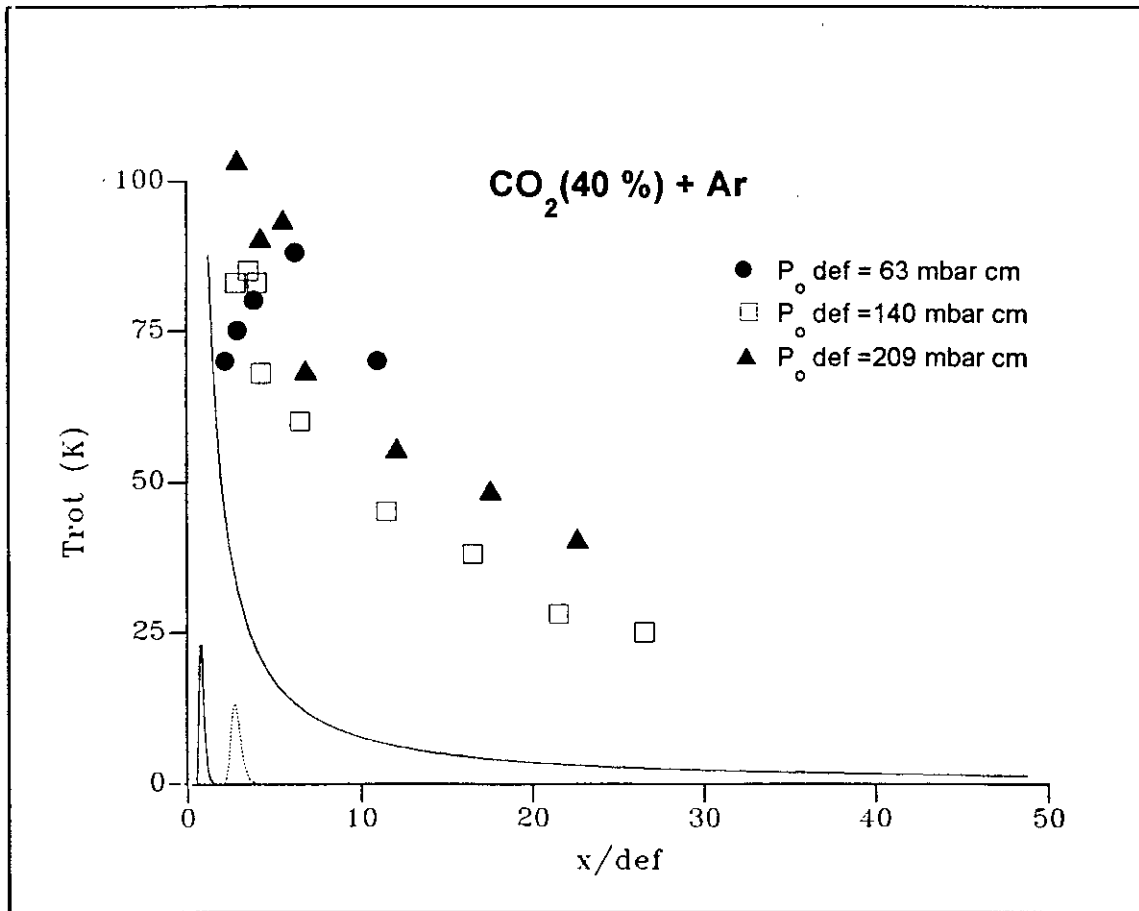
**Figura 6.26:** Panel superior: Concentración relativa de agregados formados en la expansión de CO<sub>2</sub> al 20% en Ar. Panel medio: Temperaturas translacionales de CO<sub>2</sub> y Ar. Panel inferior: Velocidades de flujo de CO<sub>2</sub> y Ar. La línea a trazos corresponde a la curva dada por la ecuación (1-36) para  $\gamma_{ef}$  y  $W_{ef}$ .



**Figura 6.27:** Temperaturas rotacionales de CO<sub>2</sub> en la mezcla CO<sub>2</sub>(20%) en Ar, para tres valores de presión en la fuente (1500, 3500 y 5500 mbar). La línea sólida corresponde a la temperatura isentrópica dada por la ecuación (1-8) para  $\gamma_{ef}$ . La curva sólida en forma de pico corresponde a valor de la velocidad de nucleación de CO<sub>2</sub>,  $J_{ss}$ , obtenida mediante la teoría de nucleación homogénea en función de  $x/d_{ef}$ , con la curva a trazos se indica la velocidad de nucleación de Ar en función de  $x/d_{ef}$  (las unidades verticales son arbitrarias, se indica únicamente la posición del pico).



**Figura 6.28:** Panel superior: Concentración relativa de agregados formados en la expansión de CO<sub>2</sub> al 40% en Ar. Panel medio: Temperaturas translacionales de CO<sub>2</sub> y Ar. Panel inferior: Velocidades de flujo de CO<sub>2</sub> y Ar. La línea a trazos corresponde a la curva dada por la ecuación (1-36) para  $\gamma_{ef}$  y  $W_{ef}$ .



**Figura 6.29:** Temperaturas rotacionales de CO<sub>2</sub> en la mezcla CO<sub>2</sub>(40%) en Ar, para tres valores de presión en la fuente (1500, 3500 y 5500 mbar). La línea sólida corresponde a la temperatura isentrópica dada por la ecuación (1-8) para  $\gamma_{ef}$ . La curva sólida en forma de pico corresponde a valor de la velocidad de nucleación de CO<sub>2</sub>,  $J_{ss}$ , obtenida mediante la teoría de nucleación homogénea en función de  $x/d_{ef}$ , con la curva a trazos se indica la velocidad de nucleación de Ar en función de  $x/d_{ef}$  (las unidades verticales son arbitrarias, se indica únicamente la posición del pico).

Para una mezcla binaria, la velocidad de flujo terminal teórica viene dada por la ecuación (1-36) para valores efectivos de  $\gamma_{ef}$  y  $W_{ef}$ . No obstante esta aproximación es válida únicamente en el caso en que no exista apenas condensación, y generalmente si los dos gases tienen una masa comparable.

En varios estudios citados en las referencias [MILL88] y en la referencia más reciente, [MAZE95], donde se realizan expansiones binarias con gases nobles, se muestra que cuando existe una diferencia de masas apreciable entre los componentes de la mezcla binaria, se produce una ligera separación de velocidades entre ellos, el más ligero tiene una velocidad un poco superior que el gas más pesado. Uno de los primeros estudios realizados con mezclas es el de Hamel y Willis, [HAME66], que desarrolla una solución aproximada a la ecuación de Boltzmann para estas mezclas binarias (ver capítulo 1). El problema es en general difícil de abordar ya que existe una distribución de velocidades terminales diferentes sobre la media (efectiva) entre ambas especies. El análisis cinético de este problema es también complicado ya que existen tres posibles parejas de colisionantes (*ii* (molécula-molécula), *ij* (molécula-átomo), *jj* (átomo-átomo)), ver por ejemplo [SCHW77], [TAKA85], y no se discute en este capítulo. La idea del análisis es obtener un parámetro denominado *parámetro de deslizamiento de velocidades*, ("velocity slip"),  $\Delta u^\infty = u_{\infty,i} - u_{\infty,j}$  o la diferencia en velocidades entre el elemento más pesado y el más ligero. Este parámetro es función básicamente de la fracción molar, de las masas de los componentes, de la presión en la fuente y de la geometría de la tobera, de las secciones eficaces de colisión y en último término de los parámetros del potencial de Lennard-Jones en primera aproximación. La separación de velocidades produce también una separación de temperaturas traslacionales, [PATC92],  $\Delta T_{l,\infty} = T_{l,\infty,i} - T_{l,\infty,j}$ . Un intento de obtener resultados numéricos más rigurosos ha sido el realizado por Mazely et al., [MAZE95], con gases nobles. Se resuelve la ecuación de Boltzmann por el método de los momentos y se obtienen los parámetros (densidad, velocidad de flujo y temperatura paralela o perpendicular) para cada especie.

Apenas se observa separación entre las velocidades terminales de flujo,  $u_\infty$ , de los dos componentes de las mezclas utilizadas en nuestros estudios; las mayores diferencias son inferiores al 6% y se obtienen, como cabe esperar, en las mezclas cuyos componentes tienen masas dispares, sobre todo en expansiones con He y en las mezclas de CH<sub>4</sub> y Ar. Es interesante observar que, en mezclas con He y valores de  $P_0 d_{ef}$  inferiores a 50 mbar cm, las velocidades finales alcanzadas por ambos componentes quedan nítidamente por debajo de las predichas por la ecuación (1-36), lo que sugiere que la hipótesis de que la mezcla puede caracterizarse simplemente por el  $\gamma_{ef}$  y  $W_{ef}$  no es aplicable a estos casos.

En las mezclas que conducen a una gran condensación se observa un aumento considerable de las velocidades con respecto a la máxima esperada a partir del  $\gamma_{ef}$  y  $W_{ef}$  correspondiente. Como ya se discutió en el capítulo 5 este efecto se atribuye a que parte del calor de condensación liberado se transforma en energía cinética de flujo hidrodinámico, [GOLO72], (ver las Figuras 5.14 correspondiente a las velocidades de flujo de Ar y CO<sub>2</sub>). Para todas las mezclas realizadas con Ar las velocidades obtenidas experimentalmente son mayores que la correspondiente velocidad de flujo efectiva. Por ejemplo en la mezcla de CO<sub>2</sub> al 20% en Ar, (Figura 6.18) para los valores mayores de  $P_0 d_{ef}$  se obtienen desviaciones

respecto a la curva efectiva del orden de 100 m/s (como se verá posteriormente existe para esta mezcla mayor condensación de  $\text{CO}_2$  que en el caso de  $\text{CO}_2$  puro).

Igualmente en las expansiones de  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$  al 40% en He (Figuras 6.8 y 6.16) las velocidades experimentales son mayores que la máxima esperada a partir del  $\gamma_{\text{ef}}$  y  $W_{\text{ef}}$  correspondiente, y la condensación es mayor que la obtenida con el gas puro. Por último hay que destacar que en las expansiones de  $\text{CO}_2$  con He (Figuras 6.22 y 6.24) se produce también una subida de las velocidades experimentales con respecto la isentrópica efectiva a partir de  $P_0 d_{\text{ef}} \sim 100$  mbar cm.

Mejor que la separación de velocidades lo que se observa es la separación de temperaturas entre los dos componentes (ver por ejemplo la Figura 6.18, mezclas de  $\text{CH}_4$  al 20% en Ar). Generalmente esta separación se produce para todas las mezclas y el gas más pesado tiene una temperatura superior al gas más ligero. Esto último ha sido también obtenido por Mazely, [MAZE95], resolviendo aproximadamente la ecuación de Boltzmann para expansiones de mezclas de gases nobles. En los datos de temperatura, especialmente si hay mucha condensación, se observa una considerable dispersión de valores debida en parte a las pequeñas perturbaciones que la fragmentación de agregados introduce en la distribución de tiempos de llegada.

## 6.3 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

### 6.3.1 RELAJACIÓN

Existen en la bibliografía cálculos teóricos de los tiempos de relajación rotacional (inversamente proporcional al número de colisión rotacional) para colisiones de moléculas con gases nobles; así por ejemplo, estos tiempos para moléculas trompoeatóricas en colisión con gases nobles han sido calculados por Widom, [WIDO60], suponiendo colisiones entre esferas rígidas. Estudios teóricos de los tiempos de relajación rotacional de  $\text{N}_2$ -Ar han sido realizados por Russel, [RUSS72], y Gelb y Kapral, [GELB72]. Este último ha investigado la influencia de la masa del colisionante sobre las transiciones rotacionales del  $\text{N}_2$ . Estos cálculos realizados a temperaturas superiores a 1000 K muestran que cuando aumenta la masa del colisionante decrece el número de colisión rotacional  $z_r$ . Existen además muchos trabajos teóricos de colisiones entre  $\text{H}_2$  y gases nobles, [ROBE63], [KRAU65], [GORD70].

Para los estudios experimentales de relajación rotacional en mezclas se han utilizado varias técnicas ya comentadas en el capítulo anterior, entre ellas destacan las medidas de dispersión ultrasónica, [KIST72, 74], las medidas de fluorescencia de electrones, [BELI89, 94, 95], medidas de absorción, [HOLM62], medidas de CARS en haces moleculares, [ILYU90], y medidas de emisión inducida por un haz de electrones, [POUL77].

Con respecto a las moléculas de interés en nuestro estudio,  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$ , Kistemater et al, [KIST72], han realizado medidas de relajación rotacional en mezclas de  $\text{CH}_4$  con He, Ar, y Xe, mediante dispersión ultrasónica. Este mismo autor, [KIST74], ha medido también la relajación rotacional de  $\text{N}_2$  en mezclas con gases nobles. Holmes et al, [HOLM62] mediante

medidas de absorción acústica, han estudiado los sistemas  $N_2$ -Ne,  $N_2$ -Ar y  $N_2$ -Xe. En la referencia [BELI94] se estudian expansiones muy diluidas (5%) de  $N_2$  en Ar mediante la técnica de fluorescencia por haz de electrones para temperaturas superiores a la ambiente entre 670 y 990 K. Este mismo autor, [BELI95], ha medido el tiempo de relajación rotacional de  $N_2$  (<5 %) en He a temperatura ambiente. Ilyukhin et al., [ILYU90], han estudiado la relajación rotacional de  $N_2$  al 10% en Ar para varios valores del producto  $P_0 d_{ef}$ . Finalmente Poulsen y Miller, [POUL77], han estudiado las secciones de relajación rotacional para  $N_2$  puro y para mezclas de  $N_2$  con Ar y He a un 50%.

Para los estudios de relajación rotacional se ha integrado numéricamente con el programa BORD. FOR en la versión de mezclas (BORMEZ. FOR, ver APÉNDICE D), la ecuación diferencial (5-13) con un coeficiente  $B$  dado por:

$$B = \left[ \frac{\chi_i \sigma_{ii}^2}{z_{r_{ii}} \mu_{ii}^{1/2}} + \frac{(1-\chi_i) \sigma_{ij}^2}{z_{r_{ij}} \mu_{ij}^{1/2}} \right] (8\pi W_{ef})^{1/2} N_0 d_{ef} \quad (6-3)$$

donde con el subíndice  $i$  se designa a la molécula, y con el subíndice  $j$  al átomo.  $z_r$  es el dado por la ecuación (5-15),  $\chi_i$  es la fracción molar del gas y  $\sigma_{ii}$  ó  $\sigma_{ij}$  ( $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$ ) es el diámetro efectivo de colisión para la molécula.  $\mu_{ii}$  ó  $\mu_{ij}$  es el peso molecular reducido:

$$\mu_{ij} = \frac{W_i W_j}{W_i + W_j} \quad (6-4)$$

De entre todas las mezclas estudiadas se han elegido para ilustrar la relajación en las expansiones supersónicas de mezclas, la mezcla de  $N_2$ (20%) en He y  $CH_4$ (20%) en He, ambas para la presión más baja de 1500 mbar, ( $P_0 d_{ef} = 63$  mbar cm). Para presiones en la fuente de 3500 y 5500 mbar ( $P_0 d_{ef} = 140$  y 209 mbar cm respectivamente) el gas ya condensa, y no se puede aplicar el modelo de relajación, igualmente para las mezclas de  $N_2$  y  $CH_4$  (al 20 % y al 40%) con Ar como gas portador, se produce la condensación de Ar. Para las mezclas de  $N_2$  y  $CH_4$  al 40% en He se produce también la condensación del gas ( $N_2$ ,  $CH_4$ ), y en todas las mezclas con  $CO_2$  en cualquier proporción se produce siempre la condensación de  $CO_2$ .

El conjunto de todas las medidas de temperatura rotacional en función de  $x/d_{ef}$ , medida de concentraciones relativas y temperaturas traslacionales se muestran en tablas en el APÉNDICE F de esta memoria.

En las Figuras 6.6 y 6.14 puede verse que para el valor del producto  $P_0 d_{ef} = 63$  mbar cm elegido, no se observan agregados, (y sí los hay para 104 mbar cm y 209 mbar cm), igualmente para las condiciones elegidas no hay una subida de la temperatura traslacional.

En las Figuras 6.30 y 6.31 se muestra la evolución de la temperatura rotacional (calculada a partir de la simulación numérica de los espectros SRS) en función de  $x/d_{\text{ef}}$  para  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$  en la mezcla, junto con el modelo de relajación rotacional, para los parámetros que se muestran en las Tablas VIII (capítulo 5) y XII.

Tabla XII

sustancia	$P_0 d_{\text{ef}}$ (mbar cm)	$\gamma_{\text{ef}}$	$z_{\text{rij}}$
$\text{N}_2(20\%)$ en He	63	1.616	8.6 <sup>(a)</sup>
$\text{CH}_4(20\%)$ en He	"	1.602	6 <sup>(b)</sup>

<sup>(a)</sup> tomado de [HOLM62]

<sup>(b)</sup> tomado de [WIDO60]

Dada la imprecisión de nuestras medidas en las mezclas y por las razones expuestas en el apartado 5.3.1 no hemos supuesto una dependencia de  $z_{\text{rij}}$  con la temperatura, sino que hemos tomado de la bibliografía un único valor (efectivo) que debe corresponder al  $z_r$  en la zona cercana al final de la expansión, i.e. a  $T \leq 50$  K. Los valores elegidos representan el límite superior dentro de los valores bibliográficos usuales a temperatura ambiente (estrictamente a las  $T$  de nuestros experimentos los  $z_r$  bibliográficos son menores; aún así los puntos experimentales en el caso de  $\text{N}_2$  no se justifican bien y requerirían un  $z_{\text{rij}}$  mayor.

Kistemater y Vries, [KIST75], han obtenido los tiempos de relajación de  $\text{N}_2$  con gases nobles experimentalmente mediante medidas de absorción acústica y teóricamente mediante un cálculo de trayectorias usando un modelo sencillo del potencial intermolecular. En esta referencia se da para la mezcla de  $\text{N}_2$  con He un número de relajación rotacional a temperatura ambiente de 3.6 (que corresponde a una sección eficaz de colisión para la relajación rotacional a temperatura ambiente dada por  $\pi\sigma_r^2(\text{N}_2\text{-He})=6.8 \text{ \AA}^2$ , donde  $\sigma_r$  es un diámetro molecular eficaz para la relajación rotacional). En la referencia [HOLM62] se obtiene un valor para este  $z_{o,r}$  entre 3.8 y 8.6, también con medidas de absorción ultrasónica. En otras referencias como la de Poulsen y Miller, [POUL77], lo que se mide es la sección eficaz de colisión para la relajación rotacional, así esta sección dada por  $\pi\sigma_r^2(\text{N}_2\text{-He})=2.7 \text{ \AA}^2$  corresponde a un número de relajación rotacional a temperatura ambiente del orden de  $8 \pm 2$ . Otros cálculos teóricos dan una sección eficaz de colisión del orden de  $0.6 \text{ \AA}^2$  ( $z_{o,r} \approx 38$ , [PARK59]), y  $15 \text{ \AA}^2$  ( $z_{o,r} \approx 1.7$ , [WIDO60]). Como se puede ver existe una gran disparidad entre los datos. En la referencia más reciente, [BELI95], se muestra la dependencia de la sección de colisión para  $\text{N}_2\text{-He}$  con la temperatura. La transformación de la sección eficaz de relajación rotacional a número de colisión rotacional se ha hecho mediante la ecuación:

$$z_r = \frac{\pi \sigma^2 (N_2 - H\theta)}{\pi \sigma_r^2 (N_2 - H\theta)} \quad (6-5)$$

donde  $\sigma$  es un diámetro molecular eficaz para la transferencia de impulso lineal (diámetro de colisión), en este caso  $\sigma \sim \sigma_{ij}$ .

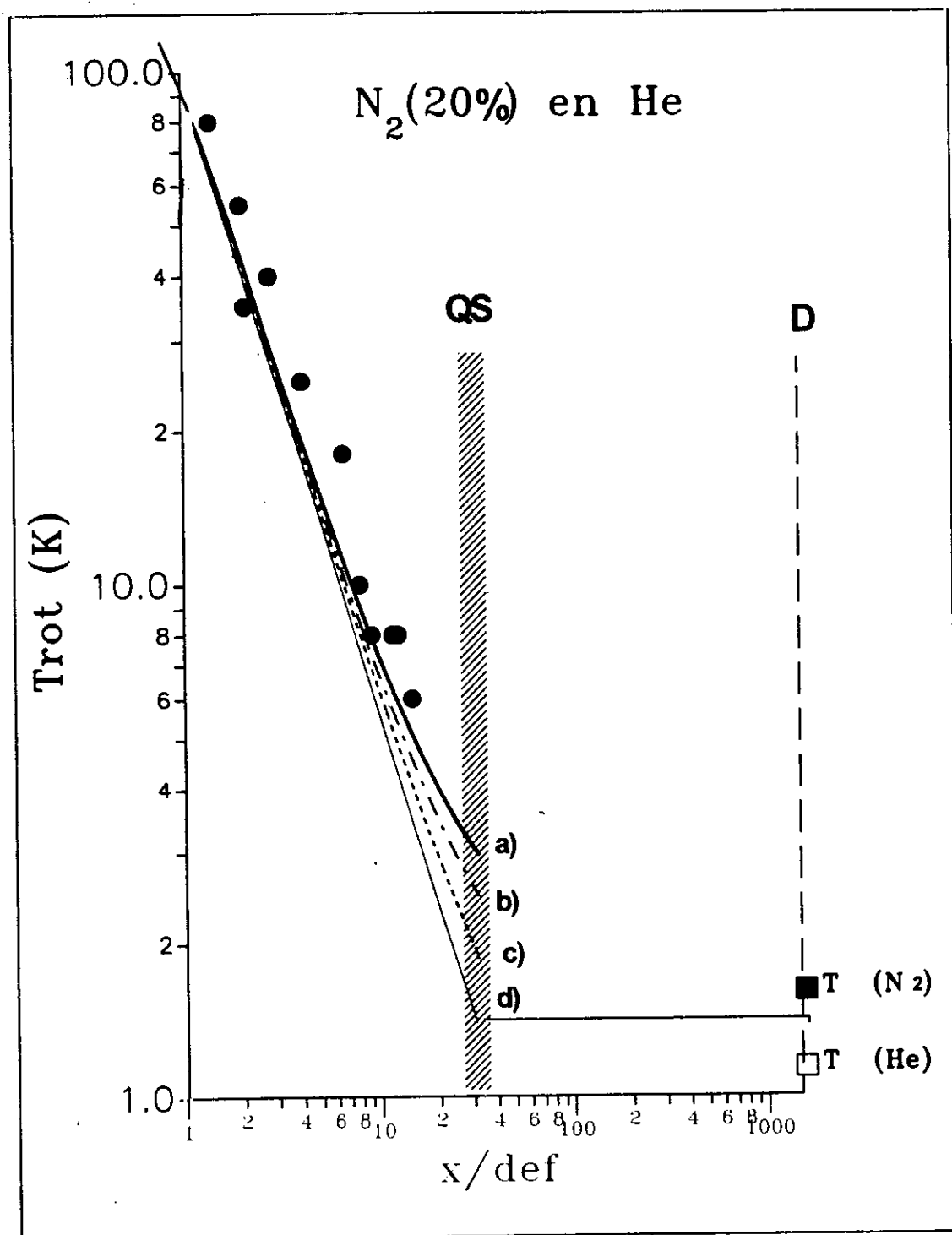
Así, ajustando estos datos con la ecuación (5-15) se han obtenido tres dependencias del número de colisión rotacional con la temperatura en la forma,  $z_o=7.8$  y exponente  $c=0.56$ , [DICK90],  $z_o=5.2$  y exponente  $c=0.39$ , [DICK90], y  $z_o=3.4$  y exponente  $c=0.47$ , [DICK86], a temperaturas bajas  $< 50$  K los tres modelos son prácticamente indistinguibles.

Menos abundante es la bibliografía existente para las mezclas de  $\text{CH}_4$ . Como ya se ha comentado, Kistemater et al, [KIST72], han realizado medidas de relajación rotacional en mezclas de  $\text{CH}_4$  con He, Ar, y Xe, mediante dispersión ultrasónica. Obtienen un número de relajación rotacional a temperatura ambiente  $z_{r,o}=3$ , los cálculos teóricos de Widom, [WIDO60], dan un valor de 6.

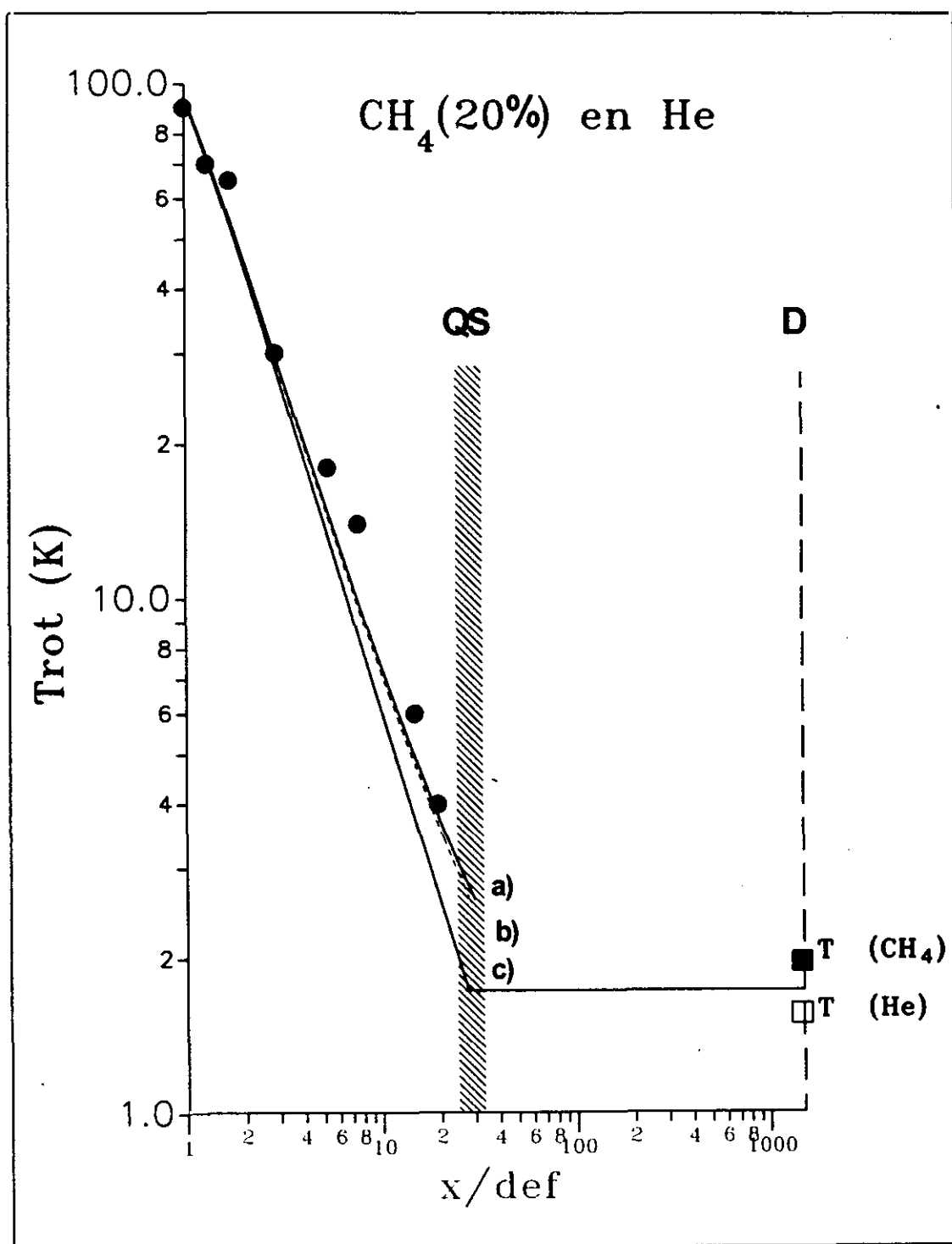
En las Figuras 6.30 y 6.31 se muestra también los resultados de la aplicación del modelo de relajación lineal con los  $z_r$  de la bibliografía y la distancia a la superficie límite QS estimada a partir de las temperaturas translacionales terminales medidas para ambos componentes de la mezcla.

Tanto nuestras medidas como los datos bibliográficos indican que la relajación con He es menos eficiente para  $\text{N}_2$  que para  $\text{CH}_4$ , (al revés de lo que ocurría con los gases puros), una posible explicación de este hecho sería que la separación en masas de sistema  $\text{N}_2$ -He, es mayor que para  $\text{CH}_4$ -He, [KIST72]. Así por ejemplo en la referencias [WIDO60] y [KIST72] se muestra cómo la relajación rotacional de  $\text{CH}_4$  con gas noble es menor a medida que aumenta la masa del gas noble ( $z_{o,r}=3$  para He y 27 para Xe).

Sin embargo el análisis de nuestras medidas conduce en ambos casos, y especialmente en el del  $\text{N}_2$ , a valores demasiado altos del número de colisión rotacional a baja temperatura en comparación con la mayoría de los datos bibliográficos. Aunque nuestros datos pueden tomarse como una indicación en este sentido, no sería prudente sacar de ellos conclusiones firmes debido al poco detalle de los datos experimentales y al empleo de la ecuación de relajación lineal (5-13) para mezclas, que a las aproximaciones propias del modelo añade la suposición de que la expansión puede caracterizarse con el  $\gamma_{ef}$  dado por la ecuación (6-1).



**Figura 6.30:** Temperatura rotacional de  $N_2(20\%)$  en He en función de  $x/d_{ef}$  para  $P_o d_{ef} = 63$  mbar cm. Los símbolos corresponden a las medidas experimentales SRS. Las líneas indicadas como a), b) c) corresponden respectivamente a las referencias, [HOLM62] ( $z_{o,r} = 8.6$ ), [HOLM62] ( $z_{o,r} = 3.8$ ) y [DICK90] ( $z_{o,r} = 5.2$  y un exponente para la dependencia con la temperatura de  $c = 0.39$ ). La línea d) corresponde al comportamiento isentrópico para  $\gamma_{ef}$ . QS es la distancia a la superficie límite y D es la distancia al detector.



**Figura 6.31:** Temperatura rotacional de CH<sub>4</sub> al 20% en He en función de  $x/d_{ef}$ . Los símbolos corresponden a las medidas experimentales SRS para  $P_o d_{ef} = 63$  mbar cm. Las líneas indicadas como a), b) corresponden respectivamente a las referencias, [WIDO60] ( $z_{o,r} = 6$ ), [KIST72] ( $z_{o,r} = 3$ ). La línea c) corresponde al comportamiento isentrópico para  $\gamma_{ef}$ . QS es la distancia a la superficie límite y D es la distancia al detector.

### 6.3.2 CONDENSACIÓN

El cambio del coeficiente adiabático efectivo para la mezcla en expansión con respecto a las sustancias puras favorecerá la condensación de la especie molecular, ya que al ser  $\gamma_{ef}$  más alto que el de la molécula, el enfriamiento será más rápido y con frecuencia se alcanzará la sobresaturación más cerca del origen, en una región de presión más elevada, y por tanto con mayor número de colisiones (ver Figuras 5.25 a 5.28). Para la especie atómica se obtendrá en consecuencia el efecto contrario.

Para los estudios de condensación, se muestran en este apartado únicamente algunas de las mezclas más ilustrativas donde se han detectado agregados. Se ha aplicado la teoría de nucleación homogénea para calcular la velocidad de nucleación,  $J_{ss}$ , dada por la ecuación (1-40), con la ecuación para la presión de vapor dada por (5-16). Como ecuación para la tensión superficial se han elegido las dadas por las ecuaciones (5-17), (5-18), (5-19).

Según los diagramas de fase mostrados en las Figuras 5.25 a 5.28, la curva isentrópica para la expansión más fuerte de las medidas realizadas por espectroscopía SRS (5500 mbar) en expansiones de  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$  con gases nobles, cruza a la curva de separación entre la fase gas y la fase condensada por debajo del punto triple, por lo que los agregados de gran tamaño formados en dichas expansiones se encuentran en estado sólido.

En la Tabla-XIII se muestran los parámetros usados en el programa de condensación para los estudios de nucleación homogénea en mezclas.

Tabla-XIII

Sustancia condensada	$\rho(g/m^3)^{(a)}$	$a^{(b)}$	$b^{(b)}$	$A^{(c)}$	$B^{(c)}$	$\gamma_{ef}$
$CO_2$ : $CO_2(20\%) + Ar$	1.56	29179.3	9.9082	0.05902	304.26	1.616
Ar: $CO_2(20\%) + Ar$	1.65	7814.5	7.5741	34.28	0.2493	"
$CO_2$ : $CO_2(40\%) + Ar$	1.56	29179.3	9.9082	0.05902	304.26	1.562
Ar: $CO_2(40\%) + Ar$	1.65	7814.5	7.5741	34.28	0.2493	"
Ar: $Ar + N_2(20\%)$	1.65	7814.5	7.5741	34.28	0.2493	"
$N_2$ : $Ar + N_2(20\%)$	1.03	6881.3	7.66558	26.42	0.1493	"
Ar: $Ar + CH_4(20\%)$	1.65	7814.5	7.5741	34.28	0.2193	1.602
$CH_4$ : $Ar + CH_4(20\%)$	0.52	9896.2	7.6509	36.618	0.1873	"
$N_2$ : $N_2(40\%) + He$	1.65	6881.3	7.66558	26.42	0.1493	1.562
$CH_4$ : $CH_4(40\%) + He$	0.52	9896.2	7.6509	36.618	0.1873	1.534

- (a) densidad en el estado sólido, datos tomados de la referencia [HAND84]  
 (b)  $a$  y  $b$  son coeficientes de la presión de vapor, (en estado sólido) [HAND84]  
 (c)  $A$  y  $B$  son coeficientes de la tensión superficial dados en la referencia [JASP72].

En las expansiones realizadas con He se ha calculado únicamente la velocidad de nucleación,  $J_{ss}$ , correspondiente al gas molecular (nunca se observó condensación de He), en las mezclas con Ar se ha calculado este parámetro para Ar y para el gas. Las curvas correspondientes a estos valores de  $J_{ss}$  en función de  $x/d_{ef}$  se muestran en las Figuras 6.9 (N<sub>2</sub> al 40% en He), 6.11 (N<sub>2</sub> al 20% en Ar), 6.17 (CH<sub>4</sub> al 40% en He), 6.19 (CH<sub>4</sub> al 20% en Ar), 6.27 (CO<sub>2</sub> al 20% en Ar) y 6.29 (CO<sub>2</sub> al 40% en Ar). En dichas gráficas se muestra únicamente la posición de  $J_{ss}$  (los valores en la escala vertical son arbitrarios).

Se han adaptado para mezclas las leyes de escala, [HAGE81, 87] para la formación de agregados,  $\Gamma_c$ , dadas por la ecuación (1-54), donde los parámetros que dependen del coeficiente adiabático, ( $\gamma$ ,  $s$ ,  $i$ , ver Tabla-X del capítulo 5) se sustituyen por los correspondientes valores efectivos, y la presión, por la presión parcial correspondiente. Conviene indicar que este procedimiento, que ignora totalmente las interacciones molécula-átomo salvo en el cálculo de  $\gamma_{ef}$  y  $W_{ef}$ , es una manera muy burda de adaptar un parámetro semiempírico que ya contiene bastantes aproximaciones; no obstante y a falta de mejores tratamientos lo emplearemos con la intención de comparar la condensación de las especies moleculares en las mezclas (caracterizadas por  $\gamma_{ef}$ ) con la obtenida en el capítulo anterior en expansiones de los gases moleculares puros.

Como primer ejemplo se muestra la mezcla de CO<sub>2</sub> al 20% en Ar. Los valores obtenidos son los que se muestran en la tabla siguiente. La posición del valor del máximo  $J_{ss}(\text{máx})$  de la velocidad de nucleación viene dada en la tabla como  $x/d_{ef}$ , las condiciones de la expansión se indican como  $P_0 d_{ef}$ . Los valores de  $q$ ,  $\sigma$ , y  $\epsilon/k_B$  se muestran en la Tabla-X del capítulo 5.

En las tablas siguientes se va a designar como D al cociente entre la señal del dímero-ión y el monómero-ión obtenido por espectrometría de masas, T: cociente entre la señal de trímero y monómero iones.

Tabla-XIV: CO<sub>2</sub> (20%) en ArDatos para CO<sub>2</sub>

Datos para Ar

$P_0 d_{ef}$ (mbar cm)	$x/d_{ef}$	$J_{ss(máx)}$	$\Gamma_c$ (CO <sub>2</sub> )	Observaciones (a)	$x/d_{ef}$	$J_{ss(máx)}$	$\Gamma_c$ (Ar)	Observaciones (a)
5.4	1.1	$3.5 \times 10^{17}$	1.5	-	3.1	$1.7 \times 10^4$	1.2	-
21.5	1.0	$4.8 \times 10^{19}$	5.7	(comienzo) <0.1% D	2.8	$7.9 \times 10^7$	4.7	-
63.0	0.9	$2.2 \times 10^{21}$	16.4	15.3% D	2.5	$6.5 \times 10^{10}$	13.7	-
140.0	0.8	$6.0 \times 10^{22}$	39.9	16.1% D	2.3	$2.2 \times 10^{13}$	30.9	-
209.0	0.7	$3.3 \times 10^{23}$	56.1	14.0 % D	2.2	$5.2 \times 10^{14}$	46.8	-
255.5	0.7	$9.0 \times 10^{23}$	69.5	13.0 % D	2.1	$2.9 \times 10^{15}$	57.8	-

(a) datos obtenidos de las medidas de espectrometría de masas (ver APÉNDICE F)

Tabla-XV: CO<sub>2</sub>(40%) en ArDatos para CO<sub>2</sub>

Datos para Ar

$P_0 d_{ef}$ (mbar cm)	$x/d_{ef}$	$J_{ss(máx)}$	$\Gamma_c$ (CO <sub>2</sub> )	Observaciones (a)	$x/d_{ef}$	$J_{ss(máx)}$	$\Gamma_c$ (Ar)	Observaciones (a)
5.4	1.2	$2.2 \times 10^{18}$	1.4	(comienzo) 0.8% D	3.9	$2.0 \times 10^2$	1.1	-
21.5	1.0	$3.5 \times 10^{20}$	5.5	3.2% D	3.4	$1.0 \times 10^6$	4.3	-
63.0	0.8	$1.3 \times 10^{22}$	15.8	5.9% D	3.1	$8.3 \times 10^8$	12.4	-
140.0	0.8	$5.3 \times 10^{23}$	38.7	3.9% D	2.8	$2.7 \times 10^{11}$	27.9	-
209.0	0.7	$3.1 \times 10^{24}$	54.4	3.4% D, 0.4% T	2.7	$6.6 \times 10^{12}$	42.2	-
255.5	0.7	$5.4 \times 10^{24}$	67.3	2.9% D, 0.5% T	2.6	$3.7 \times 10^{13}$	52.1	-

(a) datos obtenidos de las medidas de espectrometría de masas (ver APÉNDICE F)

En las dos tablas anteriores se puede ver como los valores del máximo de la velocidad de nucleación  $J_{ss}$  son mayores para  $\text{CO}_2$  que para Ar, al igual que los valores de  $\Gamma_c$ . Además el  $\text{CO}_2$  empieza a condensar antes que el Ar. En la referencia [OZAK84] se han estudiado por espectrometría de masas los clusters formados en las expansiones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  con Ar para varias fracciones molares. En las expansiones de  $\text{CO}_2$  con Ar sólo se observan clusters de Ar cuando la fracción molar de  $\text{CO}_2$  es inferior a un 6%. Para fracciones molares mayores sólo se observan clusters de  $\text{CO}_2$ . Esto está de acuerdo con nuestras medidas (expansiones al 20 y 40%) donde sólo hemos observado clusters de  $\text{CO}_2$  y no de Ar. Comparando la mezcla del 20 con la del 40% se ve cómo la adición de Ar en la mayor proporción (80%) favorece la condensación de  $\text{CO}_2$ . Los valores de  $J_{ss}$  y de  $\Gamma_c$  son mayores para las expansiones al 20%. Con respecto al gas puro (ver la Tabla-XI del capítulo 5), los valores obtenidos para la expansión más fuerte ( $P_0 d_{ef} = 255.5$  mbar cm) son inferiores para el  $\text{CO}_2$  e igualmente se obtiene una concentración relativa de agregados menor.

Tabla-XVI:  $\text{N}_2(20\%)$  en Ar

Datos para Ar

Datos para  $\text{N}_2$ 

$P_0 d_{ef}$ (mbar cm)	$x/d_{ef}$	$J_{ss(\text{máx})}$	$\Gamma_c$ (Ar)	Observaciones a)	$x/d_{ef}$	$J_{ss(\text{máx})}$	$\Gamma_c(\text{N}_2)$	Observaciones a)
5.4	3.1	$1.7 \times 10^4$	1.2	(comienzo) 0.9% D	4.2	$3.6 \times 10^{-1}$	1.1	-
63.0	2.5	$6.4 \times 10^{10}$	13.7	1.5% D	3.6	$1.2 \times 10^5$	12.2	-
140.0	2.3	$2.2 \times 10^{13}$	30.9	1.5% D	3.4	$1.6 \times 10^7$	27.4	(comienzo) 0.6% D
209.0	2.2	$5.2 \times 10^{14}$	46.8	2.0% D	3.3	$2.2 \times 10^8$	41.5	1.0% D
255.5	2.1	$2.9 \times 10^{15}$	57.8	1.9 % D	3.2	$8.9 \times 10^8$	51.2	1.6% D

a) En estas expansiones también se han detectado por espectrometría de masas agregados mixtos de  $\text{N}_2$  y Ar (ver APÉNDICE F).

Para esta mezcla los valores obtenidos de  $\Gamma_c$  y  $J_{ss}$  son mayores para Ar que para  $\text{N}_2$ . Igualmente la concentración relativa de agregados de Ar también es mayor. La temperatura rotacional de  $\text{N}_2$  en mezclas con Ar al 10% se ha medido mediante CARS, en la referencia [ILYU90]. En dicha referencia la subida de la temperatura rotacional se atribuye a procesos de condensación, siendo dominante el proceso de condensación de Ar, que es lo que observamos nosotros también en las medidas de espectrometría de masas, y al aplicar la teoría de nucleación homogénea y las leyes de escala. Según esta referencia al ser el proceso de condensación de Ar el dominante no hay desviaciones con respecto a las distribuciones de Boltzmann en los espectros de  $\text{N}_2$ . Con esta misma técnica Barth et al, [BART91], han medido la relajación rotacional de  $\text{N}_2$  al 5% en Ar y al 10% en He. Concluyen igualmente

que en las expansiones con Ar los clusters predominantes son de Ar, en las expansiones con He se favorece la condensación de  $N_2$  y han llegado incluso a observar los agregados de  $N_2$  en el espectro CARS, así como la dispersión Tyndall en forma de destellos de luz. En nuestros experimentos con  $N_2$  no hemos observado esta dispersión (sí en las expansiones de  $CO_2$ ), pero hay que tener en cuenta que sus expansiones son mucho más fuertes, 30 bar de presión en la fuente y 1 mm de diámetro de tobera, equivalente a un  $P_0 d_{ef} = 600$  mbar cm, nuestra expansión mayor es del orden de 209 mbar cm.

Tabla-XVII:  $CH_4(20\%)$  en Ar

Datos para Ar

Datos para  $CH_4$ 

$P_0 d_{ef}$ (mbar cm)	$x/d_{ef}$	$J_{ss(máx)}$	$\Gamma_c$ (Ar)	Observaciones (A)	$x/d_{ef}$	$J_{ss(máx)}$	$\Gamma_c(CH_4)$	Observaciones (a)
63.0	2.7	$3.5 \times 10^{10}$	13.2	-	2.4	$1.0 \times 10^8$	5.5	(comienzo) 1.6% D
140.0	2.4	$1.2 \times 10^{13}$	29.8	-	2.2	$3.1 \times 10^{10}$	12.5	3.9% D
175.5	2.3	$7.3 \times 10^{13}$	37.6	(comienzo) <0.1% D	2.1	$3.5 \times 10^{11}$	15.8	4.0% D
209.0	2.3	$3.0 \times 10^{14}$	45.1	0.1% D	2.1	$6.7 \times 10^{11}$	19.0	4.6% D
255.5	2.2	$1.7 \times 10^{15}$	55.7	0.1% D	2.0	$3.7 \times 10^{12}$	23.5	5.0% D

(a) datos obtenidos de las medidas de espectrometría de masas (ver APÉNDICE F)

Los valores obtenidos para  $J_{ss}$  y Ar para esta mezcla son mayores para el Ar que para el  $CH_4$ , no obstante el proceso de nucleación de  $CH_4$  comienza antes que para el Ar. La concentración relativa de agregados obtenida por espectrometría de masas curiosamente es mayor para  $CH_4$  que para Ar, y no se han detectado agregados mixtos. Comparando esta mezcla con  $CH_4$  puro (Tabla XI del capítulo 5) se observa como los valores de  $J_{ss}$ ,  $\Gamma_c$  y la concentración relativa de agregados de  $CH_4$  para la mezcla son mayores .

Tabla-XVIII: N<sub>2</sub>(40%) + He

$P_0 d_{ef}$ (mbar cm)	$x/d_{ef}$	$J_{ss(máx)}$	$\Gamma_c(N_2)$	Observaciones <sup>(a)</sup>
63.0	4.2	$5.8 \times 10^5$	10.8	(comienzo) 0.1% D
140.0	3.9	$8.4 \times 10^7$	24.4	1.0% D
209.0	3.8	$1.2 \times 10^9$	39.9	2.7% D
255.5	3.7	$5.3 \times 10^9$	45.6	2.7% D

<sup>(a)</sup> datos obtenidos de las medidas de espectrometría de masas (ver APÉNDICE F)

En esta tabla se ve cómo los valores de  $J_{ss}$  y  $\Gamma_c$  son mayores para la mezcla que para N<sub>2</sub> puro, igualmente la concentración relativa de agregados también es mayor que para el gas puro (ver Tabla XI del capítulo 5).

Tabla-XIX: CH<sub>4</sub>(40%) + He

$P_0 d_{ef}$ (mbar cm)	$x/d_{ef}$	$J_{ss(máx)}$	$\Gamma_c(CH_4)$	Observaciones <sup>(a)</sup>
140.0	2.5	$1.8 \times 10^{11}$	11.0	(comienzo) 0.4% D
209.0	2.4	$4.710^{12}$	16.8	1.0% D
255.5	2.3	$2.8 \times 10^{13}$	20.8	1.2% D

<sup>(a)</sup> datos obtenidos de las medidas de espectrometría de masas (ver APÉNDICE F)

En esta tabla se ve cómo los valores de  $J_{ss}$  y  $\Gamma_c$  son mayores para la mezcla que para CH<sub>4</sub> puro, igualmente la concentración relativa de agregados también es mayor que para el gas puro (Tabla XI del capítulo 5).

Es interesante resaltar que gracias a las mezclas con He y Ar puede observarse no solo una condensación significativa de N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (en las expansiones más fuertes de N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> puros la condensación era pequeña, como se vio en el capítulo 5) sino también la transición desde condiciones sin formación de agregados a condiciones con gran condensación; además las medidas de  $T_{rot}$  ( $x/d_{ef}$ ) indican que en la zona de condensación (i.e. desviación de  $T_{rot}$  de la curva isentrópica) es aproximadamente la predicha por la teoría de nucleación homogénea y corresponde a distancias mucho más cercanas al origen de la expansión que las predichas para N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> puros (ver Tabla XI del capítulo 5) tal y como cabe esperar del aumento de  $\gamma_{ef}$  producido al añadir el gas noble.

Pueden establecerse más comparaciones y correlaciones con los datos del APÉNDICE

F para todas las mezclas estudiadas, pero sería prolijo hacerlo aquí. En cualquier caso, la extensa colección de datos recopilada puede utilizarse en el futuro para la elaboración de tratamientos teóricos más refinados que los existentes hasta la fecha.

## **CAPÍTULO 7**

### **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

A lo largo de este trabajo se describe la instalación y puesta a punto de un sistema para la producción de chorros supersónicos y haces moleculares, así como los resultados obtenidos en los primeros estudios experimentales de espectroscopía de alta resolución, relajación y condensación realizados. A continuación se exponen los detalles más relevantes y las principales conclusiones del trabajo realizado.

## MONTAJE EXPERIMENTAL

Para la formación de chorros y haces supersónicos se han usado expansiones de gases a vacío a través de distintas toberas montadas sobre válvulas pulsadas; esto nos ha permitido hacer medidas con una gama muy amplia de presiones de expansión. Se ha prestado especial atención a la caracterización de las válvulas utilizadas. En especial se ha definido para estas válvulas un diámetro efectivo de apertura midiendo el paso de gas a la cámara de expansión y se ha demostrado que este diámetro efectivo, que no coincide con el nominal, sirve como longitud característica para la escala del campo de flujo. La válvula finalmente seleccionada para la mayor parte de los experimentos es una válvula comercial bastante compacta actuada mediante un solenoide y que ha demostrado ser especialmente sólida y de funcionamiento muy repetitivo.

Para el análisis de los haces moleculares formados se ha instalado un espectrómetro de masas con ionización por bombardeo electrónico y filtro de masas cuadrupolar. La cámara de expansión se conecta con el espectrómetro por medio de un colimador cónico (skimmer) y dos etapas de bombeo diferencial. Para la determinación de las velocidades y temperaturas de las moléculas en los haces se han realizado medidas de tiempo de vuelo.

## ESPECTROSCOPIA

La combinación del sistema de haces moleculares, cuya puesta a punto se ha realizado en este trabajo, con la técnica de espectroscopía Raman estimulada (SRS) previamente existente en nuestro departamento ha permitido, por primera vez en nuestro grupo, el registro de espectros de alta resolución (mayor de  $0.008 \text{ cm}^{-1}$ ) de moléculas en fase gaseosa a temperaturas inferiores a 30 K. Los primeros problemas de interés espectroscópico abordados con nuestro sistema experimental han sido la zona de la tensión simétrica C-H del etano y la de la tensión simétrica  $\text{CH}_2$  (banda  $\nu_1$ ) del etileno.

La aplicación de la técnica SRS con enfoque colineal de los láseres sobre el eje de los chorros supersónicos da lugar a ensanchamientos y en ocasiones a deformaciones de las líneas espectrales especialmente en las expansiones a partir de toberas circulares. Se ha considerado la relación de estos ensanchamientos y deformaciones con las peculiares distribuciones de velocidades, densidades y temperaturas de las moléculas en el chorro y se ha ensayado el empleo de toberas con salidas cónicas o en forma de rendija para mejorar la resolución espectral. En ocasiones se han mezclado las moléculas a expandir con gases nobles para conseguir un enfriamiento mayor.

En el caso del etano, trabajos previos de espectroscopía Raman de baja resolución realizados en nuestro grupo se habían centrado en el análisis de la fuerte resonancia de Fermi existente entre  $\nu_1$  y los sobretonos de los modos vibracionales. El espectro de alta resolución

de la misma zona a temperatura ambiente presenta una notable complejidad, pero la simplificación espectral conseguida en el chorro supersónico ha permitido identificar algunas resonancias de Coriolis torsionales como las causantes, junto con la mencionada resonancia de Fermi, de las principales perturbaciones en esta región espectral.

En el caso del etileno no existía en la bibliografía ningún estudio Raman de la banda considerada en este trabajo; esta banda es inactiva en infrarrojo y la información sobre el correspondiente nivel vibracional excitado provenía de datos de bandas de combinación. El espectro SRS de alta resolución a temperatura ambiente es muy denso y se recurrió al enfriamiento de la molécula en chorro supersónico para facilitar su análisis. Las medidas realizadas han permitido determinar de modo muy preciso el origen de la banda y refinar los valores bibliográficos de las constantes rotacionales del primer estado vibracional excitado. Además se han identificado algunas perturbaciones entre niveles vibrorrotacionales cercanos.

## RELAJACIÓN

Con las técnicas experimentales descritas hemos llevado a cabo estudios de relajación rotacional y translacional para las moléculas de nitrógeno y metano en nuestros chorros supersónicos pulsados. Las expansiones elegidas para estos estudios de relajación fueron relativamente débiles; se usó siempre una tobera con un orificio circular de salida y se comprobó con el espectrómetro de masas que no se formaban agregados.

Las velocidades de flujo y temperaturas translacionales obtenidas al final de las expansiones pulsadas de  $N_2$  y  $CH_4$  están de acuerdo con las correlaciones teóricas habituales en la bibliografía así como con medidas experimentales realizadas en otros laboratorios con haces moleculares continuos y corroboran la validez aproximada del modelo de "congelamiento repentino" para la translación molecular. Este modelo supone que el flujo es continuo e isentrópico hasta un lugar (superficie límite o "quitting surface") en el que se transforma bruscamente en flujo molecular.

Nuestras condiciones de trabajo y los resultados del párrafo anterior permiten suponer que la energía vibracional de las moléculas no participa en la expansión. Para estudiar la relajación de la rotación hemos llevado a cabo medidas de espectroscopía SRS a lo largo del eje del chorro supersónico. Aunque en la bibliografía existe una cierta controversia sobre la posibilidad de que en el chorro supersónico se mantenga el equilibrio de población entre niveles rotacionales, las distribuciones rotacionales medidas en nuestros experimentos son aproximadamente Boltzmann en todos los casos y en consecuencia hemos asignado la correspondiente temperatura rotacional a cada punto de la expansión. Así, no hemos estudiado la relajación colisional de niveles rotacionales individuales sino la del modo rotacional global.

Para el análisis de los resultados obtenidos hemos utilizado un modelo de relajación rotacional lineal que acopla la temperatura rotacional con un baño térmico dado en este caso por la temperatura isentrópica del movimiento translacional. El acoplamiento se ha descrito mediante el "numero rotacional de colisiones",  $z_r$ , cuyo inverso es una medida de la probabilidad de relajación. La aplicación del modelo de relajación lineal a nuestras medidas nos ha permitido estimar los valores aproximados de  $z_r$  de  $N_2$  y  $CH_4$  a temperaturas entre 10 y 80

K que es la zona a la que son sensibles nuestros experimentos. El valor obtenido para nitrógeno ( $z_r=1-2$ ) está de acuerdo con los resultados de la mayoría de las medidas experimentales y tratamientos teóricos de la bibliografía. En el caso del metano no hay valores bibliográficos experimentales a estas temperaturas y el valor obtenido en el presente trabajo ( $z_r=2-3$ ) es claramente inferior al de los modelos teóricos.

La mezcla de  $N_2$  y  $CH_4$  con He permite alcanzar temperaturas rotacionales más bajas. Con los procedimientos descritos en los párrafos anteriores se ha intentado analizar la contribución de las colisiones  $CH_4$ -He y  $N_2$ -He a la relajación. Nuestros datos indican que la relajación de  $CH_4$  por He es más eficaz que la de  $N_2$ , lo que está de acuerdo cualitativamente con la mayoría de los resultados bibliográficos, sin embargo los valores absolutos de los números rotacionales de colisiones son mayores que los publicados. De nuestros estudios sobre mezclas no se pueden sacar conclusiones muy firmes ya que las medidas no son tan detalladas como las de los gases puros y la estimación de la temperatura translacional en el chorro supersónico es más dudosa.

## CONDENSACIÓN

Con las mismas técnicas usadas en la relajación hemos estudiado procesos de condensación en expansiones de Ar,  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$  y en mezclas de los gases moleculares con He y Ar. La presencia de agregados moleculares (clusters) en las expansiones se comprobó con el espectrómetro de masas pero no nos fue posible registrar sus espectros SRS.

Cuando los procesos de agregación son importantes, el calor liberado produce una serie de efectos observables en nuestras medidas; así, las temperaturas rotacionales (que en estos casos deben estar en equilibrio con las translacionales) medidas en un punto del chorro supersónico se desvían del comportamiento isentrópico, las temperaturas translacionales finales aumentan y las velocidades finales del flujo sobrepasan el valor límite dado por la transformación de la entalpía de la fuente en energía cinética del flujo; además se observan deformaciones en los picos de tiempo de vuelo debidos a contribuciones de monómeros fragmentados en la ionización de los clusters por bombardeo electrónico.

De los datos comentados en los párrafos anteriores se puede estimar la magnitud relativa de los procesos de agregación para las diversas sustancias y condiciones de expansión empleadas. Ar y sobre todo  $CO_2$  condensan apreciablemente en todas las condiciones estudiadas. Con  $N_2$  y  $CH_4$  solo se han obtenido grandes condensaciones en expansiones de mezclas con gases nobles; variando la proporción de la mezcla y la presión en la fuente hemos conseguido observar la transición desde expansiones sin formación de agregados a expansiones con condensación masiva.

Una aplicación aproximada de la teoría clásica de nucleación homogénea (sin acoplar con las ecuaciones del flujo) predice un máximo muy estrecho para la velocidad de formación de núcleos críticos que concuerda bastante bien con la zona del chorro donde nuestras temperaturas se desvían de la curva isentrópica. Los valores relativos del máximo de velocidad permiten establecer comparaciones aproximadas entre distintas sustancias y distintas condiciones de expansión; no obstante, las predicciones cuantitativas no son fiables debido entre otras cosas

a la imprecisión en el conocimiento de la tensión superficial del núcleo crítico. Una mejor correlación entre datos y predicciones de la tendencia a condensar se obtiene con las leyes semiempíricas de escala de Hagen. La aplicación de estas leyes y el análisis de los diagramas de fase de las sustancias estudiadas indica que en nuestras expansiones los grandes agregados son sólidos y pueden alcanzar tamaños medios de más de 1000 monómeros. Una adaptación simple de las leyes de escala para mezclas nos ha permitido correlacionar razonablemente la tendencia a condensar de los gases moleculares en la mezcla con la del correspondiente gas puro, pero no funciona bien para comparar entre sí los dos componentes de la mezcla.

No existen en la bibliografía apenas datos sistemáticos sobre la evolución de las temperaturas en chorros supersónicos con condensación especialmente de mezclas, si existen en cambio datos de experimentos de difracción de electrones, sobre tamaños, estructuras y temperaturas de clusters de las sustancias estudiadas en este trabajo y a veces en condiciones comparables de expansión. Nuestras medidas complementan las anteriores al proporcionar temperaturas de los monómeros durante la expansión y al final de esta, así como las velocidades finales de flujo, datos que son imprescindibles para establecer el balance de energía en los procesos de condensación en chorros supersónicos.

## SUGERENCIAS

De lo expuesto en los párrafos anteriores se deducen fácilmente distintos caminos para proseguir y profundizar los estudios realizados. Así, la utilización de técnicas espectroscópicas más sensibles como las basadas en detección por ionización sería ventajosa en general para trabajar con haces moleculares dada la baja densidad de las especies de interés. Ello requeriría no obstante modificaciones de gran envergadura que implicarían mucho tiempo y la adquisición de equipo costoso.

Mejoras experimentales sencillas, basadas en la experiencia adquirida en este trabajo y asequibles con el material disponible en los laboratorios del departamento se pueden proponer para cada uno de los apartados comentados. Así, para nuestro montaje de espectroscopía SRS sería apropiado en uso de toberas cónicas o en forma de rendija y la mezcla de las moléculas de interés con Ar, ello conduciría a una mayor simplificación espectral y permitiría aumentar al mismo tiempo la resolución y la intensidad de la señal. Para los estudios de relajación rotacional se debería insistir en el empleo de expansiones débiles (con baja presión en la fuente) y lentas (tobera en forma de rendija) y para las investigaciones de procesos de condensación y formación de grandes agregados representaría un complemento muy valioso la determinación del tamaño medio de los clusters mediante dispersión Rayleigh. Tanto para la relajación como para la condensación sería muy interesante mejorar la resolución espacial de las medidas espectroscópicas.

La amplia colección de datos experimentales recogida en este trabajo podría servir como banco de pruebas para el desarrollo y perfeccionamiento de modelos teóricos más refinados que los empleados en esta memoria. Así, se deberían acoplar a las ecuaciones del flujo tanto los modelos de relajación como los de condensación y se podrían utilizar tratamientos que tuvieran en cuenta de modo realista la transición entre el régimen de flujo continuo y el de flujo molecular, ensayar correcciones a la teoría de nucleación homogénea o mejores correlaciones semiempíricas para la condensación de mezclas.

## **APÉNDICE A**

## APÉNDICE A

### CÁLCULO DE PROPIEDADES Y DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se han escrito dos programas en FORTRAN 77 para el cálculo aproximado de propiedades de los haces en función de los parámetros de la fuente ( $P_o$ ,  $T_o$ ,  $d_{ef}$ ) y la geometría de la cámara de haces moleculares. La teoría elemental de expansiones supersónicas se ha expuesto en el primer capítulo de esta memoria, por lo que aquí simplemente se va a describir qué es lo que calculan los programas. El primero de ellos es únicamente para haces supersónicos y el otro distingue entre haces supersónicos y haces efusivos.

#### PROGRAMA PARA ESTIMAR PROPIEDADES DE HACES SUPERSÓNICOS

Mediante el programa FLUJOS. FOR se calculan una serie de propiedades de los haces en la fuente, durante la expansión, propiedades terminales y propiedades al llegar al detector.

##### Propiedades en la fuente

En función del diámetro efectivo de la fuente (o dimensión más característica en el caso de una tobera con otra geometría que no sea circular) la presión y la temperatura, se calcula el número de moléculas en la fuente (suponiendo un gas ideal a temperatura ambiente), el recorrido libre medio y el número de colisiones binarias. Las fórmulas de dichas expresiones se pueden ver en el primer capítulo (ecuaciones (1-8), (1-9) y (1-10)).

##### Flujo de gas a la cámara

Una manera burda de calcular el flujo de gas a la cámara de formación de haces moleculares C-I, es a partir de la presión residual,  $P_b$ , leída en el penning y conociendo la velocidad de bombeo,  $S_b$ , de la difusora:

$$F_1 = S_b P_b \quad (\text{A-1})$$

La expresión anterior presenta muchos inconvenientes, entre ellos que no se conoce la velocidad de bombeo (excepto quizás para aire), y hay que hacer una estimación de esta velocidad en la forma:

$$S_{gas} = S_{aire} \sqrt{\frac{W}{W_{aire}}} \quad (\text{A-2})$$

donde  $W$  es el peso molecular.

Además el bombeo real es casi siempre menor que el bombeo nominal. Otro inconveniente es el hecho de que el penning suele estar calibrado para aire, y por tanto para cada gas hay que corregir la lectura de la presión residual.

La forma correcta de calcular el flujo de gas a la cámara es a partir de la expresión estándar para el flujo de gas a través de una tobera, [ZUCR76], [MILL88], [KOHL79]:

$$F_I = a_o A_{ef} N_o \frac{R T_o}{N_A} \frac{\gamma+1}{2}^{-\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (\text{A-3})$$

siendo  $a_o$  la velocidad del sonido a temperatura ambiente y  $A_{ef}$  el área del orificio de la tobera, y  $N_A$  el número de Avogadro. En la referencia [MILL88] se utiliza una expresión en la forma:

$$F_I = C \sqrt{\left(\frac{P_o}{P_b}\right)} d_{ef}^2 \left(\frac{T_c}{T_o}\right) \sqrt{\left(\frac{300}{T_o}\right)} \quad (\text{A-4})$$

donde  $C$  una constante que depende de cada gas y  $T_c$  la temperatura en la cámara de haces, generalmente igual a la temperatura ambiente. La expresiones dadas en las ecuaciones (A-3) y (A-4) son equivalentes.

Con el valor de la presión residual se calcula la localización del disco de Mach, según la ecuación (1-2).

### Correlaciones para el número de Mach

En función de  $x/d_{ef}$  se calcula el número de Mach,  $M$ , en cualquier punto de la expansión. Según se discute en el capítulo 1 estas correlaciones son ajustes numéricos a las soluciones del método de las características. Entre ellas se ha elegido la dada por Anderson, [ANDE72], en la forma:

$$M = \left(\frac{x}{d_{ef}}\right)^{\frac{\gamma-1}{j}} \left[ C_1 + \frac{C_2}{(x/d_{ef})} + \frac{C_3}{(x/d_{ef})^2} + \frac{C_4}{(x/d_{ef})^3} \right] \quad (\text{A-5})$$

siendo  $j = 1$  para expansiones axiales y  $j = 2$  para expansiones planas.  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  y  $C_4$  son parámetros que dependen de  $\gamma$  y de la geometría de la tobera (axial ó plana). Estas constantes están tabuladas, [MILL88] para valores de  $\gamma = 5/3$ ,  $7/5$  y  $9/7$  (moléculas monoatómicas, diatómicas y poliatómicas respectivamente). Estos valores de  $\gamma$  son muy generales, para valores más precisos, ver por ejemplo Hirschfelder et al. [HIRS54], el programa calcula estos coeficientes  $C_i$ .

Otra opción es calcular el número de Mach según la fórmula dada por Murphy, [MURP84], (citada en [MILL88]), para valores de  $x/d_{ef}$  en el intervalo entre 0 y 1.

$$M = 1 + A (x/d_{ef})^2 + B (x/d_{ef})^3 \quad (\text{A-6})$$

Igualmente los coeficientes  $A$  y  $B$  están interpolados en el programa para cualquier  $\gamma$ .

La representación gráfica de estas dos correlaciones del número de Mach en el

intervalo comprendido entre 0 y 1 muestra que son casi equivalentes, por lo que en el programa se ha elegido la ecuación (A-5) como primera opción.

### Propiedades durante la expansión

Conociendo el número de Mach en cualquier punto de la expansión, y los parámetros en la fuente, se calcula la presión, el número de moléculas, la temperatura, y el número de colisiones binarias para cualquier valor de  $x/d_{ef}$ , hasta un valor de  $x/d_{ef}$  igual a la localización del disco de Mach (el intervalo entre los puntos se puede variar). Además conociendo la temperatura en cualquier punto se puede calcular la presión de vapor según la ecuación:

$$P_v = \frac{10}{0.75} \left( \frac{-0.05223A_v + B_v}{T} \right) \quad (A-7)$$

donde  $A_v$  y  $B_v$  son parámetros que dependen del gas.

En función del número de Mach dado por (A-5) se calcula también la velocidad de flujo  $u$  en función de  $x/d_{ef}$ , según las ecuaciones (1-6) y (1-8).

### Propiedades terminales

Se calcula la velocidad terminal  $u_\infty$  y diversas correlaciones para el speed ratio paralelo terminal  $S_{||,\infty}$ , según el modelo de Beijerinck y Verster, [BEIJ81], extendido por Miller, [MILL88], para moléculas poliatómicas:

$$S_{||,\infty} = A \left[ \sqrt{2} N_o d_{ef} \left( \frac{53 C_6}{k_B T} \right)^{(1/2)} \right]^B \quad (A-8)$$

siendo  $A$  y  $B$  constantes que dependen de  $\gamma$  y  $C_6$  el parámetro atractivo del potencial de Lenard-Jones (6-12):

$$V(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} \quad (A-9)$$

A su vez este coeficiente está relacionado con la profundidad del pozo de potencial  $\epsilon$  y el diámetro efectivo de colisión de la partícula  $\sigma$  (considerada como una esfera rígida) por la expresión:

$$\frac{C_6}{k_B} = 4 \left( \frac{\epsilon}{k_B} \right) \sigma^6 \quad (A-10)$$

En el programa se ha expresado  $C_6$  en función de  $\epsilon$  y  $\sigma$ .

Si no se dispone de datos el factor  $53C_6/k_B T$  se puede sustituir por la sección de esferas rígidas  $\pi\sigma^2$ , [MILL88]:

$$S_{I,\infty} = A [\sqrt{2} N_o d_{ef} (\pi \sigma^2)^{(1/2)} ]^B \quad (\text{A-11})$$

Brusdeylins y Meyer, [BRUS79], dan otra correlación empírica para expansiones a temperatura ambiente de  $N_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ , y  $CF_4$ :

$$S_{I,\infty} = 5.4 (P_o d_{ef} 0.75)^{0.32} \quad (\text{A-12})$$

Con la correlación de esferas rígidas se obtiene un valor de  $S_{I,\infty}$  un poco inferior a la dada por Miller. La más diferente es la correlación de Brusdeylins y Meyer.

A partir de  $S_{I,\infty}$  el programa calcula también el número de Mach terminal para todas estas correlaciones.

### Propiedades en el detector

En el detector se miden propiedades terminales. Pero además se pueden estimar una serie de propiedades como la intensidad, densidad y presión de las moléculas al llegar al detector.

Conociendo el valor del factor de pico  $k_p$  dado por Beijerink y Verster [BEIJ81], se calcula la intensidad ( $sr^{-1} s^{-1}$ ) de moléculas que llegan al skimmer  $I_o$ :

$$I_o = \frac{k_p F_1}{\pi} \quad (\text{A-13})$$

$F_1$  es el flujo dado por (A-3).

La intensidad de moléculas que ve el detector (sin tener en cuenta la atenuación causada por los rebotes y por el gas residual) puede expresarse:

$$I_d = I_o (1 - \exp [ -S_{I,\infty}^2 \left( \frac{r}{x_q} \right)^2 \left( \frac{x_d}{x_d - x_s} \right)^2 ] ) \quad (\text{A-14})$$

donde  $r$  es el radio del skimmer,  $x_s$  es la distancia entre la tobera y el skimmer,  $x_d$  es la distancia entre la tobera y el detector, y  $x_q$  es la distancia a la "quitting surface" (superficie límite del enfriamiento). Esta distancia se puede calcular aproximadamente a partir del  $n^\circ$  de Mach terminal como:

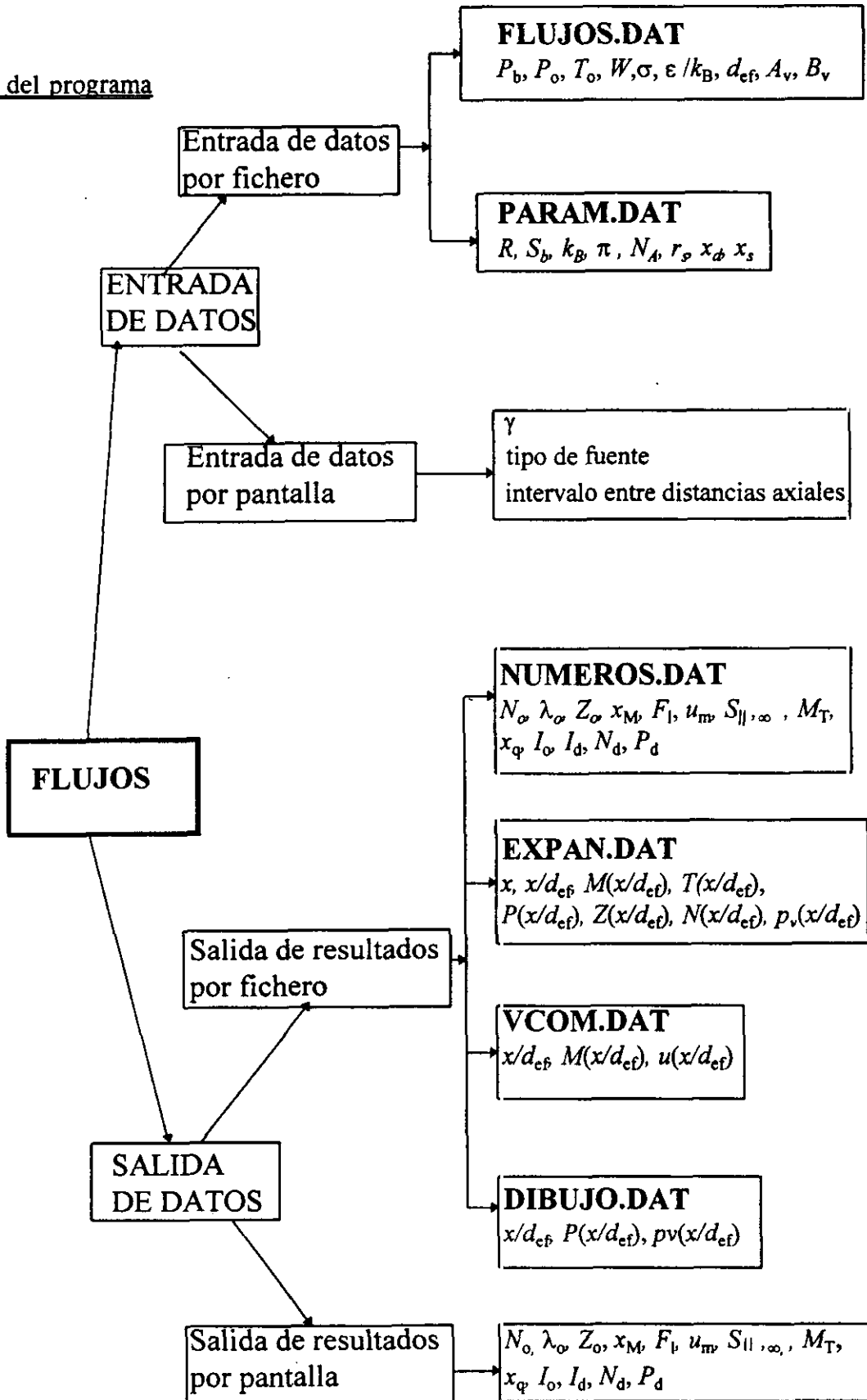
$$M_T = \sqrt{\frac{2}{\gamma}} S_{I,\infty} \approx C_1 \left( \frac{x_q}{d_{ef}} \right)^{\left( \frac{\gamma-1}{\gamma} \right)} \quad (\text{A-15})$$

En función de la intensidad de las moléculas en el detector se puede calcular la densidad de moléculas en el detector  $N_d$  y la presión del haz al llegar al detector  $P_d$ .

$$N_d = \frac{I_d}{x_d^2 u_w} \quad (\text{A-16})$$

siendo  $x_d$  la distancia entre la tobera y el detector. La presión parcial del haz  $P_d$  al llegar al detector se puede calcular fácilmente conociendo  $N_d$ . Conviene advertir que así como las predicciones de velocidades de flujo y temperaturas terminales, dadas por las fórmulas utilizadas en este apéndice, son en general bastante fiables, las intensidades de los haces tras el skimmer suelen ser bastante menores que las predichas

## Esquema del programa



```

C
C          PROGRAMA FLUJOS.FOR
C
implicit double precision (A-H,O-Z)
double precision No,Ne,J,Lo,M,MST,MET,MFT,MCT,K,Io,I,Nd
C
print*, 'El fichero FLUJOS.DAT contiene los siguientes parámetros'
print*, 'Pres(mbar) cámara, Pres(mbar) fuente, Temp(K) fuente'
print*, 'Peso molecular (g/mol)'
print*, 'SIG (cm)           , E/K (K)'
print*, 'Diámetro efectivo de la tobera (cm)'
print*, '-----'
print*, 'SIG(cm)=diámetro de colisión del potencial de L-J'
print*, 'E/K(K)(E=profundidad del pozo (J),K=cte de Boltzman(JK-1)'
print*, 'AAv (K),BBv=parámetros de la presión de vapor'
print*, '-----'
print*, '*****'
C
print*, 'El fichero PARAM.DAT contiene los siguientes parámetros'
print*, 'Cte de los gases ,Bombeo (l/s) difusora para aire'
print*, 'Cte Boltzman      ,PI'
print*, 'Nº de Avogadro'
print*, 'Radio(cm) skimmer,dist(cm) al detector,dist(cm) tob-skimm'
print*, '*****'
C
C AXIAL=fuente de salida circular;PLANA=fuente en forma de rendija
print*, '¿TOBERA AXIAL=1,PLANA=2?'
read*,COE
print*, 'INTERVALO ENTRE DISTANCIAS AXIALES (cm) ='
read*,ASS
C Gamma es el coeficiente adiabático (cociente entre capacidades
C caloríficas a presión y volumen constante)
print*, 'GAMMA (Cp/Cv) 1.67 mono,1.4 di,1.2857 poliatóm='
read*,Y
if (COE.eq.1) goto 1000
if (COE.gt.1) goto 2000
C
C Se calculan los coeficientes del nº de Mach según gamma
1000 C1=16.5458-15.8298*Y+4.70509*Y*Y
    C2=-15.7802+15.3729*Y-3.81829*Y*Y
    C3=13.2191-14.5043*Y+4.08644*Y*Y
    C4=-3.42323+3.80727*Y-1.07849*Y*Y
    A1=28.042-33.0892*Y+10.9556*Y*Y
    B1=-18.51+21.977*Y-7.07539*Y*Y
    goto 5
C
2000 C1=4.20112-0.877839*Y+0.108598*Y*Y
    C2=-7.17336+4.77965*Y-0.874058*Y*Y
    C3=5.86769-4.53605*Y+0.956005*Y*Y
    C4= -1.61369+1.29277*Y-0.27555*Y*Y
    A1=1.37859+0.916496*Y-0.204432*Y*Y
    B1=-1.07616-0.28727*Y+0.129766*Y*Y
5 continue

```

$A=9.0632-10.0778*Y+2.97382*Y*Y$   
 $B=-1.21314+1.46034*Y-0.244048*Y*Y$   
 $K=-2.58273+3.34047*Y-0.364251*Y*Y$   
 $AA=-1.05519+1.49404*Y-0.227279*Y*Y$   
 $F=0.454809-0.0517125*Y+0.0518306*Y*Y$

C  
 C \*\*\*\*\*  
 C Se abre el fichero FLUJOS.DAT para lectura de parámetros  
 C \*\*\*\*\*  
 C     open (unit=5,file='FLUJOS.DAT')  
 C P1=presión en la cámara del haz(mbar),P0=presión en la fuente(mbar)  
 C TO=temperatura en la fuente (K)  
    read (5,\*) P1,P0,TO  
 C W=peso molecular(g/mol)  
    read (5,\*) W  
 C SIG y E son parámetros del potencial intermolecular de L-J  
    read (5,\*) SIG,E  
 C D=diámetro efectivo de la tobera (cm)  
    read (5,\*) D  
 C Parámetros de la ecuación de la presión de vapor AAv,Bv  
    read (5,\*) AAv,Bv  
 C  
 C \*\*\*\*\*  
 C Se abre el fichero de lectura PARAM.DAT  
 C \*\*\*\*\*  
 C     open (unit=7,file='PARAM.DAT')  
 C R=constante de los gases,S=bombeo de difusora para aire (l/s)  
    read (7,\*) R,S  
 C Kb=constante de Boltzman, PI=cte  
    read (7,\*) Kb,PI  
 C AV=N° de Avogadro  
    read (7,\*) AV  
 C RS=radio del skimmer (cm),Xd=distancia al detector (cm)  
 C Xs=distancia entre la tobera y el skimmer (cm)  
    read (7,\*) RS,Xd,Xs  
 C  
 C \*\*\*\*\*  
 C PROPIEDADES EN LA FUENTE  
 C \*\*\*\*\*  
    No=P0\*2.415E16  
    Lo=TO\*2.33E-20/(SIG\*SIG\*P0\*0.75)  
    Zo=No\*6.463E4\*SIG\*SIG\*SQRT(TO/W)  
    Xm=.67\*D\*SQRT(P0/P1)  
    S1=S\*SQRT(W/28.96)  
 C T1=S1\*PI  
 C TA es la velocidad del sonido en el medio  
    TA=SQRT(Y\*R\*TO/W)  
 C TB es el área de la tobera (circular)  
    TB=PI\*D\*D/4  
    TC=83.\*300.\*No  
    TD=(Y+1)/(2\*(Y-1))  
    TE=((Y+1)/2)\*\*(-TD)  
 C Flujo (Kohl.Diplomarbeit (Gött. 1979),pag.22,23))

$$T1 = TA * TB * TC * TE / AV$$

C

C \*\*\*\*\*

C PROPIEDADES TERMINALES

C \*\*\*\*\*

C VT es la velocidad terminal

$$VT = \text{SQRT}(2 * R * Y * TO / (W * (Y - 1)))$$

C Cálculo del speed-ratio según varias correlaciones

C

C Terminal speed ratio (G.Scoles(ed). "Atomic and molecular beam

C methods" New York. Oxford.Univ.Press (1988),cap 2)

$$ST1 = \text{SIG} * \text{SIG} * ((53 * 4 * E / TO) ** (1 / 3.))$$

$$ST2 = ST1 * No * D * \text{SQRT}(2.)$$

$$ST = A * (ST2 ** B)$$

C N° de Mach terminal MST

$$MST = \text{SQRT}(2 / Y) * ST$$

C Terminal speed ratio (sección de esferas duras ,G.Scoles...)

$$ET1 = \text{SIG} * \text{SIG} * 3.1416$$

$$ET2 = ET1 * No * D * \text{SQRT}(2.)$$

$$ET = A * (ET2 ** B)$$

C N° de mach terminal MET

$$MET = \text{SQRT}(2 / Y) * ET$$

C

C Terminal speed ratio (Beijerinck,H. and Verster,N. (1981) Physica

C 111C,327

$$F1 = (Y / (Y - 1)) ** .5$$

$$F2 = ((Y - 1) / Y) ** (0.5 * B)$$

$$F3 = (3.189 * AA) ** B$$

$$F4 = (No * D / 2.) ** B$$

$$F5 = (\text{SIG} * \text{SIG} * ((4 * E / TO) ** (1 / 3.))) ** B$$

$$F6 = (1.875 / 2.14) ** B$$

$$FT = F1 * F2 * F3 * F4 * F5 * F6$$

$$BEIN = (FT / (F1 * F6)) ** (1 / B)$$

C N° de Mach terminal MFT

$$MFT = \text{SQRT}(2 / Y) * FT$$

C

C Terminal speed ratio (Brusdeylins,G and Meyer,H.D.(1979) 11th

C Rarefied Gas Dynamics ,Vol 2, pg 919).

C Aproximación válida para N<sub>2</sub>,CO,CH<sub>4</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,CF<sub>4</sub>

$$CT = 5.4 * ((P0 * D / .75) ** .32)$$

C N° de Mach terminal MCT

$$MCT = \text{SQRT}(2 / Y) * CT$$

C

C \*\*\*\*\*

C PROPIEDADES AL LLEGAR AL DETECTOR

C Se elige el n° de Mach terminal de "Atomic and Molecular..."

C X q es la distancia a la "Quitting surface"

$$Xq = D * ((MST / C1) ** (1 / (Y - 1)))$$

C K = "peaking factor" (Beijerinck and Verster ...)

C F = ((Y / (Y + 1)) \*\* .5) \* ((2 / (Y + 1)) \*\* (1 / (Y - 1)))

$$Io = K * F * No * D * \text{SQRT}(R * To / (W * 8))$$

$$SRD = ST * RS * Xd / (Xq * (Xd - Xs))$$

C Intensidad en el detector (Anderson J.B.(1974) "Molecular Beam

C and Low Density Gas Dynamics" P.P.Wegener,ed Decker,New York  
 C pp 1-91, citado en [MILL88]). Tiene en cuenta aprox. el apantallamiento  
 C geométrico del skimmer. Es parecido a la 'narrow virtual source' de  
 C [BEIJ81].

$$I=I_0*(1-EXP(-SRD*SRD))$$

C Si se desprecia la interacción con el skimmer  $I=I_0$

C  $I=I_0$

$$N_d=I/(X_d*X_d*V_T)$$

$$P_d=N_d/2.145E16$$

C

C \*\*\*\*\*

C Se abre el fichero de escritura NUMEROS.DAT

C \*\*\*\*\*

open (unit=9,file='NUMEROS.DAT')

write (9,47)

write (6,47)

47 format (3X,'\*\*\*\*\*')

write (9,37)

write (6,37)

37 format (3X,'\*\*\* NUMEROS.DAT \*\*\*')

write (9,27)

write (6,27)

27 format (3X,'\*\*\*\*\*')

write (9,17)

write (6,17)

17 format (3X,'')

write (9,48)

write (6,48)

48 format (3X,'PROPIEDADES EN LA FUENTE')

write (9,49)

write (6,49)

49 format (3X,'\*\*\*\*\*')

write (9,200) No

write (6,200) No

200 format (5X,'Nº de átomos o moléc en la fuente(cm-3) =',1X,E12.3)

write (9,210) Lo

write (6,210) Lo

210 format (5X,'Recorrido libre medio en la fuente (cm) =',1X,E12.3)

write (9,220) Zo

write (6,220) Zo

220 format (5X,'Nº colisiones binarias en la fuente (s-1) =',1X,E12.3)

write (9,230)

write (6,230)

230 format (5X,'-----')

write (9,240) Xm

write (6,240) Xm

240 format (5X,'Localización del disco de Mach (cm) =',3X,F10.1)

write (9,250) T1

write (6,250) T1

250 format (5X,'Flujo en la cámara del haz (mbar\*l/sg) =',2X,E14.3)

write (9,260)

write (6,260)

260 format (3X,'PROPIEDADES TERMINALES')

```
write (9,270)
write (6,270)
270 format (3X,'*****')
write (9,271) VT
write (6,271) VT
271 format (5X,'Velocidad terminal (cm/s)=' ,14x,F10.2)
write (9,272)
write (6,272)
272 format(3x,'G.Scoles (ed) "Atomic and molecular beam methods" New
*York .Oxford.Univ ')
write (9,900)
write (6,900)
900 format(3x,'Press, (1988), cap 2.')
write (9,273) ST
write (6,273) ST
273 format (5X,'TERMINAL SPEED RATIO=' ,10x,F10.2)
write (9,274) MST
write (6,274) MST
274 format (5X,'N° DE MACH TERM=' ,15x,F10.2)
write (9,275)
write (6,275)
275 format (5x,'-----')
write (9,276)
write (6,276)
276 format (3x,'G.Scoles... (esferas duras)')
WRITE (9,277) ET
WRITE (6,277) ET
277 FORMAT (5X,'TERMINAL SPEED RATIO=' ,3x,F10.2)
WRITE (9,278) MET
WRITE (6,278) MET
278 FORMAT (5X,'N° DE MACH TERM=' ,8x,F10.2)
write (9,279)
write (6,279)
279 format (5x,'-----')
write (9,280)
write (6,280)
280 format (3x,'Beijerinck,H. and Verster,N. (1981) Physica 111C,327')
write (9,286)
write (6,286)
286 format (3x,'Válido sólo para monoatómicas, no se dispone de datos
*para diatómicas y ')
write (9,800)
write (6,800)
800 format (3X,'poliatómicas.')
write (9,290) FT
write (6,290) FT
290 format (5X,'TERMINAL SPEED RATIO=' ,10X,F10.1)
write (9,295) BEIN
write (6,295) BEIN
295 format (5X,'Parámetro Bein=' ,10X,f10.1)
write (9,300) MFT
write (6,300) MFT
300 format (5X,'N° DE MACH TERM=' ,15X,F10.1)
```

```
write (9,301)
write (6,301)
301 format (5x,'-----')
write (9,302)
write (6,302)
302 format (3x,'Brusdeylins,G. and Meyer,H.D (1979) 11th Rarefied Gas
*Dynamics, Vol 12, 919')
write (9,825)
write (6,825)
825 format (3x,'correlación empírica obtenida para N2,CO,CH4,C2H2,C2H4
*CF4')
write (9,826)
write (6,826)
826 format (3x,' NO ES VALIDA para monoatómicas')
write (9,303) CT
write (6,303) CT
303 format (5x,'TERMINAL SPEED RATIO=',10X,F10.1)
write (9,304) MCT
write (6,304) MCT
304 format (5X,'Nº DE MACH TERMINAL=',11X,F10.1)
write (9,310)
write (6,310)
310 format (3X,'PROPIEDADES AL LLEGAR AL DETECTOR')
write (9,320)
write (6,320)
320 format (3X,'*****')
write (9,321)
write (6,321)
321 format (5x,'Como nº de Mach term se ha elegido el de G.Scoles...')
write (9,330) Xq
write (6,330) Xq
330 format (5x,'Distancia a la "quitting surface" (cm)=' ,2X,F10.1)
write (9,340) Io
write (6,340) Io
340 format (5X,'Io (mol/sg*sr)=' ,27X,E15.3)
write (9,350) I
write (6,350) I
350 format (5X,'Intensidad (axial) en el detector(mol/sg*sr)=' ,E12.3)
write (9,360) Nd
write (6,360) Nd
360 format (5X,'Nº de moléculas en el detector(mol/cm3)=' ,E17.3)
write (9,370) Pd
write (6,370) Pd
370 format (5X,'Presión parcial al llegar al detector(mbar)=' ,E13.3)
write (9,371)
write (6,371)
371 format (5x,'-----')
write (9,372)
write (6,372)
372 format (5x,'Estos resultados están en el fichero NUMEROS.DAT')
write (9,373)
write (6,373)
373 format (5X,'-----')
```

```

write (9,374)
write (6,374)
374 format (5X,'EXPAN.DAT contiene las propiedades del flujo en expans
*ión')
write (9,375)
write (6,375)
375 format (5X,'DIBUJO.DAT contiene la distancia en el eje medida en
*diámetros de tobera')
write (9,700)
write (6,700)
700 format (5X,'la presión en el eje del haz y la presión de vapor')
write (9,701)
write (6,701)
701 format (5X,'VCOM.DAT contiene a x/d, M (x/d) y velocidad(x/d)')
C *****
open (unit=8,file='EXPAN.DAT')
open (unit=3,file='DIBUJO.DAT')
open (unit=10,file='VCOM.DAT')
write (8,376)
376 format (3X,'*****')
write (8,377)
377 format (3X,'***          EXPAN.DAT          ***')
write (8,378)
378 format (3X,'*****')
write (8,380)
380 format (13X,'-----')
write (8,390)
390 format (15X,'PROPIEDADES DEL FLUJO EN EXPANSIÓN')
write (8,400)
400 format (13X,'-----')
write (8,410)
410 format (5X,'X es la distancia axial (cm)')
write (8,420)
420 format (5X,'X/D es la distancia medida en diámetros de tobera')
write (8,430)
430 format (5X,'M=n° de Mach en el eje del haz')
write (8,440)
440 format (5X,'T(K)=temperatura y P(mbar)=presión en el eje')
write (8,450)
450 format (5X,'Z=n° de colisiones binarias (s-1)')
write (8,460)
460 format (5X,'N=n° de átomos o moléculas en el eje del haz (cm-3)')
write (8,465)
465 format (5X,'Pv=presión de vapor en el eje (mbar)')
write (8,470)
470 format (5X,'*****
*****')
write (8,480)
480 format (5X,'X',5X,'X/D',4X,'M(X)',3X,'T(X)',3X,'P(X)',6X,'Z(X)',8
*X,'N(X)',4X,'Pvap(X)')
write (8,490)
490 format (5X,'*****
*****')

```

```

write (3,53)
53 format (8x,'x/d',11x,'P(x/d)',5x,'Pv(x/d)')
write (10,54)
54 format (8x,'x/d',11x,'M(x/d)',5x,'u(x/d)')
C Correlaciones para el n° de Mach
AY=1/ASS
IMAX=(Xm/1)*AY
DO 100 I1=1,IMAX
X2=DBLE(AY)
X=I1/X2
H=X/D
if (H.gt.1.) then
C M es el n° de Mach (Murphy 1984).("Atomic and molecular beam
C methods".Vol 1.G.Scoles.Cap 2."Free Jet Sources".D.R.Miller)
M=(H**((Y-1)/COE))*(C1+(C2/H)+(C3/(H*H))+(C4/(H*H*H)))
C M=3.65*((H-0.4)**0.4)-3/(3.65*((H-0.4)**0.4))

else
M=1.0+A1*H*H+B1*H*H*H
endif

C *****
C PROPIEDADES DEL FLUJO EN EXPANSIÓN
C *****
C Estas propiedades del flujo en expansión se calculan sólo hasta
C una distancia axial igual a la localización del disco de Mach.
J=1+(Y-1)*.5*M*M
Te=TO/J
Pe=P0*(Te/TO)**(Y/(Y-1))
Ze=Zo*(Te/TO)**((Y+1)/2*(Y-1))
Ne=No*(Te/TO)**(1/(Y-1))
ve=sqrt(2*Y*R*(TO-Te)/((Y-1)*W))
C Ecuación para calcular la presión de vapor
Pv=10**((-0.05223*AAv/Te)+Bv)
PPv=Pv/0.75
write (8,50) X,H,M,Te,Pe,Ze,Ne,PPv
50 format (2X,F5.3,2X,F6.3,2X,F5.2,1X,F6.1,E11.3,E11.3,E11.3,
*g11.3,1X)
write (3,51) h,Pe,PPv
write (10,52) h,M,ve
51 format (3X,e11.3,2x,e11.3,E15.4)
52 format (3x,e11.3,5x,e11.3,2x,f10.3)
100 continue
stop
end

```

## PROGRAMA PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES (FLUJO, PRESIÓN, INTENSIDAD...) DE HACES SUPERSÓNICOS Y HACES EFUSIVOS.

En función de los parámetros en la fuente, presión, temperatura y diámetro efectivo de salida del haz, mediante el programa INTEN. FOR se calcula el recorrido libre medio de las moléculas en la fuente, y el número de Knudsen. Según este número, se distingue entre un haz supersónico ( $K_n < 0.01$ ) y otro efusivo ( $K_n > 1$ ). En función de la presión se calcula la densidad de las moléculas en la fuente, y el área del orificio de salida del haz a la cámara, supuesto éste circular.

### Haces supersónicos

En función de los parámetros en la fuente ya citados, se calcula el flujo de gas a la cámara según la expresión dada en (A-3).

Se calcula la velocidad terminal y el speed-ratio terminal paralelo, según la ecuación (A-8), y la intensidad de las moléculas dada por (A-14). A partir de esta intensidad, se calcula también la densidad de moléculas y la presión parcial al llegar al detector, según (A-16).

### Haces efusivos

Según las expresiones dadas por Pauly, [PAUL88], se calcula en función del ángulo  $\theta$  que forma el haz con el detector, la intensidad de las moléculas en la dirección axial, suponiendo una distribución de moléculas de tipo coseno.

$$I_o = \frac{N_o \bar{v}}{4\pi} \cos\theta A_{ef} \quad (\text{A-17})$$

siendo  $N_o$  la densidad de moléculas en la fuente,  $\bar{v}$  la velocidad promedio de las moléculas,  $A_{ef}$  el área efectiva del orificio salida del haz, y  $\theta$  el ángulo entre el haz y el detector.

Otra fórmula similar para calcular la intensidad es la dada en [BEIJ81]:

$$I_o = \frac{0.282 N_o \bar{v} A_{ef} \cos\theta}{\pi} \quad (\text{A-18})$$

donde  $\bar{v}$  viene dado por la expresión:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2RT_o}{W}} \quad (\text{A-19})$$

El número de moléculas por segundo que fluye a través de un área  $A_{ef}$  viene dado por la expresión:

$$M_o = \frac{I_o 2\pi}{N_A} \quad (\text{A-20})$$

El flujo de moléculas a la cámara de expansión se calcula a partir de  $M_o$  como:

$$F_1 = M_o R T_o \quad (\text{A-21})$$

donde  $R$  es la constante de los gases y  $T_o$  la temperatura en la fuente.

La densidad de moléculas al llegar al detector se calcula como:

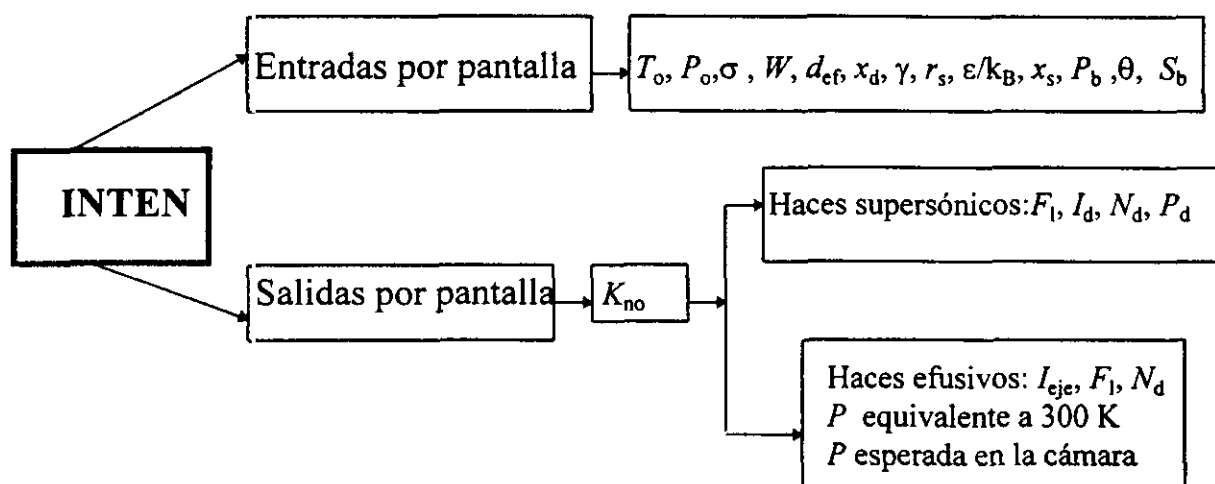
$$N_d = \frac{F_1}{v x_d^2} \quad (\text{A-22})$$

Conocida la densidad se puede calcular la presión parcial al llegar al detector.

A partir del flujo y la velocidad de bombeo  $S_b$  de la difusora se puede calcular la presión esperada en la cámara como:

$$P_b = \frac{F_1}{S_b} \quad (\text{A-23})$$

### Esquema del programa



```

C
C
C PROGRAMA INTEN.FOR
C
C PROGRAMA PARA EL CÁLCULO DE LA INTENSIDAD DE HACES SUPERSÓNICOS
C CONSIDERANDO QUE LA FUENTE ES DE SIMETRÍA AXIAL
C -----
C Las fórmulas son del libro de G.SCOLES (ED) "ATOMIC AND MOLECULAR
C BEAM METHODS", NEW YORK ,OXFORD UNIV.PRESS (1988) (CAP 2.)
C*****
C PROGRAMA PARA EL CÁLCULO DE LA INTENSIDAD DE HACES EFUSIVOS
C SE SUPONEN ORIFICIOS CIRCULARES COMO FUENTES
C Las fórmulas están sacadas de G.SCOLES (ED) "ATOMIC ..." pág.86.
C -----
C CÁLCULO DEL FLUJO EFUSIVO DE MOLÉCULAS A TRAVÉS DE UN PEQUEÑO
C ORIFICIO
C Según la fórmula (4.9) pág 86 del libro de G.SCOLES(ed) "ATOMIC..."
C *****
C
C IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C DOUBLE PRECISION No,N,Kn,Lo,MT,K,I,Is,Ias,Nd,Ns,nas,NXq
C REAL INT,M,CONTROL
C PARAMETER(PI=3.141593,G=2.415D16,R=83,U=2.33D-20,R2=8.314D7)
C PARAMETER (AV=6.02D23)
C R es la cte de los gases ,R2= cte de los gases en otras unidades
C
C PRINT*, 'ESTE PROGRAMA CALCULA EL FLUJO A LA CÁMARA, Y LA'
C PRINT*, 'INTENSIDAD , DENSIDAD Y PRESIÓN EN EL DETECTOR'
C PRINT*, 'PARA UN FLUJO HIDRODINÁMICO O EFUSIVO EN FUNCIÓN'
C PRINT*, 'DEL NÚMERO DE KNUDSEN Kn'
C PRINT*, 'TODAS LAS ENTRADAS Y SALIDAS SON POR PANTALLA'
C PRINT*, '.....'
C PRINT*, 'TEMPERATURA DE LA FUENTE (K)= '
C READ*, T0
C PRINT*, 'PRESIÓN EN LA FUENTE (MBAR)= '
C READ*, P0
C PRINT*, 'SIGMA(PARÁMETRO DEL POTENCIAL DE L-J (Aº), He=2.66, Ne=2.75'
C PRINT*, 'H2=2.76 Ar=3.33, O2=3.49, CH4=3.81, N2=3.7, CO=3.92, CO2=4 = '
C READ*, SIG
C PRINT*, 'PESO MOLECULAR (G/MOL)= '
C READ*, W
C PRINT*, 'DIÁMETRO DEL ORIFICIO DE LA FUENTE (CM)= '
C READ*, D
C PRINT*, 'Distancia fuente-punto de observación(cm)= '
C READ*, Xd
C PRINT*, 'GAMMA (Cp/Cv)= '
C READ*, Y
C
C Se puede introducir por pantalla la velocidad y el speed ratio experimentales.
C PRINT*, 'Uterminal (cm/s)= '
C READ*, vt
C PRINT*, 'speed ratio terminal= '
C READ*, sT
C

```

```

C Lo es el recorrido libre medio en la fuente (cm)
  Lo=T0*U/(SIG*SIG*1E-8*1E-8*P0*0.75)
C No es la densidad de moléculas en la fuente (cm-3)
  No=P0*G*(300/T0)
C Kn es el n° de Knudsen
  Kn=Lo/D
C AR es el área en cm2 del orificio de salida
  AR=PI*D*D/4.D0
C -----
C C1 es un parámetro para el cálculo de la superficie límite
C A, B son parámetros para el cálculo del speed-ratio terminal
C K es el "peaking factor", y F es un parámetro que depende de GAMMA
C -----
  IF (Kn.GT.0.01.AND.Kn.LT.1.) then
C   PRINT*, '*****ZONA INTERMEDIA*****'
  CONTROL=1
  GOTO 10
77 GOTO 60
  END IF
  IF (Kn.LT.0.01) GOTO 10
  IF (Kn.GT.1.) GOTO 60
10 IF (Y.EQ.1.67) GOTO 20
  IF (Y.LT.1.67) GOTO 11
20 C1=3.232
  A=.527
  B=.545
  K=2
  F=.513
  GOTO 50
11 IF (Y.EQ.1.40) GOTO 30
  IF (Y.LT.1.40) GOTO 31
30 C1=3.606
C  A=.783
  a=.85
C  B=.353
  B=.325
  K=1.47
  F=.484
  GOTO 50
31 IF (Y.EQ.1.2857) GOTO 40
40 C1=3.971
  A=1.022
  B=.261
  K=1.18
  F=.474
50 CONTINUE
C -----
C
  PRINT*, 'N° DE KNUDSEN=', Kn
  PRINT*, '***** FLUJO HIDRODINÁMICO *****'
  PRINT*, 'RADIO DEL SKIMMER (CM)='
  READ*, RS
  PRINT*, 'E/K(PARÁMETRO L-J)(KELVIN) (He=10.9, Ne=43.8, H2=39.6'

```

```

PRINT*, 'Ar=144.4,O2=115,CH4=148,N2=90.,CO=32.8,CO2=190)= '
READ*,E
PRINT*, 'DISTANCIA ENTRE LA TOBERA Y EL SKIMMER (CM)= '
READ*,Xs
PRINT*, 'presión residual, Pb (mbar)= '
read*,Pb
C -----
C
C VT es la velocidad de flujo máxima permitida, la real puede ser algo mas baja
  VT=SQRT(2*R2*Y*T0/(W*(Y-1)))
C   ST="Terminal speed ratio" ([Mill88] pág30)
C   ST1 es la sección eficaz de colisión.
  ST1=SIG*SIG*1E-8*1E-8*((53*4*E/T0)**(1./3.))
  ST2=ST1*No*D*sqrt(2.)
  ST=A*(ST2**B)
  MT=SQRT(2/Y)*ST
C Xq es la distancia a la "Quitting surface"
  Xq=D*((MT/C1)**(1/(Y-1)))
C K="peaking factor" (Beijerinck y Verster)
C F=((Y/(Y+1))**.5)*((2/(Y+1))**(1/(Y-1)))
C -----
C Densidad ideal en el punto de observación. Sin skimmer ni atenuación
  I=K*F*No*D*D*SQRT(R2*T0/(W*8))
  nd=I/(xd*xd*vt)
C -----
C Densidad en el punto de observación teniendo en cuenta el apantallamiento
C del skimmer ([Mill88], pág 33). Corresponde aproximadamente a la "narrow virtual
C source" de [Beij81].
  SRD=ST*RS*Xd/(Xq*(Xd-Xs))
  ssrd=srd*srd
  Is=I*(1-EXP(-SSRD))
  Ns=Is/(Xd*Xd*VT)
C -----
C Densidad en el punto de observación teniendo en cuenta el apantallamiento del
C skimmer y la atenuación debida al gas residual en la cámara de expansión.
  nres=Pb*G
  Ias=(I*exp(-nres*st1*(xs-xq)))*(1-exp(-ssrd))
  Nas=Ias/(xd*xd*Vt)
C   TA es la velocidad del sonido
  TA=SQRT(Y*R2*T0/W)
  TC=R*300.*No
  TD=(Y+1)/(2*(Y-1))
  TE=((Y+1)/2)**(-TD)
C Flujo (Kohl.Diplomarbeit (Gott.1979),pag, 22, 23)
  T1=TA*AR*TC*TE/AV
  PRINT*, 'FLUJO (MBAR*L/SG)= ',T1
  print*, 'Distancia de la superficie limite= ',Xq
  PRINT*, 'Speed ratio terminal= ',ST
  PRINT*, 'intensidad axial sin skim.(molec/sr/s)= ',I
  PRINT*, 'intensidad axial con skimmer(molec/sr/s)= ',Is

```

```

PRINT*, 'densidad en el punto de observación(cm-3)'
PRINT*, 'sin skimmer=', Nd
PRINT*, 'densidad en el punto de observación(cm-3)'
PRINT*, 'con skimmer=', Ns
PRINT*, 'densidad en el punto de observación(cm-3)'
PRINT*, 'con atenuación y skimmer=', nas
C
IF (CONTROL.NE.1) THEN
GOTO 100
ELSE
GO TO 77
ENDIF
C *****
60 CONTINUE
PRINT*, 'Nº DE KNUDSEN=', Kn
PRINT*, '*****FLUJO EFUSIVO*****'
PRINT*, 'ÁNGULO DETECTOR-EJE DEL HAZ (GRAD)='
READ*, ZG
PRINT*, 'VELOCIDAD DE BOMBEO (L/S)='
READ*, S
Z = ZG*PI/180.D0
N = No*AR*DCOS(Z)/(4*PI*Xd*Xd)
P = N/G
C INT es la intensidad en partículas/(s*sr)
INT = 1.480E22*P0*AR/SQRT(W*T0)
C M es el nº de moles por segundo que fluyen a través de AR
M = INT*2*PI/6.022E23
C FL es el flujo en mbar*l/s para un temperatura de 300 K en la cámara
FL = M*R*300
C P1 es la presión en la cámara en mbar para el flujo y la velocidad
C de bombeo dados
P1 = FL/S
C *****
PRINT*, 'INTENSIDAD DEL HAZ (MOLEC/sr/s)=' , INT
PRINT*, 'DENSIDAD DEL HAZ EN EL DETECTOR (CM-3)=' , N
PRINT*, 'PRESIÓN EQUIVALENTE PARA T=300K (MBAR)=' , P
PRINT*, 'FLUJO A LA CÁMARA (MBAR*L/S)=' , FL
PRINT*, 'PRESIÓN ESPERADA EN LA CÁMARA (MBAR)=' , P1
100 STOP
END

```

## **APÉNDICE B**

## APÉNDICE B

### DETERMINACIÓN DE TEMPERATURAS TRANSLACIONALES

La temperatura translacional final ( $T_{l,\infty}$ ) asociada a la distribución de velocidades en la dirección de propagación de un haz molecular,  $f(v_{\parallel})$ , se obtiene a partir de medidas de "tiempo de vuelo" (TDV). Los fundamentos de esta técnica son sencillos (véase por ejemplo [AUER88] y las referencias allí citadas para una descripción detallada).

La velocidad de una partícula está directamente relacionada con el tiempo,  $t$ , que la partícula tarda en recorrer una distancia  $z$ , mediante la expresión:

$$v = \frac{z}{t} \quad (\text{B-1})$$

Así la distribución de velocidades  $f(v)$  de un grupo de partículas que viajan una distancia  $z$  en la misma dirección puede obtenerse a partir de la distribución de tiempos,  $g(t)$ , empleados en recorrer dicha distancia.

Las medidas de tiempo de vuelo consisten fundamentalmente en la resolución temporal de la señal que llega a un detector entre dos instantes de tiempo. Para fijar el origen de tiempos se coloca un modulador en el camino. Este modulador suele ser un chopper rotatorio con ranuras que "cortan" un pequeño pulso de partículas del haz. En este trabajo se eligió un chopper con dos aspas y dos ranuras rectangulares separadas  $180^\circ$  (ver Figura 2.10). Cuando el haz molecular pasa por una de las ranuras, por la otra pasa un rayo de luz que sensibiliza a un fototransistor cuya señal sirve de referencia para el origen de tiempos. Interesa que el pulso de moléculas sea lo más estrecho posible, por lo que el chopper debe girar a gran velocidad. Este pulso al moverse hacia el detector se va ensanchando a medida que las moléculas se separan entre sí según sus velocidades.

La señal en el detector está determinada por la forma precisa de la perturbación inicial introducida por el propio modulador, la distribución de tiempos de vuelo en el detector, y las características del propio detector.

Para determinar la distribución de velocidades moleculares a partir de la distribución medida de tiempos de vuelo, teniendo en cuenta los efectos mencionados se ha utilizado el programa TDVGAUSS. FOR, adaptado de un programa de F.J.Aoiz del Departamento de Química Física de la Universidad Complutense.

El programa supone una forma para la distribución de velocidades  $f(v)$  que depende de dos parámetros y transforma esta distribución en una distribución de tiempos de llegada,  $g(t)$ . La distribución  $g(t)$  se convoluciona con la "función puerta" de la ranura del chopper, y se tiene en cuenta el desfase entre el haz y el fotodiodo del chopper y las distorsiones producidas por el tiempo de vuelo de los iones y la respuesta electrónica del sistema de detección. La distribución de tiempos así obtenida se compara con la observada  $G_{\text{obs}}(t)$ .

La distribución de velocidades está relacionada con la distribución de tiempos  $g(t)$  mediante:

$$g(t) dt = f(v_1) dv_1 \quad (\text{B-2})$$

$$g(t) dt = -\frac{z}{t^2} f(v_1) dt \quad (\text{B-3})$$

La distribución de velocidades  $f(v_1)$  para un haz supersónico colimado suele escribirse como, [HABE85], (ver también el capítulo 1):

$$f(v_1) = C v_1^n \exp\left[-\frac{(v_1 - u)^2}{\alpha_1^2}\right] \quad (\text{B-4})$$

donde  $u$  es la velocidad de flujo,  $C$  una constante de normalización tal que  $\int f(v_1) dv_1 = 1$  y:

$$\alpha_1 = (2RT_1/W)^{1/2} \quad (\text{B-5})$$

El exponente  $n$  de la expresión (B-4) es igual a 2 cuando se miden distribuciones de densidad (como es nuestro caso, en que el detector es un ionizador por bombardeo electrónico), igual a 3 para un detector de flujo, e igual a 5 para un detector de energía (bolómetro). Conviene advertir aquí que en la bibliografía hay una cierta ambigüedad con respecto al exponente  $n$  de la expresión (B-4) y se encuentra con frecuencia tanto  $n=2$  como  $n=3$  sin aviso expreso de que la distribución considerada sea de densidad o de flujo. Para las distribuciones de velocidad analizadas en este trabajo, que son bastante estrechas, el factor exponencial lleva casi todo el peso de la distribución y el ajuste de las medidas tanto con  $n=2$  como con  $n=3$  conduce a los mismos parámetros ( $u_\infty$ ,  $\alpha_\infty$ ) dentro del error experimental.

Cuando la expansión (i.e. las colisiones) cesa, la velocidad de flujo alcanza su valor asintótico  $u_\infty$  (ver (1-36)) y la distribución de velocidades al llegar al detector será:

$$f(v_1) \sim v_1^2 \exp\left[-(v_1 - u_\infty)^2 / \alpha_{1,\infty}^2\right] \quad (\text{B-6})$$

Como parámetros ajustables de la distribución  $f(v_1)$  se utilizan la velocidad hidrodinámica asintótica  $u_\infty$  y el cociente de velocidades,  $S_{1,\infty}$ , que viene dado por:

$$S_{1,\infty} = \frac{u_\infty}{\alpha_{1,\infty}} \quad (\text{B-7})$$

Para cada  $S_{1,\infty}$ ,  $u_\infty$ , se genera una distribución y se compara con la distribución experimental. El error en la aproximación se calcula como suma de las diferencias en valor absoluto entre los puntos de la distribución distorsionada y los de la distribución medida. A

partir del "speed-ratio" ( $S_{1,\infty}$ ) que mejor ajusta la distribución de velocidades se calcula la temperatura traslacional final alcanzada en la expansión.

En general el margen de variación de  $u_\infty$  es pequeño, ya que su valor difiere poco de su valor máximo  $u_m$  dado por la ecuación (I-7). A partir de la pareja de valores  $u_\infty$ ,  $S_{1,\infty}$  que mejor reproduce la distribución medida de tiempos de llegada,  $G_{\text{obs}}(t)$ , se obtiene la temperatura traslacional:

$$T_{1,\infty} = \frac{(u_\infty / S_{1,\infty})^2 W}{2R} \quad (\text{B-8})$$

La función puerta  $A(t)$  depende fundamentalmente de la geometría del chopper y de la forma de los colimadores, [ALCA69]. Idealmente sería una función  $\delta(t)$  que tomaría los valores 0 ó 1 según pase o no el haz. En el caso de un chopper con ranuras rectangulares y un colimador también rectangular, la función puerta es aproximadamente trapezoidal. Se caracteriza por un tiempo de apertura para la ranura del chopper  $\tau_{\text{ch}}$ .

$$\tau_{\text{ch}} = \frac{\beta + \psi}{\omega} \quad (\text{B-9})$$

donde:

$\beta$  es el ángulo que forma la anchura de la ranura del chopper con el eje del haz.

$\psi$  es el ángulo que forma el diámetro efectivo del haz al llegar al chopper con el eje del haz.

$\omega$  es la velocidad angular de giro del disco.

Para  $\beta \gg \psi$  (ó  $\psi \gg \beta$ ) la función puerta es rectangular con  $\tau_{\text{ch}} = \beta/\omega$  (ó  $\psi/\omega$ ), si  $\beta = \psi$  la función puerta es triangular con  $\tau_{\text{ch}} = 2\beta/\omega$ .

Se puede elegir también una función puerta cuadrada o una función impulso ( $A(t) \sim \delta(t)$ ) si bien estas son menos realistas que las anteriores. Para un chopper de ranuras rectangulares y un colimador circular, que es nuestro caso, las funciones puerta tienen expresiones un poco más complicadas de tipo gaussiano, seno o coseno, [YOUN73].

En el programa se ha utilizado una función puerta en forma gaussiana:

$$A(t) = \exp[-4(t-t_p)^2 \ln 2 / \tau_g^2] \quad (\text{B-10})$$

siendo  $\tau_g$  la anchura a media altura de la gaussiana (FWHM) y  $t_p$  el pico de la distribución, donde se centra la gaussiana. La forma aproximadamente gaussiana de esta función puerta se verificó experimentalmente, como se describe en el capítulo 2.

El tiempo total de apertura de la ranura del chopper se puede calcular a partir de la geometría del chopper y de la cámara:

$$\tau_{ch} = \frac{d_{ch} + s}{\omega r} \quad (\text{B-11})$$

donde :

$d_{ch}$  es el diámetro efectivo de la sección del haz que ve el detector

$s$  es la anchura de la ranura

$r$  es la distancia desde el centro del disco al centro del haz

$\omega$  es la velocidad angular de giro del chopper

( $\beta \sim s/r$  ,  $\psi \sim d/r$ )

En primera aproximación este tiempo total de apertura vale  $\tau_{ch} \approx 2\tau_g$  (de hecho  $\tau_{ch}$  resulta ser aproximadamente igual a la anchura de la gaussiana a 0.1 de la altura del máximo).

El tiempo de vuelo de los iones (el tiempo que tardan los iones en recorrer la distancia entre  $z_1$  entre el ionizador y el detector) se calcula como:

$$t_{iones} = z_I \sqrt{\frac{W}{2E_I}} \quad (\text{B-12})$$

$W$  es el peso molecular de los átomos o moléculas en el haz y  $E_I$  es la energía cinética media de los iones (seleccionada en el espectrómetro).

Así la distribución observada de tiempos de llegada  $g_{obs}(t)$  se relaciona con la verdadera  $g(t)$

$$g_{obs}(t) = \int_{t-0.5\tau_{ch}}^{t+0.5\tau_{ch}} g(\xi) A(\xi-t) d\xi \quad (\text{B-13})$$

donde este tiempo  $t$  se corrige teniendo en cuenta el desfase entre el haz y el fotodiodo del chopper, y el tiempo de vuelo de los iones.

Además hay que tener en cuenta la distorsión producida por la respuesta electrónica del sistema de detección y la constante de tiempo ( $RC$ ) del amplificador. Para un amplificador de respuesta lineal, englobando ambas constantes como  $\tau'$ :

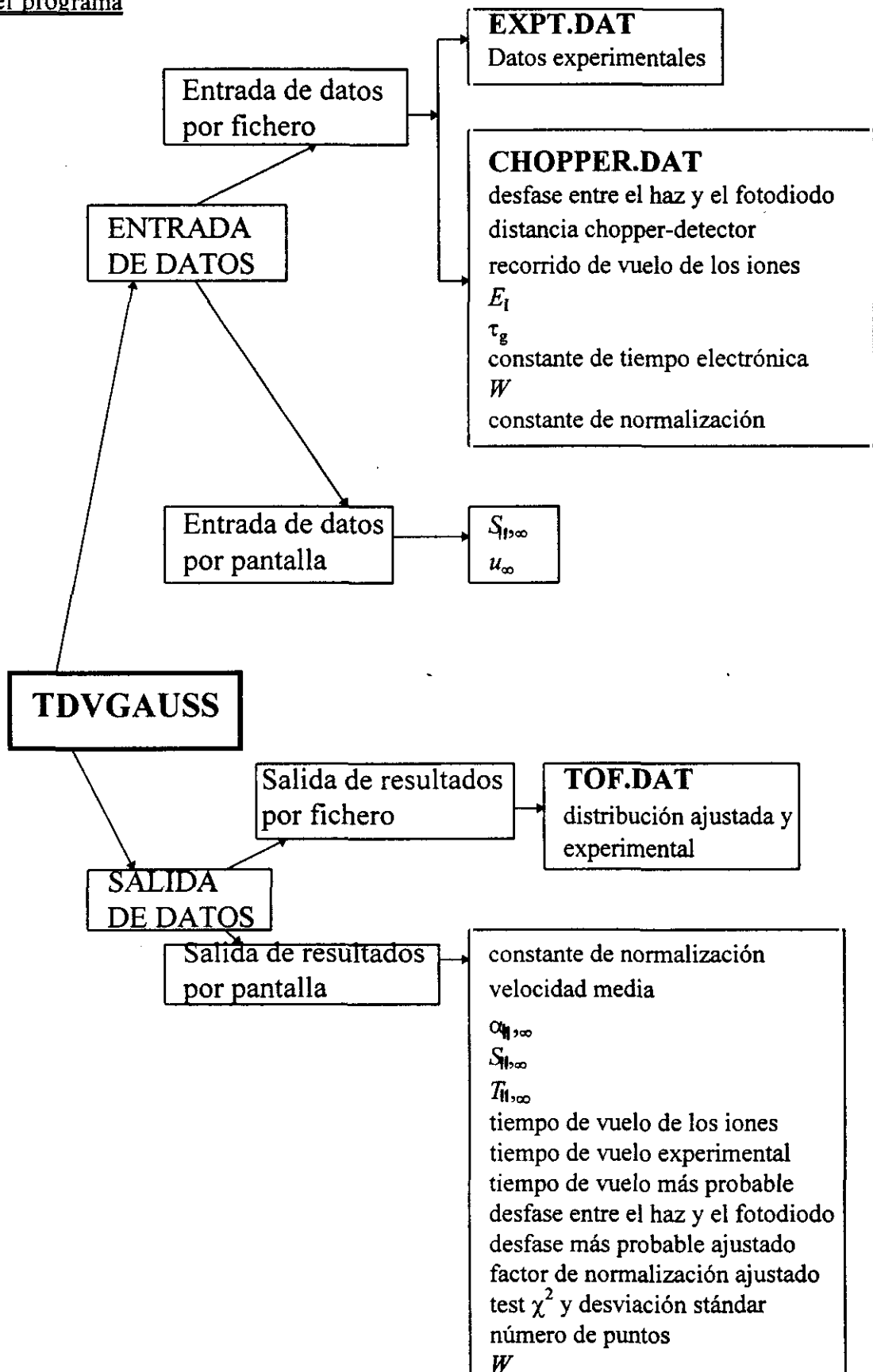
$$E(t) = \frac{1}{\tau'} \exp(-t / \tau') \quad (\text{B-14})$$

A la salida del amplificador

$$G_{obs}(t) = \int_0^{\infty} E(\lambda) g(t-\lambda) d\lambda \quad (\text{B-15})$$

No se incluyó en el ajuste la convolución debida a la imprecisión con que se conoce el lugar de ionización. Esta imprecisión se estima en 5 mm que frente al recorrido de vuelo de  $\sim 50$  cm, es del orden del 1 %.

## Esquema del programa





C LECTURA DEL FICHERO DE DATOS EXPERIMENTALES  
 C EXT(I)=tiempo experimental; EXYN(I)=voltios experimentales  
 C (Fichero de datos procedente del osciloscopio tektronix)

C-----  
 C

```
DO 35 I=1,1000
  READ(12,*,END=32) EXT(I),EXYN(I)
35 CONTINUE
32 NPTS=I-1
  WRITE(6,*) 'NPTS=',NPTS
```

C  
 C Tiempo experimental correspondiente al máximo

```
EYMAX=EXYN(1)
DO 30 I=2,NPTS
  IF (EYMAX .LT. EXYN(I)) THEN
    EYMAX=EXYN(I)
    EXTMAX=EXT(I)
  END IF
30 CONTINUE
```

C  
 C-----

C VSS es la velocidad de flujo terminal (no siempre coincide con la máxima)  
 C SMIN Y SMAX SON LOS SPEED-RATIOS MÁXIMO Y MÍNIMO  
 C Se puede ajustar haciendo un bucle al speed ratio  
 C pero con frecuencia es práctico ir sacando el ajuste  
 C con cada speed-ratio por pantalla

C-----  
 C

```
PRINT*, 'Ut='
read*, VSS
C PRINT*, 'SMIN='
PRINT*, 'S='
READ*, SMIN
C PRINT*, 'SMAX='
C READ*, SMAX
SMAX=SMIN
C PRINT*, 'INTERVALO='
C READ*, VAL
VAL=1
H=DBLE(1/VAL)
LMIN=SMIN*H
LMAX=SMAX*H
```

C-----  
 C

C ALPHAS=velocidad térmica (m/s).  
 C VAV es la velocidad media (m/s).  
 C VAV =  $\langle v \rangle$  (m/s).  
 WM=0.0  
 DO 1 L=LMIN,LMAX  
 S(L)=L/H  
 ALPHAS=VSS/S(L)  
 ANORM=1/Z/DSQRT (PI)/(0.5+S(L)\*\*2)  
 VAV=VSS\*(1.0+DSQRT(6.0+S(L)\*\*2)/S(L))/2.0

```

      TS=AM*ALPHAS*ALPHAS/(2.0*8.31434E+03)
C .....
C Tiempo de vuelo del ión en  $\mu$ s
      TION=71.99*ZI*DSQRT(AM/EI)
C .....
C
C CÁLCULO DE LAS RAÍCES Y PESOS DE LOS POLINOMIOS
C MP es el nº de puntos elegidos para la integración gaussiana
      A=-1.00D0
      B=1.00D0
C
C .....
C Llamada a la subrutina GAULEG para la integración
      CALL GAULEG(A,B,ABSCIS,WEIGHT,MP)
C .....
      TMIN=0.00
C -----
C Corrección del tiempo con el tiempo de vuelo de los iones en el
C cuadrupolo TION y el tiempo de desfase haz-fotodiodo TDELAY
      DO 100 I=1,NPTS
      T(I)=EXT(I)-TION-TDELAY
      GLUV=Z*1.D06/T(I)
C
      DO 85 N=1,MP
      FUNK(N)=0.0
      FUNJ(N)=0.0
      85 CONTINUE
C
C -----
C INTEGRACIÓN CON UNA CUADRATURA DE GAUSS-LEGENDRE
C FUNCIÓN PUERTA FORMA GAUSSIANA CON FWHM=TG
C EL LÍMITE DE INTEGRACIÓN DEBE SER EL TIEMPO TOTAL DE
C APERTURA QUE ES APROXIMADAMENTE (TAU=(d+s)/w*r)
C d = diámetro efectivo del haz al llegar al chopper.
C s = anchura de la ranura del chopper.
C r = distancia desde el centro del aspa del chopper hasta el
C     centro del haz.
C w = velocidad angular de giro del chopper.
C
C SUPONDREMOS QUE EL TIEMPO TOTAL DE APERTURA ,TAU, ES EL
C TIEMPO QUE CORRESPONDE AL VALOR 0.1 DE LA GAUSSIANA
C
C TAU Y TG SE RELACIONAN MEDIANTE:
      TAU=TG/SQRT(.217)
      A=T(I)-0.5*TAU
      IF (A.LT.0.0) A=0.0
      B=T(I)
      DO 80 J=1,MP
      U=0.5*(ABSCIS(J)*(B-A)+(B+A))
      IF (U.LT.TMIN ) GO TO 80
C
C -----
C (RC) cte de tiempo electrónica ( $\mu$ s)

```

C Convolución con RC

```
C -----
  ARG0=(T(I) -U)/TEL
  IF (ARG0.GT.25) THEN
  E=0.
  ELSE
  E=DEXP(-(T(I)-U)/TEL)
  END IF
```

C  
C Límites de integración

```
C1=U-0.5*TAU
C2=U+0.5*TAU
```

```
C -----
  DO 70 K=1,MP
  X=0.5*(ABSCIS(K)*(C2-C1)+(C2+C1))
  IF (X.LE.20.00) GO TO 70
```

C \*\*\*\*\*

C ARGUMENTO DE LA FUNCIÓN PUERTA GAUSSIANA EXPRESADA EN FUNCIÓN  
C DEL LÍMITE DE INTEGRACIÓN (TAU = FW A 0.1)

```
ARG=9.2102*((X-U)/TAU)**2
```

C \*\*\*\*\*

C EL ARGUMENTO DE LA FUNCIÓN PUERTA CON FORMA GAUSSIANA  
C EXPRESADA EN FUNCIÓN DEL FWHM (TG) ES:

```
C ARG=4*.LOG(2.)*((X-U)/TG)**2
```

```
C -----
  IF (ARG.GT.15.) THEN
  AD=0
  ELSE
  AD=DEXP(-ARG)
  END IF
```

C  
C -----

C GLOX es la velocidad

C G es la distribución de velocidades

```
GLOX=Z*1.0D+06/X
GLUX=GLOX/ALPHAS-S(L)
```

C  
C -----

C Convolución con la función puerta  
IF (DABS(GLUX).GT.10.) THEN

```
G=0.0
ELSE
G=GLOX**4*DEXP (-GLUX**2)
END IF
```

```
FUNK(K)=AD*G
```

```
70 CONTINUE
```

```
Y1(J)=0.5*(C2-C1)*GAUSEV(FUNK,WEIGHT,MP)
```

```
FUNJ(J)=E*Y1(J)
```

```
80 CONTINUE
```

```
Y(I)=0.5*(B-A)*GAUSEV(FUNJ,WEIGHT,MP)
```

C  
C -----

```

C CÁLCULO DEL TIEMPO DE VUELO, (incluido el tiempo de vuelo del ión)
C -----
C Valores máximos
C YMP es el valor máximo de la distribución simulada (convolucionada)
C TMP es el tiempo correspondiente al máximo de la distribución simulada (YMP)
  if (Y(I).LT.YMP) GO TO 100
    YMP=Y(I)
    TMP=EXT(I)
  100 CONTINUE
C
C -----
C Normalización de las amplitudes
C
C YN(I) son las amplitudes normalizadas
C se normalizan con el valor máximo YMP
  DO 120 I=1,NPTS
    YN(I)=Y(I)/YMP
  120 continue
C
C -----
  SUMT=0.0
  SUMS=0.0
C
  DO 300 I=1,NPTS
    SUMT=SUMT+Y(I)*EXYN(I)
    SUMS=SUMS+Y(I)*Y(I)
  300 CONTINUE
C
  CONV=SUMT/SUMS
  CONV2=EYMAX/YMP
C
C -----
C TEST CHI-CUADRADO Y DESVIACIÓN STANDARD
  SUM2=0.0
  DO 301 I=1,NPTS
    Y(I)=Y(I)*CONV2
    SR=Y(I)-EXYN(I)
    SUM2=SUM2+SR*SR
  301 CONTINUE
  CHISQR=SUM2
  SD=SQRT(SUM2/(NPTS-2))
C
C -----
C SE ESCRIBE EL FICHERO QUE CONTIENE LOS DATOS EXPERIMENTALES
C Y LOS AJUSTADOS
C -----
C   DO 330 I=1,NPTS
C   WRITE (8,200) EXT(I),EXYN(I),Y(I)
C 200 FORMAT (0PF8.1,2X,4(1PE11.4,2x))
C 330 CONTINUE
C
C -----
C SE CALCULA LA SUMA DE LAS DIFERENCIAS ENTRE DATOS AJUSTADOS Y

```

## C EXPERIMENTALES.

```

C -----
  WT=0.0
  DO 340 I=1,NPTS
  DIF(I)=ABS(Y(I)-EXYN(I))
  WT=WT+DIF(I)
340 CONTINUE
  IF (WM.EQ.0.0) GOTO 1050
  GOTO 1055
1050 WM=WT
  SF=S(L)
  DO 1065 I=1,NPTS
  PA(I)=Y(I)
1065 CONTINUE
  GOTO 1
1055 COM1=WT-WM
  IF(COM1.LT.0.0) GOTO 1050
  1 CONTINUE
C
C -----
C SE ESCRIBEN LOS RESULTADOS POR PANTALLA Y EN EL FICHERO FINAL.DAT
  ALPHASF=VSS/SF
  ANORMF=1/Z/DSQRT(PI)/(0.5+SF**2)
  VAVF=VSS*(1.0+DSQRT(6.0+SF**2)/SF)/2.0
C -----
C TSF es la temperatura translacional terminal
  TSF=AM*ALPHASF*ALPHASF/(2.0*8.31434E+03)
  WRITE (6,180) AM,VSS,YNORM
  WRITE (9,*) am
  WRITE (9,*) VSS
180 FORMAT(/ 4X,'MASA(g)=' ,F10.2/4X,'vs(m/s)=' ,F10.2/4X,
# 'Norm.Factor=' ,1PE11.3)
  WRITE(6,360) VAVF
360 FORMAT(4X,'<v> (m/s)=' ,F10.2)
  WRITE(6,138) ALPHASF
138 FORMAT(4X,'alphas (m/s)=' ,F10.2)
  WRITE (6,139) SF,TSF
  WRITE (9,*) sf,tsf
139 FORMAT (4X, 'Speed Ratio =' ,F10.2/4X,'Ts (in K) =' ,F10.2)
C -----
C Escitura de resultados por pantalla
  WRITE(6,140) TION
140 FORMAT (4X,'TDV del ión en el cuadrupolo=' ,F10.4/)
  WRITE(6,201) EXTMAX
201 FORMAT (4x,'TIEMPO EXP MÁS PROBABLE TIME (in  $\mu$ s) ',F9.3)
  WRITE(6,202) TMP
202 FORMAT (4X,'TIEMPO DE LA CONVOLUCIÓN MÁS PROBABLE (in  $\mu$ s) ',F9.3)
  WRITE(6,203) TDELAY
203 FORMAT (4X,'DESFASE INICIAL (in  $\mu$ s)...',F7.2)
  WRITE(6,204) EXTMAX-TMP+TDELAY
204 FORMAT (4X,'EL NUEVO DESFASE DEBERÍA SER ',F7.2)
  WRITE(6,205) CONV2
205 FORMAT (4X,'EL FACTOR DE NORMALIZACIÓN ES ',1PE12.5)

```

```

WRITE(6,206) CHISQR,SD
206 FORMAT(4X,'CHISQR =',1PE10.3,4X,'DESVIACIÓN STAND.=',1PE10.3)
C
C -----
C SE ESCRIBEN LA DISTRIBUCIÓN EXPERIMENTAL Y LA CONVOLUCIÓN EN EL
C FICHERO TOF.DAT
DO 390 I=1,NPTS
WRITE(8,200) EXT(I),EXYN(I),PA(I)
200 FORMAT(0PF8.1,2X,4(1PE11.4,2X))
390 CONTINUE
STOP
END
C
C*****
FUNCTION GAUSEV (FUNC,WEI,MP)
C
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 WEI(MP)
dimension func(1)
sum=0.0
do 10 j=1,MP
sum=sum + wei(j)* func(j)
10 continue
gausev = sum
RETURN
END
C
C-----
C
SUBROUTINE GAULEG(X1,X2,X,W,N)
C ESTA SUBROUTINA GENERA LAS RAÍCES Y PESOS DE LOS POLI.DE LEGRENDRE
C PARA UNA CUADRATURA DE GAUSS-LEGENDRE
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 X1,X2,X(N),W(N)
PARAMETER(EPS=3.D-15)
M=(N+1)/2
XM=0.5*(X2+X1)
XL=0.5*(X2-X1)
DO 12 I=1,M
Z=COS(3.141592654D0*(I-.25D0)/(N+.5D0))
1 P1=1.D0
P2=0.D0
DO 11 J=1,N
P3=P2
P2=P1
P1=((2.D0*J-1.D0)*Z*P2-(J-1.D0)*P3)/J
11 CONTINUE
PP=N*(Z*P1-P2)/(Z*Z-1.0D0)
Z1=Z
Z=Z1-P1/PP
IF(ABS(Z-Z1) .GT. EPS) GO TO 1
X(I)=XM-XL*Z
X(N+1-I)=XM+XL*Z

```

W(I)=2.0D0\*XL/((1.D0-Z\*Z)\*PP\*PP)

W(N+1-I)=W(I)

12 CONTINUE

RETURN

END

**APÉNDICE C**

## APÉNDICE C

### ESTIMACIÓN DE TEMPERATURAS ROTACIONALES

Para estimar la temperatura rotacional correspondiente a los espectros de vibración-rotación de espectroscopía Raman estimulada (SRS), enfriados en chorros supersónicos se ha procedido a su simulación.

Todas las medidas de este trabajo corresponden a ramas Q ( $\Delta J=0$ ) de bandas totalmente simétricas y suponemos que toda la señal proviene del scattering isótropo, ya que para las especies estudiadas el grado de despolarización es pequeño, [WEBE73].

Para cada espectro experimental se ha calculado un espectro teórico cuya temperatura se ha variado hasta conseguir la mejor simulación. En primer lugar se obtienen los espectros de barras (las intensidades relativas y sus frecuencias correspondientes).

Para la parte isótropa del scattering las intensidades relativas (proporcionales a las poblaciones de cada nivel) se construyen en la forma:

$$I_{Jc} \sim g_c (2J+1) \exp(-B_v J(J+1) / k_B T_{rot}) \quad (C-1)$$

donde se ha supuesto una distribución de Boltzmann.

$E_r = B_v J(J+1)$  es la energía rotacional ( $B_v$  es la constante rotacional),  $g_c$  es la degeneración de cada nivel,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T_{rot}$  es la temperatura rotacional. Las frecuencias correspondientes son las frecuencias de vibración-rotación.

Una vez que se tiene el espectro de barras se convoluciona este espectro con una función gaussiana de anchura a media altura (FWHM) variable según la molécula, y la distancia y la presión en el chorro.

En los casos en que la presión en la fuente es muy elevada y las distancias en el chorro muy cortas ( $x/d < 1$ ) la convolución con gaussianas no reproduce bien la forma de línea experimental. Para tener en cuenta también el ensanchamiento de las líneas por colisión además de hacer la convolución con gaussianas se añade una contribución lorentziana, (ver los comentarios sobre formas de línea en el capítulo 4).

### INFLUENCIA DEL PESO ESTADÍSTICO Y EL SPIN NUCLEAR

#### Molécula de CH<sub>4</sub>

La molécula de CH<sub>4</sub> es una molécula trompoe esférica tetraédrica (perteneciente al grupo puntual T<sub>d</sub>). El spin nuclear de cada hidrógeno es I=1/2 y del C es I=0, existen por tanto tres especies de niveles rotacionales A, E, y F correspondientes a un spin nuclear total T = 2, 0, y 1 respectivamente. Los niveles con diferente simetría no se interconvierten unos

con otros, sólo entre sí.



La proporciones de estas tres variedades se mantienen en la forma 5:2:9 (A:E:F), que es la proporción correspondiente a temperatura ambiente, [HERZ91<sup>b</sup>].

Las energías rotacionales de los niveles en  $\text{cm}^{-1}$  se han tomado de la referencia [TARR75]. La degeneración  $g_C$  de cada nivel es  $g_C = 5, 5, 3, 3, 2$  para  $C = A_1, A_2, F_1, F_2,$  y  $E$ , [OWYO78]. El valor de  $g_C(2J+1)$  viene tabulado en [HERZ91<sup>b</sup>].

Las intensidades relativas están normalizadas teniendo en cuenta las proporciones relativas de cada especie de simetría.

$$\Sigma I_{JA} = 5, \Sigma I_{JE} = 2, \Sigma I_{JF} = 9$$

Las frecuencias correspondientes a estos espectros de vibración-rotación se han tomado de la referencia [SANT92]. Estas frecuencias se calcularon a partir de espectros SRS de metano estanco (a 300 K) y a 77 K, en el mismo laboratorio del Departamento de Física Molecular, donde se han realizado los espectros que se presentan en esta memoria.

### Molécula de $N_2$

La molécula de  $N_2$  es una molécula diatómica lineal homonuclear perteneciente al grupo puntual  $D_{\infty h}$ . Para los niveles con  $J$  impar el peso estadístico es  $(2I+1)(I+1)$ , para los niveles con  $J$  par es  $(2I+1)I$  [HERZ91<sup>a</sup>]. El spin nuclear  $I$  de cada  $N$  es  $I=1$ , por tanto el peso estadístico es igual a 6 para  $J$  impar y 3 para  $J$  par. En el programa se ha normalizado a la suma de los pesos estadísticos eligiéndose  $2/3$  para los niveles con  $J$  impar y  $1/3$  para los niveles con  $J$  par.

La relación de pesos de spin nuclear para transiciones con valores sucesivos de  $J$  es  $(I+1)/I$ , que es igual a 2. Por tanto los niveles con  $J$  impar tienen el doble de intensidad que los niveles con  $J$  par. Por tanto la molécula de  $N_2$  tiene dos variedades diferentes: una variedad *orto* (le faltan los niveles con  $J$  impar) y una variedad *para* (le faltan los niveles con  $J$  par). La constante rotacional  $B_v = 1.998 \text{ cm}^{-1}$  se ha tomado de la referencia [HUBE79].

### Molécula de $O_2$

La molécula de  $O_2$  es una molécula diatómica lineal homonuclear perteneciente al grupo puntual  $D_{\infty h}$ . El spin nuclear de cada oxígeno es  $I = 0$ , la función de ondas  $\Psi_e$  es antisimétrica por lo que los niveles con  $J$  par son "prohibidos" y en el espectro aparecen sólo las  $J$  pares (con peso estadístico 1) [HERZ91<sup>a</sup>]. La constante rotacional  $B_v = 1.44 \text{ cm}^{-1}$  de la molécula de  $O_2$  se ha tomado de la referencia [HUBE79].

### Molécula de $CO_2$

La molécula de  $CO_2$  es una molécula lineal perteneciente al grupo puntual  $D_{\infty h}$  con

centro de simetría. El spin nuclear del C es  $I=0$  y cada oxígeno tiene también  $I=0$ , por tanto el spin nuclear de la molécula de  $\text{CO}_2$  es igual a cero. La función de ondas  $\Psi_e$  es simétrica por lo que no existen los niveles con  $J$  impar, y en el espectro aparecen sólo las  $J$  pares con peso estadístico 1. [HERZ91<sup>b</sup>]. La constante rotacional  $B_v=0.39021 \text{ cm}^{-1}$  de la molécula de  $\text{CO}_2$  se ha tomado de la referencia [HERZ91<sup>b</sup>].

### CÁLCULO DE LAS FRECUENCIAS VIB-ROTACIONALES

La energía vibracional tiene la expresión:

$$E_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 \quad (\text{C-2})$$

siendo  $v$  el nivel vibracional y  $\omega_e$  la frecuencia de la transición.

La energía rotacional se puede escribir como:

$$E_r = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (\text{C-3})$$

siendo  $B_v$  la constante rotacional,  $D_v$  la constante de distorsión centrífuga, y  $J$  el nivel rotacional correspondiente. Tanto  $B_v$  como  $D_v$  tienen distintos valores para los distintos estados de vibración.

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{C-4})$$

siendo  $B_e$  la constante rotacional en el equilibrio y  $\alpha_e$  la constante que da cuenta de la desviación del equilibrio.

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{C-5})$$

igualmente  $D_e$  es la constante de distorsión centrífuga en el equilibrio y  $\beta_e$  la desviación del equilibrio.

Tanto  $\alpha_e$  como  $\beta_e$  están relacionadas con  $B_v$  y  $D_v$  respectivamente por diversas expresiones que no vamos a incluir aquí, según se consideren distintas funciones de energía potencial.

Para las moléculas que estamos considerando los términos que van con  $\omega_e y_e$ ,  $\omega_e z_e$  son muy pequeños frente al término cuadrático ( $\omega_e x_e$ ) por lo que se desprecian en primera aproximación. A su vez  $D_v$  es pequeño frente a  $B_v$  y es sólo realmente importante para valores altos de  $J$ . Como en un chorro supersónico sólo están poblados los niveles rotacionales con  $J$  bajos, sobre todo a valores de  $x/d_{ef}$  grandes (que corresponden a temperaturas rotacionales más bajas), se puede despreciar  $D_v$  frente a  $B_v$ .

La diferencia de energía entre niveles vibracionales se escribe entonces como:

$$E_{v'} - E_v = \omega_e (v' - v) [1 - x_e (v' + v + 1)] \quad (\text{C-6})$$

y la diferencia de energía rotacional:

$$E_{r'} - E_r = -\alpha_e J(J+1) [v' - v] \quad (\text{C-7})$$

Para una transición entre dos niveles  $v' = 1$  y  $v = 0$ , con lo que la diferencia de energías entre los dos niveles se escribe como:

$$E_{r'} - E_r = -\alpha_e J(J+1) \quad (\text{C-8})$$

$$E_{v'} - E_v = \omega_e - 2\omega_e x_e \quad (\text{C-9})$$

Por tanto las frecuencias de un espectro Raman de vibración-rotación vienen dadas por la siguiente expresión:

$$v = \omega_e - 2\omega_e x_e - \alpha_e J(J+1) \quad (\text{C-10})$$

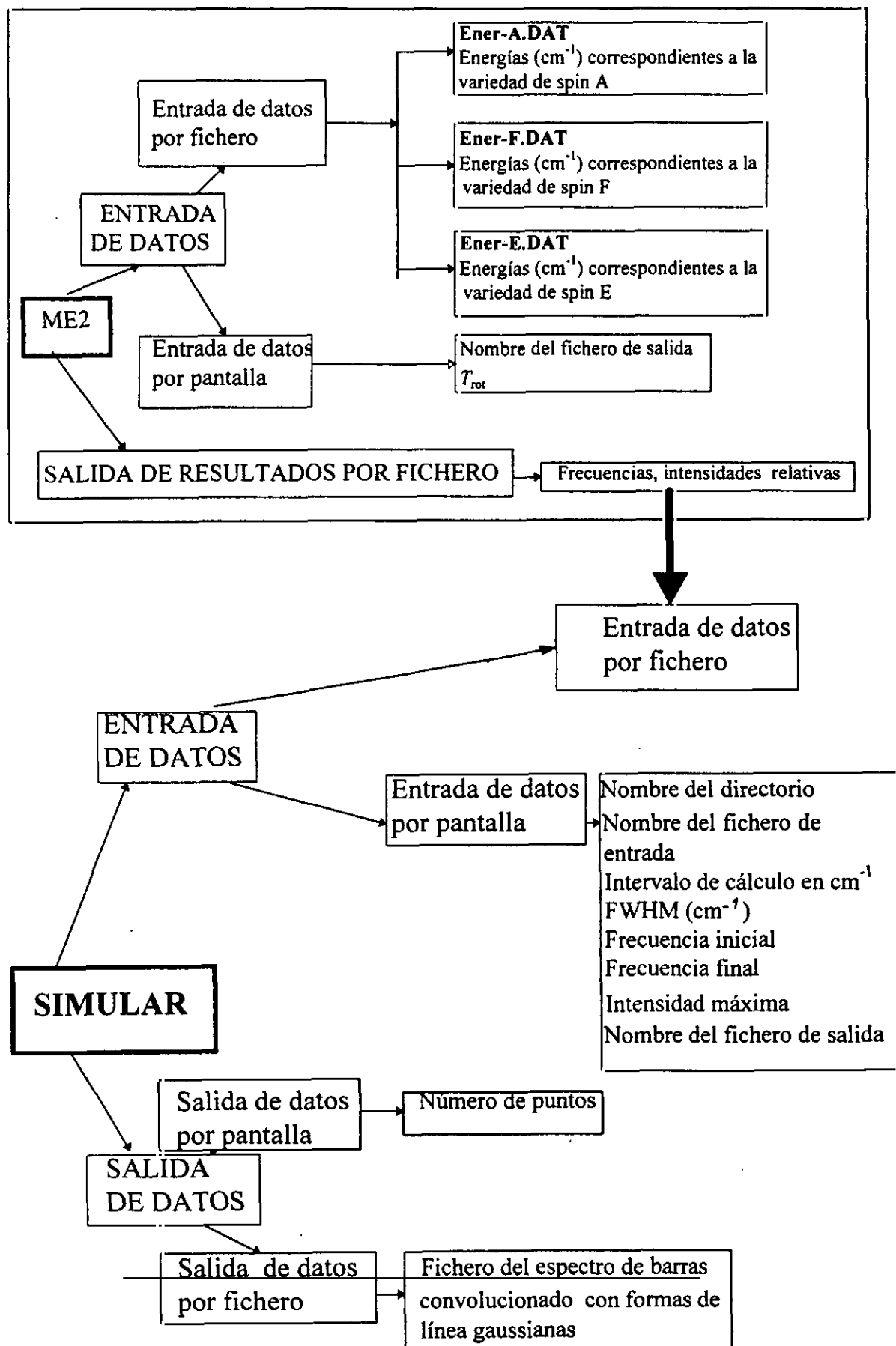
Las expresiones de  $\omega_e$ ,  $\alpha_e$  y  $x_e$  se han tomado de las referencias [HUBE78], [HERZ91<sup>b</sup>].

Para cada una de las moléculas estudiadas se ha realizado un programa de cálculo numérico. En este apéndice se muestra únicamente el programa realizado para el cálculo de la temperatura rotacional de CH<sub>4</sub>, ME2. FOR, que es el que presenta mayor complejidad, debido a la presencia de las tres variedades de spin ya comentada. Para los otros tres programas, (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>) se tiene en cuenta la diferencia existente entre las transiciones que son prohibidas para cada molécula (J=par para O<sub>2</sub>, y J=impar para CO<sub>2</sub>, y ninguna prohibida para N<sub>2</sub>). En este último caso además hay que considerar que los niveles con J=impar están más poblados que los niveles con J par.

Una vez obtenido el espectro de barras se convoluciona con una forma de línea gaussiana por medio del programa SIMULAR. BAS.

El procedimiento de simulación consta de estos dos programas. A continuación se muestra el programa de convolución del espectro de barras calculado con el programa ME2.FOR con formas de línea gaussianas. Este programa (SIMULAR.BAS) ha sido adaptado de un programa realizado por P.Cancio, miembro del Departamento de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia.

Esquema del procedimiento de simulación de los espectros



---

```

c
c                               PROGRAMA ME2.FOR
c
c
c El programa calcula el espectro de barras de metano a una temperatura
c dada TT (en Kelvin)
c Se supone una distribución de Boltzmann y se tienen en cuenta los
c los pesos estadísticos y el spin nuclear
c   parameter (H=.69503,L1=5,L2=11,L3=4,LMAX=20)
c H=Kb*2*PI/h*c
c Kb es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck y c la
c velocidad de la luz
c
c   implicit double precision (a-h,o-z)
c   dimension BA(60),BF(60),BE(60)
c   dimension A(60),F(60),E(60),P(60),PP(60),FF(60)
c
c name3 es el nombre del fichero de salida (frecuencias-poblaciones)
c   character*20 name3
c   print*, 'Temperatura ='
c   read*, TT
c   print*, 'nombre del fichero ='
c   read*, name3
c -----
c Los ficheros ENER-i.DAT (i=A,F,E) contienen las energías Bi(L) de los
c niveles en cm-1,  $Bi(L) = Bi^*J*(J+1)$ 
c AMAX es el nº de energías de la variedad de spin A
c FMAX es el nº de energías de la variedad de spin F
c EMAX es el nº de energías de la variedad de spin E
c L1=AMAX-1
c L2=FMAX-1
c L3=EMAX-1
c LMAX es el nº de picos del espectro
c Se abren los ficheros de lectura de energías
c   open (unit=7,file='ener-A.DAT')
c   open (unit=5,file='ener-F.DAT')
c   open (unit=8,file='ener-E.DAT')
c Se abre el fichero de salida
c   open (unit=11,file=name3)
c Lectura de las energías
c   do 1 L=1,L1+1
c     read (7,*) BA(L)
c   1 continue
c   do 2 L=1,L2+1
c     read (5,*) BF(L)
c   2 continue
c   do 3 L=1,L3+1
c     read (8,*) BE(L)
c   3 continue
c -----
c Cálculo del factor exponencial de la población Boltzmann
c   do 25 L=1,L1+1
c     AJ=BA(L)/H/TT

```

```

A(L)=DEXP(-AJ)
25 continue
do 30 L=1,L2+1
FJ=BF(L)/H/TT
F(L)=DEXP(-FJ)
30 continue
do 35 L=1,L3+1
EJ=BE(L)/H/TT
E(L)=DEXP(-EJ)
35 continue
c g es la degeneración, = 5,3,3,2 para A,F1,F2,E
c [OWYO78], [HERZ91b]
c P(L) son la poblaciones de cada nivel
c  $P(L) = g*(2*j+1)*(2*k+1)*S(L)$  siendo  $S(L)=A(L),F(L),E(L)$ 
P(1)=5*A(1)
P(2)=9*F(1)
P(3)=10*E(1)+15*F(2)
P(4)=21*F(3)
P(5)=21*F(4)
P(6)=35*A(2)
P(7)=45*A(3)
P(8)=27*F(5)
P(9)=18*E(2)+42*E(3)
P(10)=33*F(6)+27*F(7)
P(11)=33*F(8)
P(12)=26*E(4)
P(13)=39*F(9)
P(14)=65*A(4)
P(15)=22*E(5)
P(16)=33*F(10)
P(17)=39*F(11)
P(18)=39*F(12)
P(19)=65*A(5)
P(20)=75*A(6)

c
c f(L) son las frecuencias en cm-1, tomadas de la referencia [SANT92]
c Se elige ff(L)=2916-2915, para una mejor representación
ff(1)=1.4812
ff(2)=1.5023
ff(3)=1.5433
ff(4)=1.5952
ff(5)=1.6035
ff(6)=1.6157
ff(7)=1.6438
ff(8)=1.6591
ff(9)=1.6696
ff(10)=1.7031
ff(11)=1.7275
ff(12)=1.7408
ff(13)=1.7508
ff(14)=1.7779
ff(15)=1.8036
ff(16)=1.8162

```

ff(17)=1.9140

ff(18)=1.9451

ff(19)=1.9727

ff(20)=1.9917

c

c Normalización de las poblaciones

SUMA=0.

DO 50 L=1,LMAX

SUMA=SUMA+P(L)

50 CONTINUE

do 60 L=1,LMAX

PP(L)=P(L)/SUMA

WRITE (11,\*) ff(L),PP(L)

60 continue

c

stop

end

## PROGRAMA SIMULAR.BAS

```
REM Este programa simula el espectro SRS vib-rotacional mediante la convolución
REM con formas de línea gaussianas del espectro de barras, frecuencias, poblaciones
REM (intensidades relativas)
```

```
REM El espectro de barras para las moléculas de N2, CH4, CO2, O2, se obtiene con
REM un programa previo (en FORTRAN)
REM Este programa está en TURBOBASIC
```

```
$Stack &H800
defdbl p
CLS
```

```
INPUT "En qué directorio están los ficheros: ",path$
ca$="DIR "+PATH$+"*.DAT"
PRINT CA$
SHELL CA$
```

```
LOCATE 20,1
INPUT "FICHERO DE ENTRADA : ",N$
```

```
I=0
N$=path$+"\ "+n$
MAXINT=0
```

```
REM Se abre el fichero de entrada
REM Espectro de barras (frecuencias, intensidades relativas)
```

```
OPEN N$ FOR INPUT AS#1
INPUT #1,N
```

```
Dim NU (N), IN (N)
```

```
FOR I=1 TO N
INPUT #1,NU(I),IN(I)
NEXT I
```

```
REM      Entradas por pantalla

input "Avance entre puntos en cm-1 (ej. 0.001 cm-1)  =";Paso

REM      Anchura de línea (FWHM)

input "Anchura del pico en cm-1 (ej. 0.001 cm-1)    =";Anc

NumPuntos =int((nu(n)+10*anc-(nu(1)-10*anc))/Paso)

Print "Número de Puntos a representar              =";NumPuntos

Print
dim F(NumPuntos), Y (NumPuntos)

Print "PULSE UNA TECLA PARA COMENZAR ..."

10: A$=INKEY$
   IF A$="" THEN GOTO 10
cls

   con=2.772588722/(anc*anc)
   pc=nu(1)-10*anc
   mc=int(pc*1000)
   pc=mc/1000
   f(0)=pc
   FOR J=1 TO NumPuntos
     ppp=pc+paso*j
     f(j)=ppp
     Y(J)=0
     print j,ppp,
     print using "####.####";f(j)
   NEXT J

rem mint=400

   j2=0
   FOR I=1 TO N
     fpi=nu(i)-anc*10
     j1=j2
     print i
     FOR J=j1 TO NumPuntos
       if (f(j) < fpi) then j2=j:goto 20
       L=-con*(F(J)-NU(I))^2
       if F(J) > (NU(I)+anc*10) then J=NumPuntos:goto 20
```

```

    IF L < -300 THEN 20
    Y(J)=Y(J)+IN(I)*EXP(L)
    IF Y(J) > MAXINT THEN MAXINT=Y(J)

rem x=10+(f(j)-fi)/(frec2-fi)*605
rem y=340-y(j)/mint*330
rem pset(x,y)

    20: NEXT J

cls

    NEXT I
    frec2=nu(n)+10*anc
    fi=nu(1)-10*anc
    screen 9
    odibu:

cls

    Input "Primer valor de Frecuencia (cm-1) a representar = ";FI$
    if fi$ < > "" then fi=val(fi$)

    Input "Último valor de Frecuencia (cm-1) a representar = ";Frec2$
    if frec2$ < > "" then frec2=val(frec2$)

    Input "Valor MÁS alto de la INTENSIDAD = ";MaxInt$
    if maxint$ < > "" then maxint=val(maxint$)

cls

REM   Se normaliza al valor máximo de la intensidad

    for j=0 to numpuntos
    x=10+(f(j)-fi)/(frec2-fi)*605
    y=340-y(j)/maxint*330
    pset(x,y)
    next j

    input "quieres dibujar otra zona";q$
    if q$="S" or q$="s" then odibu

INPUT "FICHERO DE SALIDA : ",S$
if S$="" then fin
OPEN S$ FOR OUTPUT AS#2
FOR J=1 TO NumPuntos

```

```
PRINT #2,using "#####.###";F(J);  
print #2,"      ";  
print #2,using "###.###";Y(J)  
NEXT J  
fin:  
  
print" OPERACIÓN TERMINADA."
```

## **APÉNDICE D**

## APÉNDICE D

### CÁLCULO DEL N° DE COLISIÓN ROTACIONAL: EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA ROTACIONAL EN EL JET

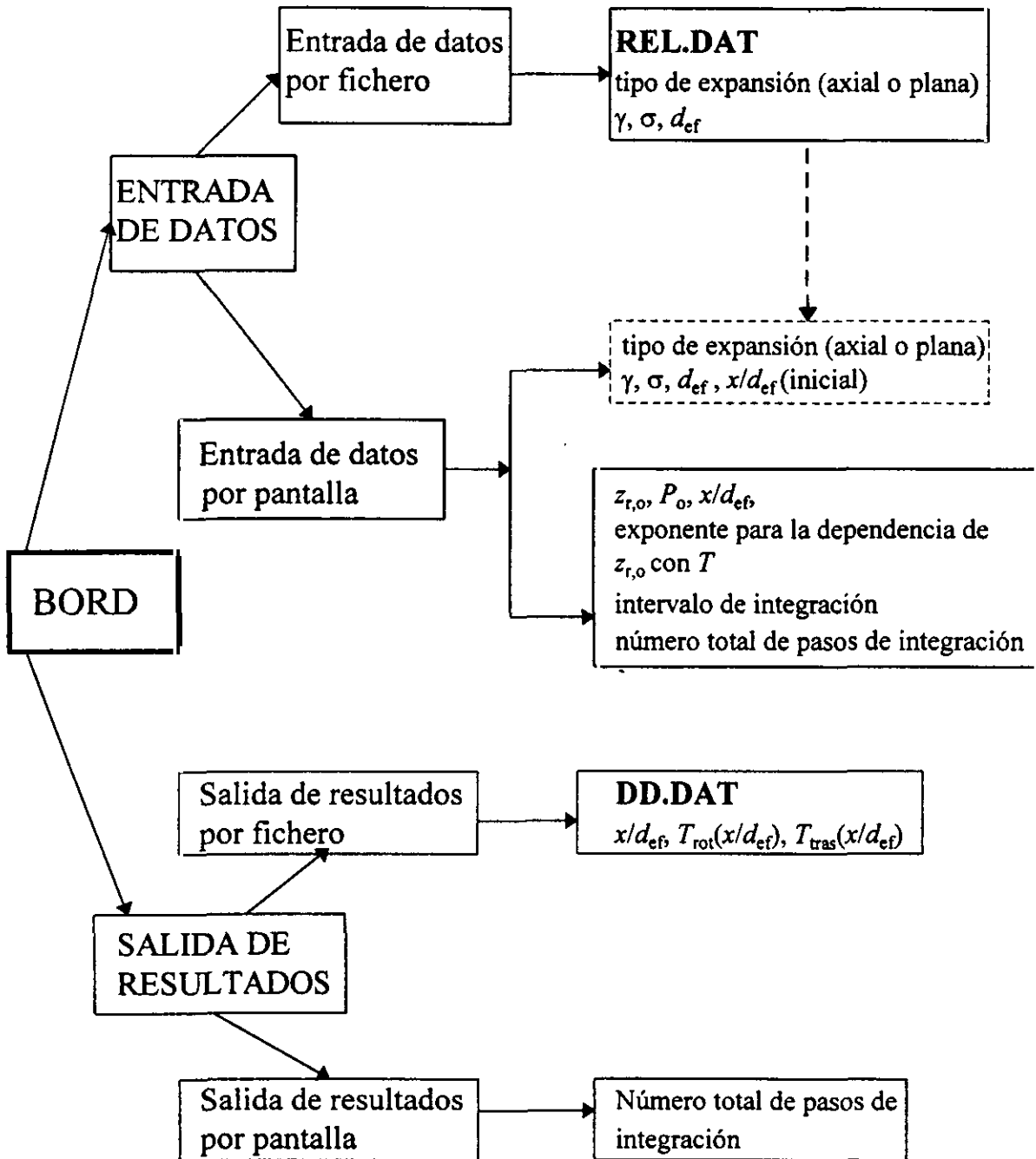
Se han escrito dos programas de cálculo numérico para estudiar la evolución de la temperatura rotacional en función del gas y de los parámetros en la fuente (presión, temperatura, diámetro efectivo). El primero de ellos (BORD. FOR) se ha aplicado a la relajación rotacional de sustancias puras ( $N_2$  y  $CH_4$ ). El segundo (BORMEZ. FOR) se ha aplicado a la relajación rotacional de mezclas ( $N_2$  y  $CH_4$  al 20% con He como gas portador).

Mediante el método de integración de Runge Kutta de cuarto orden, [PRES89], se integra la ecuación diferencial dada por (5-13), [GALL74], [QUAH79], [MILL88]. La dependencia del número característico de colisión rotacional con la temperatura se ha supuesto en la forma dada por la ecuación (5-15). Los parámetros utilizados en dicha expresión se muestran en la tabla VIII del capítulo 5. En función de los parámetros en la fuente anteriormente mencionados y del coeficiente adiabático se calcula el n° de Mach en función de  $x/d_e$  según la expresión dada por la ecuación (A-5), [ANDE72].

Como condición inicial se ha supuesto que para el valor  $x/d_e$  inicial la temperatura traslacional (isentrópica) y la rotacional son iguales. La versión abreviada del programa permite cambiar la presión en la fuente, el número de colisión a temperatura ambiente, el exponente para la dependencia con la temperatura, los valores inicial y final, y el paso de integración.

En el programa para estudiar la relajación en mezclas se integra la misma ecuación diferencial dada por (5-13) con un coeficiente  $B$  dado por (6-3). Tanto para las colisiones molécula-molécula como para las colisiones átomo-molécula se supone que, en general, el número rotacional de colisión disminuye con la temperatura según la ecuación (5-15). De hecho en nuestros cálculos hemos utilizado un  $z_r$  efectivo constante (lo que equivale a  $c=0$  en la ecuación (5-15)) para las colisiones de la molécula con He. El peso molecular reducido viene dado por la expresión (6-4), y los parámetros efectivos (coeficiente adiabático y peso molecular) se calculan en función de la fracción molar del gas, según las ecuaciones (6-1) y (6-2). Los parámetros utilizados en el programa se muestran en el capítulo 6.

## Esquema del programa



La línea a trazos indica que en la versión previa de este programa (primera vez que se ejecuta) se almacenan una serie de parámetros en el fichero REL.DAT. Para la segunda vez que se ejecuta el programa se leen ya los datos de dicho fichero, sin necesidad de volver a introducirlos por pantalla

```

C
C
C
C
C Este programa estudia la relajación rotacional de moléculas según el modelo dado
C en [MILL88], [GALL74], [QUAH79]
C
C      implicit double precision (A-H,O-Z)
C      double precision NNo,No,J,M
C      Parameter (To=300, pi=3.141593, R=8.314D7)
C -----
C X1 es la condición inicial para x/d, yo es la cond.inicial para Trot
C DO es la condición inicial para la derivada de la temperatura en función de x/d
C      parameter (Nmax=1,Nvar=1)
C      common /der/ J,M,ZO,B2,B3,et
C      dimension xx(10000),yy(nmax,10000),V(NMAX),yt(NMAX),dv(NMAX)
C      dimension TT(20000)
C      open (unit=8,file='rel.dat')
C TO es la temperatura en la fuente, R es la constante de los gases
C -----
C AXIAL = fuente de salida circular; PLANA = fuente en forma de rendija
C      print*,'¿Versión abreviada(0) ó completa(1)=?'
C      read*,pre
C      if(pre.eq.0) go to 901
C      if(pre.eq.1) go to 800
800 print*,'Si la tobera es axial teclea 1, si es plana teclea 2 = '
C      read*,COE
C      print*,'GAMMA es el coeficiente adiabático (Cp/Cv)'
C      print*,'Dar los siguientes valores si no se conoce'
C      print*,'GAMMA=1.67 monoatómicas, 1.4 diatómicas, 1.2857 poliatóm='
C      read*,G
C      Print*,'Diámetro de esferas rígidas de Lenard-Jones, (A)= '
C      read*,SIG1
C      print*,'Diámetro efectivo de la tobera (cm)= '
C      read*,D
c      open (unit=8,file='rel.dat')
C      write(8,*) coe,g,x1
C      write(8,*) sig1,d
C      rewind 8
901 read(8,*) coe,g,x1
C      read(8,*) sig1,d
C      print*,'x1 (x/d inicial)= '
C      read*,x1
C      print*,'Número de colisión a temperatura ambiente, Zr,o = '
C      read*,ZO
C      print*,'Presión en la fuente (mbar)= '
C      read*,Po
C      print*,'exponente para la dependencia de Zr con T ,et= '
C      read*,et
C No es el número de moléculas en la fuente (moléc/cm3)
C      No=Po*2.415d16
C *****
C SIG2 es el diámetro de esferas rígidas en cm
C      SIG2=SIG1*1E-8

```

```

c
  if (COE.eq.1) goto 1000
  if (COE.gt.1) goto 2000
C Se calculan los coeficientes del número de Mach según gamma
1000 C1=16.5458-15.8298*G+4.70509*G*G
    C2=-15.7802+15.3729*G-3.81829*G*G
    C3=13.2191-14.5043*G+4.08644*G*G
    C4=-3.42323+3.80727*G-1.07849*G*G
    A1=28.042-33.0892*G+10.9556*G*G
    B1=-18.51+21.977*G-7.07539*G*G
    goto 5
2000 C1=4.20112-0.877839*G+0.108598*G*G
    C2=-7.17336+4.77965*G-0.874058*G*G
    C3=5.86769-4.53605*G+0.956005*G*G
    C4= -1.61369+1.29277*G-0.27555*G*G
    A1=1.37859+0.916496*G-0.204432*G*G
    B1=-1.07616-0.28727*G+0.129766*G*G
  5 continue
  if (x1.gt.0.5) then
c   if (x1.gt.1.) then
c M es el n° de Mach (Murphy 1984).("Atomic and molecular beam
c methods".Vol 1.G.Scoles.Cap 2."Free Jet Sources".D.R.Miller)
    M=(x1**((G-1)/COE))*(C1+(C2/x1)+(C3/(x1*x1))+(C4/(x1*x1*x1)))
  else
    M=1.0+A1*x1*x1+B1*x1*x1*x1

  endif
  J=1+0.5*(G-1)*M*M
  NN0=No*(J**(-1./(G-1.)))
  yo=TO*(J**(-1.))
  Z=Zo*((YO/TO)**et)
  if (z.lt.1.) then
    Z=1.
  else
    Z=ZO*((YO/TO)**et)
  endif
c  z=zo
  BB1=4*No*D*SIG2*SIG2*DSQRT(PI)
  B2=BB1/DSQRT(G)
  B3=G/(G-1)
  DO=(B2/Z)*(1-((YO/TO)*J))/(M*(J**(b3)))
  f=-(Yo/(0.5*Do))
  print*, 'pasos por diámetro de tobera (n° entero)= '
  read*, NS
C Intervalo de integración H (debe ser menor que f)
  H=1./float(NS)
  print*, 'Intervalo de integración= ', H
c  print*, 'imprimir cada nsi puntos; nsi= '
c  read*, nsi
  print*, 'Número total de pasos, NSTEP= '
  read*, NSTEP
c
c condición inicial

```

```

v(1)=yo/To
dv(1)=do
yy(1,1)=yo
print*,'temperatura rotacional inicial;yy=',yy(1,1)
XX(1)=X1
X=X1
TT(1)=yo
c fichero de escritura de x,y
  open (unit=7,file='dd.dat')
c
c   DO 100 K=1,NSSTEP
  xf=nstep/ns
  kc=0
  k=0
  ns2=int(ns/2)
  100 if (x.gt.0.5) then
c   if (x.gt.1.) then
c M es el n° de Mach (Murphy 1984).("Atomic and molecular beam
c methods".Vol 1.G.Scoles.Cap 2."Free Jet Sources".D.R.Miller)
  M=(x**((G-1)/COE))*(C1+(C2/x)+(C3/(x*x))+(C4/(x*x*x)))
  else
  M=1.0+A1*x*x+B1*x*x*x
  endif
*****
  J=1+(G-1)*.5*M*M
  call derivs (x,v,dv)
  call rk4 (v,dv,nvar,x,h,v,derivs)
c
c   if (x.lt.2) then
c     x=x+.001*h
c   go to 100
c   else
c     x=x+h
c   endif
  if (x.gt.xf) go to 200
  kc=kc+1
  kc1=ns2-kc
  if (kc1.lt.0) then
    k=k+1
    xx(K+1)=x
    yy(1,K+1)=v(1)*To
c TT es la temperatura traslacional isentrópica
  TT(k+1)=TO*(j**(-1))
  kc=0
  go to 100
  else
  go to 100
  endif
200 continue
  kf=idint((nstep/ns2)-(x1*4))
  do 500 K=1,kf
  write (7,*) xx(K),yy(1,K),TT(k)
500 continue

```

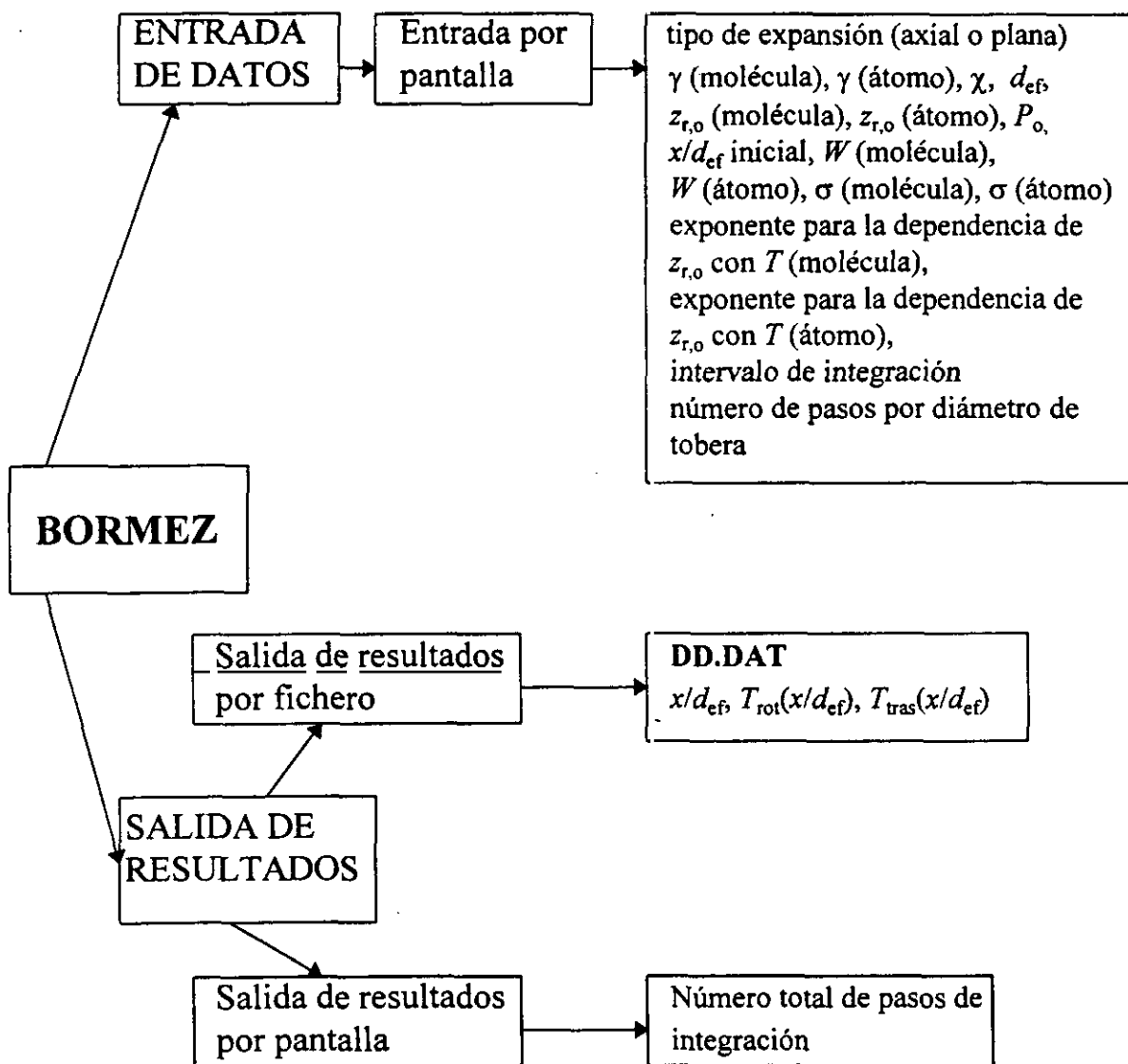
```

stop
end
c -----
C SUBROUTINA DONDE SE ESCRIBEN LAS ECUACIONES
  SUBROUTINE DERIVS (X,V,DV)
    IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
    double precision NNo,No,J,M
  C V es la función y DV es la derivada
  C V=Trot/To
  C DV=d(Trot/TO)/d(x/d)
  c Condiciones iniciales
  c Cuando x=0, en la boca de la tobera, M=1,Trot=Ttras=Tvib=TO
    parameter (NMAX=1,nvar=1,To=300)
    common /der/ J,M,Zo,B2,b3,et
    dimension xx(10000),yy(nmax,10000),V(NMAX),DV(NMAX),yt(nmax)
  c  print*, 'j=' ,j, 'M',M, 'Zo',zo, 'b2',b2, 'b3',b3
    Z=Zo*(V(1)**et)
    if (Z.lt.1.) then
      Z=1.
    else
      Z=ZO*(V(1)**et)
    endif
  c  z=zo
    DV(1)=(B2/Z)*(1-V(1)*J)/(M*(J**(B3)))
    return
    end
C -----
C SUBROUTINA DE INTEGRACIÓN POR EL MÉTODO DE RUNGE-KUTTA
  SUBROUTINE RK4(v,Dv,Nvar,X,H,v,DERIVS)
    IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
    DOUBLE PRECISION NNo,No,J,M
    PARAMETER (Nmax=1,TO=300)
    dimension xx(10000), yy(nmax,10000)
    DIMENSION v(Nmax),Dv(Nmax),YOUT(Nmax),YT(NMAX),DYT(NMAX),DYM(NMAX)
    common /der/ J,M,ZO,B2,B3,et
    HH=H*0.5
    H6=H/6.
    XH=X+HH

    YT(1)=V(1)+hh*Dv(1)
  c  print*,yt(1)
    CALL DERIVS(XH,YT,DYT)
    YT(1)=V(1)+HH*DYT(1)
  c  print*,yt(1)
    CALL DERIVS(XH,YT,DYM)
    YT(1)=V(1)+H*DYM(1)
    DYM(1)=DYT(1)+DYM(1)
  c  print*,yt(1)
    CALL DERIVS(X+H,YT,DYT)
    V(1)=V(1)+H6*(DV(1)+DYT(1)+2.*DYM(1))
  c  print*,v(1)
    RETURN
  END

```

Esquema del programa de mezclas



```

C
C
C
C
C Este es el programa para estudiar la relajación rotacional de mezclas binarias molécula-átomo
C según el modelo dado en [POUL77], [MILL88].
C Se supone una dependencia del número de colisión rotacional con la temperatura
C
  implicit double precision (A-H,O-Z)
  double precision No,NNO,J,M
  Parameter (To=296, pi=3.141593, R=8.314D7)
C
C -----
C X1 es la condición inicial para x/d, yo es la cond.ini. para Trot
C DO es la condición inicial para la derivada de Trot en función de x/d.
  parameter (Nmax=1,Nvar=1)
  common /der/ J,M,ZO1,ZO2,BT,BT1,BT2,B2,B3,et1,et2,G
  dimension xx(10000),yy(nmax,10000),V(NMAX),yt(NMAX),dv(NMAX)
  dimension TT(10000)
C
C TO es la temperatura en la fuente, R es la constante de los gases
C -----
C AXIAL= fuente de salida circular; PLANA= fuente en forma de rendija
C -----
C
C Entradas por pantalla
  print*,'Si la tobera es axial teclea 1, si es plana teclea 2 = '
  read*,COE
  print*,'GAMMA es el coeficiente adiabático (Cp/Cv)'
  print*,'Dar los siguientes valores si no se conoce'
  print*,'monoatómica=1.67, diatómica=1.4, poliatómica=1.2857'
  print*,'GAMMA1 (molécula)= '
  read*,G1
  print*,'GAMMA2 (átomo)= '
  read*,G2
  Print*,'Fracción de moléculas en la mezcla = '
  read*, tn1
  print*,'Número de colisión a temperatura ambiente, Zr,o (moléc)= '
  read*,Zo1
  print*,'Número de colisión a temperatura amb. Zr,o (mole-át)= '
  read*,ZO2
  print*,'x1 (x/d inicial)= '
  read*,x1
  print*,'Presión en la fuente (mbar)= '
  read*,Po
  Print*,'Diámetro de esferas rígidas (molécula-molécula),(A)= '
  read*,SIGM
  print*,'Diámetro de esferas rígidas (átomo-átomo),(A)= '
  read*,SIGAM
  print*,'Diámetro efectivo de la tobera (cm)= '
  read*,D
  PRINT*,'Peso molecular de la especie 1 (molécula)= '
  READ*,W1

```

```

PRINT*, 'Peso de la especie 2 (átomo)='
READ*, W2
print*, 'Exponente para dependencia de Zr con T (molé-molé), et1 ='
read*, et1
print*, 'Exponente para dependencia de Zr con T (molé-átom), et2 ='
read*, et2

C
C -----
C Cálculo de los valores efectivos de GAMMA y W
C GAMMA es el coeficiente adiabático efectivo
  G=tn1*G1+(1-tn1)*G2
C W es el peso molecular efectivo
  W=tn1*W1+(1-tn1)*W2

C -----
C Cálculo de la densidad y las masas reducidas y las secciones eficaces de colisión
C No es el número de moléculas en la fuente (moléc/cm3)
  No=Po*2.415d16
C U1 y U2 son las masas reducidas de moléc-moléc y moléc-átomo
  U1=0.5*W1
  U2=(W1*W2)/(W1+W2)

C *****
C SIGM y SIG2 son los diámetros de esferas rígidas (ii) e (ij) en cm
  SIG1=(SIGM+SIGAM)*0.5
  SIG2=SIG1*1d-8
  SIGM=SIGM*1d-8
  if (COE.eq.1) goto 1000
  if (COE.gt.1) goto 2000

C-----
C Se calculan los coeficientes del número de Mach según GAMMA efectiva
1000 C1=16.5458-15.8298*G+4.70509*G*G
   C2=-15.7802+15.3729*G-3.81829*G*G
   C3=13.2191-14.5043*G+4.08644*G*G
   C4=-3.42323+3.80727*G-1.07849*G*G
   A1=28.042-33.0892*G+10.9556*G*G
   B1=-18.51+21.977*G-7.07539*G*G
   goto 5
2000 C1=4.20112-0.877839*G+0.108598*G*G
   C2=-7.17336+4.77965*G-0.874058*G*G
   C3=5.86769-4.53605*G+0.956005*G*G
   C4=-1.61369+1.29277*G-0.27555*G*G
   A1=1.37859+0.916496*G-0.204432*G*G
   B1=-1.07616-0.28727*G+0.129766*G*G
5 continue

C
  if (x1.gt.1.) then
C M es el n° de Mach. ("Atomic and molecular beam
C methods". Vol 1.G.Scoles.Cap 2. "Free Jet Sources".D.R.Miller)
  M=(x1**((G-1)/COE))*(C1+(C2/x1)+(C3/(x1*x1))+(C4/(x1*x1*x1)))
  else
  M=1.0+A1*x1*x1+B1*x1*x1*x1

```

```

endif
print*, 'M = ', M
C
C-----
C Condiciones iniciales
  J = 1 + 0.5*(G-1)*M*M
  yo = TO*(J**(-1.))
  Nno = No*(J**(-1./(G-1)))
C Z10 (molécula) (ii)
  Z1 = Zo1*((YO/TO)**et1)
C Z20 (mezcla) (ij)
  Z2 = Zo2*((YO/TO)**et2)
  bt = dsqrt(8*pi*W)*NNo*D
  Bt1 = (tn1*sigm*sigm)/dsqrt(U1)
  bt2 = ((1-tn1)*sig2*sig2)/dsqrt(U2)
  b2 = ((bt1/Z1) + (bt2/Z2))*bt/dsqrt(G)
  B3 = G/(G-1)
  DO = (B2*TO)*(1-((YO/TO)*J))/(M*(J**(b3)))
C
C-----
  print*, 'pasos por diámetro de tobera (nº entero)='
  read*, NS
C
C H es el intervalo de integración
  H = 1./float(NS)
  print*, 'Número total de pasos, NSTEP='
  read*, NSTEP
C Condición inicial
C V(1) es la Trot inicial = TO a la salida de la tobera
  v(1) = yo
  dv(1) = do
  yy(1,1) = v(1)
  XX(1) = X1
  X = X1
C
C-----
C Salidas a un fichero de escritura de x,y (DD.DAT)
C Este fichero contiene x/d , la temperatura rotacional y la temperatura isentrópica
  open (unit = 7, file = 'dd.dat')
  DO 100 K = 1, NSTEP
  if (x.gt.0.5) then
C M es el nº de Mach "Atomic and molecular beam
C methods". Vol 1.G.Scoles.Cap 2."Free Jet Sources".D.R.Miller
  M = (x**((G-1)/COE))*(C1 + (C2/x) + (C3/(x*x)) + (C4/(x*x*x)))
  else
  M = 1.0 + A1*x*x + B1*x*x*x
  endif
*****
  J = 1 + (G-1)*.5*M*M
C
C-----
C Llamada a las subrutinas
  call derivs (x,v,dv)

```

```

      call rk4 (v,dv,nvar,x,h,v,derivs)
C
      x=x+h
      xx(K+1)=x
      yy(1,K+1)=v(1)
C TT es la temperatura translacional isentrópica
      TT(k)=TO*(j**(-1))
      100 continue
      do 500 K=1,NSTEP,NSi
      write (7,*) xx(K),yy(1,K),TT(k)
      500 continue
      stop
      end
C
C Subrutinas
C -----
C SUBROUTINA DONDE SE ESCRIBEN LAS ECUACIONES
      SUBROUTINE DERIVS (X,V,DV)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      double precision No,J,M,NNo
C V es la función y DV es la derivada
C V=Trot
C DV=d(Trot)/d(x/d)
C Condiciones iniciales
C Cuando x=0, en la boca de la tobera, M=1,Trot=Ttras=Tvib=TO
      parameter (NMAX=1,nvar=1,To=300)
      common /der/ J,M,Zo1,ZO2,BT,BT1,BT2,B2,b3,et1,et2,G
      dimension xx(10000),yy(nmax,10000),V(NMAX),DV(NMAX),yt(nmax)
      Z1=Zo1*((V(1)/TO)**et1)
      Z2=Zo2*((V(1)/TO)**et2)
      b2=((bt1/z1)+(bt2/z2))*bt/dsqrt(g)
      DV(1)=(B2*TO)*(1-(V(1)/TO)*J)/(M*(J**(B3)))
      return
      end
C
C -----
C SUBROUTINA DE INTEGRACION POR EL METODO DE RUNGE-KUTTA
      SUBROUTINE RK4(v,Dv,Nvar,X,H,v,DERIVS)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      DOUBLE PRECISION No,J,M,NNO
      PARAMETER (Nmax=1,TO=300)
      dimension xx(10000), yy(nmax,10000)
      DIMENSION v(Nmax),Dv(Nmax),YOUT(Nmax),YT(NMAX),DYT(NMAX),DYM(NMAX)
      common /der/ J,M,ZO1,ZO2,BT,bt1,BT2,B2,B3,et1,et2,G
      HH=H*0.5
      H6=H/6.
      XH=X+HH
      YT(1)=V(1)+hh*Dv(1)
C      print*,yt(1)
      CALL DERIVS(XH,YT,DYT)
      YT(1)=V(1)+HH*DYT(1)
C      print*,yt(1)
      CALL DERIVS(XH,YT,DYM)

```

```
    YT(1)=V(1)+H*DYM(1)
    DYM(1)=DYT(1)+DYM(1)
C    print*,yt(1)
    CALL DERIVS(X+H,YT,DYT)
    V(1)=V(1)+H6*(DV(1)+DYT(1)+2.*DYM(1))
C    print*,v(1)
    RETURN
    END
```

## **APÉNDICE E**

## APÉNDICE E

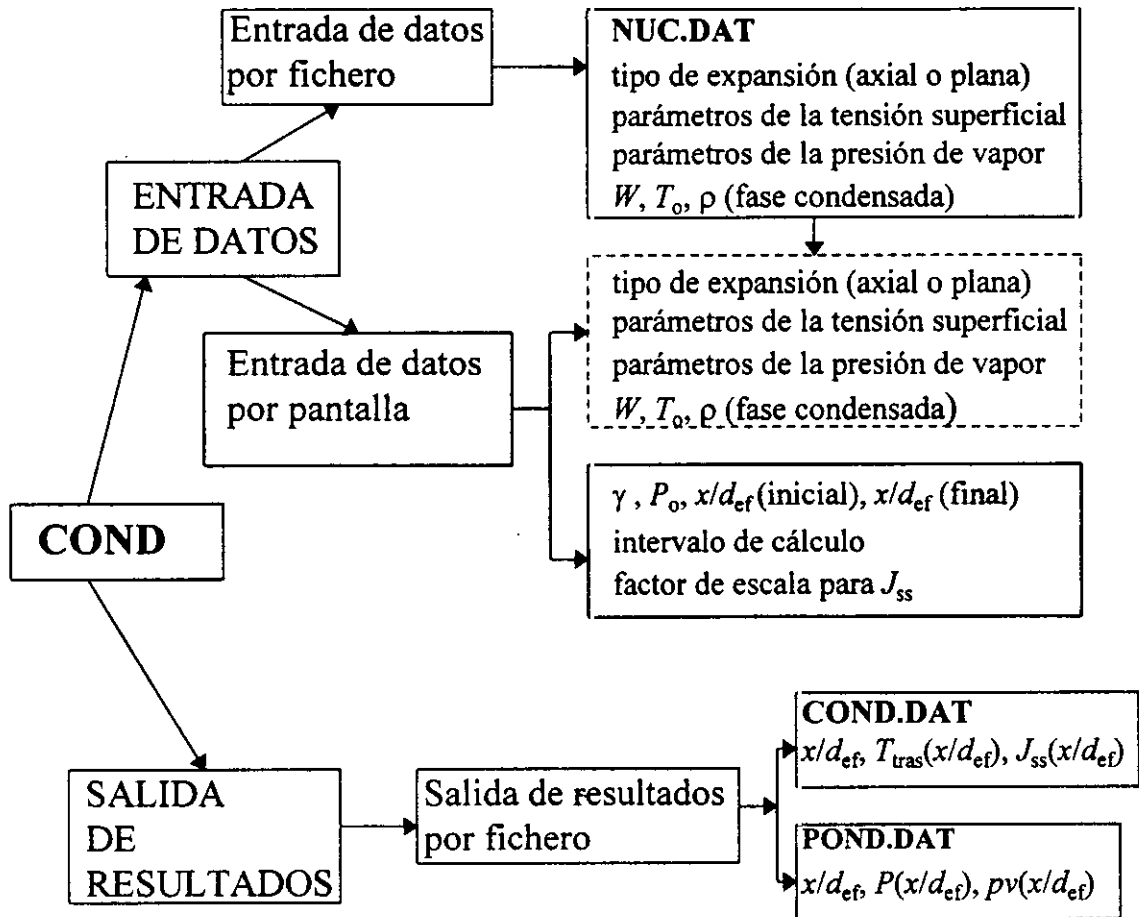
**CÁLCULO DEL N° DE NÚCLEOS DE CONDENSACIÓN DE RADIO CRÍTICO FORMADOS POR CM<sup>3</sup> Y SEGUNDO EN FUNCIÓN DE X/D<sub>EF</sub>.**

Este programa calcula el número de núcleos de radio crítico  $J_{ss}$  en estado estacionario, formados por cm<sup>3</sup> y por segundo, según la teoría clásica de nucleación homogénea (ecuación (1-40)), en función de  $x/d_{ef}$ , para unas condiciones dadas de presión y temperatura en la fuente. La presión en el eje del haz viene dada por la ecuación (1-8), y la presión de vapor por (A-7) (ver también los capítulos 1 y 5). Los parámetros para el cálculo de esta presión de vapor se han tomado de la referencia, [HAND84]. La densidad de la fase condensada se ha tomado también de dicha referencia. La expresión de la tensión superficial de la fase condensada viene dada por las ecuaciones (5-17), (5-18) y (5-19) para Ar y N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, y CO<sub>2</sub> respectivamente, [JASP72]. La temperatura se calcula en función de  $x/d_{ef}$  según la ecuación (1-8), es decir no se tiene en cuenta el efecto del calor de condensación sobre la temperatura isentrópica en el comienzo de la nucleación. Para el cálculo del número de Mach se han utilizado las correlaciones de Anderson, [ANDE72], y Murphy, [MURP84] (ver también [MILL88]). En el caso de mezclas de gases se utiliza el coeficiente adiabático efectivo,  $\gamma_{ef}$ , y la presión parcial correspondiente.

Para una mejor visualización gráfica del resultado ( $J_{ss}(x/d_{ef})$  y  $T_{uras}(x/d_{ef})$ ) se ha incluido en el programa un factor de escala para  $J_{ss}$ .

Los parámetros utilizados en este programa se muestran en la Tabla-IX del capítulo 5 para gases puros, y en la Tabla-XIII del capítulo 6 para mezclas de gases.

## Esquema del programa



La línea a trazos indica que la primera vez que se ejecuta el programa se almacenan los parámetros en el fichero NUC.DAT. En la vez siguiente estos parámetros ya se leen directamente del fichero sin necesidad de introducirlos por pantalla.

```

c
c
c
c
c Programa para estudiar el número de núcleos de condensación formados en la
c expansión (cm3 s-1)
c medido en x/def en función de la presión en la fuente.
c Se utiliza la expresión dada en las referencias [WEGE70],
c[STEI84].
c
c      implicit double precision (A-H,O-Z)
c      double precision J,M,Jss,KB,ma,No
c      Parameter (pi=3.141593,KB=1.38d-16,AV=6.0221d23)
c To es la temperatura en la fuente, AV el n° de Avogadro
c KB es la cte de Boltzmann
c AXIAL= fuente de salida circular; PLANA= fuente en forma de
c rendija
c
c ----- Se abre el fichero de escritura de parámetros -----
c      open (unit=3,file='nuc.dat')
c      print*,'versión abreviada(0) ó completa (1)='
c      read*,vv
c      if (vv.eq.0) go to 520
c      print*,'Si la tobera axial teclea 1, plana teclea 2 = '
c      read*,coe
c      print*,'parámetro de tensión superficial Sup1='
c      read*,sup1
c      print*,'parámetro de tensión superficial Sup2='
c      read*,sup2
c      print*,'peso molecular='
c      read*,W
c      print*,'parámetro AAv para la presión de vapor='
c      read*,AAv
c      print*,'parámetro Bv para la presión de vapor='
c      read*,Bv
c      print*,'densidad='
c      read*,rho
c      print*,'temperatura fuente='
c      read*,To
c      write (3,*) coe,sup1,sup2,To
c      write (3,*) AAv,Bv,rho,W
c      rewind (3)
c      520 read (3,*) coe,sup1,sup2,To
c      read (3,*) AAv,Bv,rho,W
c
c ----- Entrada de datos por pantalla-----
c      print*,'GAMMA es el coeficiente adiabático (Cp/Cv)'
c      print*,'Dar los siguientes valores si no se conoce'
c      print*,'GAMMA=1.67 monoatómicas, 1.4 diatómicas, 1.2857poliatóm='
c      read*,G
c      print*,'Presión en la fuente (mbar)='
c      read*,Po
c      print*,'Intervalo entre distancias axiales='
c      read*,ASS

```

```

print*, 'Comienzo del cálculo en x/d='
read*, Io
print*, 'Punto final del cálculo en diámetros de tobera='
read*, FIN
c El factor de escala se incluye únicamente para facilitar la
c representación gráfica
print*, 'factor de escala para jss='
read*, fes
c ma es la masa
ma=W/AV
c No es el número de moléculas en la fuente (moléc/cm3)
No=Po*2.415d16
c
if (COE.eq.1) goto 1000
if (COE.gt.1) goto 2000
c
c ----- Se calculan los coeficientes del n° de Mach según gamma -----
1000 C1=16.5458-15.8298*G+4.70509*G*G
C2=-15.7802+15.3729*G-3.81829*G*G
C3=13.2191-14.5043*G+4.08644*G*G
C4=-3.42323+3.80727*G-1.07849*G*G
A1=28.042-33.0892*G+10.9556*G*G
B1=-18.51+21.977*G-7.07539*G*G
goto 5
2000 C1=4.20112-0.877839*G+0.108598*G*G
C2=-7.17336+4.77965*G-0.874058*G*G
C3=5.86769-4.53605*G+0.956005*G*G
C4=-1.61369+1.29277*G-0.27555*G*G
A1=1.37859+0.916496*G-0.204432*G*G
B1=-1.07616-0.28727*G+0.129766*G*G
5 continue
c
IMAX=idint(FIN/ASS)
c
c ----- Se abren fichero de salida de datos-----
c pond.dat contiene a x/d, la presión en el eje, y la presión de vapor
c cond.dat contiene x/d, la temper.tras. y la condensación (cm-3 s-1)
open (unit=7,file='pond.dat')
open (unit=5,file='cond.dat')
DO 100 I1=Io,IMAX
c h es la distancia axial en diámetros de tobera
h=I1*ASS
if (h.gt.0.5) then
c
c ----- Cálculo del n° de Mach -----
c M es el n° de Mach (Murphy 1984).("Atomic and molecular beam
c methods". Vol 1.G.Scoles.Cap 2."Free Jet Sources".D.R.Miller)
M=(h**((G-1)/COE))*(C1+(C2/h)+(C3/(h*h))+(C4/(h*h*h)))
else
M=1.0+A1*h*h+B1*h*h*h
endif
c
J=1+(G-1)*.5*M*M

```

```

c
c ----- Cálculo de funciones en la expansión -----
c TT es la temperatura traslacional
  TT=To*(J**(-1))
c P es la presión en el eje del haz
  P=(Po*(J**(-G/(G-1))))
c Pv es la presión de vapor
c Pv=dexp(AAv-Bv/TT)*1000
c El factor 1000 es para transformar la presión de mbar a D/cm2
  Pv=(10**((-0.05223*AAv/TT)+Bv))
  if (P.lt.Pv) go to 900
c -----
c Se escriben diversas expresiones para el cálculo de la tensión
c superficial según el gas a estudiar.
c Las expresiones están tomadas de la referencia [JASP72]
c sup es la tensión superficial para N2 y Ar
  sup=sup1-sup2*TT
c -----
c Expresión para la tensión superficial de CO2
c   sdf=sup2-TT
c   sfdd=sfdf**1.25
c   sup=sup1*((sup2-TT)**(1.25))
c   sup=sup1*sfdd
c -----
c Expresión para la tensión superficial de CH4
c   sup=sup1-sup2*TT-0.000356*TT*TT
c   Vc=W/(Av*rho)
c
c ----- Parte correspondiente a la función de Gibbs-----
  del1=16.*pi/3.
  del2=(sup/(KB*TT))**3.
  d3=dlog(P/Pv)
  d4=(Vc/d3)**2.
  delG=del1*del2*d4
  de=-delg
  ff=dblde(de)
  if (ff.lt.-100.) goto 900
  ps1=((P*1000)/(KB*TT))**2
  ps2=dsqrt((2*sup)/(pi*ma))
  ps3=dexp(ff)
c
c ----- Parte correspondiente a la jss (cond/cm-3 s-1)
c Jss es el número de núcleos de condensación (cm-3 s-1)
  Jss=ps1*ps2*Vc*dexp(ff)
c pss es el número de núcleos por un factor de escala fes
  pss=JSS*fes
  go to 950
900 pss=0
950 continue
  write (5,835) h,tt,pss
  835 format (7x,3g25.16,2x)
  write (7,836) h,p,Pv
  836 format (7x,3g25.16,2x)

```

100 continue  
stop  
end

## **APÉNDICE F**

## APÉNDICE F

### TABLAS DE DATOS SOBRE RELAJACIÓN Y CONDENSACIÓN

En este apéndice se muestran el conjunto de las medidas experimentales de las temperaturas rotacionales, medidas mediante espectroscopía SRS, en función de  $x/d_{ef}$ , y las concentraciones relativas de agregados (medidas por espectrometría de masas), velocidades terminales y temperaturas translacionales terminales paralelas (medidas por tiempo de vuelo), en función de  $P_0 d_{ef}$ . Con estas tablas se han construido las Figuras de los capítulos 5 y 6.

No se han incluido en las tablas los errores en la estimación de  $x/d_{ef}$  y de  $P_0 d_{ef}$ . El error en  $x/d_{ef}$  es aproximadamente  $\pm 0.5$ , teniendo en cuenta los errores en determinación del diámetro efectivo ( $\leq 8\%$ ) (ver capítulo 3) y la precisión del tornillo micrométrico (10  $\mu\text{m}$ ) (ver capítulo 2). El error de  $P_0 d_{ef}$  varía desde un 15% para  $P_0 d_{ef} = 5.4 \text{ mbar cm}$  hasta un 7% para  $P_0 d_{ef} = 255.5 \text{ mbar cm}$ , donde se ha considerado un error de  $\sim 25 \text{ mbar}$  en la lectura de los manómetros para las presiones entre 150 y 2500 mbar y un error de  $\sim 50 \text{ mbar}$  desde 2500 hasta 7000 mbar.

En todos los experimentos la temperatura de la tobera fue la temperatura ambiente del laboratorio ( $\sim 296 \text{ K}$ ).

Tabla F-I: Temperaturas rotacionales de N<sub>2</sub>

P <sub>o</sub> d <sub>ef</sub> = 7 mbar cm		P <sub>o</sub> d <sub>ef</sub> = 63 mbar cm		P <sub>o</sub> d <sub>ef</sub> = 140 mbar cm		P <sub>o</sub> d <sub>ef</sub> = 209 mbar cm	
x/d <sub>ef</sub>	T <sub>rot</sub> (K)	x/d <sub>ef</sub>	T <sub>rot</sub> (K)	x/d <sub>ef</sub>	T <sub>rot</sub> (K)	x/d <sub>ef</sub>	T <sub>rot</sub> (K)
1.0	153±10	1.0	135±10	0.8	79±8	0.8	105±10
1.3	148±10	1.4	97±10	1.0	80±8	1.1	79±6
1.9	77±5	1.9	72±5	1.4	84±8	1.5	77±5
2.1	65±5	2.2	58±4	1.4	82±6	1.9	67±4
3.7	48±4	2.6	60±4	1.8	67±5	2.0	59±4
6.0	43±3	2.6	54±3	1.8	64±3	2.3	57±5
8.4	29±2	2.7	55±3	1.9	60±3	2.7	69±4
10.7	24±2	3.9	43±3	2.3	55±3	4.0	44±4
		6.1	34±2	2.6	52±3	9.0	21±2
		7.9	23±2	3.8	41±2	9.2	28±2
		8.6	27±2	7.9	26±2	16.5	13±2
		13.1	18±2	8.5	27±2	26.4	13±2
		15.7	18±2	13.5	19±2	29.6	13±2
		25.0	12±2	15.6	17±2	31.4	12±2
		25.2	13±3	25.0	13±3	34.4	9±3
				25.1	10±3	45.4	11±3
				29.8	12±3		
				32.6	10±3		

Tabla F-II: Concentraciones relativas de agregados de N<sub>2</sub>

P <sub>o</sub> d <sub>ef</sub> (mbar cm)	(N <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> × 10 <sup>2</sup>	(N <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> <sub>3</sub> /N <sub>2</sub> × 10 <sup>2</sup>	(N <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> × 10 <sup>2</sup>
121.5	0.15		
158.0	0.88		
192.5	1.54	0.19	
225.0	2.46	0.38	0.17
255.5	2.62	0.41	0.20

**Tabla F-III: Velocidades terminales y temperaturas translacionales paralelas de N<sub>2</sub>**  
 Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7)):  $u_m = 784$  m/s

$P_0 d_{ef}$ (mbar cm)	$u_\infty$ (m/s)	$T_{1,\infty}$ (K)
5.4		
21.5	780±5	4.5±0.8
33.3	780±4	3.1±0.5
63.0	785±3	3.2±0.2
83.0	780±3	2.6±0.2
102.5	780±2	2.3±0.2
121.5	780±2	2.3±0.2
140.0	776±2	2.3±0.2
158.0	785±2	2.0±0.2
175.5	785±2	2.1±0.2
192.5	787±2	2.4±0.2
209.0	788±2	2.6±0.2
225.0	788±2	2.6±0.2
240.5	785±2	2.1±0.2
255.5	785±3	2.3±0.2

**Tabla F-IV: Temperaturas rotacionales de CH<sub>4</sub> en función de  $x/d_{ef}$**

$P_0 d_{ef} = 9$ mbar cm		$P_0 d_{ef} = 63$ mbar cm		$P_0 d_{ef} = 140$ mbar cm		$P_0 d_{ef} = 209$ mbar cm	
$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)
1.0	150±10	1.0	110±10	1.0	130±10	1.0	125±10
1.3	135±10	1.3	95±8	1.4	100±10	1.4	100±10
1.7	125±8	1.7	80±5	1.8	85±8	1.8	80±5
1.7	120±8	2.9	65±4	3.0	70±5	3.1	70±5
2.8	75±5	7.6	37±3	5.5	50±4	8.1	35±3
7.4	48±4	12.4	28±2	8.0	40±4	19.3	22±2
12.1	38±3	19.5	24±2	10.5	33±3	21.6	20±2
16.7	32±2	29.1	16±2	15.5	25±3	26.7	18±2
		37.9	14±2	20.5	20±2	37.3	12±2
				25.5	18±2	40.6	14±2
				30.5	16±2		
				38.0	12±2		

**Tabla F-V: Concentraciones relativas de agregados de CH<sub>4</sub>**

$P_0 d_{ef}$ (mbar cm)	$(CH_4)_2^+ / CH_4 \times 10^2$
192.5	0.31
225.0	0.63
255.5	1.00

**Tabla F-VI: Velocidades terminales y temperaturas translacionales terminales paralelas de CH<sub>4</sub>**  
 Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7)):  $u_m = 1113$  m/s

$P_0 d_{ef}$ (mbar cm)	$u_\infty$ (m/s)	$T_{l,\infty}$ (K)
5.4	1065 ± 10	12.1 ± 1.0
21.5	1075 ± 10	7.9 ± 1.0
33.3	1093 ± 4	5.6 ± 0.5
77.7	1100 ± 4	3.6 ± 0.5
102.5	1090 ± 4	3.3 ± 0.5
121.5	1102 ± 2	2.6 ± 0.2
140.0	1090 ± 2	2.7 ± 0.2
158.0	1101 ± 2	2.2 ± 0.2
192.5	1089 ± 2	2.2 ± 0.2
209.0	1095 ± 2	2.4 ± 0.2
225.0	1107 ± 2	2.2 ± 0.2
240.5	1090 ± 2	2.4 ± 0.2
255.5	1100 ± 2	2.7 ± 0.2

**Tabla F-VII: Temperaturas rotacionales de CO<sub>2</sub> en función de  $x/d_{ef}$**

$P_0 d_{ef} = 63$ mbar cm		$P_0 d_{ef} = 140$ mbar cm		$P_0 d_{ef} = 209$ mbar cm	
$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)
2.2	68 ± 5	2.8	73 ± 5	2.3	90 ± 8
2.6	63 ± 5	2.8	75 ± 5	2.9	88 ± 5
3.4	68 ± 4	3.5	78 ± 5	4.2	88 ± 5
3.8	63 ± 5	4.0	83 ± 4	9.4	68 ± 5
5.0	58 ± 4	4.0	78 ± 4	14.7	58 ± 3
5.0	55 ± 3	11.5	65 ± 3	20.0	53 ± 3
8.6	48 ± 3	16.5	53 ± 4	27.9	40 ± 3
13.4	38 ± 3	21.5	48 ± 4	43.7	33 ± 2
13.4	40 ± 3	26.5	35 ± 3	46.5	30 ± 2
18.1	35 ± 2	35.5	30 ± 3		
22.9	35 ± 2				
31.2	28 ± 2				

**Tabla F-VIII: Concentraciones relativas de agregados de CO<sub>2</sub>**

P <sub>o</sub> d <sub>cr</sub> (mbar cm)	(CO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> × 10 <sup>2</sup>	(CO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub> × 10 <sup>2</sup>	(CO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> × 10 <sup>2</sup>
5.4	0.24		
21.5	2.83	0.28	
33.3	4.36	0.49	
63.0	5.42	0.71	
102.5	4.84	0.67	
140.0	4.77	0.64	0.36
175.5	3.96	0.52	0.31
209.0	3.18	0.46	0.25
240.5	4.10	0.51	0.30
255.5	3.52	0.45	0.25

**Tabla F-IX: Velocidades terminales y temperaturas translacionales terminales paralelas de CO<sub>2</sub>**  
 Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7)) u<sub>m</sub>=626 m/s

P <sub>o</sub> d <sub>cr</sub> (mbar cm)	u <sub>∞</sub> (m/s)	T <sub>  ,∞</sub> (K)
5.4	645 ± 5	8 ± 2
21.5	645 ± 5	8 ± 2
33.3	640 ± 3	9 ± 2
63.0	660 ± 3	14 ± 2
102.5	675 ± 3	12 ± 2
140.0	690 ± 5	15 ± 3
175.5	690 ± 5	15 ± 4
209.0	705 ± 5	13 ± 4
240.5	700 ± 6	13 ± 5
255.5	705 ± 6	14 ± 5

**Tabla F-X: Concentraciones relativas de agregados de Ar**

P <sub>o</sub> d <sub>cr</sub> (mbar cm)	(Ar) <sup>+</sup> <sub>2</sub> /Ar × 10 <sup>2</sup>	(Ar) <sup>+</sup> <sub>3</sub> /Ar × 10 <sup>2</sup>	(Ar) <sup>+</sup> <sub>4</sub> /Ar × 10 <sup>2</sup>	(Ar) <sup>+</sup> <sub>5</sub> /Ar × 10 <sup>2</sup>	(Ar) <sup>+</sup> <sub>6</sub> /Ar × 10 <sup>2</sup>
5.4	0.07				
21.5	0.10				
33.3	0.66				
83.0	0.88	0.24			
121.5	1.66	0.57			
158.0	2.15	0.57			
192.5	2.60	0.79	0.05		
225.0	2.66	0.66	0.06	0.04	0.02
255.5	2.11	0.62	0.08	0.04	0.02

**Tabla F-XI Velocidades terminales y temperaturas translacionales terminales paralelas de Ar**  
 Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7)):  $u_m = 554$  m/s

$P_0 d_{ef}$ (mbar cm)	$u_\infty$ (m/s)	$T_{1,\infty}$ (K)
5.4	580±4	2.0±0.5
12.1	583±4	1.7±0.5
15.1	571±4	0.9±0.2
21.5	587±3	0.9±0.2
33.3	577±3	1.0±0.2
58.9	581±3	0.6±0.2
63.0	576±2	0.8±0.2
77.0	581±2	0.8±0.2
102.5	580±2	0.7±0.2
121.5	583±2	0.6±0.2
140.0	584±2	0.8±0.2
158.0	585±2	1.0±0.2
175.5	590±2	0.9±0.2
192.5	590±2	0.7±0.2
209.0	588±2	0.8±0.2
225.0	588±2	0.9±0.2
240.5	588±2	0.9±0.2
255.5	580±2	0.9±0.2

**Tabla F-XII: Temperaturas rotacionales de N<sub>2</sub> al 20 % en He**

$P_0 d_{ef} = 63$ mbar cm		$P_0 d_{ef} = 140$ mbar cm		$P_0 d_{ef} = 209$ mbar cm	
$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)
1.4	80±10	1.0	83±10	1.1	60±10
2.0	55±10	1.4	75±10	1.5	75±10
2.1	35±8	2.0	43±8	1.9	53±5
2.8	45±5	2.7	31±5	2.0	35±5
4.1	25±5	3.9	24±5	2.9	30±5
6.6	18±3	6.4	17±2	3.4	33±3
8.0	10±2	8.9	10±2	6.3	17±3
9.2	8±2	11.3	8±3	9.2	12±3
11.7	8±2	16.2	10±3	15.0	11±2
12.5	8±2	23.6	9±3	20.9	8±2
14.7	6±3			26.7	11±2
				35.4	9±2

**Tabla F-XIII: Concentraciones relativas de agregados, velocidades terminales y temperaturas traslacionales terminales paralelas de N<sub>2</sub> (al 20%) y He**

Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7))  $u_m = 1211$  m/s

$P_0 d_{ef}$ (mbar cm)	$(N_2)^+ / N_2 \times 10^2$	$u_\infty$ (m/s) (N <sub>2</sub> )	$u_\infty$ (m/s) (He)	$T_{\parallel, \infty}$ (K) (N <sub>2</sub> )	$T_{\parallel, \infty}$ (K) (He)
8.7		1000 ± 50	1010 ± 60	11.7 ± 3.5	8.3 ± 2
26.6		1145 ± 55	1160 ± 70	5.6 ± 0.6	2.3 ± 0.5
36.3		1180 ± 10	1215 ± 5	1.6 ± 0.5	1.5 ± 0.5
63.0		1202 ± 13	1215 ± 10	1.6 ± 0.2	1.1 ± 0.2
102.5	0.22	1215 ± 5	1207 ± 13	1.5 ± 0.5	0.7 ± 0.2
140.0	0.58	1192 ± 3	1215 ± 15	1.3 ± 0.5	0.8 ± 0.2
175.5	1.27	1202 ± 13	1227 ± 12	1.4 ± 0.5	0.8 ± 0.2
209.0	1.84	1205 ± 12	1222 ± 7	2.0 ± 0.2	0.9 ± 0.2
240.5	3.09	1205 ± 15	1215 ± 10	2.2 ± 1.0	1.1 ± 0.2
255.5	3.42	1220 ± 20	1225 ± 10	2.6 ± 2.0	1.1 ± 0.2

**Tabla F-XIV: Temperaturas rotacionales de N<sub>2</sub> al 40 % en He**

$P_0 d_{ef} = 63$ mbar cm		$P_0 d_{ef} = 140$ mbar cm		$P_0 d_{ef} = 209$ mbar cm	
$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)
1.0	95 ± 10	1.0	75 ± 10	1.1	66 ± 10
1.3	74 ± 10	1.4	64 ± 5	1.5	50 ± 5
1.4	64 ± 5	1.7	60 ± 5	1.9	47 ± 5
3.0	44 ± 5	2.9	40 ± 5	3.3	40 ± 3
5.6	21 ± 3	4.4	25 ± 3	6.0	21 ± 3
8.1	17 ± 3	7.8	17 ± 3	8.8	16 ± 3
13.1	9 ± 3	10.2	7 ± 2	12.1	14 ± 2
18.2	7 ± 3	17.5	7 ± 2	17.0	13 ± 2
23.2	7 ± 2	24.8	7 ± 2	28.3	11 ± 2
		36.9	7 ± 2	41.8	12 ± 2
				41.8	9 ± 2

**Tabla F-XV: Concentraciones relativas de agregados, velocidades terminales y temperaturas translacionales terminales paralelas de N<sub>2</sub> (al 40%) y He**

Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7))  $u_m = 1003$  m/s

$P_o d_{ef}$ (mbar cm)	$(N_2)^+ / N_2 \times 10^2$	$u_\infty$ (m/s) (N <sub>2</sub> )	$u_\infty$ (m/s) (He)	$T_{\parallel, \infty}$ (K) (N <sub>2</sub> )	$T_{\parallel, \infty}$ (K) (He)
6.5		932 ± 3	970 ± 20	11.7 ± 2.0	3.6 ± 0.8
26.6		957 ± 17	977 ± 17	3.8 ± 0	3.1 ± 0.9
36.3		995 ± 25	995 ± 5	4.4 ± 0.5	1.3 ± 0.1
63.0	0.12	1005 ± 2	997 ± 7	1.9 ± 0.5	0.9 ± 0.1
102.5	0.38	995 ± 15	997 ± 3	3.1 ± 0.2	0.7 ± 0.1
140.0	0.99	992 ± 12	987 ± 7	2.0 ± 0.2	0.8 ± 0.1
175.5	1.70	1010 ± 8	1000 ± 7	3.3 ± 0.2	1.1 ± 0.3
209.0	2.71	1005 ± 8	987 ± 13	2.8 ± 0.5	1.2 ± 0.5
240.5	3.42	1007 ± 8	1010 ± 3	3.5 ± 0.5	0.6 ± 0.9
255.5	2.73	1010 ± 8	1012 ± 3	3.2 ± 0.5	1.1 ± 0.2

**Tabla F-XVI: Temperaturas rotacionales de N<sub>2</sub> al 20% en Ar**

$P_o d_{ef} = 63$ mbar cm		$P_o d_{ef} = 140$ mbar cm		$P_o d_{ef} = 209$ mbar cm	
$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)
1.0	80 ± 10	1.1	69 ± 10	1.0	60 ± 10
1.3	59 ± 5	1.5	65 ± 5	1.4	53 ± 5
1.7	53 ± 5	1.9	47 ± 5	1.8	44 ± 5
2.9	37 ± 3	3.3	33 ± 3	3.1	32 ± 3
5.2	17 ± 3	6.2	22 ± 3	5.7	35 ± 3
7.6	10 ± 2	9.0	26 ± 3	8.4	30 ± 3
12.3	18 ± 3	14.7	26 ± 3	13.6	34 ± 2
		17.5	21 ± 2	16.2	29 ± 2
		28.9	13 ± 2	26.7	19 ± 2
				31.9	17 ± 2
				37.2	17 ± 2

**Tabla F-XVII: Concentración relativa de agregados de N<sub>2</sub> y Ar en la mezcla N<sub>2</sub>(20%) en Ar.**

P <sub>o,def</sub> (mbar)	(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> /(N <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> ×10 <sup>2</sup>	(Ar) <sub>2</sub> <sup>+</sup> /(Ar) <sup>+</sup> ×10 <sup>2</sup>	(N <sub>2</sub> Ar) <sub>2</sub> <sup>+</sup> /(N <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> ×10 <sup>2</sup>	(N <sub>2</sub> -Ar-Ar) <sub>2</sub> <sup>+</sup> /(N <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> ×10 <sup>2</sup>
5.4		0.90		
21.2		1.03		
33.2		1.29		
63.0		1.54		
102.5		1.37		
140.0	0.57	1.48		
175.5	0.90	1.76	0.42	
209.0	1.00	2.04	0.67	
240.5	1.49	1.91	0.83	0.58
255.5	1.59	1.86	0.94	0.61

**Tabla F-XVIII: Velocidades terminales y temperaturas translacionales terminales paralelas de N<sub>2</sub> (al 20%) y Ar**

Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7)):  $u_m = 586$  m/s

P <sub>o,def</sub> (mbar cm)	$u_\infty$ (m/s) (N <sub>2</sub> )	$u_\infty$ (m/s) (Ar)	T <sub>  ,∞</sub> (K) (N <sub>2</sub> )	T <sub>  ,∞</sub> (K) (Ar)
5.4	602±3	591±4	1.7±0.2	3.2±0.6
21.2	593±4	592±2	1.0±0.1	1.0±0.1
33.2	600±4	599±1	0.9±0.1	1.4±0.4
63.0	595±5	596±6	1.7±0.9	1.2±0.1
102.5	606±1	608±2	2.5±1.5	1.9±1.0
140.0	615±2	614±1	3.5±2.2	2.4±0.4
175.5	620±2	616±1	2.0±0.9	1.9±1.0
209.0	613±2	615±3	3.5±2.7	1.9±1.0
240.5	620±2	623±2	0.9±0.5	2.0±0.9
255.5	620±2	625±1	0.9±0.5	2.6±1.4

Tabla F-XIX: Temperaturas rotacionales de N<sub>2</sub> al 40% en Ar

P <sub>o</sub> d <sub>ef</sub> = 63 mbar cm		P <sub>o</sub> d <sub>ef</sub> = 140 mbar cm		P <sub>o</sub> d <sub>ef</sub> = 209 mbar cm	
x/d <sub>ef</sub>	T <sub>rot</sub> (K)	x/d <sub>ef</sub>	T <sub>rot</sub> (K)	x/d <sub>ef</sub>	T <sub>rot</sub> (K)
1.0	68±10	1.0	80±10	1.0	69±10
1.4	95±10	1.4	60±5	1.4	51±5
1.8	59±5	1.8	48±3	2.0	44±5
3.1	44±3	3.1	35±3	3.0	31±3
5.7	30±3	8.2	20±2	8.0	30±3
8.3	11±2	15.8	27±2	15.6	25±2
10.9	11±2	26.1	22±2	25.5	21±2
13.5	14±3	34.3	12±1	35.5	17±2
				38.4	16±2

Tabla F-XX: Concentración relativa de agregados de N<sub>2</sub> y Ar en la mezcla de N<sub>2</sub>(40%) en Ar

P <sub>o</sub> d <sub>ef</sub> (mbar cm)	(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> /(N <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> ×10 <sup>2</sup>	(Ar) <sub>2</sub> <sup>+</sup> /(Ar) <sup>+</sup> × 10 <sup>2</sup>	(Ar) <sub>3</sub> <sup>+</sup> /(Ar) <sup>+</sup> ×10 <sup>2</sup>	(N <sub>2</sub> -Ar) <sup>+</sup> /(N <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> ×10 <sup>2</sup>	(N <sub>2</sub> -Ar-Ar) <sup>+</sup> /(N <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> ×10 <sup>2</sup>
21.5		0.41			
33.2		0.98			
63.0		1.46	0.10		
102.5		1.36	0.22		0.46
140.0		1.38	0.54	1.36	0.54
175.5	0.84	2.05	0.82	1.61	0.65
209.0	0.95	2.44	0.97	2.00	0.70
240.5	1.01	2.66	1.20	1.90	0.76
255.5	1.14	2.61	1.12	1.77	0.85

**Tabla F-XXI: Velocidades terminales y temperaturas translacionales terminales paralelas de N<sub>2</sub> (al 40%) y Ar**

Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7)):  $u_m = 624$  m/s

$P_o d_{ef}$ (mbar cm)	$u_\infty$ (m/s) (N <sub>2</sub> )	$u_\infty$ (m/s) (Ar)	$T_{\parallel,\infty}$ (K) (N <sub>2</sub> )	$T_{\parallel,\infty}$ (K) (Ar)
5.4	633±3	638±2	1.7±0.1	3.9±0.4
21.2	639±4	638±3	1.7±0.1	1.5±0.2
33.2	640±4	642±3	1.2±0.1	1.6±0.2
63.0	638±4	642±2	1.0±0.1	1.3±0.3
102.5	646±1	652±3	1.5±0.5	1.8±0.7
140.0	658±3	655±2	1.8±0.3	2.1±1.0
175.5	658±3	654±1	1.9±0.6	2.6±1.0
209.0	660±10	659±4	2.2±0.9	3.0±1.5
240.5	654±3	657±7	2.2±1.0	2.9±1.6
255.5	653±4	667±7	4.1±3.0	3.2±1.5

**Tabla F-XXII: Temperaturas rotacionales de CH<sub>4</sub> al 20% en He**

$P_o d_{ef} = 63$ mbar cm		$P_o d_{ef} = 140$ mbar cm		$P_o d_{ef} = 209$ mbar cm	
$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)
1.0	90±10	1.0	85±10	1.0	80±10
1.3	70±10	1.3	70±5	1.4	60±5
1.7	65±5	3.0	29±2	1.8	50±5
2.9	30±3	8.0	16±2	3.1	28±2
5.3	18±1	15.5	16±1	8.4	24±2
7.6	14±1	20.5	14±1	16.3	18±1
14.8	6±2			21.6	16±1
19.5	4±1				

**Tabla F-XXIII: Concentraciones relativas de agregados de CH<sub>4</sub>, velocidades terminales y temperaturas translacionales terminales paralelas de CH<sub>4</sub> y He en la mezcla CH<sub>4</sub>(20%) en He**

Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7)):  $u_m = 1431$  m/s

$P_o d_{ef}$ (mbar cm)	$(CH_4)_2^+ / (CH_4)^+ \times 10^2$	$u_\infty(CH_4)$	$u_\infty(He)$	$T_{\parallel, \infty}(K)$ (CH <sub>4</sub> )	$T_{\parallel, \infty}(K)$ (He)
5.4		975 ± 10	1210 ± 10	1.6 ± 0.8	4.9 ± 0.5
21.5		1160 ± 10	1315 ± 55	3.7 ± 0.8	2.3 ± 0.2
33.2		1375 ± 5	1405 ± 5	2.6 ± 0.1	1.7 ± 0.1
63.0		1405 ± 20	1403 ± 7	2.0 ± 0.2	1.3 ± 0.2
102.5	0.27	1405 ± 5	1403 ± 3	1.6 ± 0.2	1.7 ± 0.4
140.0	0.69	1415 ± 5	1418 ± 22	2.1 ± 0.6	2.5 ± 0.2
175.5	1.20	1436 ± 14	1414 ± 2	2.9 ± 1.5	2.8 ± 0.2
209.0	1.61	1440 ± 15	1415 ± 15	3.4 ± 1.9	2.5 ± 0.9
240.5	1.80	1448 ± 8	1425 ± 15	2.9 ± 1.5	3.1 ± 0.3
255.5	1.89	1465 ± 25	1455 ± 15	3.8 ± 0.8	2.8 ± 0.8

**Tabla F-XXIV: Temperaturas rotacionales de CH<sub>4</sub> al 40 % en He**

$P_o d_{ef} = 63$ mbar cm		$P_o d_{ef} = 140$ mbar cm		$P_o d_{ef} = 209$ mbar cm	
$x/d_{ef}$	$T_{rot}(K)$	$x/d_{ef}$	$T_{rot}(K)$	$x/d_{ef}$	$T_{rot}(K)$
1.0	95 ± 10	1.3	61 ± 7	1.4	60 ± 5
1.3	90 ± 10	1.8	60 ± 5	1.8	50 ± 5
1.7	75 ± 10	3.0	35 ± 5	3.1	40 ± 4
2.9	40 ± 5	3.0	35 ± 5	5.8	30 ± 3
5.3	32 ± 5	4.3	28 ± 4	8.4	25 ± 3
7.6	22 ± 4	6.8	22 ± 2	13.7	20 ± 2
7.6	18 ± 2	8.0	20 ± 2	16.3	16 ± 2
12.4	18 ± 2	10.5	18 ± 2	21.6	13 ± 2
14.7	12 ± 2	15.5	14 ± 2	26.8	12 ± 2
24.3	6 ± 2	20.5	12 ± 2	34.7	12 ± 2
		25.5	12 ± 2	40.9	10 ± 1
		38.0	10 ± 1		
		38.92	10 ± 1		

**Tabla F-XXV: Concentraciones relativas de agregados de CH<sub>4</sub>, velocidades terminales y temperaturas translacionales terminales paralelas de CH<sub>4</sub> y He en la mezcla CH<sub>4</sub>(40%) en He**

Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7)):  $u_m = 1270$  m/s

$P_o d_{ef}$ (mbar cm)	$(CH_4)_2^+ / (CH_4)^+ \times 10^2$	$u_\infty(CH_4)$	$u_\infty(He)$	$T_{1,\infty}(K) (CH_4)$	$T_{1,\infty}(K) (He)$
5.4		1095±45	1110±5	8.7±1.1	6.0±1.0
21.5		1240±30	1115±5	3.6±0.6	1.1±0.4
33.2		1298±18	1295±25	4.9±2.5	1.4±0.4
63.0		1286±6	1293±3	1.9±0.4	1.1±0.1
102.5		1285±15	1292±6	1.6±0.1	0.9±0.4
140.0	0.40	1303±7	1288±50	2.3±0.4	0.8±0.2
158.0	0.50				
175.5		1329±9	1335±10	3.2±1.9	1.5±0.6
192.5	0.90				
209.0		1332±16	1328±22	3.7±1.9	1.6±0.3
225.0	1.00				
240.5		1340±25	1362±23	2.8±1.7	1.8±0.9
255.5	1.2	1334±18	1360±20	2.3±1.7	1.4±0.6

**Tabla F-XXVI: Temperaturas rotacionales de CH<sub>4</sub> al 20% en Ar**

$P_o d_{ef} = 63$ mbar cm		$P_o d_{ef} = 140$ mbar cm		$P_o d_{ef} = 209$ mbar cm	
$x/d_{ef}$	$T_{rot}(K)$	$x/d_{ef}$	$T_{rot}(K)$	$x/d_{ef}$	$T_{rot}(K)$
1.0	85±10	1.0	80±10	1.0	70±8
1.3	70±6	1.3	55±5	1.4	60±5
1.7	55±5	1.8	46±4	1.8	60±4
2.9	40±3	3.0	30±3	3.1	30±3
7.6	14±2	8.0	29±2	8.4	37±3
14.8	12±2	13.0	28±2	13.8	28±3
19.5	12±2	15.5	26±2	16.3	30±2
29.1	6±2			16.3	20±2
				32.1	8±2

**Tabla F-XVII: Concentraciones relativas de agregados y temperaturas translacionales terminales paralelas de CH<sub>4</sub> y Ar en la mezcla CH<sub>4</sub>(20%) en Ar**

Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7)):  $u_m = 606$  m/s

$P_o d_{ef}$ (mbar cm)	$(CH_4)_2^+ / (CH_4)^+ \times 10^2$	$(Ar)_2^+ / (Ar)^+ \times 10^2$	$u_\infty$ (m/s)	$u_\infty$ (m/s)	$T_{l,\infty}$ (K) (CH <sub>4</sub> )	$T_{l,\infty}$ (K) (Ar)
5.4			632±10	628±10	0.8±0.1	3.7±0.8
21.5			620±15	623±10	0.9±0.2	3.5±0.7
33.2			638±5	625±5	0.8±0.2	3.3±0.6
63.0	1.58		625±5	657±5	0.8±0.2	3.2±0.6
102.5	2.71		632±5	640±5	0.5±0.1	3.1±0.5
140.0	3.88		640±5	645±5	0.5±0.1	3.0±0.5
175.5	4.03	0.08	638±5	660±5	0.7±0.2	2.9±0.5
209.0	4.58	0.14	635±6	665±5	0.8±0.2	1.2±0.3
240.5	5.21	0.14	640±8	672±5	0.7±0.2	1.2±0.3
255.5	5.01	0.13	665±10	664±8	3.3±1.0	5.4±2.0

**Tabla-XXVIII: Temperaturas rotacionales de CH<sub>4</sub> al 40% en Ar**

$P_o d_{ef} = 63$ mbar cm		$P_o d_{ef} = 140$ mbar cm		$P_o d_{ef} = 209$ mbar cm	
$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)
1.7	65±8	1.0	110±15	1.0	110±15
2.9	40±4	1.3	85±10	1.4	70±10
7.6	18±3	1.8	75±5	1.8	60±5
14.8	16±2	3.0	42±4	1.8	60±5
19.6	14±2	8.5	26±2	3.1	44±4
		15.5	16±2	8.4	28±2
				16.3	28±2
				26.81	26±2
				32.08	16±2

**Tabla-XXIX: Concentraciones relativas de agregados y temperaturas translacionales terminales paralelas de CH<sub>4</sub> y Ar en la mezcla CH<sub>4</sub>(40%) en Ar**

Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7)):  $u_m=682$  m/s

$P_o d_{cf}$ (mbar cm)	$(CH_4)_2^+ / (CH_4)^+ \times 10^2$	$u_\infty$ (m/s)	$u_\infty$ (m/s)	$T_{l,\infty}(K)$ (CH <sub>4</sub> )	$T_{l,\infty}(K)$ (Ar)
5.4		685±5	700±15	3.2±0.8	5.2±2.0
21.5		680±20	702±15	1.1±0.1	1.9±0.8
33.2		680±20	698±10	0.8±0.2	2.9±1.0
63.0		705±5	705±10	0.9±0.2	1.5±0.5
102.5	1.36	675±35	715±10	1.7±0.2	3.1±1.3
140.0	1.67	715±5	720±10	2.7±1.6	5.5±2.0
175.5	2.32	728±2	720±10	2.0±0.6	5.5±2.0
209.0	2.67	725±5	720±10	0.9±0.2	5.5±2.0
240.5	2.49	738±8	730±10	3.6±2.0	4.0±1.3
255.5	2.21	720±8	735±10	1.9±1.0	4.5±1.5

**Tabla F-XXX: Temperaturas rotacionales de CO<sub>2</sub> al 20 % en He**

$P_o d_{cf} = 63$ mbar cm		$P_o d_{cf} = 140$ mbar cm		$P_o d_{cf} = 209$ mbar cm	
$x/d_{cf}$	$T_{rot}(K)$	$x/d_{cf}$	$T_{rot}(K)$	$x/d_{cf}$	$T_{rot}(K)$
2.2	53±5	2.3	65±5	2.3	70±10
2.6	43±5	2.8	63±5	2.9	60±5
3.8	43±5	6.5	58±5	4.2	60±5
6.2	45±5	9.0	48±5	6.8	30±3
8.6	43±5	14.0	45±5	9.5	37±4
		21.0	25±3	14.7	28±3
		31.5	30±3	20.0	30±3
				25.2	20±2
				33.1	30±3
				41.0	25±2

Tabla F-XXXI: Concentraciones relativas de agregados CO<sub>2</sub> (al 20 %) en He

$P_{o,d_{ef}}$ (mbar cm)	$(CO_2)_2^+/(CO_2)^+$ $\times 10^2$	$(CO_2)_3^+/(CO_2)^+$ $\times 10^2$	$(CO_2)_4^+/(CO_2)^+$ $\times 10^2$	$(CO_2-He)^+/(CO_2)^+$ $\times 10^2$
21.5	1.28			
33.2	2.94			
63.0	3.27	0.15		
102.5	4.05	0.18		
140.0	4.98	0.21		
175.5	5.37	0.22		
209.0	4.75	0.25		0.04
240.5	4.93	0.24	0.11	0.06
255.5	4.37	0.27	0.11	0.04

Tabla- XXXII: Velocidades terminales y temperaturas translacionales terminales paralelas de CO<sub>2</sub> y He, en la mezcla CO<sub>2</sub>(20%) en He.

Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7)):  $u_m = 1037$  m/s

$P_{o,d_{ef}}$ (mbar cm)	$u_{\infty}$ (m/s) (CO <sub>2</sub> )	$u_{\infty}$ (m/s) (He)	$T_{  ,\infty}$ (K) (CO <sub>2</sub> )	$T_{  ,\infty}$ (K) (He)
5.4	850±15	862±20	14.3±3.0	6.4±1.5
21.5	945±15	965±20	7.3±2.0	8.0±2.0
33.2		980±15		8.0±2.0
63.0	1005±15	1000±15	9.2±2.0	4.4±1.5
102.5	1035±15	1095±20	9.8±2.0	4.5±1.5
140.0	1070±15	1090±20		3.6±1.0
175.5	1095±20	1090±20	14.1±3.0	3.7±1.0
209.0		1100±20		1.9±0.5
240.5	1120±30	1100±20	8.3±2.0	2.2±0.5
255.5	1120±30	1140±20	8.3±2.0	2.8±1.0

Tabla-XXXIII Temperaturas rotacionales de CO<sub>2</sub> (40%) en He

P <sub>0</sub> d <sub>ef</sub> = 63 mbar cm		P <sub>0</sub> d <sub>ef</sub> = 140 mbar cm		P <sub>0</sub> d <sub>ef</sub> = 209 mbar cm	
x/d <sub>ef</sub>	T <sub>rot</sub> (K)	x/d <sub>ef</sub>	T <sub>rot</sub> (K)	x/d <sub>ef</sub>	T <sub>rot</sub> (K)
2.2	48±5	2.5	65±5	2.3	78±5
2.6	53±5	2.8	63±5	2.9	75±5
3.8	53±5	2.8	68±5	4.2	78±5
6.2	43±4	3.5	65±5	9.5	60±5
11.0	28±2	6.5	55±4	14.7	48±4
15.7	30±2	11.5	43±3	23.9	28±2
18.1	25±2	16.5	35±2	34.2	23±2
		21.5	28±2	38.4	23±2
		26.5	18±2		
		31.5	23±2		
		35.6	30±2		

**Tabla F-XXXIV: Concentraciones relativas de agregados y temperaturas traslacionales terminales paralelas de CO<sub>2</sub> (al 40 %) en He**

Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7)):  $u_m = 803$  m/s

$P_o d_{ef}$ (mbar cm)	$(CO_2)_2^+ / (CO_2)^+ \times 10^2$	$(CO_2)_3^+ / (CO_2)^+ \times 10^2$	$u_\infty$ (m/s) (CO <sub>2</sub> )	$T_{l,\infty}$ (K) (CO <sub>2</sub> )
5.4	0.3		760 ± 10	12.6 ± 3.0
21.45	1.98		795 ± 10	6.5 ± 2.0
33.2	3.07	2.01	820 ± 10	7.9 ± 2.2
63.0	3.51	2.03		
102.5	3.60	3.09	885 ± 10	9.2 ± 2.5
140.0	3.39	2.37	865 ± 15	8.8 ± 2.4
175.5	3.45	2.47	875 ± 15	9.0 ± 2.4
209.0	3.44	2.02	905 ± 20	6.0 ± 2.0
240.5	3.40	2.00	910 ± 20	8.6 ± 2.3
255.5	3.24	2.01	950 ± 25	12.8 ± 3.0

**Tabla F-XXXV: Temperaturas rotacionales de CO<sub>2</sub> al 20 % en Ar**

$P_o d_{ef} = 63$ mbar cm		$P_o d_{ef} = 140$ mbar cm		$P_o d_{ef} = 209$ mbar cm	
$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)
2.2	60 ± 5	2.0	90 ± 10	2.1	100 ± 10
2.4	55 ± 5	2.3	88 ± 10	2.3	105 ± 10
2.9	58 ± 5	2.5	78 ± 8	2.6	95 ± 10
3.4	65 ± 5	3.0	75 ± 5	3.1	68 ± 8
3.8	55 ± 5	3.5	70 ± 5	3.7	78 ± 8
5.0	45 ± 4	4.3	68 ± 5	5.5	63 ± 5
6.2	45 ± 4			6.8	58 ± 5
8.6	38 ± 2				

**Tabla F-XXXVI: Concentraciones relativas de agregados y velocidades y temperaturas traslacionales terminales paralelas de CO<sub>2</sub> y Ar en la mezcla CO<sub>2</sub> (20 %) en Ar**

Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7)):  $u_m = 586$  m/s

$P_0 d_{ef}$ (mbar cm)	$(CO_2)_2^+ / (CO_2)^+$ $\times 10^2$	$u_\infty$ (m/s) (CO <sub>2</sub> )	$u_\infty$ (m/s) Ar	$T_{l,\infty}$ (K) (CO <sub>2</sub> )	$T_{l,\infty}$ (K) (Ar)
5.4		575 ± 5		2.2 ± 0.2	
21.5	0.05	585 ± 5		2.8 ± 0.2	
33.2	8.06	605 ± 5		3.8 ± 0.4	
63.0	15.29	610 ± 5	625 ± 5	3.4 ± 0.3	4.1 ± 0.5
102.5	16.67	630 ± 5		6.2 ± 1.0	
140.0	16.14	650 ± 5	640 ± 5	7.8 ± 2.0	3.4 ± 0.3
175.5	12.96	650 ± 8		2.8 ± 0.2	
209.0	14	630 ± 10	660 ± 10	7.3 ± 2.0	3.6 ± 0.4
240.5	13		655 ± 10		4.0 ± 0.5
255.5	13	640 ± 10		7.5 ± 2.0	

**Tabla-XXXVII: Temperaturas rotacionales de CO<sub>2</sub> (40% ) en Ar**

$P_0 d_{ef} = 63$ mbar cm		$P_0 d_{ef} = 140$ mbar cm		$P_0 d_{ef} = 209$ mbar cm	
$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)	$x/d_{ef}$	$T_{rot}$ (K)
2.2	70 ± 5	2.8	83 ± 5	2.9	103 ± 10
2.9	75 ± 5	3.5	85 ± 8	4.2	90 ± 10
3.8	80 ± 5	4.0	83 ± 5	5.5	93 ± 8
11.0	70 ± 5	6.5	60 ± 4	12.1	55 ± 4
		11.5	45 ± 3	17.5	48 ± 3
		16.5	38 ± 2	22.6	40 ± 3
		21.5	28 ± 3		
		26.5	25 ± 2		

**Tabla XVIII Concentraciones relativas de agregados, velocidades terminales y temperaturas terminales en la mezcla CO<sub>2</sub>(40%) en Ar**

Velocidad de flujo máxima teórica sin condensación (ecuación (1-7))  $u_m = 573$  m/s

$P_0$ (mbar cm)	$(CO_2)^+_2/(CO_2)^+ \times 10^2$	$(CO_2)^+_3/(CO_2)^+ \times 10^2$	$u_\infty$ (m/s) (CO <sub>2</sub> )	$u_\infty$ (m/s) (Ar)	$T_{\parallel,\infty}$ (K) (CO <sub>2</sub> )	$T_{\parallel,\infty}$ (K) (Ar)
5.4	0.82		580±5		6.2±1.0	
21.5	3.21		605±5	600±5	6.7±1.5	5.2±1.0
33.2	6.45		620±5	617±5	8.4±2.0	4.1±0.8
63.0	5.98		640±5	630±5	7.5±1.5	6.6±1.5
102.5	4.86		660±10	650±5	8.0±2.0	4.2±0.8
140.0	3.98		665±10	670±10	5.2±1.0	5.1±1.0
175.5	3.43		675±10	670±10	5.3±1.0	7.5±2.0
209.0	3.39	0.41	680±15	680±15	14±2.5	6.6±1.5
240.5	2.52	0.65	680±15	675±15	12±2.0	4.9±1.0
255.5	2.91	0.47	680±15	685±15	5.4±1.0	6.6±1.5

## **APÉNDICE G**

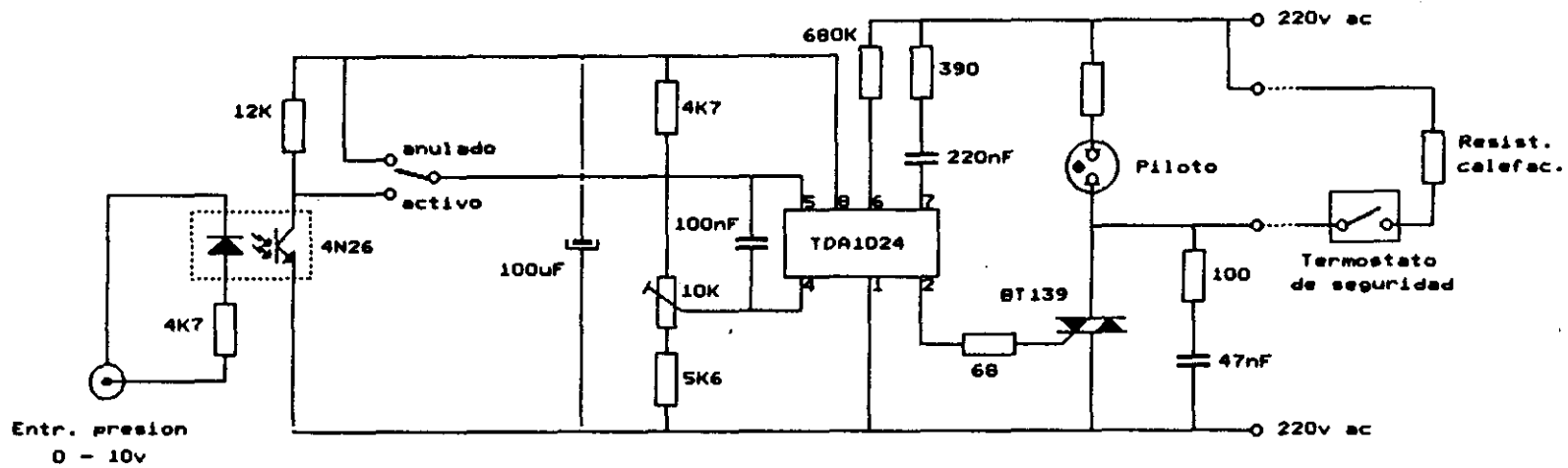
## APÉNDICE G

### CIRCUITOS ELECTRÓNICOS

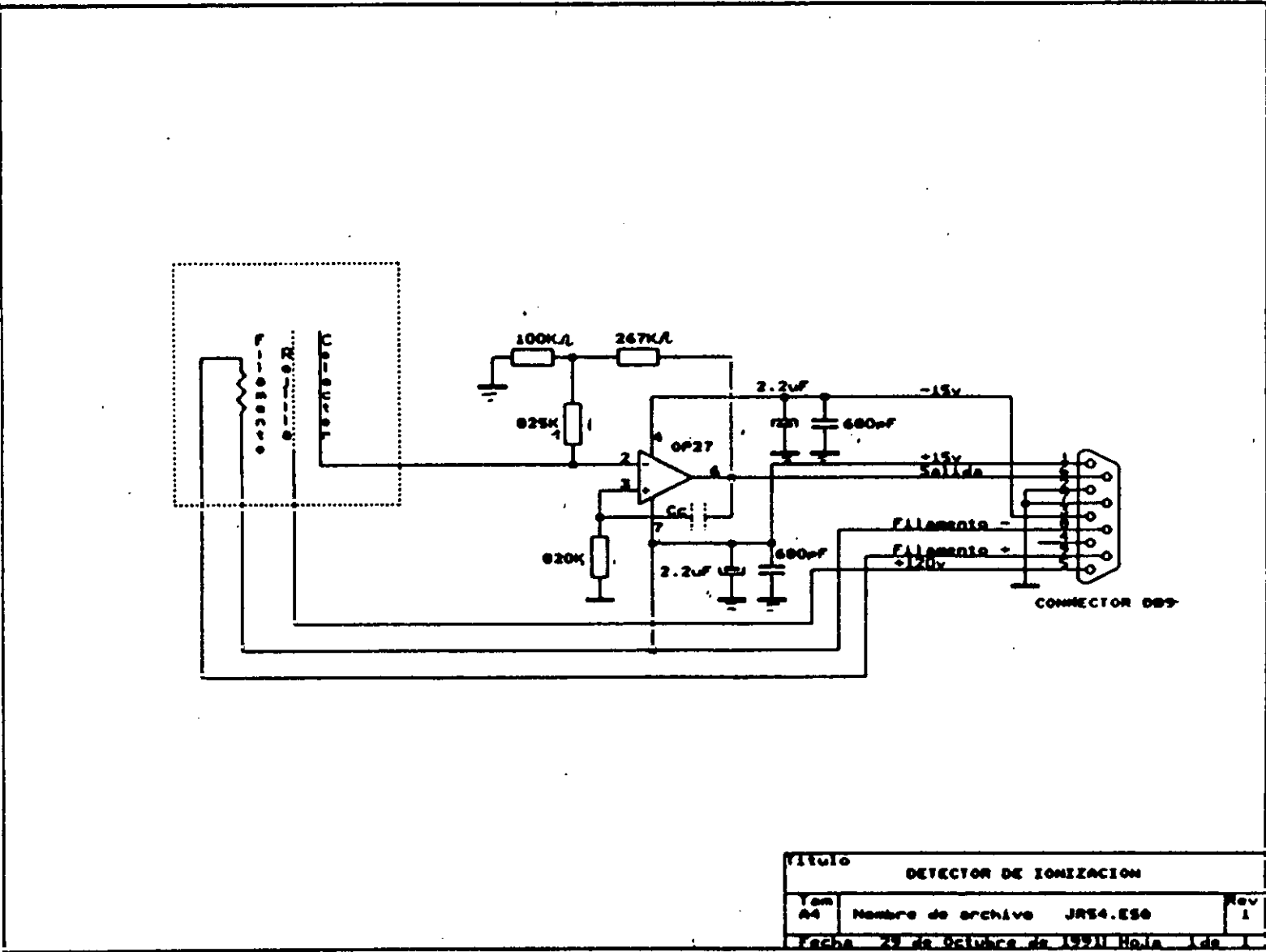
En este apéndice se muestran los circuitos utilizados en esta memoria. Han sido diseñados y construidos por Javier Rodríguez Azañedo en el taller electrónico del Instituto de Estructura de la Materia.

- 1.- Protector a temperatura y a sobrepresión de bombas difusoras de vacío, JR41, [RODR90].
- 2.- Detector de ionización, JR54, [RODR91<sup>a</sup>].
- 3.- Amplificador rápido y fuentes de alimentación para el detector de ionización, J64-65, [RODR94].
- 4.- Generador de rampa digital para barrido en masas del espectrómetro cuadrupolar, JR46, [RODR91<sup>b</sup>].
- 5.- Controlador del chopper, JR34, [RODR91<sup>c</sup>].
- 6.- Preamplificador de corriente para el multiplicador de electrones secundarios, JR45, [RODR92].
- 7.- Amplificador de corriente para el control de la válvula pulsada de mecanismo solenoidal, JR62, [RODR93].

1. Protector de bombas de vacío, JR41.



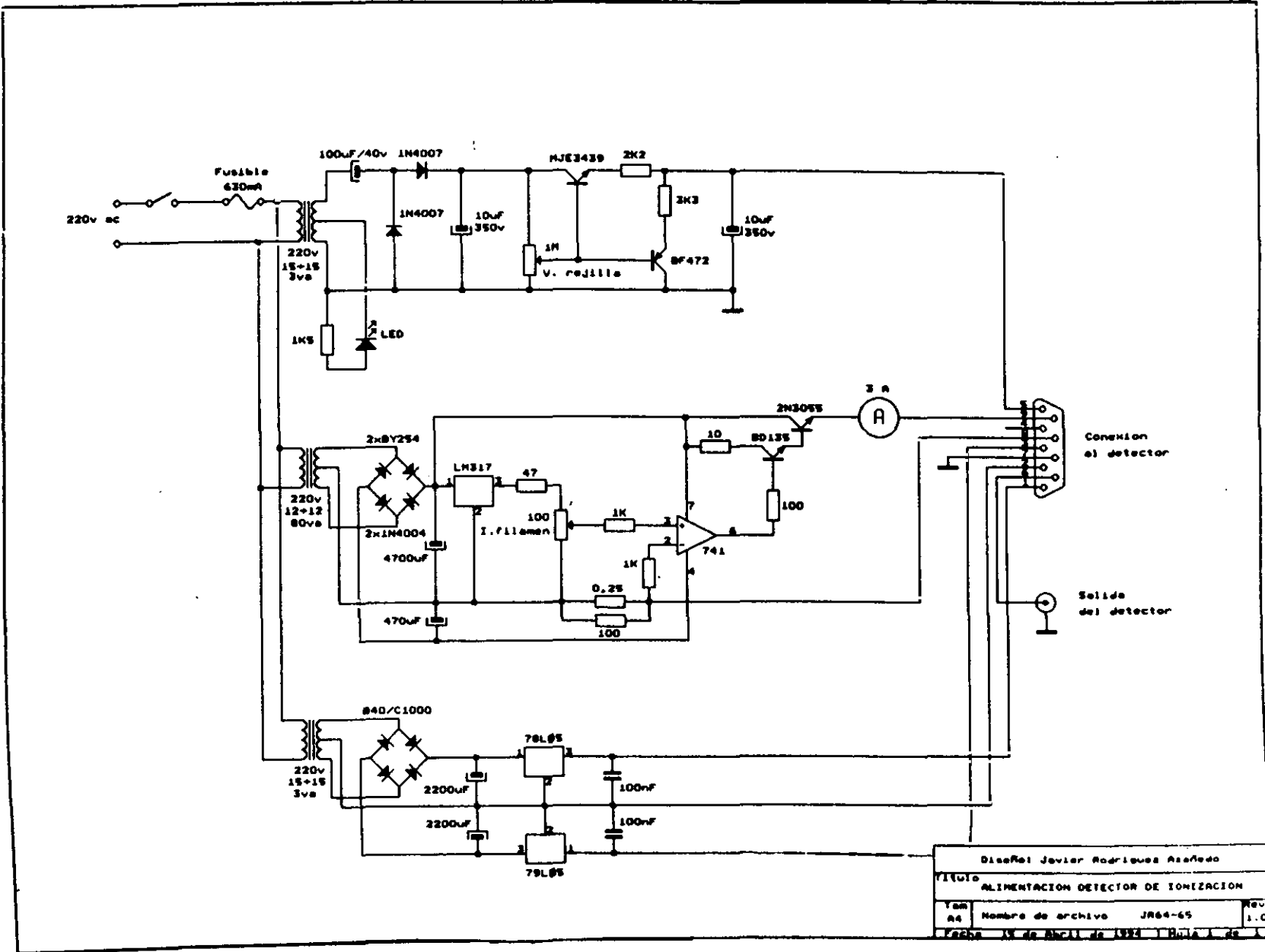
Diseño: Javier Rodriguez Azafedo	
Titulo PROTECTOR DE BOMBAS DE VACIO	
Tam A4	Rev 1,2
Nombre de archivo JR41.ESQ	Fecha 6 de Julio de 1990
Hoja 1 de 1	



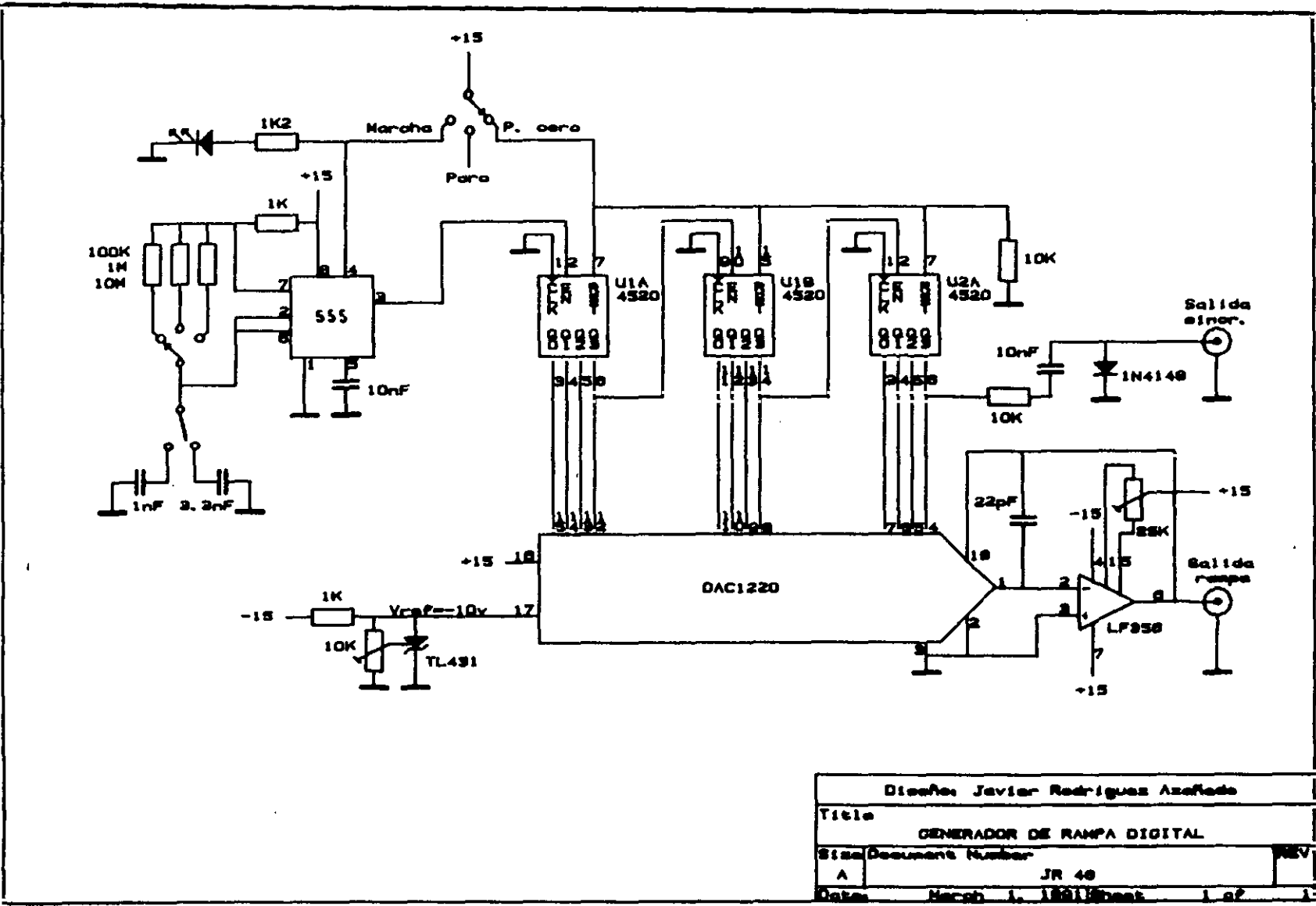
Título		
DETECTOR DE IONIZACION		
Yam	Nombre de archivo	Rev
A4	JR54.E50	1
Fecha 29 de Octubre de 1991 Hoja 1 de 1		

2. Detector de ionización JR54.

3. Amplificador rápido y fuentes de alimentación para el detector de ionización, J64-65



Diseño: Javier Rodríguez Asfedeo			
Título: ALIMENTACION DETECTOR DE IONIZACION			
Yam	Nombre de archivo	JR64-65	Rev
A4			1.0
Fecha: 18 de Abril de 1994   Hoja 1 de 1			

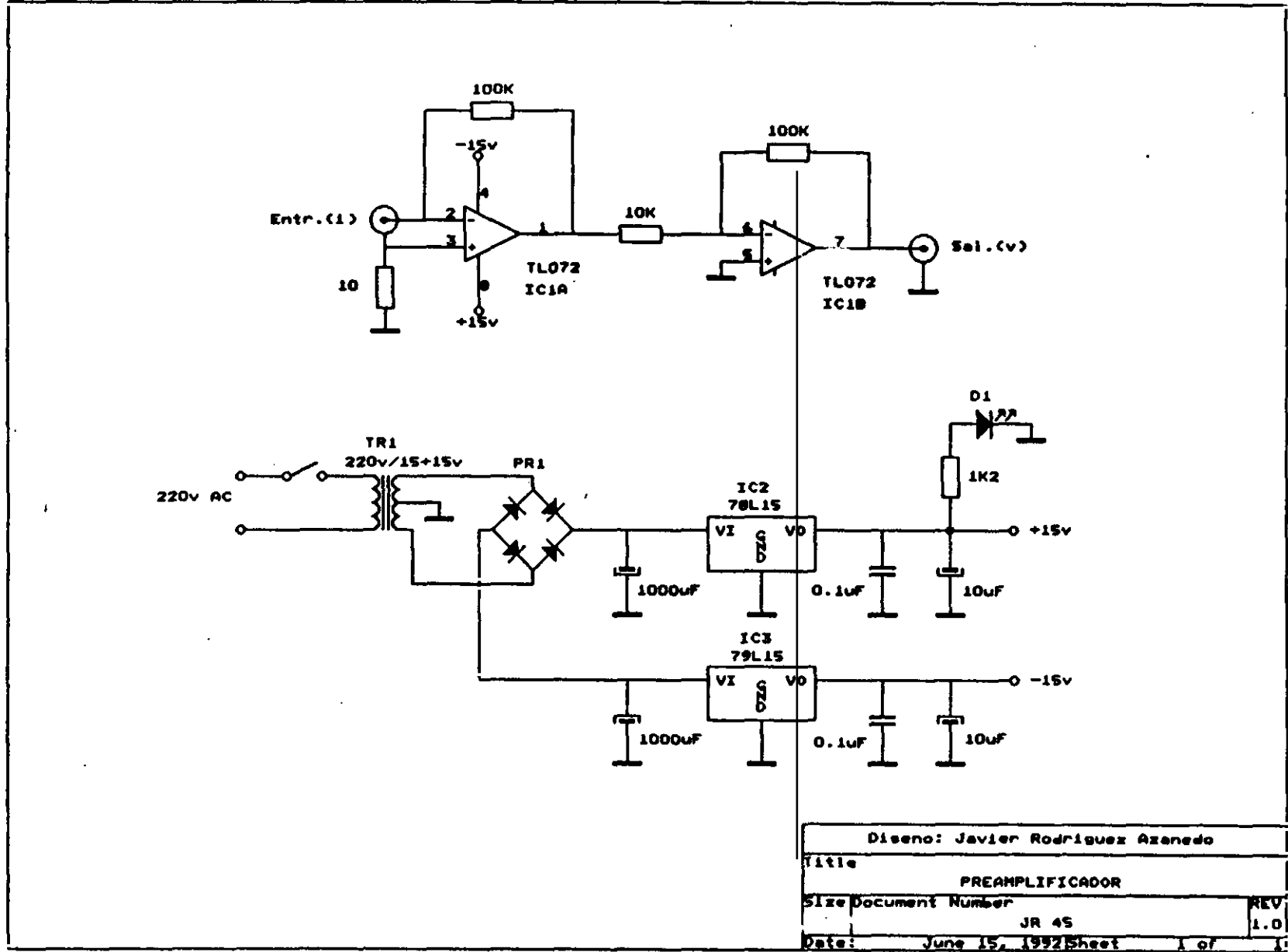


4. Generador de rampa digital para barrido en masas del espectrómetro cuadrupolar, JR46

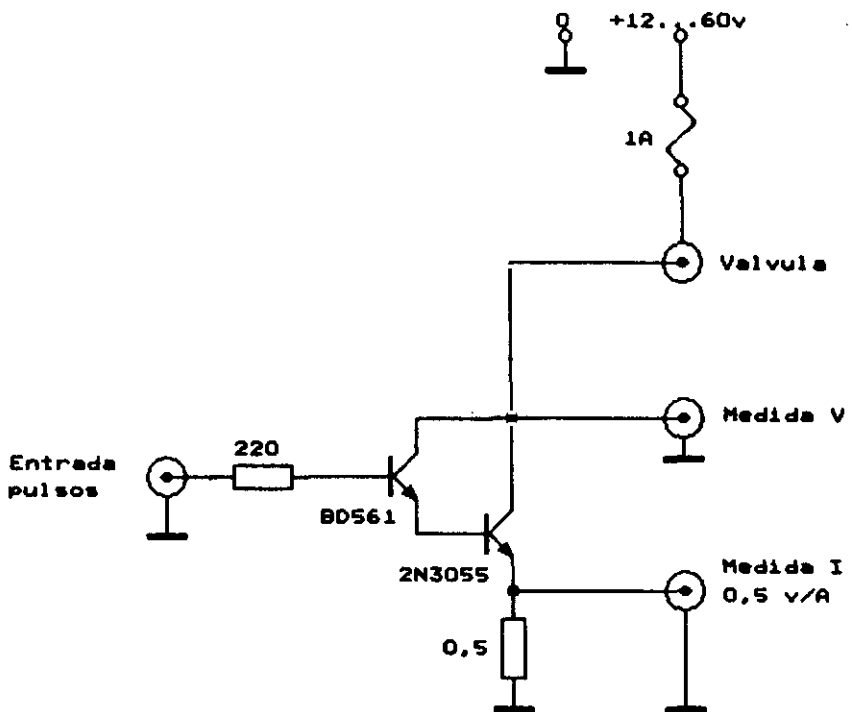
Diseño: Javier Rodríguez Azeffede	
Title GENERADOR DE RAMPA DIGITAL	
Size	Document Number
A	JR 46
Date:	Marzo 1, 1991 Sheet 1 of 1



6. Preamplificador de corriente para el multiplicador de electrones secundarios, JR45.



Diseno: Javier Rodriguez Azanedo	
Title	
PREAMPLIFICADOR	
Size	Document Number
	JR 45
Date: June 15, 1992	Sheet 1 of 1
	REV 1.0



Diseño: Javier Rodriguez Azañedo

Titulo	
AMPLIFICADOR DE CORRIENTE	

Yam	Nombre de archivo	JR62.ES0	Rev
04			1,0
Fecha		26 de Setiem de 1993	Hoja 1 de 1

7. Amplificador de corriente para el control de la válvula pulsada de mecanismo solenoidal, JR62.

## **APÉNDICE H**

## APÉNDICE H

### RELACIÓN DE PUBLICACIONES

A continuación se incluye una relación de las publicaciones correspondientes a los resultados de esta memoria aparecidas hasta la fecha (Abril 1996).

- L. Abad, D.Bermejo, V.J. Herrero, J.Santos e I. Tanarro  
"Performance of a solenoid-driven pulsed molecular beam source".  
*Rev.Sci.Instrum.* **66**, 3826-3832, (1995) CLAVE:A
- L.Abad, D.Bermejo, R.Escribano, V.J. Herrero, J.Santos, I. Tanarro, G.D.Nivellini y L.Ramonatt.  
"Stimulated Raman Spectra of jet-cooled ethylene".  
*Chem.Phys.Lett* **227**, 248-254 (1994) CLAVE:A
- L. Abad, D.Bermejo, P.Cancio, C.Domingo, V.J. Herrero, J.Santos, I.Tanarro y S.Montero.  
"High resolution Stimulated Raman Spectrum of ethane  $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$  in the region of the C-H Symmetric Streching".  
*J.Raman.Spectroscopy* , **25**, 589-597 (1994) CLAVE:A  
**(ARTICULO ESCRITO POR INVITACIÓN AL 25TH COMMEMORATIVE ISSUE DE LA REVISTA)**
- L.Abad, D.Bermejo, P.Cancio, C.Domingo, V.J. Herrero, S.Montero, J.Santos e I.Tanarro.  
"High resolution Stimulated Raman Spectrum of ethane".  
*SPIE*, **2205**, 219-223 (1994) CLAVE:A
- M.M. Sanz, L. Abad, V.J. Herrero, I. Tanarro  
"Mass spectroscopic study of  $\text{CH}_3$  radicals produced in a Hollow cathode discharge cell  
*J.Appl.Phys.* **71**, 5372-5376 (1992) CLAVE:A. (Sólo una parte de la publicación corresponde al trabajo descrito en esta memoria; en concreto la puesta a punto y calibrado del espectrómetro de masas).

En la actualidad se están preparando otros dos artículos, uno sobre la relajación rotacional y translacional a bajas temperaturas de las moléculas de  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$ , y otro sobre las formas de línea en los espectros SRS en chorro supersónico.

Igualmente diversas partes de este trabajo han sido presentadas y publicadas en tres congresos nacionales y once congresos internacionales (hasta Abril de 1996).

## **BIBLIOGRAFÍA**

- \* [ABAD94<sup>a</sup>] - L.Abad, D.Bermejo, R.Escribano, V.J.Herrero, J.Santos, I.Tanarro, G.D.Nivellini y L.Ramonat. *Chem.Phys.Lett.* **227**, 248-254 (1994).
- \* [ABAD94<sup>b</sup>] - L.Abad, D.Bermejo, P.Cancio, V.J.Herrero, J.Santos, I.Tanarro y S.Montero. *J.Raman.Spectrosc.* **25**, 589-597 (1994).
- \* [ABAD94<sup>c</sup>] - L.Abad, D.Bermejo, P.Cancio, C.Domingo, V.J.Herrero, S.Montero, J.Santos e I.Tanarro. *XI High Resolution Molecular Spectroscopy, High Rus 93*, SPIE, Vol. **2205**, 219-223 (1994).
- \* [ABAD95] - L.Abad, D.Bermejo, V.J.Herrero, J.Santos e I.Tanarro. *Rev.Sci.Instrum.* **66**, 3826-3832, (1995).
- [ABRA74] - F.F.Abraham, *Homogeneous Nucleation Theory*, Academic, New.York, (1974).
- [ABRA81] - O.Abraham, S.S.Kim y G.D.Stein, *J.Chem.Phys.* **75**, 405 (1981).
- [ADAM81] - T.E.Adams, B.H.Takney, J.S.Morrison y E.R.Grant, *Rev.Sci.Instrum.* **52**, 1469 (1981).
- [AKHM85] - S.A.Akhmanov, N.I.Korotev, A.Magnitski, V.B.Morozov, A.P.Tarasevichy, V.G.Tunkin, *J.Opt.Soc.Am.B*, **4**, 640 (1985).
- [ALCA69] - J.Alcalay y E.L.Knuth, *Rev.Sci.Instrum.* **40**, 438 (1969).
- [ALEX85] - M.L.Alexander, M.A.Johnson y W.C.Lineberger, *J.Chem.Phys.* **82**, 5288 (1985).
- [AMIR81] - A.Amirav, U.Even, y J.Jortner, *Chem.Phys.Lett.* **83**, 1 (1981).
- [ANDE65] - J.B.Anderson, J.B.Fenn, *Phys.Fluids*, **8**, 780 (1965).
- [ANDE72] - J.B.Anderson, *A.Inst.Aeronaut Astronaut*, **10**, 112 (1972).
- [ANDE74] - J.B.Anderson "Molecular Beam and Low Density Gas Dynamics". P.P.Wegener, ed Decker, New.York, pg. 1-91, (1974).
- [ANDR85] - P.Andresen, M.Faubel, D.Haeusler, G.Kraft, H.W. Luelf y J.G.Skofronick, *Rev.Sci.Instrum.* **56**, 2038 (1985).
- [ASHK66] - H.Ashkenas y F.S.Sherman, *4th Rarefied Gas Dynamics. Int.Symp.* Vol:II, pg.84, J.H.de Leeuw, ed. Academic.Press, New.York, (1966).
- [AUER80] - A.Auerbach y R.Mc.Diarmid, *Rev.Sci.Instrum.* **51**, 1273 (1980).
- [AUER88] - D.J.Auerbach, en "Atomic and Molecular Beam Methods", ed. G.Scoles (Oxford University Press), New.York, (1988) Vol.I, pg.362.
- [BALD82] - G.Baldachinni, S.Marchetti y V.Montelaticci, *Chem.Phys.Lett.* **91**, 423 (1982).
- [BART86] - L.S.Bartell, *Chem.Rev.* **86**, 491, (1986).
- [BART87] - H.D. Barth y F. Huisken, *J.Chem.Phys.* **87**, 2549 (1987).
- [BART91] - H.D.Barth, F.Huisken y A.A.Ilyukhin, *Appl.Phys.B*, **52**, 84 (1991).
- [BART95] - L.S.Bartell, *J.Phys.Chem.* **99**, 1080 (1995).

- [BASS81] - D.Bassi , A.Boschetti, S.Marchetti, G.Scoles y M.Zen, *J.Chem.Phys.* **74**, 2221, (1981).
- [BASS88] - D.Bassi, en "*Atomic and Molecular Beam Methods*", ed. G.Scoles (Oxford.Univ.Press), New.York (1988), Vol.I, pg. 180.
- [BECK35] - R.Becker y W.Doering, *Ann.Physik*, **24**, 719 (1935).
- [BECK54] - E.W.Becker y K.Bier, *Z.Naturforsch*, **9a**, 975, (1954).
- [BECK56] - E.W.Becker, K.Bier y W.Henkes, *Z.Physik*, **146**, 333 (1956).
- [BECK78] - C.Becker, H.Reissy R.H.Heist, *J.Chem.Phys.* **68**, 3585 (1978).
- [BECK90] - R.D.Beck, M-F.Hineman y J.W.Nibler, *J.Chem.Phys.* **92**, 7068 (1990).
- [BEIJ81] - H.Beijerinck y N.Verster, *Physica*. **111 C**, 327 (1981).
- [BEIJ85] - H.Beijerinck, R.J.F. Van Gerwen, E.R.T.Kerstel, J.F.M.Martens, E.J.W.Van Vliebergen, MR.Th.Smits y G.H.Kaashoek, *Chem.Phys.* **96**,153, (1985).
- [BELI89] - A.E.Belikov, A.I.Burshtein, S.V.Dolgushev, A.V.Storozhev, M.L.Strekalov, G.I.Sukhinin y R.G.Sharafutdinov, *Chem.Phys.* **139**, 239 (1989).
- [BELI91] - A.E.Belikov, S.Ya.Kmel y R.G.Sharafutdinov, *17 th Rarefied Gas Dynamics Int.Symp.*, pg.1220. A.E.Beylich ed, VCH.Weinheim (1991).
- [BELI94] - A.E.Belikov, R.G.Sharafutdinov, M.L.Strekalov, *Chem.Phys.Lett.* **231**, 444 (1994).
- [BELI95] - A.E.Belikov, R.G.Sharafutdinov, *Chem.Phys.Lett.* **241**, 209 (1995).
- [BERM88] - D.Bermejo, *Introducción a la espectroscopía Raman*. Secretaría general de la O.E.A. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Monografía 31, Serie America (1988).
- [BERM90] - D. Bermejo, J.Santos, P.Cancio, J.L.Doménech, C.Domingo, J.M.Orza, J.Ortigoso y R.Escribano, *J.Raman.Spectrosc.* **21**, 197 (1990).
- [BERM92] - D.Bermejo, J.Santos, P.Cancio, J.M.Fernández-Sánchez y S.Montero, *J.Chem.Phys.* **97**, 7055 (1992).
- [BIER65] - K. Bier y O.Hagena, *4th Rarefied Gas Dynamics. Int. Symp.* Vol.II pg.260, J.H.de Leeuw, ed. Academic Press, New.York, (1965).
- [BIRD70] - G.A.Bird, *Physics of Fluids*, **11**, 2676 (1970).
- [BIRD81] - G.A.Bird, *12th Rarefied Gas Dynamics. Int. Symp.* Vol. II, 681, ed. S.S. Ficher, New York. Progress in Astronautics and Aeronautics AIAA. New York, (1981).
- [BLAS90] - W.E.Blass, G.W.Halsey, J.Susskind, D.L.Reuter y D.E.Jennings, *J.Mol.Spectrosc.* **141**, 334 (1990).
- [BLOE65] - N.Bloembergen, "*Non linear Optics*" ed.Benjamin, New.York, (1965).
- [BOLT872] - L.Boltzmann, *Wien.Ber.* **66**, 275 (1872).

- [BRAD79] - J.W.Brady, J.D.Doll y D.L.Thompson, *J.Chem.Phys.* **71**, 2467 (1979).
- [BRUS79] - G.Brusdeylins y H.D.Meyer *11th Rarefied Gas Dynamics. Int. Symp.* Vol.II, R.Campargue ed. Commissariat a l'Energie Atomique, Paris, (1979).
- [BUCK86] - U.Buck y H.Meyer, *J.Chem.Phys.* **84**, 4854 (1986).
- [BUCK88] - U.Buck, *J.Chem.Phys.* **92**, 1023 (1988).
- [BUCK89] - U.Buck, *Europhysics News.* **20**, 41 (1989).
- [BYER81] - R.L.Byer, M.Duncan, E.Gustafson, P.Oesterlin, F.Konig, en *Laser Spectroscopy V*, Springer Series in Optical Science, eds. A.R.W.Mc.Kellar, T.Oka y B.P.Stoichoff (Springer-Verlag, Berlin, 1981). pg. 233-241.
- [CAME93<sup>a</sup>] - B.R.Cameron y P.W.Hartland, *J.Chem.Soc.Faraday.Trans.* **89**, 1903 (1993).
- [CAME93<sup>b</sup>] - B.R.Cameron y P.W.Hartland, *J.Chem.Soc.Faraday.Trans.* **89**, 3517 (1993).
- [CAMP84<sup>a</sup>] - R.Campargue, *J.Phys.Chem.* **88**, 4466 (1984).
- [CAMP84<sup>b</sup>] - R.Campargue, M.A.Gaveau y A. Lebehot, *14th Rarefied Gas Dynamics. Int. Symp.* Vol II, H. Oguchi, ed. University of Tokyo Press, Tokyo (1984).
- [CAST86] - A.W.Castelman, Jr y R.G.Keesee, *Ann.Rev.Phys.Chem.* **37**, 525 (1986).
- [CAUU90] - I.Cauuet, J.Walrand, G.Blanquet, A.Valentini, L.Henry, Ch.Lambeau, M. de Vleeschouwer y A.Fayt, *J.Mol.Spectrosc.* **139**, 191 (1990).
- [CELI86] - F.G.Celi y K.C.Janda, *Chem.Rev.* **86**, 507 (1986).
- [CHAT81] - A.Chatwani, M.Fiebig *12th Rarefied Gas Dynamics Int.Symp.* Vol II, 785, ed. S.S. Fisher, New York. Progress in Astronautics and Aeronautics AIAA. New York (1981).
- [COE79] - D.Coe, F.Robben, L.Talbot y R.Cattolica, *11th Rarefied Gas Dynamics. Int.Symp.* R.Campargue ed. Commissariat a l'Energie Atomique, Paris, (1979), pg. 907.
- [COHE91] - R.C.Cohen y R.Saykally. *Ann.Rev.Phys.Chem.* **42**, 369, (1991).
- [COLL55] - F.C.Collins, *Z.Electrochem.* **59**, 404 (1955).
- [DEMT82] - W.Demtröder, *Laser Spectroscopy: Concepts and Instrumentation*, Springer- Verlag, Berlin (1982).
- [DEMT90] - W.Demtröder, J.Gress, R.Kullmer, E.Mehdizadeh, G.Persch y F.Bylicki, *High resolution laser spectroscopy in cold molecular beams*, Simposio Internacional de rayos láser y haces moleculares, pg.35, ed Ceura, Madrid (1990).
- [DICK86] - A.S.Dickinson y M.S.Lee, *J.Phys.* **19**, 3091 (1986).
- [DICK90] - A.S.Dickinson y E.L.Heck, *Mol.Phys.* **70**, 239 (1990).
- [DOME90] - J.L.Doménech. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid (1990).

- [DOMI87] - C.Domingo y S.Montero, *J.Chem.Phys.* **86**, 6046 (1987).
- [DÜKE81] - M.Düker y G.Koppenwallner. *12 th Rarefied Gas Dynamics Int.Symp.* S.S.Fisher ed, Progress in Astronautics and Aeornautics AIAA, New York. (1981).
- [DÜTT83] - N.J.Düton, J.W.Farthing, I.W.Fletcher y J.C.Whitehead, *Mol.Phys.* **50**, 347 (1983).
- [EESL81] - G.L. Eesley, *Coherent Raman Spectroscopy*, Pergamon, Oxford (1981).
- [ESHE81] - P.Esherick, A.Owyong y C.W.Patterson, *J.Mol.Spectrosc.* **86**, 250 (1981).
- [ESHE82] - P.Esherick y A.Owyong, en *Advanced in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol 9 (R.J.Clark y R.E.Hester eds) Heyden, Londres (1982).
- [ESHE88] - P.Esherick y A.Owyong, *High Resolution Stimulated Raman Spectroscopy* en "Advances in Non-linear Spectroscopy", eds. R.J.H.Clark, R.E.Hester, Wiley & Sons, Chichester (1988).
- [FALT70] - H.Falter, O.F.Hagena, W.Henkes y H.v.Wedel, *Int.J.Mass.Spectrom.Ion.Phys.* **4**, 145 (1970).
- [FARG76] - J.Farges, M.F. de Feraudy, B.Raoult y G.Torchet, *10 th Rarefied Gas Dynamics Int.Symp.* J.L.Potter ed. Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, New. York (1977), pg.1117.
- [FARG81] - J.Farges, MF. de Feraudy, B.Raoult y G.Torchet, *Surf.Science.* **106**, 95 (1981).
- [FARG84] - J.Farges, MF. de Feraudy, B.Raoult y G.Torchet, *Ber.Bunseges.Phys.Chem.* **88**, 211 (1984).
- [FAUB83] - M.Faubel, *Advan.At.Mol.Phys.* **19**, 345 (1983).
- [FENN63] - J.B.Fenn y J.Deckers, *3th Rarefied Gas Dynamics. Int. Symp.* ed. J.A.Laurmann, Academic Press Inc, N.Y. pg. 495-515 (1963).
- [FERN89] - J.M.Fernández-Sánchez, A.G.Valdenebro y S.Montero, *J.Chem.Phys.* **91**, 3327 (1989).
- [FERN90] - J.M.Fernández-Sánchez. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid (1990).
- [FERZ72] - J.H.Ferziger y H.G.Kaper, *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*, North Holland, Amsterdam, (1972).
- [FRAS87] - G.T.Fraser, A.S.Pine, W.J.Lafferty, R.E.Miller, *J.Chem.Phys.* **87**, 1502 (1987).
- [FOST77] - R.B.Foster, G.W.Hills y W.J.Jones, *Mol.Phys.* **33**, 1589 (1977).
- [FRUN85] - H.Frunder, R.Angtsl, D.Illig, H.W.Schötter y L.Lechuga-Fossat, *Can.J.Phys.* **63**, 1189 (1985).
- [GAIS76] - N-V.Gaisky, Yu.S.Kosner, A.K.Rebrov, B.Y.Semyachkin, P.A.Skovorodko y A.A.Vostrikov, *10 th Rarefied Gas Dynamics Int.Symp.* J.L.Potter ed. Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, New. York (1977), pg.1103.
- [GALL74] - R.J.Gallagher y J.B.Fenn, *J.Chem.Phys.* **60**, 3487 (1974).
- [GAVE84] - M.A.Gaveau, D.Boscher y J.P.Martin, *Chem.Phys.Lett.* **107**, 31 (1984).

- [GELB72] - A.Gelb y R.Kapral, *Chem.Phys.Lett.* **17**, 397, (1972).
- [GENT77] - W.R.Gentry y C.F.Giese, *Rev.Sci.Instrum.* **39**, 1254 (1977).
- [GENT78] - W.R.Gentry y C.F.Giese, *Rev.Sci.Instrum.* **49**, 595 (1978).
- [GENT80<sup>a</sup>] - W.R.Gentry, en *Electronic and Atomic Collisions*, (N.Oda and K.Takayanagi, ed) North-Holland, Amsterdam, pg. 807-819, (1980).
- [GENT80<sup>b</sup>] - W.R.Gentry, *Comments Atom. Mol. Phys* IV pg. 113-119, (1980).
- [GENT88] - W.R.Gentry, en "*Atomic and Molecular beam Methods*", ed. G.Scoles (Oxford Univ. Press), New.York, (1988) Vol.I, pg.54.
- [GERS78] - S.Gerstenkorn, P.Luc, *Atlas du Spectre d'Absorption de la Molecule d'Iode*. Editions du Centre National de la Reserche Scientifique. Paris (1978).
- [GIBS84] - D.K.Gibson y I.D.Reid, *J.Phys.E.Sci.Instrum.* **17**, 443 (1984).
- [GMEL26] - Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8 Auf., Berlin, Verlag Chemie 1926-1970.
- [GODF83] - H.Godfried y J.F.Silvera. *Phys.Rev.A*, **27**, 3008 y 3019 (1983).
- [GOLO70] - D.Golomb, R.E.Good y R.F.Brown, *J.Chem.Phys.* **55**, 1545, (1970).
- [GOLO72] - D.Golomb, R.E.Good, A.B.Bailey, M.R.Busby y R.Daweban *J.Chem.Phys.* **57**, 3844, (1972).
- [GORD70] - M.D.Gordon y D.Secretst, *J.Chem.Phys.* **52**, 120 (1970).
- [GREE59] - M.Greenspan, *J.Acoust.Soc.Amer.* **31**, 155 (1959).
- [GSPA73] - J.Gspan y K.Körting, *J.Chem.Phys.* **56**, 4726 (1973).
- [GSPA82] - J.Gspan en *Physics of Electronic and Atomic Collisions* S.Datz. ed, North Holland, New.York (1982).
- [GUST83] - E.K.Gustafson, R.L.Byer, *Laser Spectroscopy VI* ed. H.P.Weber y W.Lüthy, Springer Ser.Opt.Sci. **40**, Springer Verlag, Heilderberg, pg. 321-329 (1983).
- [HABE77] - A.H.M.Habets, Ph.D.Thesis, Eindhoven University of Thechnology, Eindhoven, (1977). Citado en [KLOT80], [BEIJ81].
- [HABE85] - H.Haberland, U.Buck y M.Tolle, *Rev.Sci.Instrum.* **56**, 1712 (1985).
- [HAGE60] - O.F.Hagena y W.Henkes, *Z.Naturforsch.* **152**, 8 (1960).
- [HAGE64] - O.F.Hagena, *Z.Angew.Phys.* **17**, 542 (1964).
- [HAGE65] - O.F.Hagena, *Z.Agnew.Phys.* **16**, 183 (1965).
- [HAGE69] - O.F.Hagena, en *6th Rarefied Gas Dynamics. Int. Symp.* ed L Trilling y H.Y.Wachman (Academic, New.York,1969), Vol II, pg.1465.

- [HAGE72] - O.F.Hagena and W.Obert, *J.Chem.Phys.* **56**, 1793 (1972).
- [HAGE74] - O.F.Hagena. *Phys.Fluids*, **17**, 894 (1974).
- [HAGE81] - O.F.Hagena, *Surf.Sci.* **106**, 101 (1981).
- [HAGE87] - O.F.Hagena, *Z.Phys.D-Atoms, Molecules and Clusters.* **4**, 291 (1987).
- [HAME66] - B.B.Hamel y D.R.Willis. *Phys Fluids*, **9**, 829 (1966).
- [HAND84] - Handbook of Chemistry and Physics. 65, ed C.R.C.Press, Boca Raton (1984).
- [HEIS94] - R.H.Heist y H.He, *J.Phys.Chem.Ref.Data.* **23**, 781 (1994).
- [HELV87] - K.Van Helvoort, W.Knippers, R.Fantoni y S.Stolte, *Chem.Phys.* **111**, 445 (1987).
- [HENK70] - W.Henkes y G.Isenberg, *Int.J.Mass.Spectrom.Ion.Phys.* **5**, 249 (1970).
- [HERR90] - V.J.Herrero, "Métodos de espectroscopía láser y haces moleculares", Simposio Internacional de rayos láser y haces moleculares, pg.13, ed. Ceura, Madrid (1990).
- [HEPP94] - M.Hepp, G.Winewisser y K.M.T.Yamada, *J.Mol.Spectrosc.* **164**, 311 (1994).
- [HERZ91<sup>a</sup>] - G.Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Infrared and Raman Spectra of Diatomic Molecules.* Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1991).
- [HERZ91<sup>b</sup>] - G.Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.* Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1991).
- [HILL75<sup>a</sup>] - G.W.Hills y W.J.Jones, *Trans.Faraday II.* **71**, 812 (1975).
- [HILL75<sup>b</sup>] - G.W.Hills y W.J.Jones, *Trans.Faraday II.* **71**, 826 (1975).
- [HILL75<sup>c</sup>] - G.W.Hills y W.J.Jones, *Trans.Faraday II.* **71**, 835 (1975).
- [HILL77] - G.W.Hills, R.B.Foster y W.J.Jones, *Mol.Phys.* **33**, 1589 (1977).
- [HIRS54] - J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss y R.Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, J.Wiley & Sons, New.York (1954).
- [HOLL87] - J.M.Hollas, *Modern Spectroscopy*, ed. J.Wiley & Son, Chichester (1987).
- [HOLM62] - R.Holmes, G.R.Jones, N.Pusat, y W.Tempest. *Trans. Faraday.Soc.* **58**, 2342 (1962).
- [HOPK81] - J.B.Hopkins, D.E.Powers y R.E.Smalley, *J.Phys.Chem.* **84**, 3739 (1981).
- [HUBE79] - K.P.Huber y G.Herzberg "Constants of diatomic molecules" en "Molecular Spectra and Molecular Structure Vol IV " , Van Nostrand Reinhold Company (1979).
- [HUBE82] - P.Huber-Wälchi y J.W.Nibler, *J.Chem.Phys.* **76**, 273 (1982).
- [HUIS86] - F.Huisken y T.Pertsch. *Apply. Phys. B.* **41**, 176 (1976).

- [HUIS92] - F.Huisken, *Adv. in Chem.Phys.* LXXXI, ed. I.Prigogine y S.A. Rice, Wiley and Sons (1992). pg. 63.
- [HUIS93] - F.Huisken, L.Ramonat, V.V.Smirnov, O.M.Stelmatch y A.A.Vigasin, *SPIE Vol.2205, High Resolution Molecular Spectroscopy* (1993) pg. 95.
- [ILYU90] - A.A.Ilyukhin, R.L.Pykhov, V.V.Smirnov y G.Marovski. *Appl.Phys.B.* 51, 1992 (1990).
- [JASP72] - J.J.Jasper. *J.Phys.Chem.Ref.Data.*1, 841 (1972).
- [JUCK87] - K.W.Jucks, Z.S.Huang, D.Dayton, R.E.Miller, *J.Chem.Phys.* 86, 4341 (1987)
- [JUCK88] - K.W.Jucks, Z.S.Huang, G.T.Fraser, A.S.Pine y W.J.Lafferty, *J.Chem.Phys.* 86, 2185 (1988)
- [JURC93] - B.C.Jurcik y J.R.Brock, *J.Phys.Chem.* 99, 1080 (1995).
- [KAHT93] - A.Al-Kahtani, S.Montero y J.W.Nibler, *J.Chem.Phys.* 98, 101 (1993).
- [KANT51] - A.Kantrowitz y J.Grey, *Rev.Sci.Instrum.* 22, 328 (1951).
- [KAPP88] - M.Kappes y Leutwyler, en "*Atomic and Molecular beam Methods*", ed. G.Scoles (Oxford University Press), New.York, (1988) Vol.I, capt 15.
- [KELL57] - B.T.Kelley, *J.Acoust.Soc.Am.* 29, 1005 (1957).
- [KIEF82] - W.Kiefer y D.A.Long, eds, "*Non Linear Raman Spectroscopy and its chemical applications*", (Nato Advanced Study Institute Series), D.Reidel Pub.Co. Dordrecht (Holland), (1982).
- [KIM82] - S.Kim, G.D.Stein, *Rev.Sci.Instrum.* 53, 838 (1982).
- [KIST70] - P.G.Kistemaker, A.Tom y A.V. de Vries, *Physica.* 48, 41 (1970).
- [KIST72] - P.G.Kistemaker, M.M.Hanna, A.Tom y A.V. de Vries, *Physica.* 60, 459 (1972).
- [KIST74] - P.G.Kistemaker, M.M.Hanna y A.V. de Vries, *Physica.* 78, 457 (1974).
- [KIST75] - P.G.Kistemaker y A.V. de Vries, *Chem.Phys.* 7, 371 (1975).
- [KLOT80] - C.E.Klots, *J.Chem.Phys.* 72, 192 (1980).
- [KLOT89] - C.E.Klots, *Phys.Rev.A* 39, 339 (1989).
- [KNUT68] - E.L.Knuth y S.S.Fisher, *J.Chem.Phys.* 48, 1674 (1968).
- [KNUT77] - E.L.Knuth *J.Chem.Phys.* 66, 3515 (1977).
- [KOH48] - M.Kohler, *Z.Physik*, 125, 715 (1948).
- [KOH79] - K.H.Kohl, Diplomarbeit, Universität Göttingen (1979).
- [KOH92] - D.W.Kohn, H.Clauberg y P.Chen, *Rev.Sci.Instrum.* 63, 4003 (1992).
- [KOPP87] - G.Koppenwallner y C.Dankert, *J.Chem.Phys.* 91, 2482 (1987).

- [KRAU65] - M.Krauss y F.H.Mies, *J.Chem.Phys.* **42**, 2703 (1965).
- [LAMB77] - J.D.Lambert, *Vibrational and rotational relaxation in gases*, Clarendon Press, Oxford, (1977).
- [LAUR93] - C.Di Lauro y F.Lattanzi, *J.Mol.Spectrosc.* **162**, 375 (1993).
- [LAUR94] - C.Di.Lauro, F.Lattanzi y R.Avellino, *J.Mol.Spectrosc.* **167**, 450 (1994).
- [LAVO84] - B.Lavorel, R.Saint-Loup, G.Pierre y H.Berger, *J.Phys.Lett.* (París) **45**, L-295 (1984).
- [LEPA66] - D.W.Lepard, D.E.Shaw y H.L.Welsh, *Can.J.Phys.* **44**, 2353 (1966).
- [LEVE77] - M.D.Levenson "Coherent Raman Spectroscopy" , *Physics Today.* **30(5)**, 44 (1977).
- [LEVE82] - M.D.Levenson, "Introduction to non-linear laser spectroscopy" , Academic Press, New.York (1982).
- [LEVE88] - M.D.Levenson y J.J.Song "Coherent Raman Spectroscopy"" en "Coherent non-linear optics" (M.S.Field, V.S.Letokhov eds) (Topics on Current Physics 27, Springer Verlag, Berlín (1988).
- [LEVY77] - D.H.Levy, L.Wharton y R.E.Smalley, *Laser Spectroscopy in Supersonic Jets* en C.B.Moore ed. Chemical and Biochemical Applications of Laser, Vol. II, Academic Press, New.York (1977).
- [LEVY80] - D.H.Levy, *Laser Spectroscopy of Cold Gas-Phase Molecules*, Ann. Rev.Phys.Chem **31**, 197 (1980).
- [LIPP84] - D.Lippmann, W.C.Schieve, C.Canestaro, *J.Chem.Phys.* **81**, 4989 (1984)
- [LOËT77] - M.Loëte y H.Berger, *J.Mol.Spectrosc.* **68**, 317 (1977).
- [LOFT92] - A.Lofti, J.Vrabec, J.Fitcher, *Mol.Phys.* **76**, 1319 (1992).
- [LORD70] - J.A.Lordi, *Phys.Fluids*, **13**, 291 (1970).
- [LUIJ81] - G.Luijks, S.Stolte y J.Reuss, *Chem.Phys.Lett.* **62**, 217 (1981).
- [LUO93] - F.Luo, G.C.McBarne, G.Kim, C.F.Giese and W.R.Gentry, *J.Chem.Phys.* **98**, 3564 (1993).
- [MAIE78] - M.Maier, *Appl. Phys.* **11**, 209 (1978).
- [MARR67] - P.Marrone, *Phys.Fluids* **10**, 521 (1967).
- [MART92] - R.Martínez. Tesina de licenciatura. Universidad Complutense de Madrid (1992).
- [MAZE90] - T.L.Mazely y M.A.Smith, *J.Phys.Chem.* **94**, 6930 (1990).
- [MAZE95] - T.L.Mazely, G.H.Roehring y M.A.Smith, *J.Chem.Phys.* **103**, 8638 (1995).
- [McCL79] - G.M.Clelland, K.L.Saenger, J.J.Valentini, y D.L.Herschbach, *J.Phys.Chem.* **83**, 947 (1979).

- [McDA89] - E.W.Mc.Daniel, *Atomic Collisions*, Wiley & Son, New York (1989).
- [McDO80] - R.S.Mc.Dowell, C.W.Patterson y A.Owyong, *J.Chem.Phys.* **72**, 1071 (1980).
- [McGI71] - D.J.Mc.Ginty, *J.Chem.Phys.* **55**, 580 (1971).
- [MILL67] - D.R.Miller y R.P.Andres, *J.Chem.Phys.* **46**, 3418 (1967).
- [MILL72] - I.Mills, *Vibration-Rotation structure in asymmetric and symmetric tops-molecules en "Molecular Spectroscopy"*, Modern Research, ed R.Kao y C.W.Mathews (Academic Press), New York (1972).
- [MILL88] - D.R.Miller, en *"Atomic and Molecular beam Methods"*, ed. G.Scoles, (Oxford.Univ.Press) New York (1988), Vol.I, pg.14.
- [MILN70] - T.A.Milne, A.E.Vandergrift y F.T.Greene, *J.Chem.Phys.* **52**, 1552 (1970).
- [MUNT62] - E.P.Muntz, *Phys.Fluids*, **5**, 80 (1962).
- [MURP84] - H.Murphy, Ph.D.Thesis, Univ. de California, San Diego (1984). Citado en [MILL88].
- [NESB88] - D.J.Nesbit, *Chem.Rev.* **88**, 843 (1988).
- [NYEL88] - C.Nyeland y G.D.Billing, *J.Phys.Chem.* **92**, 1752 (1988).
- [O'NEI89] - M.E.O'Neill y F.Chorlton, *Viscous and compressible fluid dynamics*, ed. Ellis Horwood, Chichester, (1989).
- [ORZA83] - J.M.Orza, *Introducción a la Espectroscopía Raman Coherente en "Curso de Espectroscopía Raman"* S.Montero, SEDO, Madrid (1983).
- [ORZA86] - J.M.Orza, *Espectroscopía Láser en "Láseres y sus aplicaciones"*, ed. J.M.Orza, (CSIC), Madrid (1986).
- [OSWA42] - K.Oswatisch, *Z.Agnew.Math.Mech.* **22**, 1 (1942).
- [OTIS80] - C.E.Otis y P.M.Jhonson, *Rev.Sci.Instrum.* **51**, 1128 (1980).
- [OWYO78] - A.Owyong, C.W.Patterson y R.S.Mc.Dowell, *Chem.Phys.Lett.* **59**, 156 (1978).
- [OZAK84] - Y.Ozaki, K.Murano, K.Izumi, T.Fukuyama, *14th Rarefied Gas Dynamics. Int. Symp.* H. Oguchi, ed. University of Tokyo Press, Tokyo (1984).
- [PARK59] - J.G.Parker, *Phys.Fluids*, **2**, 449 (1959).
- [PARK60] - H.M.Parker, A.R.Kuhthow, R.Zapata y J.E.Scott, Jr, *1th Rarefied Gas Dynamics Int.Symp.*, ed.F.M.Devienne (Pergamon Press Inc, New York). pg. 69-79 (1960).
- [PATC92] - D.F.Patch, PhD Thesis, University of California, San Diego. Citado en [MILL88], (1972).
- [PAUL53] - W.Paul y H.Steinwedel, *Z.Naturforsch.* **89**, 448 (1953).
- [PAUL55] - W.Paul y M.Raether, *Z.Physik.* **146**, 262 (1955).

- 
- [PAUL58] - W.Paul, H.P.Reinhard y U.van Zahn, *Z.Physik.* **152**, 143 (1958).
- [PAUL88] - H.Pauly, en "*Atomic and Molecular beam Methods*", ed. G.Scoles, (Oxford.Univ.Press) New.York (1988), Vol.I, pg.124.
- [POUL77] - P.Poulsen y D.R.Miller, *10 th Rarefied Gas Dynamics. Int.Symp.* J.Potter ed., Progress of Astronauts and Aeronautics **51**, 899 (1977).
- [PINE82] - A.S.Pine y W.J.Lafferty, *J.Res.Natl.Bur.Stand.* **87**, 237 (1982).
- [PIRU86] - U.G.Pirumov y G.S.Rostyakov, *Gas Flow in Nozzles*, Springer-Verlag, Berlin. (1986).
- [POLL82] - J.E.Pollard, D.J.Trevor, Y.T.Lee y D.A.Shirley, *J.Chem.Phys.* **77**, 4818 (1982).
- [PRAN73] - G.J.Prangma, A.H.Alberga y J.J.M.Beenakker, *Physica.* **64**, 278 (1973).
- [PRES89] - W.H.Press, P.Flannery, A.Teukolsky y W.T.Vetterling. *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing (FORTRAN version)*. Cambridge University Press, Cambridge (1989).
- [PUBA85] - G.A.Pubanz, M.Maroccelli, y J.W.Nibler, *Chem.Phys.Lett.* **120**, 313 (1985).
- [QUAH79] - C.G.Quah, *Chem.Phys.Lett.* **63**, 141 (1979).
- [RABI75] - H.Rabitz y S.H.Lam, *J.Chem.Phys.* **63**, 3532 (1975).
- [RAHN86] - L.A.Rahn y D.A.Greenhalgh, *J.Mol.Spectry.* **119**, 11 (1986).
- [RAND90] - L.K.Randeniya y M.A.Smith, *J.Chem.Phys.* **93**, 661 (1990).
- [RAO78] - M.Rao, R.J.Berne, M.H.Kalos, *J.Chem.Phys.* **68**, 1325 (1978).
- [REID86] - R.C.Reid, J.M.Prausnitz, B.E.Poting, *The properties of Gases and Liquids*, Mc Graw Hill, N.Y. (1986).
- [REPE71] - J.J.Repetski, y R.E.Mates, *Phys.Fluids*, **14**, 2605 (1971).
- [RMIL88] - R.E.Miller, *The Vibrational Spectroscopy and Dynamics of Weakly Bound Complexes*. Science, **240**, 447 (1988).
- [ROBE63] - C.S.Roberts, *Phys.Rev.* **131**, 203 (1963).
- [RODR90] - J.Rodríguez, protector de bombas de vacío, ver Apéndice G, (1990).
- [RODR91<sup>a</sup>] - J.Rodríguez, detector de ionización, ver Apéndice G, (1991).
- [RODR91<sup>b</sup>] - J.Rodríguez, generador de rampa digital, ver Apéndice G, (1991).
- [RODR91<sup>c</sup>] - J.Rodríguez, controlador del chopper, ver Apéndice G, (1991).
- [RODR92] - J.Rodríguez, preamplificador, ver Apéndice G, (1992).
- [RODR93] - J.Rodríguez, amplificador para el control de la válvula de solenoide, ver Apéndice G, (1993).

- [RODR94] - J.Rodríguez, amplificador y fuentes para el detector de ionización, ver Apéndice G, (1994).
- [ROUS59] - H.Rouse, *Advanced Mechanics of Fluids* capt2, Wiley, New York (1959).
- [RUSS72] - J.D.Russel, D.B.Berstein y C.F.Curtiss, *J.Chem.Phys.* **57**, 3304 (1972).
- [RYAL84] - S.B.Ryali and J.B.Fenn, *Ber.Bunseges.Phys.Chem.* **88**, 245 (1984).
- [SAEN81] - K.L.Saenger, *J.Chem.Phys.* **75**, 2467 (1981).
- [SAEN83] - K.L.Saenger y J.B.Fenn, *J.Chem.Phys.* **79**, 6043 (1983).
- [SANT92] - J.Santos, P.Cancio, J.L.Doménech, J.Rodríguez, y D.Bermejo, *Laser.Chem.* **12**, 53 (1992).
- [SANT96] - J.Santos, comunicación personal,(1996).
- \* [SANZ92] - M.M.Sanz, L.Abad, V.J.Herrero e I.Tanarro. *J.Appl.Phys.* **71**, 5372-75 (1992).
- [SATH61] - N.F.Sather y J.S.Dahler, *J.Chem.Phys.* **35**, 2029 (1961).
- [SATH62] - N.F.Sather y J.S.Dahler, *J.Chem.Phys.* **37**, 1947 (1962).
- [SCHR90] - H.W.Schröter, H.Berger, J.P.Boquillon, B.Lavorel y G.Millot, *J.Raman.Spectrosc.* **21**, 781 (1990).
- [SCHW77] - M.Schwartz y R.P.Andres, *10 th Rarefied Gas Dynamics. Int. Symp.* J.Potter ed. Vol I (Academica N.Y) pg.135 (1977). Progress in Astronautics and Aeornautics AIAA, New York, (1977).
- [SCOL88] - G.Scoles ed. "Atomic and Molecular Beam Methods", (Oxford Univ. Press), New York, Vol I (1988), Vol. II (1992).
- [SHAR76] - P.K.Sharma, E.L.Knuth y W.S.Young, *J.Chem.Phys.* **64**, 4345 (1976).
- [SHER71] - P.M.Sherman, *A.Inst.Aeronaut.Astronaut, J.* **9**, 1628 (1971)
- [SILV76] - I.F.Silvera, F.Tommasini. *Phys.Rev.Lett.* **37**, 136 (1976).
- [SMIR87] - V.V.Smirnov, *Laser Spectroscopy of Crystal and Gases* Vol. II, ed. A.M.Prokhorov (Nova Publishing Company, New York) (1987).
- [SPIR73] - V.P.Spiridonov, A.A.Lopatkin, *Tratamiento matemático de datos físico -químicos*, ed. Mir, (1973).
- [STEI72] - G.D.Stein y C.A.Moses, *J.Coll.Int.Science.* **39**, 504 (1972).
- [STEI85] - G.D.Stein.*Surf.Sci.* **45**, 44 (1985).
- [STRE61] - V.L.Streeter, *Handbook of Fluid Mechanics 2*, ed A.H.Shapiro, Mc.Graw.Hill, New York (1961).
- [SUSS74<sup>a</sup>] - J.Susskind, *J.Mol.Spectrosc.* **49**, 331 (1974).
- [SUSS74<sup>b</sup>] - J.Susskind, *J.Mol.Spectrosc.* **49**, 1 (1974).

- 
- [SUSS82] - J.Susskind, D.Reuter, D.E.Jennings, S.J.Daunt, W.E.Blass y G.W.Halsey, *J.Chem.Phys.* **77**, 2728 (1982).
- [TAKA85] - N.Takahashi, T.Moriya y K.Teshima en *13th Rarefied Gas Dynamics. Int. Symp.* Vol. I, Belotserkovskii, M.Kogan, S.Kutateladze y A.Rebrov eds (Plenum, New York) pg. 939 (1985).
- [TARR75] - G.Tarrago, M.Dang-Nhi, G.Poussigue, G.Guelachvili y C.Amiot, *J.Mol.Spectrosc.* **57**, 246 (1975).
- [TEJE96] - G.Tejada, B.Maté, J.M.Fernández.Sánchez y S.Montero, *Phys.Rev.Lett.* **76**, 34 (1996).
- [TOEN76] - J.P.Toennies, *Ann.Rev.Phys.Chem.* **27**, 225 (1976).
- [TOEN77] - J.P.Toennies y K.Winkelmann, *J.Chem.Phys.* **66**, 3965 (1977).
- [TORC84] - G.Torchet, H.Bouchier, J.Farges, M.F. de Feraudy y B.Raoult, *J.Chem.Phys.* **81**, 2137 (1984).
- [VALE80] - J.J.Valentini, P.Esherick y A.Owyoung, *Chem.Phys.Lett.* **75**, 590 (1980).
- [VEGA96] - C.Vega, comunicación personal.
- [VOLM26] - M.Volmer, A.Weber, *Z.Phys.Chem.* **119**, 227 (1926).
- [WALS87] - M.A.Walsch, T.H.England, T.R.Dyke y B.J.Howard, *Chem.Phys.Lett.* **142**, 265 (1987).
- [WANG51] - C.S.Wang Chang, G.E.Uhlenbeck (University of Michigan) *Report* CM-681 (1951). Citado en [LAMB77].
- [WANG64] - C.S.Wang Chang, G.E.Uhlenbeck y J.De Boer en *Studies in Statistical Mechanics*, ed J.De Boer y G.E.Uhlenbeck, North Holland, Amsterdam, (1964). Citado en [RAND90].
- [WAYN86] - R.P.Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, Oxford Clarendon Press, (1986).
- [WATS77] - J.G.K.Watson, "Vibrational spectra and structure", Vol.VI ed. J.R.Durig Elsevier, Amsterdam, (1977).
- [WEBE73] - A.Weber, *High resolution Raman Studies of Gases* en *The Raman Effect*, Vol.2. A.Anderson ed. Marcel Dekker Inc, New. York, (1973).
- [WEBE87] - A.Weber (ed), *Structure and Dynamics of Weakly Bound Molecular Complexes* Reidel, Dordrecht (1987).
- [WEGE70] - P.P.Wegener y J.Parlange.*Naturwiss.* **57**, 527 (1970).
- [WID060] - B.Widom, *J.Chem.Phys* **32**, 913 (1960).
- [YOUN73] - W.S.Young. *Rev.Sci.Instrum* **44**, 715 (1973).
- [ZOU93] - B.S.Zou, M.P.Dudkovic y P.L.Mills, *Rev.Sci.Instrum.* **64**, 3492 (1993).
- [ZUCR76] - M.J.Zucrow y J.D.Hoffman, *Gas Dynamics*. Vol I.Wiley, New York, (1976).