



---

**Universidad de Valladolid**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en QUÍMICA

Optimización de instrumentación para facilitar la detención  
de especies químicas en el espacio.

Autor/a: Macarena Hernández de Castro

Tutor/es/as: María Celina Bermúdez Arias y Camilla  
Calabrese

Año: 2023/2024

# Contenido

1. RESUMEN .....	4
ABSTRACT .....	5
2. INTRODUCCIÓN .....	6
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	11
3.1 Rotación molecular: la ecuación de Schrödinger .....	12
3.2 Espectroscopía de rotación .....	14
3.3 Rotación de cuerpos rígidos .....	14
3.3.1 Trompos asimétricos.....	16
3.3.2 Reglas de selección.....	17
3.4 Distorsión centrífuga .....	18
3.5 Acoplamiento del cuadrupolo nuclear.....	19
4. INSTRUMENTACIÓN: ESPECTRÓMETRO DE MILIMÉTRICAS DE BANDA ANCHA TIPO CHIRPED. ....	20
4.1 Componentes chirped.....	21
4.2 Modos de funcionamiento.....	26
4.2.1 FAST MODE.....	26
4.2.2 HDR.....	27
4.2.3 Targeted.....	27
4.3 Software de control.....	29
4.3.1. Puesta a punto en marcha del instrumento.....	29
4.3.2. Inicio del software .....	29
4.3.3. Cargando espectros desde un archivo .....	34
4.3.4. Ejecutar y guardar una medición .....	34
4.4 Preparación de muestras gaseosas.....	35
5. OPTIMIZACIÓN DEL SETUP EXPERIMENTAL .....	37
5.1 Optimización de la presión de trabajo.....	40
5.2 Condiciones de estanqueidad y flujo.....	44

5.3. Modos de funcionamiento del instrumento. ....	47
5.4. Influencia del número de acumulaciones del blanco.....	49
5.5. Influencia del número de acumulaciones del OCS. ....	50
5.6 Discusión de los resultados. ....	53
6. EVALUACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN DEL INSTRUMENTO .....	54
6.1. Isótopos detectables del OCS bajo las condiciones del experimento. ....	54
6.2. Estimación del límite de detección para el N <sub>2</sub> O. ....	57
6.2.1 Límites de detección del N <sub>2</sub> O mediante sus isótopos y estados de vibración. ....	58
a. Comparativa métodos target, HDR y Fast. ....	58
b. Comparativa de límites de detección en función del número de acumulaciones .....	70
6.2.2 Límites de detección por dilución de la muestra con el N <sub>2</sub> O. ....	73
7. CONCLUSIONES .....	77
8. REFERENCIAS .....	79

## 1. RESUMEN

En este Trabajo de Fin de Grado, se ha llevado a cabo un exhaustivo estudio y análisis de las diversas modalidades de medidas de un espectrómetro de banda ancha en la región milimétrica (75 GHz - 110 GHz). Esta investigación se ha desarrollado utilizando dos moléculas de control, OCS y N<sub>2</sub>O, con el objetivo de comprender cómo se comporta el instrumento a través del análisis de las transiciones rotacionales de estas dos moléculas en este rango de frecuencia. Se han identificado los parámetros fundamentales que influyen en la resolución de los espectros y se ha revelado el límite de detección.

La importancia de la puesta a punto de este instrumento se refleja en el hecho de que las mediciones realizadas en este rango de frecuencias son directamente comparables con las observaciones astronómicas del medio interestelar realizadas por los radiotelescopios.

Para la detección de especies moleculares en el espacio, resulta crucial contar con datos de laboratorio que sirvan como guía y referencia. Estos datos desempeñan un papel fundamental al facilitar la comparación, permitiendo así descifrar si las observaciones realizadas en el espacio presentan el mismo patrón de líneas (transiciones rotacionales) que caracterizan de manera única a cada molécula. De ahí la trascendencia de llevar a cabo experimentos en laboratorios con la máxima precisión y sensibilidad posible al estudiar especies moleculares que podrían hallarse en el espacio interestelar.

Se han predicho, identificado y analizado varias transiciones rotacionales del OCS y N<sub>2</sub>O, correspondientes al estado fundamental de la especie principal y a algunos de sus isótopos más abundantes, en el rango de frecuencias de 75 a 110 GHz. Estas transiciones han sido utilizadas como un banco de pruebas para evaluar diversas modalidades de medida presentes en el espectrómetro. Simultáneamente, se han modificado variables externas, como la presión, el tipo de celda y la potencia de vacío, para observar su influencia en los resultados.

## **ABSTRACT**

In this final degree project, an exhaustive study and analysis of various measurement modalities of a broadband spectrometer in the millimeter-wave region (75 GHz - 110 GHz) have been conducted. This research utilized two control molecules, OCS and N<sub>2</sub>O, with the aim of understanding the instrument's behavior through the analysis of rotational transitions of these molecules in this frequency range. Fundamental parameters influencing spectral resolution have been identified, and the detection limit has been revealed.

The importance of the development of this instrument is reflected in the fact that the measurements made in this frequency range are directly comparable with astronomical observations of the interstellar medium made by radio telescopes. For the detection of molecular species in space, it is crucial to have laboratory data to serve as a guide and reference. These data play a fundamental role in facilitating comparison, thus allowing us to decipher whether observations made in space present the same pattern of lines (rotational transitions) that uniquely characterize each molecule. Hence the importance of carrying out experiments in laboratories with the maximum possible precision and sensitivity when studying molecular species that could be found in interstellar space.

Several rotational transitions of OCS and N<sub>2</sub>O have been predicted, identified and analyzed, corresponding to the ground state of the main species and to some of its most abundant isotopes, in the frequency range of 75 to 110 GHz. These transitions have been used as a bank of tests to evaluate various measurement modalities present in the spectrometer. Simultaneously, external variables, such as pressure, cell type and vacuum power, have been modified to observe their influence on the results.

Finally, the detection limit has been determined through successive dilutions of the sample, completing a comprehensive analysis of the spectrometer's characteristics and capabilities in studying these molecules.

## 2. INTRODUCCIÓN

La química en el espacio revela características peculiares en comparación con la química que se manifiesta en la Tierra. En el medio interestelar, la composición de especies químicas nos proporciona valiosa información acerca de la edad y las propiedades físicas de las nubes. Además, se identifican especies químicas que no se suelen encontrar en el medio terrestre, esto es debido a las bajas temperaturas y al elevado potencial de ionización presente en el medio interestelar (ISM). Actualmente, comprendemos que las nubes circunestelares e interestelares funcionan como auténticos laboratorios químicos donde se sintetizan in situ moléculas de gran complejidad. Gracias a los avances en ciencias se han conseguido detectar más de 200 especies moleculares en el espacio interestelar y circunestelar [1]. Durante las fases iniciales del universo, los núcleos de hidrógeno, helio, litio y berilio capturaron electrones, dando origen a los primeros átomos. Debido a que el universo continuó expandiéndose y enfriándose, se formaron las primeras generaciones de estrellas. En el núcleo de estas estrellas se produjeron los primeros elementos químicos esenciales como el carbono, oxígeno, nitrógeno [2].

Hasta el siglo XX solo se habían dado a conocer los primeros átomos, pero en 1963 Weinreb et al, identificaron la primera molécula interestelar, el radical hidroxilo (OH) [3]. Cinco años después, en 1968, se inició la radioastronomía molecular. Un equipo liderado por Charles Townes, galardonado con el Premio Nobel de Física en 1964, detectó las primeras moléculas poliatómicas (con más de dos átomos) en el medio interestelar: amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [4]. En el entorno interestelar, se clasifican como complejas aquellas moléculas que poseen seis o más átomos. Según esta definición, alrededor de un tercio de las moléculas identificadas en el medio interestelar o en las capas circunestelares son consideradas moléculas complejas. Cabe destacar que la mayoría de estas moléculas en el medio interestelar son de naturaleza orgánica como es el caso del dimetil éter ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) o el acetaldehído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) [3].

La rama de la química física desempeña un papel crucial en astroquímica, ya que la detección de especies en el medio interestelar se logra mediante las técnicas de espectroscopía de emisión y absorción. En particular, las observaciones realizadas por radiotelescopios nos proporcionan espectros con longitudes de onda en el rango milimétrico y submilimétricos. Estas líneas espectrales evalúan las condiciones físicas y químicas en los diversos entornos astronómicos. Esta información es de gran utilidad en cuanto abarca desde las fases iniciales de la formación estelar, hasta estelas de gran masa, donde la presencia destacada de líneas espectrales da información sobre las características del entorno [1].

La última generación de grandes telescopios milimétricos y submilimétricos (40m Yebes telescope, Pico Veleta, NOEMA, ALMA) nos permite seguir la química del material interestelar. Estos radiotelescopios se encargan de la captación de ondas de tipo radio, que se utilizan para la observación de cuerpos celestes y la medición por tanto de su potencia de radiación en las diversas frecuencias. Esto proporciona una ventaja al realizar observaciones desde la Tierra, ya que, al igual que la luz visible, las ondas de radio espaciales tienen la capacidad de penetrar en la atmósfera terrestre [5 y 6].

A continuación, se enumeran algunos de los radiotelescopios que se encuentran en los observatorios internacionales más importantes y vinculados con la radioastronomía:

IRAM es el instituto de investigación más importante de todo el hemisferio norte sobre la radioastronomía milimétrica (ver Figura 1). Su sede principal está ubicada en Grenoble, Francia, y cuenta con dos observatorios situados en Plateau de Bure (Francia), este observatorio se conoce como NOEMA, formado por 12 antenas, que combina las señales de cada una de ellas alcanzando gran sensibilidad y alta resolución y el otro observatorio es Pico de Veleta (Granada, España) formado por solo una antena, pero de un diámetro mucho mayor que las del NOEMA, sirve para visualizar galaxias cercanas.

Los objetos cósmicos formados por polvo y gas, los cuales, inicialmente son invisibles para los telescopios ópticos, emergen a la visión mediante la aplicación de tecnología de radio en la

longitud de onda milimétrica, consiguiendo visualizar las galaxias más cercanas y llegando hasta las más distantes e identificando la presencia de sus elementos, identificando así hasta sistemas planetarios completos y sus agujeros negros, rastreando en definitiva la radiación cosmológica hasta el origen del Big Bang [7].



**Figura 1: Observatorio de Granada en el instituto de investigación IRAM [7].**

- ALMA es la instalación terrestre más extensa del mundo diseñada para llevar a cabo observaciones en el rango milimétrico/submilimétrico. Localizada en el norte de Chile, a una altitud de 5000 metros, esta infraestructura posibilita investigaciones sobre la exploración de las primeras estrellas y galaxias, así como la obtención de imágenes directas de los procesos de formación planetaria. ALMA se compone de un conjunto de antenas de 12 metros y está equipado con receptores de última generación que abarcan todas las ventanas atmosféricas hasta 1 Tera hercio (THz) [8].

En el caso de moléculas simples y ya previamente analizadas con la espectroscopía rotacional como son el  $N_2O$  y el  $OCS$ , ambas moléculas estudiadas en este TFG, es posible obtener predicciones teóricas lo suficientemente buenas para encontrar y ajustar fácilmente las líneas



tanto en el espectro de laboratorio como en observaciones provenientes de las regiones de radio e infrarrojo lejano del espectro electromagnético. En términos generales, para moléculas más grandes y complejas, es esencial llevar a cabo un estudio teórico mediante cálculos computacionales antes de iniciar el experimento de laboratorio. Este enfoque permite obtener predicciones que guíen de manera efectiva la investigación. Posteriormente, al realizar el estudio de estas moléculas en laboratorios y registrar los espectros rotacionales, se abre la posibilidad de buscar las mismas frecuencias rotacionales en las observaciones realizadas por los radiotelescopios en el espacio. Además, se pueden sintetizar especies poco estables en el laboratorio y directamente registrar el espectro rotacional in situ. Estos datos son muy útiles porque son directamente comparables con los provenientes de las observaciones de los radiotelescopios. Efectivamente, la peculiaridad de la espectroscopía rotacional es la de generar espectros en los cuales las líneas de emisión tienen una frecuencia fija, que permiten identificar la molécula de manera casi unilateral. Por lo tanto, los experimentos de laboratorio son una herramienta muy útil porque crean una guía que se puede utilizar para orientar las búsquedas en el espacio interestelar.

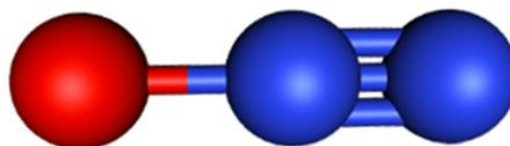
La espectroscopía rotacional se centra en el estudio de las transiciones rotacionales de las moléculas. Estas transiciones son analizadas en el rango de frecuencias de microondas del espectro electromagnético (2 GHz y 300 GHz). En la actualidad, la medición de espectros rotacionales se realiza principalmente mediante la espectroscopía de microondas por transformada de Fourier (FTMW), destacando la última generación que incorpora el pulso chirped (CP-FTMW). Esta técnica de vanguardia posibilita la obtención de un espectro completo de la molécula con un ancho de banda de 10 GHz en cuestión de varios microsegundos [1 y 9].

En el marco de este Trabajo de Fin de Grado (TFG), mi objetivo consiste en optimizar los parámetros de un espectrómetro milimétrico conocido como FTMW de pulso chirped (CP-FTMW) que ha llegado recientemente al laboratorio de Química Física de la Facultad de

Ciencias de la Universidad de Valladolid. La finalidad es facilitar la detección de moléculas en el espacio optimizando diversos parámetros que son influyentes en las medidas. Para lograr esto hemos utilizado las moléculas OCS y N<sub>2</sub>O (ver Figuras 2 y 3) como moléculas de control. Estas moléculas fueron seleccionadas debido a su baja cantidad de átomos y a la simetría lineal presente en ambas, lo que conlleva a una complejidad significativamente menor en comparación con moléculas que poseen un mayor número de átomos. Además, presentan una intensidad espectral considerablemente mayor, lo que facilita la optimización de las transiciones rotacionales que hemos llevado a cabo.



**Figura 2: Estructura química OCS [10].**



**Figura 3: Estructura química N<sub>2</sub>O [11].**

### 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En el presente capítulo, se expone de manera concisa un resumen de los fundamentos teóricos. Para obtener información más detallada, se recomienda consultar la bibliografía adjunta.

La espectroscopía investiga el fenómeno de la interacción resonante entre la materia y la radiación electromagnética. La radiación electromagnética abarca un extenso rango de longitudes de onda, desde las radiofrecuencias hasta los rayos gamma, dando origen a diversas modalidades de transiciones entre niveles de energías atómicas o moleculares, (como son la rotación, la vibración y los estados electrónicos).

En el presente estudio, se utiliza la espectroscopía de rotación, esta técnica utiliza un rango de longitudes de onda comprendidas entre 30 cm y 1 mm. Este rango se subdivide en regiones del espectro en centimétricas (aproximadamente 3-30 GHz), milimétricas (30-300 GHz) y submilimétricas (0,3-1 THz), la extensión de la región submilimétrica va hacia el infrarrojo lejano. Las variaciones de energía que sufre la molécula entre las transiciones de los niveles de rotación son del orden de unos pocos J/mol. En función de la estructura molecular (peso y distribución espacial), las transiciones de rotación se centran en frecuencias más altas (moléculas más ligeras) o más bajas (moléculas más pesadas). En nuestra investigación, se han explorado las bandas milimétricas [12].

Para comprender los fundamentos de la técnica, es necesario retroceder hasta la última etapa de la década de 1930, período en el cual se llevaron a cabo las primeras mediciones de microondas de la molécula de amoníaco [13]. El mayor auge de esta técnica coincidió con el final de la Segunda Guerra Mundial [14]. La invención del radar, los generadores de microondas como el klystron y detectores de punta de contacto de silicio mejoraron la tecnología militar. Los primeros usos de esta instrumentación se enfocaron en los fines militares o de comunicaciones y más tarde cuando se comenzaron a utilizar para estudios espectroscópicos [15].

Durante la segunda mitad del siglo XX, se implementaron distintas técnicas experimentales, tales como la modulación de Stark o de fuente en frecuencia (FM) o en amplitud (AM). A partir de la década de los 70s, se pasó de las técnicas en el dominio de frecuencias a las del dominio del tiempo que hacían uso de la transformada de Fourier. Dichas técnicas estaban basadas en que la excitación pulsada consiguiera mejorar la resolución y la sensibilidad de las mediciones. Asimismo, desde la década de 1980, se introdujeron los sistemas de expansión en chorro supersónico, posibilitando la formación de agregados moleculares y una reducción de la temperatura de rotación, aproximadamente a 2 Kelvin [16].

La espectroscopía de rotación es una herramienta muy apropiada para la caracterización estructural en fase gas. Ya que su elevada resolución y alta precisión ofrecen las condiciones adecuadas para la determinación directa de los parámetros estructurales de la molécula a través de los momentos de inercia. Al permitir obtener un nivel de precisión estructural elevado, también permite analizar en detalle la relación estructura-propiedad de las moléculas, esto es una ventaja respecto a otras técnicas espectroscópicas (como en infrarrojo). Los requisitos para que se den son, que la muestra en fase gas (no siempre se vaporiza fácil) y que la molécula presente un momento dipolar eléctrico permanente.

### **3.1 Rotación molecular: la ecuación de Schrödinger**

El estudio de moléculas en comparación con los sistemas atómicos, evidenciados al considerar el operador del Hamiltoniano molecular. Este operador se divide en cinco términos: dos términos correspondientes a los operadores de energía cinética de los núcleos y electrones, y otros tres que representan los operadores de energía potencial responsables de las interacciones coulombianas atractivas entre núcleos y electrones, las repulsivas entre núcleos y las repulsivas entre electrones [17].

$$[T_{nuc}(r_{\alpha}) + T_{elec}(r_i) + V_{coulomb}(r_{\alpha}, r_i)] \psi(r_{\alpha}, r_i) = E \psi(r_{\alpha}, r_i) \quad \text{Ecuación 1}$$

Si queremos resolver la ecuación de Schrödinger, se necesita diferenciar la movilidad entre los electrones y los núcleos, considerando que la masa de estos últimos es de varios órdenes de magnitud mayor. Esto permite saber los movimientos electrónicos y nucleares por separado gracias a la Aproximación de Born-Oppenheimer.

Para entender la Aproximación de Born-Oppenheimer debemos imaginar a los electrones moviéndose con una velocidad elevada en el potencial creado por los núcleos.

Cuando se desacopla el movimiento de los electrones con el de los núcleos, se obtiene las funciones de onda y las energías electrónicas resolviendo de esta manera la ecuación de Schrödinger electrónica.

$$\psi(r_\alpha, r_i) = \psi_{\text{electronica}}(r_\alpha, r_i) \psi_{\text{nuclear}}(r_\alpha) \quad \text{Ecuación 2}$$

Debido a esto la función de onda total de la molécula se descompone en su traslación, rotación y vibración, además de la función de onda electrónica. Para el Hamiltoniano total ocurre lo mismo y para la expresión de la energía.

$$\psi_{\text{tot}} = \psi_{\text{electronica}} \psi_{\text{vibración}} \psi_{\text{rotación}} \psi_{\text{traslación}} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{electronica}} + E_{\text{vibración}} + E_{\text{rotación}} + E_{\text{traslación}} \quad \text{Ecuación 4}$$

En este trabajo nos centraremos únicamente en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el movimiento de rotación:

$$H_{\text{rot}} \psi_{\text{rot}} = E_{\text{rot}} \psi_{\text{rot}} \quad \text{Ecuación 5}$$

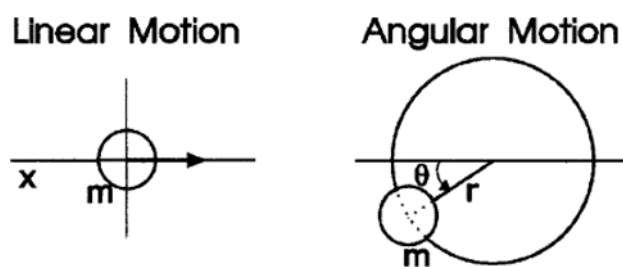
Suponemos que la molécula está en su estado fundamental electrónico y de vibración (en un primer momento) y que no posee acoplamiento alguno vibracional.

### 3.2 Espectroscopía de rotación

La espectroscopía de rotación estudia radiación absorbida o emitida por las especies químicas debidas a las transiciones entre los estados rotacionales. Estos estados de energía cuantizados se deben al movimiento rotacional de la especie química y por tanto a las diferencias de energía entre ellas (energía de las transiciones), cuyas energías son mucho menor que en otros movimientos como los de vibración. Por consiguiente, dichas transiciones se sitúan en el espectro electromagnético entre las regiones de las ondas de radio y el infrarrojo.

### 3.3 Rotación de cuerpos rígidos

La mecánica clásica que describe el movimiento de rotación de un cuerpo rígido, refiriéndose a cuerpo rígido como cuerpo que experimenta un movimiento de rotación puro cuando su orientación cambia mientras se desplaza, de modo que todas sus partículas siguen trayectorias circulares con el eje de rotación como centro. Este centro de rotación siempre esta inmóvil con respecto al sistema de referencia fijo en la Tierra [18].



**Figura 4: Movimiento lineal y angular de una partícula de masa m respecto al sistema de referencia fijo en la Tierra [17].**

La energía de rotación clásica sigue la siguiente ecuación:

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \omega I \omega^T = \frac{p^2}{2I} \quad \text{Ecuación 6}$$

$\omega$  es la velocidad angular.

$P = I\omega$  el momento angular.

El tensor del momento de inercia, es un sistema de  $N$  átomos:

$$I = \sum_{i=0}^N m_i \begin{pmatrix} y_i^2 + z_i^2 & -x_i y_i & -x_i z_i \\ -y_i x_i & x_i^2 + z_i^2 & -y_i z_i \\ -z_i x_i & -z_i y_i & x_i^2 + y_i^2 \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación 7}$$

$m_i$  son las masas de los núcleos, estas masas son puntuales, y  $(x,y,z)$ , las coordenadas espaciales en un sistema de ejes Cartesiano. Las masas de los electrones son despreciables frente a los núcleos.

Tras la diagonalización del tensor de inercia, se obtienen los ejes principales de inercia de la especie química que se nombran como  $a, b, c$ . De tal manera que se cumpla la relación  $I_a \leq I_b \leq I_c$ . Los recíprocos de los momentos de inercia son las constantes de rotación  $A, B, C$ :

$$A = \frac{h^2}{2I_a} ; B = \frac{h^2}{2I_b} ; C = \frac{h^2}{2I_c} ; \quad \text{Ecuación 8}$$

Dependiendo del valor en los tres momentos de inercia, cualquier molécula puede ser clasificada en estos cinco grupos:

- Lineales ( $I_b = I_c$  y  $I_a = 0$ ): El momento de inercia es nulo en torno al eje  $C_\alpha$ , como es el caso del sulfuro de carbonilo (OCS).
- Trompos esféricos ( $I_a = I_b = I_c$ ): Todos sus momentos de inercia iguales. Estas características las tienen moléculas como el metano ( $\text{CH}_4$ ) o el tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ).

Trompos simétricos: Tienen dos momentos de inercia iguales entre sí y diferentes al tercero. Hay dos posibilidades:

- Trompos simétricos prolata ( $I_a < I_b = I_c$ ): El eje principal de simetría se ubica en el eje  $a$ . Ejemplo: cloroformo ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ).
- Trompos simétricos oblate ( $I_a = I_b < I_c$ ): El eje principal de simetría se encuentra en el eje  $c$ . Ejemplos: amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ).
- Trompos asimétricos ( $I_a < I_b < I_c$ ): Lo tienen la mayoría de las moléculas, nos vamos a centrar en este punto, ya que es el tipo de moléculas que he estudiado.

Esta teoría de grupos sirve para clasificar las propiedades rotacionales de las moléculas. Las moléculas lineales y los trompos esféricos se reconocen fácilmente, ya que los trompos simétricos tienen un eje  $C_n$ , siendo  $n$  mayor que 2, o un eje  $S_4$  [17].

### 3.3.1 Trompos asimétricos.

En un trompo asimétrico  $I_a \neq I_b \neq I_c$ , la energía clásica para un rotor rígido es:

$$E = \frac{J_a^2}{2I_A} + \frac{J_b^2}{2I_B} + \frac{J_c^2}{2I_C} \quad \text{Ecuación 9}$$

cuyo operador Hamiltoniano es:

$$H = \frac{J_a^2}{2I_A} + \frac{J_b^2}{2I_B} + \frac{J_c^2}{2I_C} \quad \text{Ecuación 10}$$

La ecuación de Schrödinger para los trompos asimétricos no tiene una solución exacta, aunque; es posible su resolución por combinación lineal de las ecuaciones de Schrödinger de los trompos simétricos prolata y oblate, las soluciones de las ecuaciones son:

Ecuaciones 11

$$E_{J.K_a} = BJ(J + 1) + (A - B)K_a^2 \text{ (prolate)}$$

$$E_{J.K_c} = BJ(J + 1) + (C - B)K_c^2 \text{ (oblate)}$$



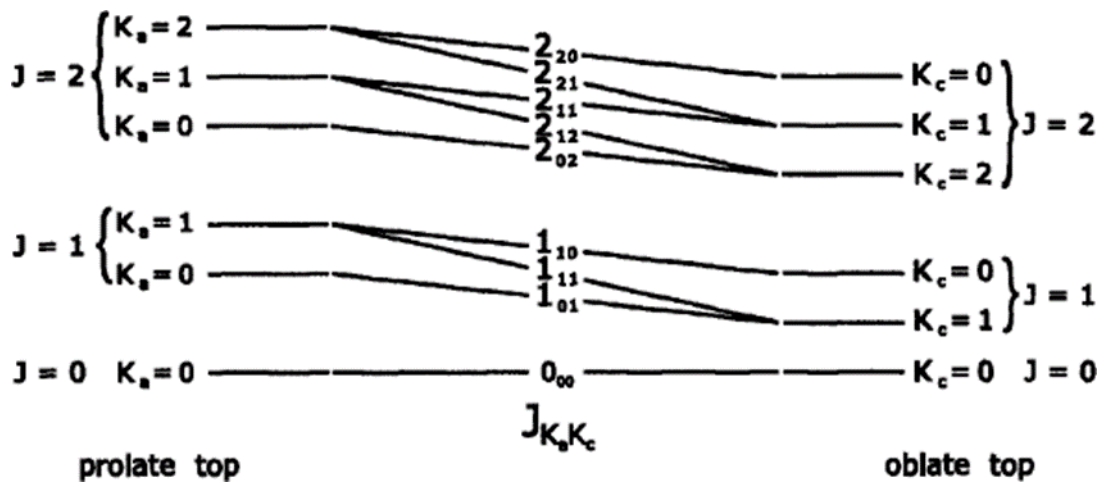


Figura 5: Diagrama de correlación prolate-oblate [17].

Implantando que  $(A - B) > 0$  y  $(C - B) < 0$ , para un determinado  $J$ , los niveles  $K_a$  aumentarán en energía a medida que  $K_a$  aumenta para un trompo simétrico prolate, por otro lado, los niveles  $K_c$  irán disminuyendo en energía a medida que  $K_c$  aumenta para un trompo simétrico oblate.

En los trompos asimétricos,  $J$  es número cuántico real, mientras que  $K_a$  y  $K_c$  no lo son, sino que vienen de las aproximaciones a la solución para los trompos prolate y oblate.

### 3.3.2 Reglas de selección

En los trompos asimétricos las reglas de selección de las transiciones de rotación son las siguientes:

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

Tenemos tres tipos de transiciones de rotación, el tipo dependerá de que componente del momento dipolar sea distinto a cero:

•Tipo a:  $\mu_a \neq 0$ :

$$\Delta K_a = 0, \pm 2, \pm 4 \dots$$

$$\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$$

•Tipo b:  $\mu_b \neq 0$ :

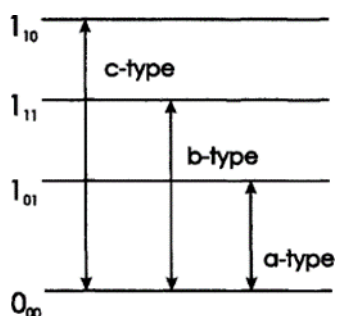
$$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$$

$$\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$$

•Tipo c:  $\mu_c \neq 0$ :

$$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$$

$$\Delta K_c = 0, \pm 2, \pm 4 \dots$$



**Figura 6. Tipos de transiciones de rotación de los trompos asimétricos [17].**

La intensidad de las transiciones de rotación es proporcional al valor de la componente del momento dipolar definido de cada tipo de transición.

### 3.4 Distorsión centrífuga

Las moléculas al no poseer estructuras rígidas, sus núcleos atómicos están unidos por fuerzas finitas [20]. Sabemos que, al ir aumentando la energía de rotación, se producen mayores efectos causados por las fuerzas de distorsión centrífuga. Calcular los parámetros de distorsión centrífuga es crucial para la interpretación de los espectros de rotación, para las posiciones internucleares y para extrapolar las predicciones de frecuencia a números cuánticos de momento angular más elevados.

La teoría de la distorsión centrífuga se inició con las investigaciones realizadas por Wilson [21]. Estas distorsiones se dejan ver en el Hamiltoniano de rotación:

$$H_{rot} = H_{rotor\ rígido} + H_{distorsión\ centrífuga} \quad \text{Ecuación 12}$$

Existen correcciones de la distorsión centrífuga, pero son de órdenes de magnitud menores que las constantes de rotación, aunque dicho efecto sigue siendo importante ya que desplaza la frecuencia de las transiciones. Los términos de distorsión centrífuga para un trompo asimétrico fueron introducidos por Watson en 1977 y se encuentran descritos en la bibliografía [22]. El Hamiltoniano semirrígido de Watson utiliza dos modelos: el asimétrico (A-reduced), usado preferentemente para trompos asimétricos, y el simétrico (S-reduced). Para el caso de un trompo simétrico los parámetros son  $D_J$ ,  $D_{JK}$ ,  $D_K$ ,  $d_1$ , y  $d_2$ . Por otro lado, si tenemos trompos asimétricos, tenemos 8 constantes en total de distorsión centrífuga: 3 de ellas;  $D_J$ ,  $D_K$  y  $D_{JK}$  (para la reducción simétrica) y 5 de ellas;  $\Delta_J$ ,  $\Delta_K$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\delta_J$ ,  $\delta_K$  (para la reducción asimétrica).

### 3.5 Acoplamiento del cuadrupolo nuclear.

Si nuestro nivel de rotación  $J$ , es mayor que  $I$ , este nivel se desdoblará en  $2I + 1$  niveles. Por el contrario, si  $J$  es menor que  $I$ , lo hará en  $2J + 1$ . Dicho efecto se conoce como desdoblamiento hiperfino y es debido a la interacción eléctrica entre un núcleo atómico cuadrupolar y el gradiente de campo eléctrico en la posición atómica. Debido a esto, en el Hamiltoniano de rotación se incluye siempre otro término más:

$$H = H_{rotor\ rígido} + H_{distorsión\ centrífuga} + H_{cuadrupolo} \quad \text{Ecuación 13}$$

Si tenemos isótopos con espines nucleares 0 o  $\frac{1}{2}$  no sufrirán ninguna interacción porque son núcleos simétricos esféricamente, por esto no tienen momento cuadrupolar. Esto ocurre en los isótopos  $^{12}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ . Aunque en el caso del isótopo  $^{14}\text{N}$ , el espín nuclear es 1, en todas las estructuras nucleares hiperfinas de cualquier molécula que contenga dicho isótopo tiene este valor de espín [19].

En los trompos asimétricos las reglas de selección comunes de las transiciones de rotación son:

$$\Delta J = \pm 1$$

#### **4. INSTRUMENTACIÓN: ESPECTRÓMETRO DE MILIMÉTRICAS DE BANDA ANCHA TIPO CHIRPED.**

La instrumentación utilizada en el presente TFG consiste en un espectrómetro de rotación que trabaja en el rango de 75GHz a 110GHz (banda W), rango de las ondas milimétricas. Esta zona del espectro electromagnético es también utilizada para la detección de las especies químicas que se encuentran en el medio interestelar. En general, si hablamos de la espectroscopía rotacional de ondas milimétricas y submilimétricas, aplicamos habitualmente dos modalidades de detección: absorción y emisión. Los espectrómetros de absorción cuantifican la radiación absorbida o atenuada por moléculas en el dominio de frecuencia. Para ello se utiliza una radiación monocromática donde es necesario escanear punto a punto la frecuencia del espectro con el fin de registrar la información correspondiente. Sin embargo, recientemente se ha comenzado a utilizar las técnicas espectroscópicas de emisión en la zona de las milimétricas. En este caso, se procede, en general, a la excitación de las especies químicas, tras lo cual, se recoge dicha emisión en el dominio temporal. Tras aplicar la transformada de Fourier, se obtiene el espectro en el dominio de frecuencias. Como las emisiones de las diferentes transiciones de rotación van a tener una frecuencia particular, se puede coleccionar el espectro completo de todas a la vez. Por lo tanto, nos permite usar técnicas no monocromáticas, de banda ancha, que cubran casi la totalidad del espectro, sin necesidad de barridos.

Las técnicas de espectroscopía de emisión posibilitan una detección coherente de la radiación molecular, eliminando el ruido proveniente de la fuente de radiación [23].

#### 4.1 Componentes chirped.

Un espectrómetro de milimétricas de banda ancha en emisión contiene una fuente de radiación, generador de onda arbitraria, una cadena de multiplicación, una célula de gas de absorción y un detector.



Figura 7: Espectrómetro MRR BrightSpec [24]



Fotografía del generador de formas de onda arbitrarias Keysight M8190A

Figura 8: Fuente de radiación: Generador de ondas arbitrario (AWG).



**Figura 9: Imagen de las cajas que contienen los multiplicadores y el detector.**

La fuente de radiación consiste en un generador de forma de onda arbitraria (AWG), la cual genera una onda tipo *chirp*, en la que todas las ondas se generan a la vez, cuyas frecuencias se van agrandando entre los puntos que tenemos, de tal manera que tendremos varias frecuencias llegando hasta un rango de frecuencias de hasta 10 GHz. Seguidamente, tenemos la cadena de multiplicación (Active Multiplication Chain, AMC), la cual, multiplica la frecuencia generada en el AWG, ya que necesitamos una frecuencia de 75GHz, para ello se multiplica la frecuencia por la cadena de multiplicación y de esta manera tendremos el rango de frecuencias deseadas de la banda W (75-110GHz). AMC está formada por una serie de amplificadores activos que aumentan la intensidad, ya que cada vez que multiplicamos la frecuencia disminuimos la intensidad de la señal, por ello la utilidad de amplificadores.

Cuando ya tenemos las ondas de microondas en el rango de frecuencias en el cual se realiza la medida (75-110GHz), la señal pasa a través de unas antenas hasta la celda que contiene la muestra, donde tiene lugar la interacción de la radiación de la materia. La emisión de las muestras se colecta vía la antena del detector, donde pasa a ser digitalizada en el dominio temporal. Una vez aplicada la transformada de Fourier obtenemos el espectro en el dominio de frecuencias.

La celda que contiene la muestra consiste en un cilindro de acero de diámetro 2cm y de longitud 20cm, cuyas bases son dos tapas de teflón permeables a la radiación de trabajo.

La presión de trabajo en la celda ha de estar en torno a los  $10^{-3}$  mbar. Dicha celda está prevista con un sistema de calefacción por si fuese necesario, para mantener las especies químicas en fase gas, esencial para la espectroscopía de rotación. La celda tiene un sistema de inyección por el que introducimos la muestra.



**Figura 10: Celda de muestra con conducto de enfriamiento**

La introducción de la muestra en la celda se realiza a través de una serie de válvulas que sirven para manejar el flujo del gas. El manejo de estas válvulas dependerá del tipo de muestra que se vaya a introducir. Si la muestra es gaseosa, el instrumento consta de unas válvulas reguladoras de flujo denominadas válvulas de aguja como se visualiza en la Figura 11.



**Figura 11: Tipos de válvulas.**

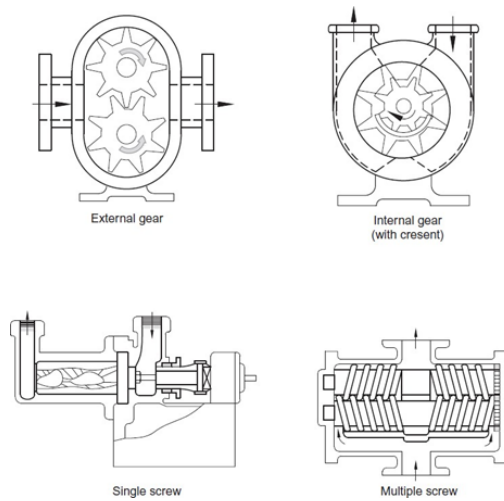
En nuestro caso contamos con válvulas de aguja de la marca Swagelok, del tipo S y M de baja presión de acero inoxidable. Su coeficiente de flujo va desde 4 % si está abierto muy poco hasta 16 %. Además de las válvulas de aguja, el instrumento consta de una serie de válvulas de apertura y de cierre total (sin regulación) que se utilizan para dirigir el gas hacia la celda o hacia el sistema de vacío y que nos permite mantener la celda en condiciones de estanqueidad.

El nivel de presión de la celda esta medida gracias a un medidor de la presión dentro de la misma. Para alcanzar el nivel de vacío requerido para el experimento se necesita la ayuda de bombas de vacío. El sistema de vacío está interconectado con la celda de muestra y el resto del sistema, siendo responsable de mantener el sistema en condiciones de vacío. Este sistema está compuesto por dos bombas diferentes: [25]

### **Bomba rotativa.**

Por una parte, tenemos las bombas rotativas como se visualiza en la Figura 12. Se define como bomba rotativa a la bomba capaz de desplazar una cantidad concreta, constante y no pulsante de flujo gracias al movimiento de sus aspas, las cuales absorben el aire presente en el sistema. Hay distintos elementos de bombeo, como son las paletas, lóbulos, engranajes y tornillos. Este tipo de bombas alcanzan presiones muy elevadas (aproximadamente de  $10^{-4}$  mbar). La rotación del rotor o rotores dentro de la carcasa recoge bolsas de líquido en las condiciones dadas y eleva así la presión del fluido y lo expulsa por la descarga. [26]

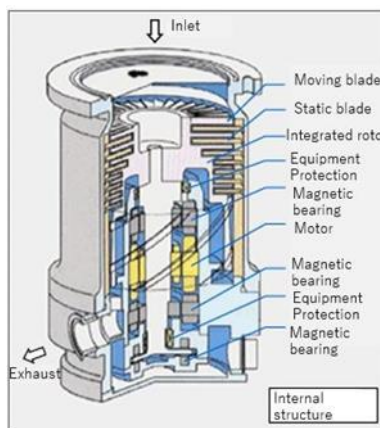




**Figura 12: Algunas de las bombas rotativas más utilizadas. [26]**

**Bomba turbomolecular.**

Por otra parte, tenemos la bomba turbomolecular. Esta bomba consiste en una bomba que crea un alto vacío, es más eficaz que la anterior, pero necesita a su vez bombas de bajo vacío, como son las bombas rotativas para funcionar correctamente. Este tipo de bombas (Figura 13) contienen un rotor con álabes en forma de turbina, un estator con álabes flexionados, paletas giratorias a alta velocidad y paletas fijas. Los álabes giratorios giran decenas de miles de veces por segundo. Es importante saber que la carga del aire las daña.[17]



**Figura 13: Esquema bomba turbomolecular [27].**

## **4.2 Modos de funcionamiento.**

Los modos en los que se puede trabajar el sistema son 3, a continuación, voy a explicar en qué consisten cada uno de ellos.

### **4.2.1 FAST MODE.**

En cada adquisición del digitalizador, se registra un espectro completo de ancho de banda, con una frecuencia cada 131 segundos. Este espectro se divide en 48 segmentos, cada segmento abarca unos 720 MHz. Para evitar la excitación de las mismas transiciones por pulsos consecutivos, los segmentos no se miden en secuencia. Debido a este requisito, los parámetros del pulso son constantes: 250 nanosegundos para cada pulso de excitación, seguido de 2,35 segundos para la fase de detección. La tasa máxima de repetición, excluyendo el tiempo de transferencia de datos y procesamiento, es de 3800 promedios de señal por segundo. Este cálculo incluye la medición del fondo, eliminando la necesidad de retirar la muestra de la cámara durante este proceso.

Los parámetros característicos de este método son:

- Acquisition Settings;
  - Averages: 10000
  - Vertical Scale: 0.2
  - Pulse Length ( $\mu$ s): 0.250
- Workup Settings:
  - FFT Gate Length ( $\mu$ s): 2
  - FFT FID Delay: 0.20
- Tiempo de adquisición del espectro: 26s

#### **4.2.2 HDR.**

Se obtiene un espectro de ancho de banda completo utilizando pulsos de excitación con un ancho de banda más reducido (normalmente 30 MHz) para minimizar el contenido de espurios. Un espectro típico se registra en 2 minutos (con 10,000 promedios) o 10 minutos (con 100,000 promedios). Existen diversas opciones para la duración del pulso y la duración de detección para controlar así la resolución. La medición de fonde se automáticamente como parte del experimento, eliminando la necesidad de extraer la muestra de la celda.

La ventaja del modo de alto rango dinámico sobre el modo rápido radica en una mejora en el contenido de espurios. En espectros con líneas espectrales fuertes medidos en el mismo segmento que en el digitalizador, los estímulos de intermodulación (IM) pueden ocurrir en un nivel inferior al 1%. El modo HDR mide los espectros en segmentos lo suficientemente pequeños como para que la probabilidad de que ocurran estímulos de intermodulación sea considerablemente menor.

Los parámetros característicos de este método son:

- Acquisition Settings;
  - Averages: 10000
  - Vertical Scale: 0.2
  - Pulse Length ( $\mu$ s): 0.500
- Workup Settings:
  - FFT Gate Length ( $\mu$ s): 4
  - FFT FID Delay: 0.20
- Tiempo de adquisición del espectro: 2min 40s

#### **4.2.3 Targeted.**

Este modo se emplea para medir un ancho de banda que sea estrecho (1MHz-720MHz). Targeted es la mejor opción cuando es necesario medir una línea a alta velocidad y se requiere

una mayor sensibilidad. Los experimentos se agrupan en grupos llamados métodos, cada método puede llegar a contener numerosos analitos. Cada analito tiene sus propios parámetros experimentales.

Para utilizar este modo, se debe seleccionar la opción "Dirigido" en la pestaña de análisis, lo que activará la pantalla de control objetivo. Para editar o crear un nuevo método, haga clic en la opción de edición ubicada debajo de la tabla de parámetros. Esto abrirá un cuadro de diálogo que permitirá al usuario agregar analitos según sea necesario e ingresar los parámetros deseados (por ejemplo, promedios, puerta, frecuencia, entre otros) para cada uno de ellos. Una vez completado este proceso, seleccione la opción de guardar el método en la parte inferior de la pantalla, y la tabla de parámetros se actualizará con los parámetros seleccionados. Los métodos experimentales pueden importarse y exportarse según sea necesario.

Una vez que se ha completado la tabla de parámetros, el usuario puede iniciar el experimento al presionar el botón "Ejecutar" situado en la parte superior del cuadro de diálogo. El avance del experimento se observará en la parte inferior de la ventana de Edgar. Con cada analito medido, los datos correspondientes se verán en los gráficos presentes en el área principal de Edgar.

- Acquisition Settings;
  - Averages: 100000
  - Vertical Scale: 0.2
  - Pulse Length ( $\mu$ s): 0.500
- Workup Settings:
  - FFT Gate Length ( $\mu$ s): 4
  - FFT FID Delay: 0.20

### 4.3 Software de control.

#### 4.3.1. Puesta a punto en marcha del instrumento.

Las operaciones de control de este software tiene los siguientes pasos:

Lo primero encendemos el generador de forma de onda arbitraria (AWG). Esperamos a que se encienda, esto lo visualizamos con un color verde donde tenemos el círculo verde, una vez encendido este círculo verde, podemos encender el ordenador y el monitor.



**Figura 14: Generador de forma de onda arbitraria (AWG)**

A continuación, debemos encender el controlador MW (botón verde en el frente del gabinete). Si los cables de alimentación están conectados de manera adecuada, los LED en los paneles traseros de los gabinetes de fuente y del receptor se iluminarán.

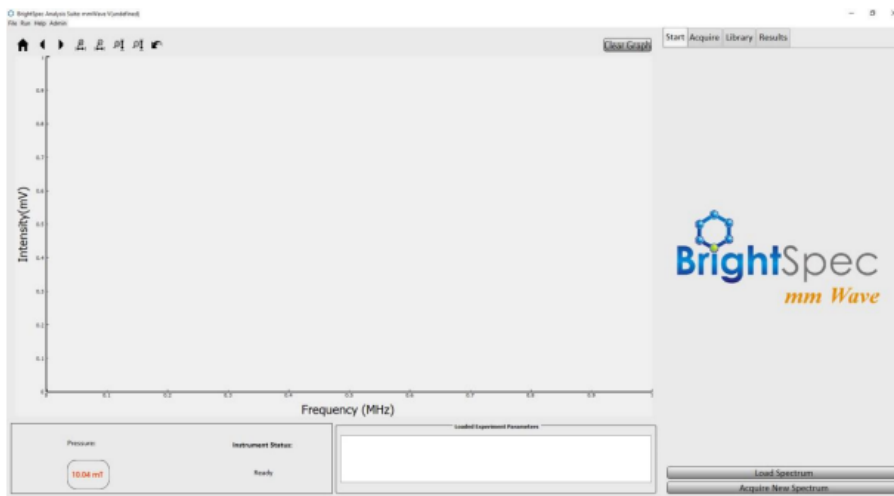
#### 4.3.2. Inicio del software

Una vez completados todas estas operaciones físicas pasamos a las del software. Primero encienda el software Keysight M8190A a través del icono de dicha aplicación en el escritorio. Un poco más tarde debería abrirse una ventana, como en la imagen de abajo. Esta ventana debe estar siempre en un segundo plano durante la operación. Si por el contrario aparece una ventana que dice "¡No se puede conectar a M8190!", observa si el AWG esté encendido y que el botón verde del AWG esté encendido. Después reinicia el ordenador.



**Figura 15: Software Keysight M8190A.**

Una vez operativo el AWG, haga clic en el icono "BrightSpec Edgar" en el escritorio. El software se abrirá en la pantalla inicial. (Deberías escuchar una serie de (hace clic desde la configuración AWG). Ahora está listo para la medición.



**Figura 16: Programa BrightSpec Edgar**

Lo primero que debemos hacer es la calibración.

Sirve para corregir las intensidades de las transiciones espectrales. También se puede utilizar para verificar que el sistema esté alineado de manera adecuada y para diagnosticar problemas del sistema. Siempre hay que atenuar la fuente para ejecutar la medición de calibración.

Instrucciones que debemos seguir para medir el espectro de calibración:

1 Situado debajo del encabezado "Ejecutar" en la barra de herramientas superior de la ventana de Edgar, presionamos en "Calibrar". Observaremos como se abrirá una nueva ventana. Los espectros de calibración de ese mismo momento se mostrarán como trazas amarillas.

2 A continuación, atenuamos la fuente de ondas milimétricas. Para realizar esto, levantamos la tapa de acceso en el costado del gabinete de la fuente. Giramos la tuerca del atenuador en el sentido de las agujas del reloj hasta que alcancemos el tope; observamos que hemos llegado al valor correcto.

3 Una vez esto podemos clicar en "Verificado" junto a "Verificar si el sistema está atenuado".

4 Haga clic en "Ejecutar calibración". El espectrómetro adquirirá sus espectros de calibración y mostrará en verde superpuesto con los archivos de calibración del sistema anteriores.

5 Visualizamos los espectros de calibración para HDR y FAST MODE. La nueva calibración debe cumplir una amplitud cercana a las actuales. Si esto no es así, debemos ir al apartado de solución de problemas.

6 Ahora ponemos la fuente a máxima potencia. Para conseguir esto, giramos la tuerca del atenuador en sentido antihorario al menos 3 vueltas completas. No se da una parada brusca, pero en este punto la fuente está a máxima potencia. Para finalizar haga clic en "Verificado" junto a "Devolver el sistema a la energía operativa".

7 Si la curva de calibración obtenida está en unos rangos aceptables, damos a clic en "Aceptar y cerrar".

La nueva medición será la calibración maestra del sistema. De lo contrario, haga clic en "Cancelar y mantener anterior". De cualquier de las 2 maneras, el sistema volverá a la pantalla normal.

Alineación:

El sistema ha sido configurado para llevar a cabo de manera continua una medición de barrido, permitiendo al usuario realizar ajustes en tiempo real mediante retroalimentación.

Para comenzar con el proceso de alineación, seleccionamos el "Fast Mode" y posteriormente activamos la casilla correspondiente al "Modo de alineación" en la pantalla de adquisición. Luego, damos a ejecutar el experimento. En este punto, el instrumento iniciará la adquisición continua de espectros de estudio en modo rápido, mostrando la intensidad del pulso. Es esencial llevar a cabo estas mediciones con el instrumento atenuado para garantizar resultados fiables; de lo contrario, existe el riesgo de saturación del receptor, lo que afectaría la precisión de los resultados y su representatividad con respecto a la alineación del instrumento.



Además de la visualización del espectro, representado como un espectro de potencia, se presentan en la parte inferior de la pantalla los valores medio, máximo y mínimo del espectro con el fin de facilitar el proceso de alineación. Una vez concluida exitosamente la alineación, se recomienda presionar el botón "Abortar experimento". En este momento, el instrumento se encuentra listo para llevar a cabo otras mediciones.

El Edgar tiene 3 áreas básicas:

- Gráfico: la sección más voluminosa del gráfico; esta área permite visualizar los espectros cargados o adquiridos.

Aquí los espectros de referencia medidos se pueden mostrar solos o como resultado de un análisis de la composición de la mezcla.

En el lado derecho tenemos la configuración y el análisis de medición que está controlada por 4 pestañas en la parte superior:

Inicio, Adquisición, Biblioteca y Resultados.

Inicio: La pantalla de inicialización y de acceso desde el archivo.

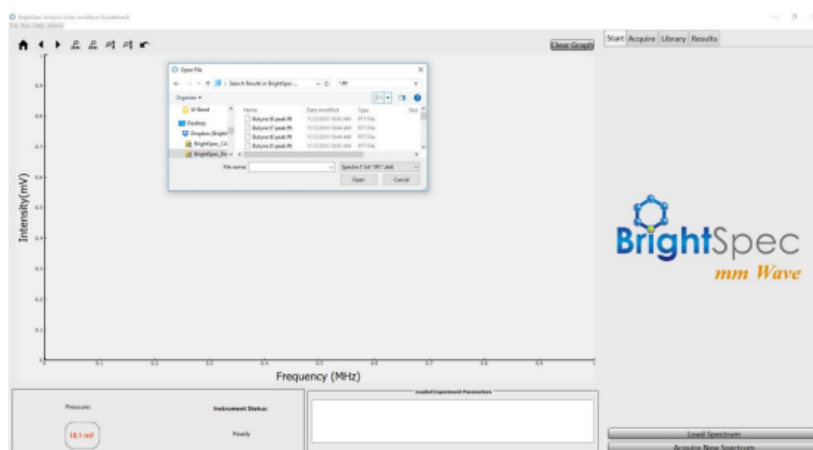
Adquirir: En este lugar el usuario selecciona el tipo de medición a realizar y establece los parámetros de interés.

Biblioteca: Guarda los espectros de referencia (experimentales y simulado) en la biblioteca espectral. El usuario puede elegir qué espectros de biblioteca usar para el análisis de mezclas o puede elegir todos.

Resultados: Muestra los espectros de referencia trazados. Abajo a la izquierda vemos los estados y parámetros de medición, en los cuales se muestra la presión de la celda, el estado del instrumento y los parámetros de la muestra utilizados para medir el espectro una vez cargado.

### 4.3.3. Cargando espectros desde un archivo

Para importar un espectro desde un archivo con el propósito de visualizarlo o analizarlo, proceda a hacer clic en la opción "Cargar espectro" ubicada en la parte inferior de la pantalla de inicio. Esto activará una ventana donde se le solicitará navegar hasta donde se alberga el espectro de interés. Posteriormente, seleccione el archivo deseado y complete el proceso haciendo clic en la opción "Abrir".

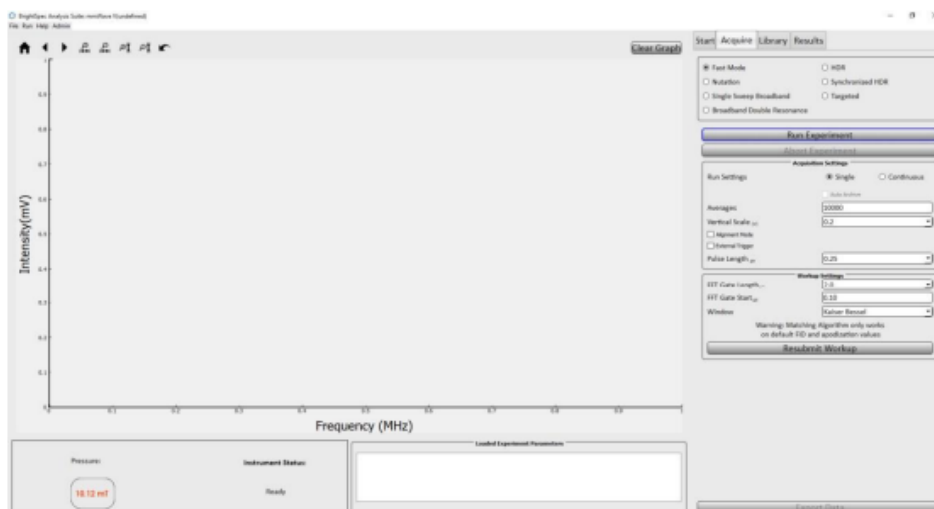


**Figura 17: Ventana del programa BrightSpec Edgar donde se albergará el espectro de interés.**

Una vez realizado todo esto el espectro está listo para su visualización y análisis.

### 4.3.4. Ejecutar y guardar una medición

Para llevar a cabo una medición, haga clic en la opción "Adquirir nuevo espectro" ubicada en la parte inferior de la pantalla de inicio. Alternativamente, puede seleccionar la pestaña "Adquirir" ubicada en la parte superior derecha de la pantalla. Posteriormente, elija el modo de medición de su interés.



**Figura 18: Ventana del programa BrightSpec Edgar donde se adquirirá el espectro, dando a adquirir en la parte superior derecha de la pantalla.**

Tras ajustar los parámetros de medición según sus preferencias, seleccione "Ejecutar experimento" para iniciar el proceso de medición. Para obtener detalles sobre la configuración de parámetros relacionados con diversos modos, así como para interactuar con la biblioteca espectral y llevar a cabo análisis de composición de mezclas, se recomienda consultar el Apéndice A.

Para exportar un espectro medido a un archivo, haga clic en "Exportar datos" en la parte inferior de la pestaña "Adquirir". Esto abrirá un cuadro de diálogo para que el usuario ingrese los parámetros del experimento. Después de esto, aparecerá otro cuadro de diálogo que permite al usuario ingresar un nombre de archivo y navegar hasta el directorio deseado [28].

#### **4.4 Preparación de muestras gaseosas.**

El procedimiento a seguir para obtener el espectro experimental del OCS, N<sub>2</sub>O no diluido y el N<sub>2</sub>O diluido es el siguiente:

- OCS

Lo primero vaciamos toda la celda del espectrómetro, esto lo realizamos por si nos quedan interferentes de pruebas anteriores, para asegurarnos que no hay señal. Después conectamos el tubo que conecta la botella del gas con el sistema de introducción de muestra del espectrómetro y abrimos la botella para poder introducir una pequeña cantidad del gas controlando la presión a la que lo queremos con el manorreductor a la salida de la botella. En nuestro caso 2.2 bares. Sucesivamente, con las válvulas de agujas M y S podemos controlar de manera más refinada la cantidad de presión que entra en la celda. Hacemos alguna prueba con poco gas para ver si hay señales indeseadas o no, si es que no, ya podemos llenar la celda con nuestro gas y empezar a realizar las experimentaciones.

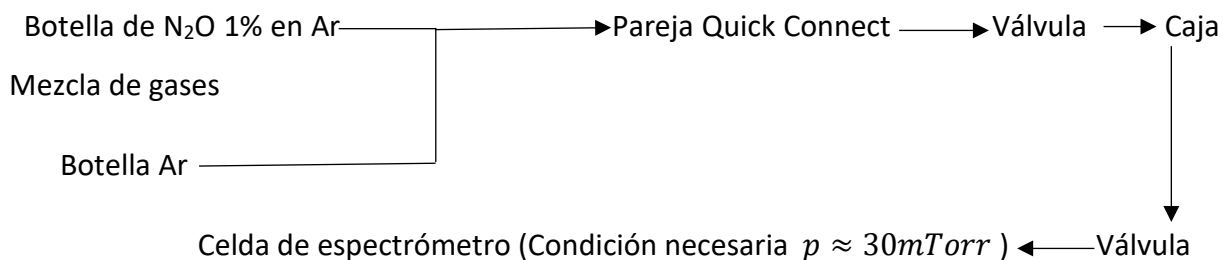
- N<sub>2</sub>O no diluido

Inicialmente, procedemos como en el caso anterior a vaciar completamente la celda del espectrómetro con el fin de eliminar cualquier residuo de OCS que pudiera quedar, garantizando así la ausencia de señales indeseadas. A continuación, conectamos el tubo que enlaza la botella de gas con el sistema de introducción de muestra del espectrómetro y abrimos la botella para permitir la entrada de una pequeña cantidad de gas, controlando cuidadosamente la presión mediante un manorreductor ubicado en la salida de la botella, estableciendo en nuestro caso una presión de 2.0 bares.

Posteriormente, utilizando las válvulas de aguja M y S, ajustamos de manera precisa la cantidad de presión que ingresa en la celda. Realizamos algunas pruebas preliminares con una pequeña cantidad de gas para verificar si existe o no señales indeseada. Si no se detectan señales indeseadas, procedemos a llenar la celda con nuestro gas de interés y comenzamos con las experimentaciones planificadas.

- N<sub>2</sub>O diluido

El procedimiento es el mismo que para el OCS y el N<sub>2</sub>O no diluido, la diferencia está en el sistema de inyección de muestra, siguiendo el esquema de la Figura 19.



**Figura 19: Esquema del sistema de inyección del N<sub>2</sub>O diluido**

Primero ponemos en vacío todo el sistema para eliminar posibles interferencias de experimentos anteriores. Una vez realizado esto, lo cerramos, después conectamos los dos tubos, el de nuestro analito N<sub>2</sub>O y el del gas, ambos pasan por la pareja *quick connect*, después por la válvula y ya para que se dé la unificación de los gases se pasa por una caja en la que ambos gases se mezclan a distintas concentraciones para optimizar el límite de la sensibilidad del instrumento. Más tarde se pasa por otra válvula y ya llega a la celda del espectrómetro.

## 5. OPTIMIZACIÓN DEL SETUP EXPERIMENTAL

Durante mi TFG me he dedicado a la búsqueda de los parámetros más apropiados para registrar el espectro de rotación de especies químicas de interés astrofísico mediante la técnica de espectroscopía FTMW de pulso chirped (CP-FTMW), que permite la adquisición de un espectro de banda ancha. Esta instrumentación ha llegado muy reciente al laboratorio de química-física en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid y con mi TFG he intentado sacarle el máximo partido, para ello lo que he ido realizando es una optimización de los parámetros para facilitar la detección de especies químicas en el espacio interestelar. Dado que muchas de las especies que se estudian en el espacio son poco estables o abundantes, es crucial mejorar las condiciones de medición. En este contexto, he llevado a

cabo una serie de experimentos focalizados en la especie química OCS y del N<sub>2</sub>O no diluido y diluido.

La primera de las dos especies que he estudiado es la especie química sulfuro de carbonilo OCS:

El sulfuro de carbonilo (OCS) es una molécula lineal, cuyo grupo puntual de simetría es  $C_{\infty,v}$ , posee un momento dipolar de  $0.7124 \pm 0.0002$  Debyes [29]. Las medidas de las transiciones de sus isótopos más abundantes en abundancia natural se utilizarán para medir el límite de detección de esta especie en este espectrómetro en el apartado 6.

La elección de la molécula OCS para optimizar los parámetros se fundamenta en su naturaleza gaseosa, la diversidad de isótopos y su estructura (especie lineal y de moderado tamaño) que permite tener transiciones intensas en esta región del espectro. Es por ello, que es frecuente la utilización de esta especie para la caracterización de los instrumentos de espectroscopía de rotación.

Para cada una de las medidas que se realizarán sobre el OCS, se van a utilizar las siguientes condiciones experimentales (algunas serán fijas y otras se irán variando en función del estudio que se quiera realizar):

- Presión de salida de la botella de OCS se mantendrá constante para todas las medidas realizadas: 2.2 bares (Figura 19).
- Concentración de OCS, se mantiene constante para todos los experimentos. La botella está preparada 2% de OCS en Argón (2000ppm), mediante el llenado previo de 80mbar de OCS en la botella y posteriormente hasta los 4 bar con Argón.



**Figura 19: Botella de OCS con presión de 2.2 bares.**

- Temperatura en el laboratorio, medida en la celda de la muestra se mantiene constante a  $26^{\circ}\text{C}$ . Es importante controlar la temperatura porque si se dan cambios influye en nuestras mediciones aumentando o disminuyendo la intensidad de las transiciones.
- Presión de vacío de la celda de milimétricas antes de su llenado:  $-0.07\text{mTorr}$ .
- Flujo de la bomba turbo molecular, esto nos sirve para ver la velocidad de vaciado de la celda. En nuestro caso la turbo molecular funciona a dos velocidades de rotación: flujo a  $1500\text{MHz}$  (Turbo a máxima potencia) y a  $750\text{MHz}$  (Turbo a mitad). La alternativa a estas velocidades de flujo es trabajar en condiciones de estanquidad, donde la celda

está cerrada y no hay aspiración por parte de la turbo de las especies que están en la celda.

Modo de adquisición de la instrumentación. Para la parte del OCS vamos a trabajar con los modos: HDR (High Dynamic Range) y Fast, cada uno de ellos se han explicado en el apartado 4.2 de la memoria.

A continuación, se listan los apartados en los que se han dividido los experimentos, en función de lo parámetros que he estado optimizando con esta molécula:

5.1 Optimización de la presión de trabajo.

5.2 Condiciones de estanqueidad y flujo.

5.3 Modos del instrumento.

5.4 Influencia del número de acumulaciones del blanco.

5.5 Influencia del número de acumulaciones del OCS.

### **5.1 Optimización de la presión de trabajo.**

El objetivo de optimizar la presión de trabajo es obtener la máxima intensidad de las líneas y evitar el ensanchamiento por presión de las transiciones del espectro. Este ensanchamiento se produce por los choques entre las moléculas: a mayor presión, más choques, más distribución de velocidades y mayor ensanchamiento de las transiciones. Entonces para evitar tener tanta presión y con ello evitar así ese ensanchamiento, observamos cual de todas las presiones nos da la mejor relación de presión con la intensidad de la señal obtenida, ya que si no cogemos una presión óptima provocamos una disminución de la intensidad de esta misma.

Para cada una de las medidas mantendremos fijas todas las condiciones experimentales descritas anteriormente salvo la presión en la celda. Regularemos la presión que entra en la celda como hemos mencionado en el apartado 4.4 preparación de las muestras gaseosas. En resumen, el instrumento cuenta con dos válvulas de aguja como las de la Figura 20, una de las válvulas es de talla M, cuya mínima partura nos ofrecía demasiada intensidad y, por



consiguiente, hemos mantenido abierta completamente, y la válvula S, que es la que hemos utilizado para poder variar el flujo dentro de las condiciones nuestras de trabajo.

Esta valvula tipo S cambia el coeficiente del flujo desde 0.05% (minima apertura) hasta un 4% (apertura total). La tipo M, por su parte, tiene una apertura del 0.01%, hasta un 3%. rapidamente, y, por consiguiente, para nuestro caso no nos interesa utilizar la M [25].



**Figura 20: Válvulas S y M empleadas para ajustar la presión del compuesto de interés a la hora de medirlo en el CP-FTMW.**

Las medidas del OCS para el estudio de la influencia de la presión se realiza con un flujo turbo molecular a mitad (750Hz), donde la celda está abierta a la mitad y hay aspiración parcial de las especies que están en la celda, el número de acumulaciones utilizado es de 10000 en método HDR. Las distintas condiciones de presión se establecieron con las dos válvulas S y M, que al regularlas nos daban a que presiones era más estable hacer los espectros.

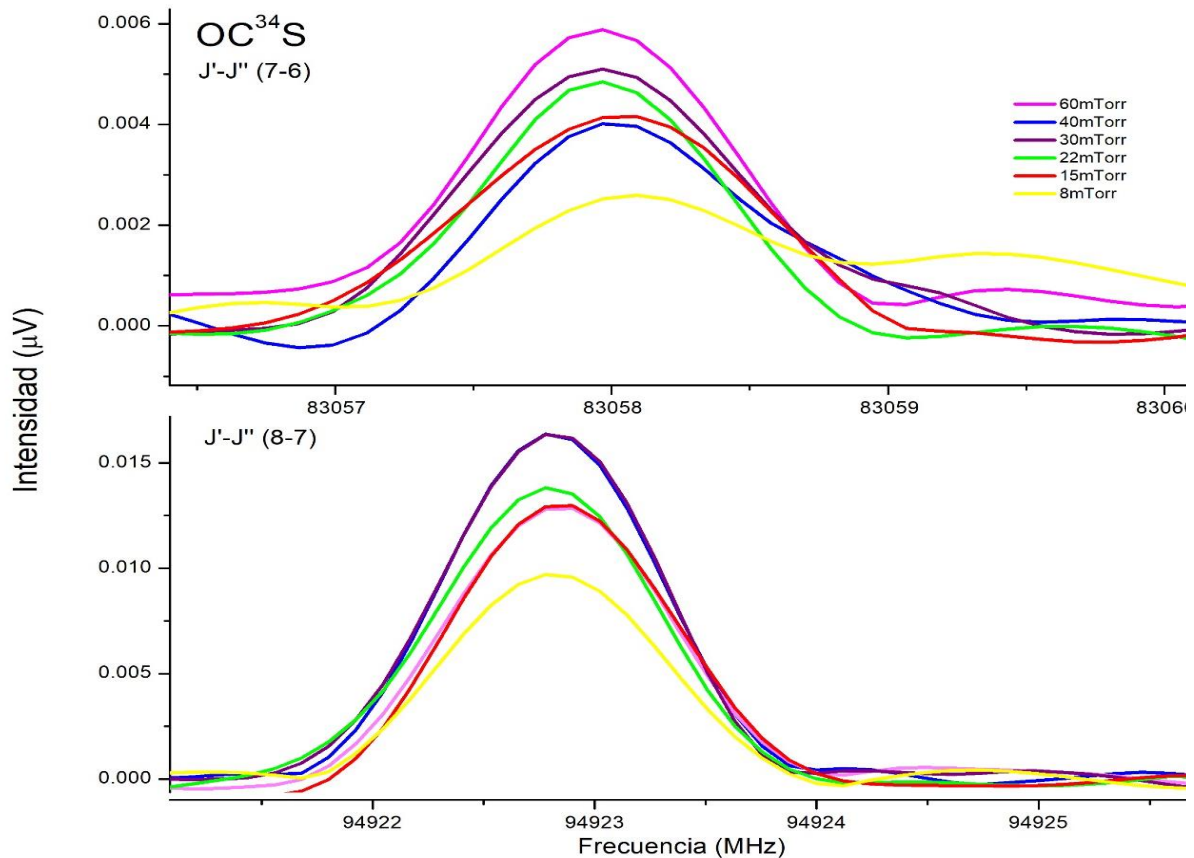
Las tablas siguientes contienen un resumen los resultados para las medidas de las diferentes presiones de las transiciones del isótopo  $OC^{34}S$   $7\leftarrow 6$  y  $8\leftarrow 7$ .

<b>Tabla 1. Medidas de <math>OC^{34}S</math> a diferentes presiones para la transición <math>7\leftarrow 6</math>.</b>			
Presión (mTorr)	Frecuencia (MHz)	Intensidad ( $\mu V$ )	Anchura a mitad de altura (MHz)
8.87	83057.9715	$2.56 \cdot 10^{-3}$	1.01
15	83057.9715	$4.13 \cdot 10^{-3}$	1.01
22	83057.9715	$4.81 \cdot 10^{-3}$	0.97
30	83057.9715	$5.12 \cdot 10^{-3}$	0.97
40	83057.9715	$3.97 \cdot 10^{-3}$	1.04
60	83057.9715	$5.87 \cdot 10^{-3}$	1.04

<b>Tabla 2. Medidas de <math>OC^{34}S</math> a diferentes presiones para la transición <math>8\leftarrow 7</math>.</b>			
Presión (mTorr)	Frecuencia (MHz)	Intensidad ( $\mu V$ )	Anchura a mitad de altura (MHz)
8.87	94922.7985	$0.96 \cdot 10^{-3}$	1.01
15	94922.7985	$1.29 \cdot 10^{-2}$	0.97
22	94922.7985	$1.37 \cdot 10^{-2}$	1.03
30	94922.7985	$1.16 \cdot 10^{-2}$	1.05
40	94922.7985	$1.16 \cdot 10^{-2}$	1.05
60	94922.7985	$1.27 \cdot 10^{-2}$	0.97

Las Figuras siguientes (Figura 21) muestran las transiciones  $7\leftarrow 6$  y  $8\leftarrow 7$  del isótopo  $OC^{34}S$ , en las que visualmente observamos la variación de la intensidad y la anchura de línea para las

diferentes presiones. Tras compararlas con las Tablas anteriores (Tabla 1 y 2) podemos sacar la presión óptima para el OCS.



**Figura 21: Comparativa de las transiciones  $7\leftarrow 6$  y  $8\leftarrow 7$  del isotopo  $OC^{34}S$  a diferentes presiones.**

La presión óptima en ambos espectros de la Figura 22, es la de 22mTorr, ya que ofrece la mayor intensidad sin observar el ensanchamiento por presión. Para ambas transiciones vemos que tenemos otras presiones de mayor intensidad que la de 22mTorr. Sin embargo, también vemos que hay un ligero aumento de la anchura, ocasionando el conocido problema como ensanchamiento de líneas por presión en las presiones de 40mTorr, 30mTorr y 60mTorr.

Vemos que en la de 15mTorr, se observa un ligero decrecimiento en la intensidad de la línea, pero también sería una buena presión para optimizar los parámetros que estamos estudiando.

Para finalizar tenemos la presión de 8.8mTorr, que no es recomendable porque tiene una intensidad bastante baja y en la transición  $7\leftarrow 6$  vemos que puede llegar a confundirse con ruido, por lo que no es recomendable ya que no dará datos fiables.

## **5.2 Condiciones de estanqueidad y flujo.**

Vamos a analizar ahora la diferencia entre trabajar en flujo con la turbo molecular a 750Hz y a 1500Hz con la condición de estanquidad. La condición de estanco se emplea cuando cerramos al máximo las válvulas y medimos todo lo que se queda dentro de la celda. Por otro lado, podemos trabajar en flujo, bajo dos situaciones distintas: los casos de 750Hz y 1500Hz.

En este caso, las válvulas de cierre de la celda están abiertas y la turbo está trabajando a una velocidad de 750Hz y 1500Hz (ver sección 4.1). Para el caso de flujo en 1500Hz, el flujo aspira mucho más rápido la muestra que estamos analizando, lo que es lo mismo a decir que tenemos mayor velocidad de aspiración, ya que se mueve a unas frecuencias mayores, mientras que 750Hz, esta aspiración es más lenta y se consume menos muestra.

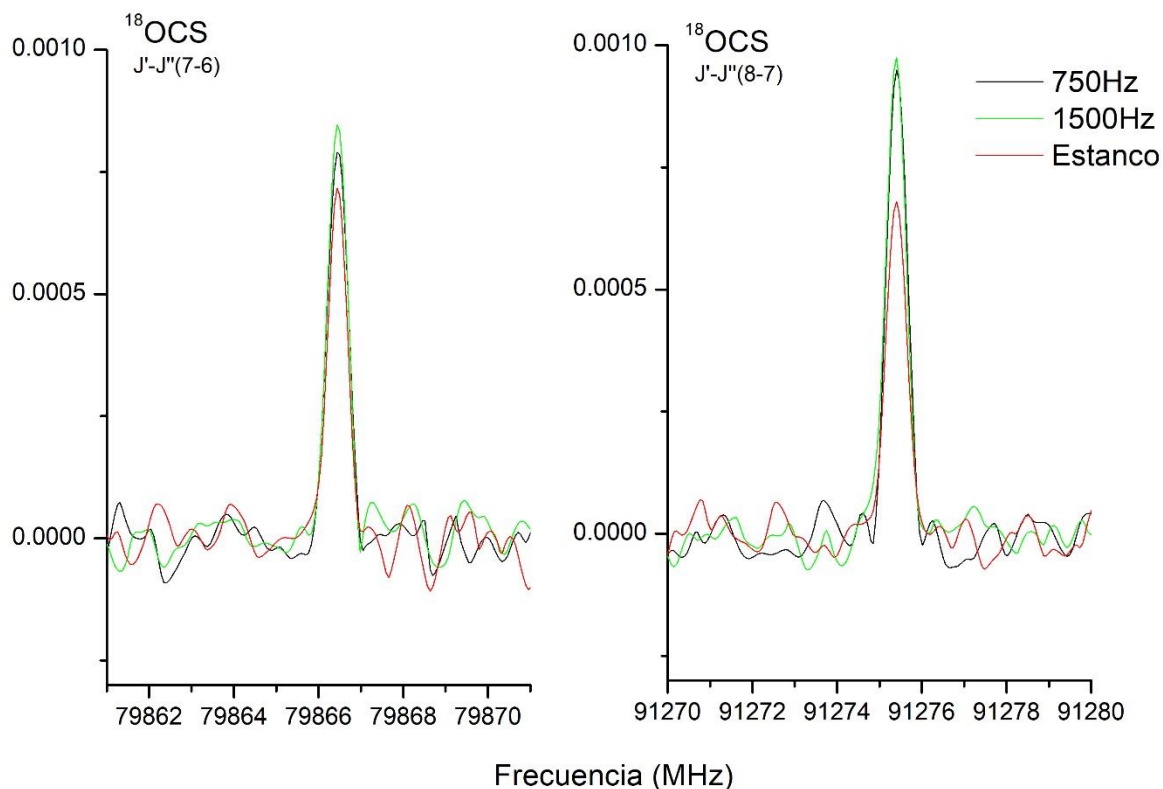
Las condiciones elegidas para estos experimentos se han mantenido constantes todas salvo la velocidad de trabajo de la turbo molecular. Estas condiciones se van explicando en este apartado. En resumen: Presión botella OCS 2.2 bar (2% en Ar), temperatura celda 26°C, presión de vacío inicial de celda, -0.07mTorr, presión de trabajo 22mTorr, método seleccionado HDR e 1 millón de acumulaciones.

Las Tablas siguientes (Tabla 3 y 4) nos dan los diferentes valores medidos de frecuencias, intensidad y la anchura a mitad de altura con el isótopo  $^{18}\text{OCS}$  en las transiciones  $7\leftarrow 6$  y  $8\leftarrow 7$  para la presión óptima de 22mTorr.

<b>Tabla 3. Medidas <sup>18</sup>OCS a 22 mTorr en distintas condiciones de flujo para la transición 7←6 con método HDR.</b>				
Presión (mTorr)	Frecuencia (MHz)	Intensidad (μV)	Anchura a mitad de altura (MHz)	Flujo (Hz)
22	79866.4569	$8.399 \cdot 10^{-4}$	0.46	1500
22	79866.4569	$7.865 \cdot 10^{-4}$	0.46	750
22	79866.4569	$7.1403 \cdot 10^{-4}$	0.45	ESTANCO

<b>Tabla 4. Medidas <sup>18</sup>OCS a 22 mTorr en distintas condiciones de flujo para la transición 8←7 con método HDR.</b>				
Presión (mTorr)	Frecuencia (MHz)	Intensidad (μV)	Anchura a mitad de altura (MHz)	Flujo (Hz)
22	91275.3944	$9.652 \cdot 10^{-4}$	0.50	750
22	91275.4118	$9.437 \cdot 10^{-4}$	0.50	1500
22	91275.4043	$6.718 \cdot 10^{-4}$	0.49	ESTANCO

Las Figuras siguientes (Figura 22) presentan las diferencias entre las condiciones de estanco y de flujo, observadas mediante el isótopo <sup>18</sup>OCS en las transiciones 7←6 y 8←7. Tras una evaluación visual y una comparación con las tablas previas, podemos determinar cuál es la condición óptima para el OCS.



**Figura 22: Comparación de las condiciones de estanquidad para 1 millón de acumulaciones con método HDR del isótopo  $^{18}\text{OCS}$ .**

En la Figura 23 observamos las transiciones la  $7\leftarrow 6$  y la  $8\leftarrow 7$  ( $J'-J''$ ) del isótopo del  $^{18}\text{OCS}$  con sus dos líneas de transición ( $J' \rightarrow J''$ ), las cuales son la  $7\leftarrow 6$  y la  $8\leftarrow 7$ . Observamos que en ambas transiciones la intensidad es mayor para 1500Hz, después está la de 750Hz y como intensidad más pequeña tenemos las de estanco. Observamos que a flujo de 1500Hz se alcanza una intensidad mayor pero seguida muy cerca de la de 750Hz. En el caso de 1500Hz, tenemos una gran velocidad de aspiración de la muestra, lo que significa que consumimos una mayor cantidad de muestra aumentando así el coste. Dado que no tenemos mucha diferencia de intensidad entre 1500Hz y 750Hz, dependiendo de la muestra, precio, tiempo de análisis, elegiría entre uno y otro. Para finalizar esta comparación vemos una apreciable diferencia de los dos flujos descritos anteriormente respecto a la condición de estanco, la cual permite que

todo se quede en la celda, pero no nos da buena intensidad. Por otra parte, hemos de tener en cuenta de que a menudo estaremos forzados a trabajar en condiciones de estanqueidad debido a que habrá muestras que son difícilmente vaporizables. Por consiguiente, su presión de vapor a la temperatura de trabajo no nos permitirá mantener un flujo constante. En este caso, cuando se realizan experimentos de 1 millón de acumulaciones en el modo HDR, el tiempo de adquisición se alarga a casi las dos horas (ver siguientes apartados). Esto conlleva a que en ese periodo la presión de la muestra suba en torno a 20mTorr debido a la no perfecta estanqueidad de la muestra. Por lo que a final del espectro se observarán líneas más anchas y con diferente intensidad debido al ensanchamiento mayor por la ganancia de presión.

Además, al realizar estos espectros a 1M vemos que la relación señal ruido para ambas gráficas y para los distintos flujos es similar y muy baja, explicaremos porque se da esto en el subapartado de numero de acumulaciones.

### 5.3. Modos de funcionamiento del instrumento.

Lo primero hacemos una comparación para visualizar en distintas acumulaciones según el tiempo de adquisición del espectro según los distintos métodos, como se puede observar el método Fast es mucho más rápido que el método HDR, esto es lo que se representa en la Tabla 5.

<b>Tabla 5. Comparación de tiempos de adquisición de los espectros entre método HDR y método Fast en distintos números de acumulaciones</b>		
Acumulaciones	Fast	HDR
10k	2s	2 min 42s
100k	30s	12min 2s
1M	4 min 35s	1h 48 min 18s

Las condiciones elegidas para estos experimentos se han mantenido constantes todas salvo la velocidad de trabajo de la turbo molecular, que en este caso es de 1500Hz, lo que significa que la celda está abierta y que hay una total inspiración por parte de la turbo de las especies que están en la celda. En resumen: Presión botella OCS 2.2 bar (2% en Ar), temperatura celda 26°C, presión de vacío inicial de celda, -0.07mTorr, presión de trabajo 22mTorr, método seleccionado HDR e 10000 números de acumulaciones.

La Tabla siguiente (Tabla 6) recoge los diferentes valores (frecuencias, intensidad y la anchura a mitad de altura) obtenidos para el isótopo mayoritario del OCS (parents) para la transición de 7←6 a una presión de 22mTorr. La representación de dichas transiciones se encuentra en la Figura 26.

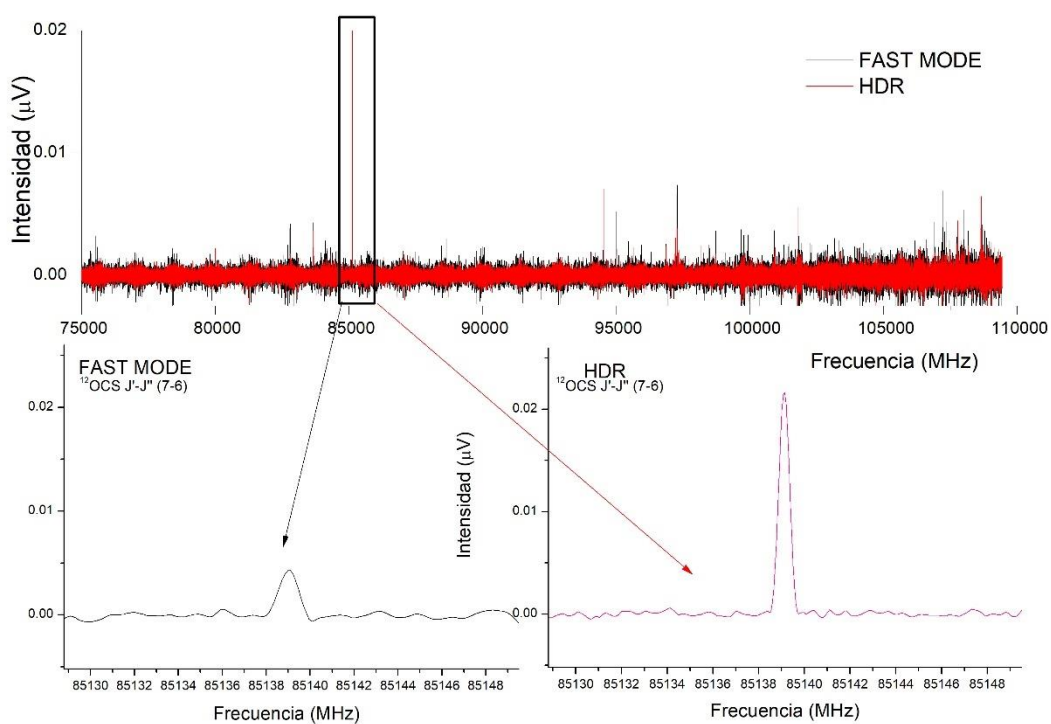
<b>Tabla 6. Medidas de la transición 7←6 del OCS (parents) a 22mTorr con distintos métodos para 10 000 acumulaciones en flujo de 1500Hz.</b>				
Presión (mTorr)	Frecuencia (MHz)	Intensidad ( $\mu\text{V}$ )	Anchura a mitad de altura (MHz)	Método
22	85139.1088	$2.14 \cdot 10^{-2}$	0.52	HDR
22	85139.1088	$4.26 \cdot 10^{-3}$	1	FAST

Las Figuras siguientes (Figura 23) presentan las disparidades entre la utilización del método Fast y el método HDR observadas mediante el isótopo  $^{12}\text{OCS}$  en la transición 7←6. Tras una evaluación visual y una comparación con la tabla anterior, determinamos cuál es el mejor método para el OCS. A partir de estos espectros, extraemos los parámetros de frecuencias, intensidades y sus anchuras a mitad de altura.

La principal diferencia entre los métodos HDR y Fast es la existencia de espurios y la intensidad de las líneas del espectro. En la Figura 24 se puede observar que en ambos casos el nivel de ruido es similar, pero en el método Fast la cantidad de espurios es mucho más elevada y la



intensidad de las señales del OCS más débil. Sin embargo, el método Fast es mucho más rápido que el método HDR. Por consiguiente, dependiendo de la situación, podremos elegir un método u otro: HDR si buscamos mayor intensidad de las líneas débiles y espectros más limpios y Fast, si lo que interesa es ahorrar tiempo en la adquisición del espectro.



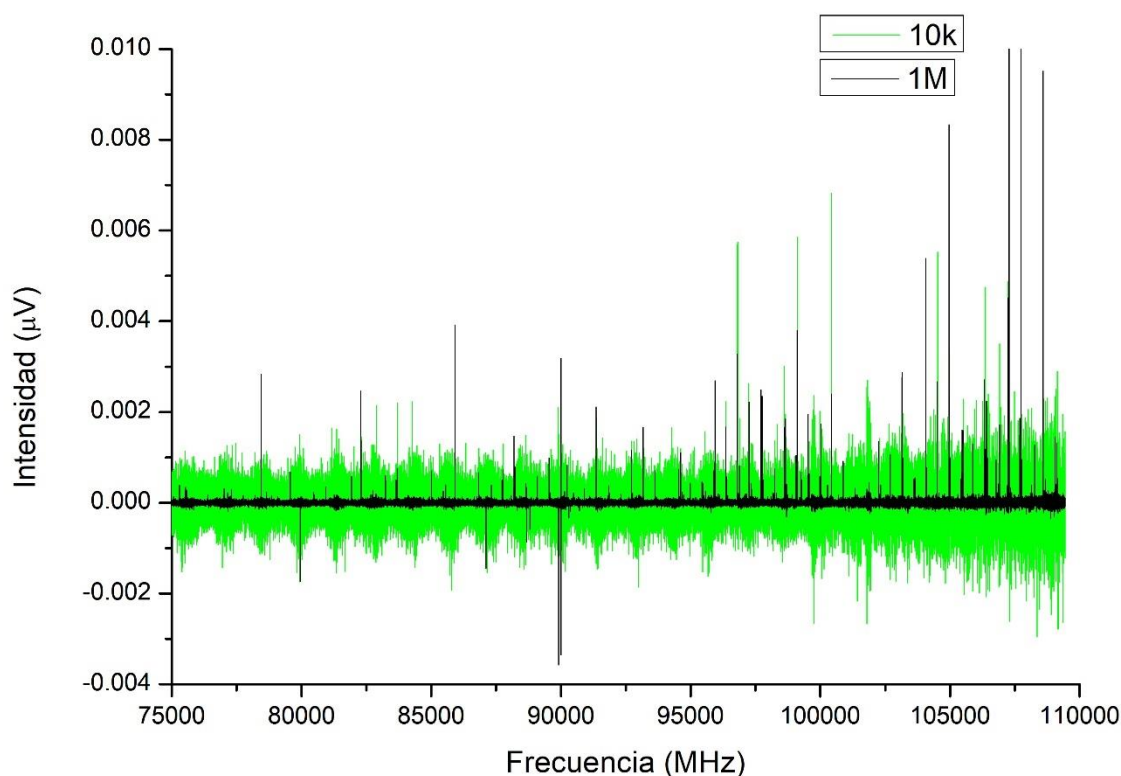
**Figura 23: Comparación de los métodos Fast y HDR en el isótopo  $^{12}\text{OCS}$  a 750Hz.**

#### 5.4. Influencia del número de acumulaciones del blanco.

La experimentación del blanco para optimizar el parámetro de número de acumulaciones se realizó con un flujo turbo molecular a mitad (750Hz), en método HDR a 10k y 1M de distintas acumulaciones a la presión óptima de 22mTorr.

La Figura siguiente (Figura 24) muestra la diferencia en el nivel de ruido para los espectros del blanco realizados con el método HDR y a flujo medio (750Hz). Puede observarse claramente en el gráfico a 10000 acumulaciones que tenemos un ruido muy elevado y mucha cantidad de

espurios. En cambio, para un millón de acumulaciones vemos el espectro mucho más limpio, con un nivel de ruido menor. Las líneas que obtenemos son espurios debidos a la electrónica que posee el instrumento. Por lo que según el número de acumulaciones realizarlo por 1M tendría muchas más ventajas, aunque eso signifique mayor tiempo de adquisición.



**Figura 24: Comparativa de espectros del blanco a 10000 y 1 millón de acumulaciones.**

### 5.5. Influencia del número de acumulaciones del OCS.

Ahora vamos a analizar de nuevo la influencia del número de acumulaciones, pero tras el llenado de la celda con OCS. En este caso veremos la influencia sobre la relación señal/ruido, para que una señal sea identificada como que no es ruido, debe seguir esta desigualdad:

$$\text{señal}/\text{ruido} \leq 3$$

Las condiciones elegidas para estos experimentos se han mantenido constantes todas salvo la velocidad de trabajo de la turbo molecular, que en este caso es de 750Hz por lo que se dará una aspiración parcial de las especies químicas. En resumen: Presión botella OCS 2.2 bar (2% en Ar), temperatura celda 26°C, presión de vacío inicial de celda, -0.07mTorr, presión de trabajo 22mTorr, método seleccionado HDR e distintos números de acumulaciones.

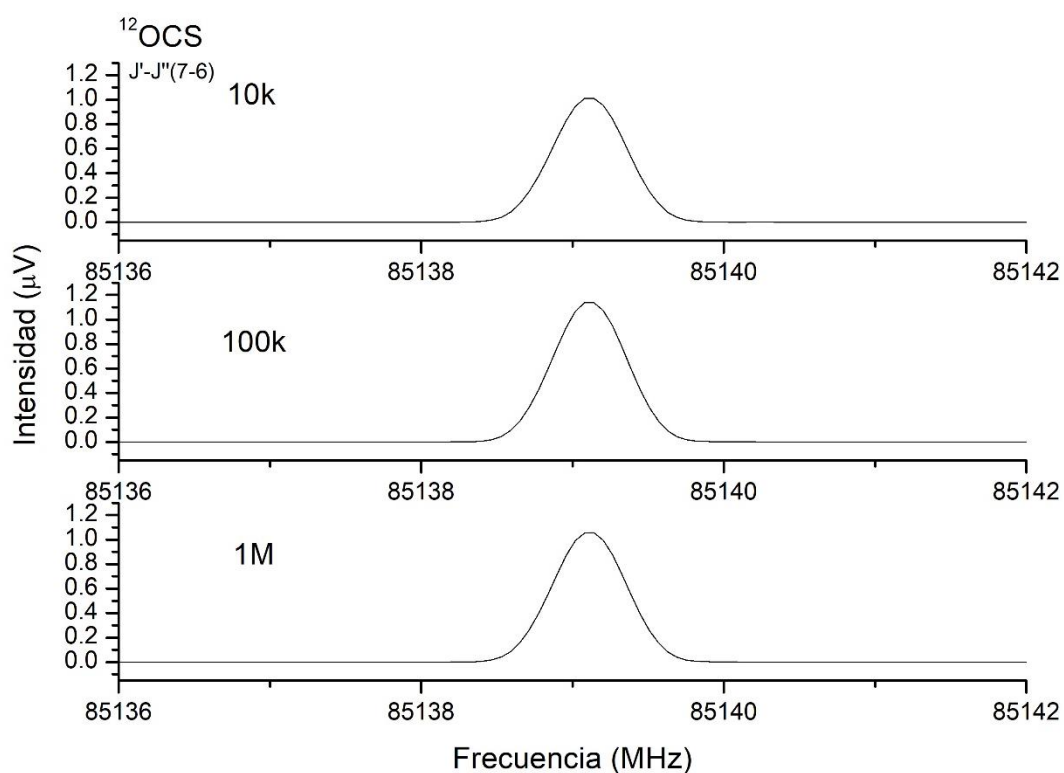
La Tabla siguiente (Tabla 7) recoge los valores de frecuencia, intensidad y la anchura a mitad de altura de la transición de 7←6 de la especie isotópica mayoritaria del OCS en función del número de acumulaciones para los espectros recogidos a 22mTorr en el modo HDR con un flujo correspondiente a 750Hz.

<b>Tabla 7. Medidas de la transición 7←6 del OCS (parents) a 22mTorr con método HDR y en flujo de 750Hz.</b>				
Presión (mTorr)	Frecuencia (MHz)	Intensidad (μV)	Anchura a mitad de altura (mm)	Numero de acumulaciones
22	85139.1088	0.995268	0.57	10k
22	85139.1088	1.138247	0.57	100k
22	85139.1088	1.040040	0.56	1M

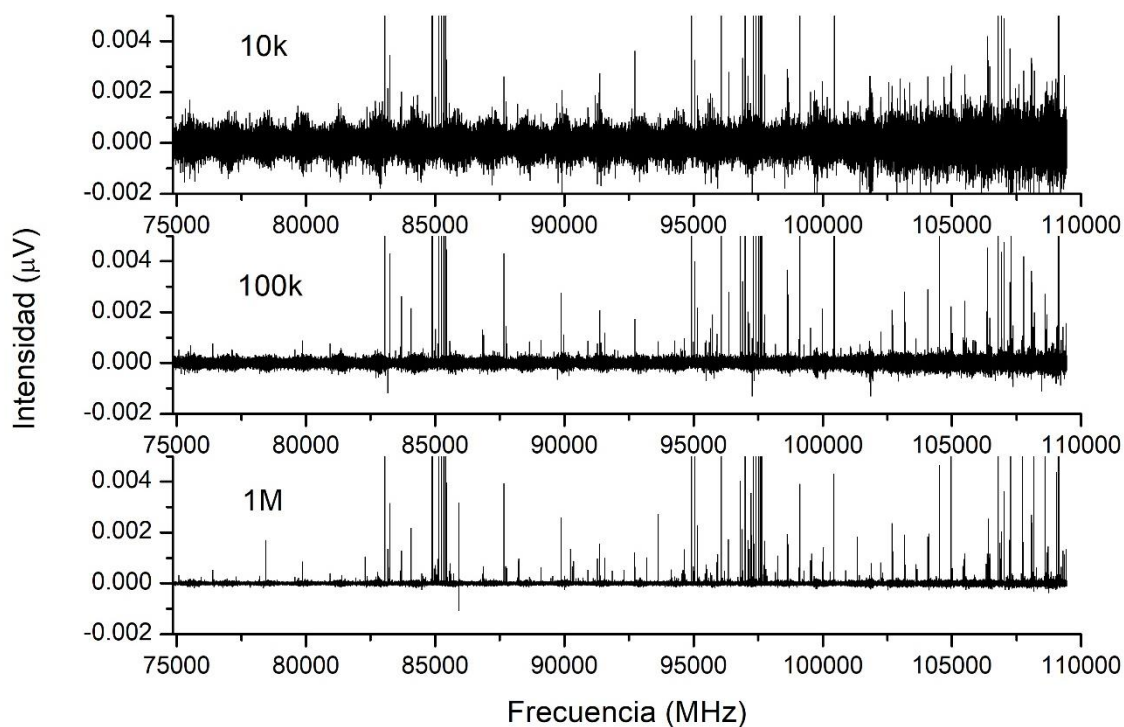
Con el número de acumulaciones como he mencionado anteriormente mejoramos la relación de la señal con el ruido, gracias a la disminución del ruido, es decir, obtenemos espectros mucho más limpios.

Como se observa en los espectros de la Figura 25.1, las intensidades de las señales del <sup>12</sup>OCS a 10000, 100000y 1millón de acumulaciones son similares y su potencia no cambia. Sin embargo, si hacemos zoom a cada uno de los espectros como en la Figura 25.2, vemos que el ruido a resolución de 10000 acumulaciones es mucho mayor que en 100000 y está ultima

mayor que a 1 millón de acumulaciones. Por consiguiente, a mayor número de acumulaciones, menor relación señal/ruido. Con esto concluimos que es mejor obtener espectros con la instrumentación a resolución 1M, ya que vamos a poder ver más claramente las líneas que nos interesan sin confundirlas con posibles interferentes.



**Figura 25.1: Intensidad de las señales a 10k, 100k y 1M**



**Figura 25.2: Relación señal/ruido a 10k, 100k y 1M**

### 5.6 Discusión de los resultados.

Como conclusión respecto a todos los parámetros que he ido optimizando durante mi parte experimental del TFG, he observado que dependiendo de las condiciones de las moléculas que se vayan a detectar en el espacio, es mejor unas condiciones que otras. A continuación, se detallan algunas situaciones.

En el caso de tener una muestra muy cara y que no haya presupuesto suficiente para coger una gran cantidad de muestra, yo emplearía un método Fast, ya que me permitirá ver en este método un espectro rápido, con condiciones de estanco para no perder muestra con un número de acumulaciones de 1M, para obtener la mejor relación señal/ruido.

En el caso de tener una muestra gaseosa que no fuera muy costosa, utilizaría un método HDR, para no obtener tantos espurios, ya que me puedo permitir un tiempo de análisis mayor que

en el caso anterior. Pondría un flujo de 750Hz porque como hemos comparado anteriormente, no existe mucha diferencia de intensidad de esta condición frente al flujo de 1500Hz, por lo que me parece poco útil este flujo ya que se consume mucho más muestra y aunque no sea costosa, no me parece necesario. Como número de acumulaciones pondría 1M, para obtener una buena visión del espectro con una mayor relación señal/ruido. Para finalizar si tengo una muestra difícil de evaporar, utilizaría el método Fast para obtener los espectros en un tiempo de adquisición rápido, en condiciones de estanco para no perder la poca muestra que vayamos obteniendo y con número de acumulaciones de 10k para ir observando si estamos viendo los espectros que se corresponden o tenemos interferencias.

## **6. EVALUACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN DEL INSTRUMENTO**

Después de evaluar y optimizar los parámetros para un mejor rendimiento de la espectroscopía FTMW de pulso chirped (CP-FTMW), he ido a buscar los límites de detección del instrumento para las muestras del OCS y del N<sub>2</sub>O. Por ello he dividido este apartado en los siguientes subapartados:

6.1 Isótopos detectables del OCS bajo las condiciones del experimento.

6.2 Estimación del límite de detección para el N<sub>2</sub>O

6.2.1 Límites de detección del N<sub>2</sub>O mediante sus isótopos y estados de vibración.

6.2.2 Límites de detección del N<sub>2</sub>O por dilución de la muestra con el N<sub>2</sub>O.

El punto 6.2 se ha realizado en colaboración con el INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial del Ministerio de Defensa).

### **6.1. Isótopos detectables del OCS bajo las condiciones del experimento.**

En este apartado de mi TFG he visualizado los espectros de rotación de distintas especies isotópicas del OCS en el intervalo de frecuencia de 75 a 110 GHz. Para lo cual, he procedido a medir las intensidades de las transiciones de los isótopos del OCS partiendo del más

abundante,  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ , hasta llegar a aquel cuya intensidad no era lo suficientemente alta para que la relación señal/ruido fuese mayor de tres.

Las condiciones de experimentación son las mismas que para el apartado 5:

Las condiciones elegidas para estos experimentos se han mantenido todas constantes salvo la velocidad de trabajo de la turbo molecular que se ha elegido a 750Hz, por lo que la apertura de las válvulas estaba a mitad y la turbo aspiraba parcialmente las especies químicas.

En las siguientes tablas se recogen los isótopos más abundantes del OCS y sus respectivas frecuencias teóricas y abundancias, con estas frecuencias hemos observado si se podían visualizar correctamente, superando la relación:

$$\text{señal}/\text{ruido} \leq 3 \quad \text{Ecuación 14}$$

De esta forma se analizan las transiciones en la región  $J'-J'' 7 \leftarrow 6$  y  $J'-J'' 8 \leftarrow 7$  del OCS a la temperatura ambiente de 293 K que aparecen en el espectro de 75 a 110GHz. Estas transiciones han sido ordenadas de acuerdo con su abundancia natural. Este espectro se ha realizado a un número de acumulaciones de 1 millón, en método HDR y a distintas presiones.

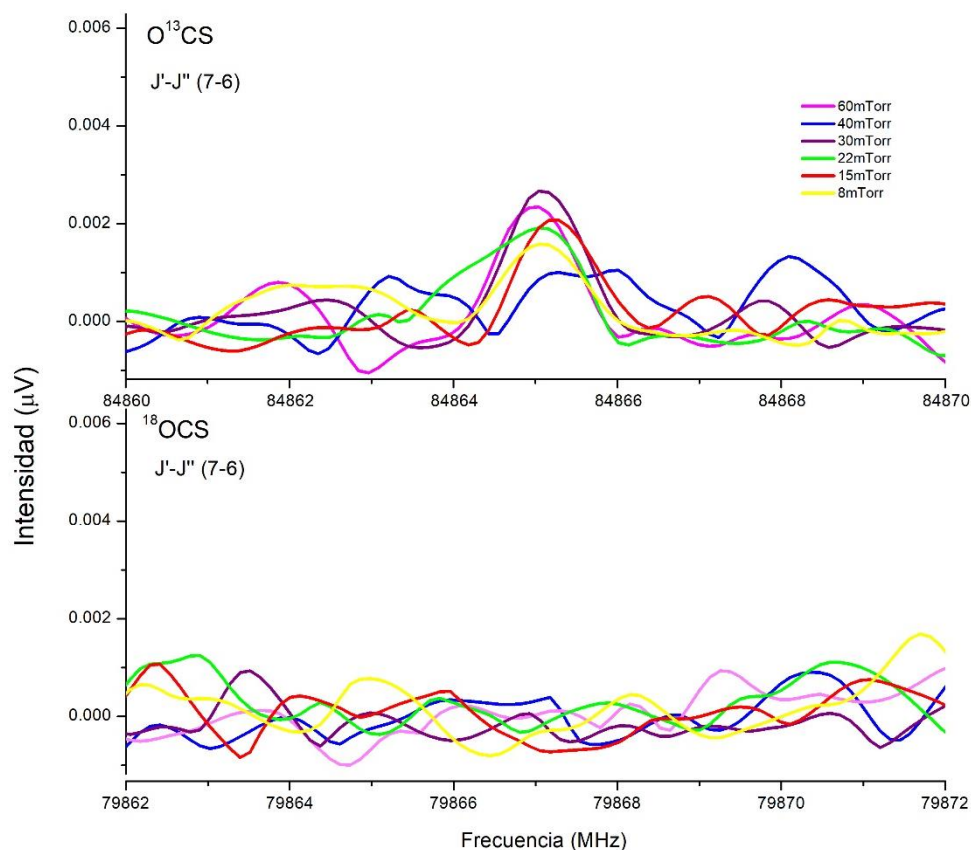
<b>Tabla 8. Tabla de los distintos isotopos más abundantes del OCS en la transición 7←6.</b>			
Isótopos	Frecuencia (MHz) [30 y 31]	Abundancia %	Intensidad (μV)
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ (Parent)	85139.11	93.7%	1.00682271
$\text{OC}^{34}\text{S}$	83057.99	4.16%	0.00481151
$\text{O}^{13}\text{CS}$	84865.17	1.04%	0.00191311
$^{18}\text{OCS}$	79866.49	0.20%	s/r muy baja
$\text{O}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	82762.6	0.0467%	-
$^{18}\text{O}^{13}\text{CS}$	79673.4	0.00214%	-
$^{18}\text{OC}^{34}\text{S}$	77838.1	0.00850%	-
$^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	77626.6	0.0000953%	-

<b>Tabla 9. Tabla de los distintos isotopos más abundantes del OCS en la transición 8←7.</b>			
Isótopos	Frecuencia (MHz) [30 y 31]	Abundancia%	Intensidad(μV)
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ (Parent)	97301.21	93.7%	1.00682271
$\text{OC}^{34}\text{S}$	94922.81	4.16%	0.00481151
$\text{O}^{13}\text{CS}$	94988.14	1.04%	0.00191311
$^{18}\text{OCS}$	91275.45	0.20%	s/r muy baja
$\text{O}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	94585.2	0.0467%	-
$^{18}\text{O}^{13}\text{CS}$	91054.8	0.00214%	-
$^{18}\text{OC}^{34}\text{S}$	88957.3	0.00850%	-
$^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	88715.6	0.0000953%	-

Observamos gracias a la Figura 26 que el límite de detección se encuentra en el isótopo  $\text{O}^{13}\text{CS}$ , ya que es el último isótopo cuya intensidad se ve muy clara. También observamos en la Figura



26 el primer isótopo no detectable, es el  $^{18}\text{OCS}$ , como se puede observar la intensidad ya se confunden totalmente con la relación señal/ruido.



**Figura 26: Isótopo  $\text{O}^{13}\text{CS}$ , isótopo límite de detección e isótopo  $^{18}\text{OCS}$ , primer isótopo no detectable.**

## 6.2. Estimación del límite de detección para el $\text{N}_2\text{O}$ .

En este caso vamos a buscar el límite de detección del  $\text{N}_2\text{O}$  de dos maneras diferentes.

6.2.1 Límites de detección del  $\text{N}_2\text{O}$  mediante sus isótopos y estados de vibración.

6.2.2 Límites de detección por dilución de la muestra con el  $\text{N}_2\text{O}$ .

Este apartado 6.2 como se ha mencionado anteriormente se ha realizado en colaboración con el INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial del Ministerio de Defensa).

El óxido nitroso ( $N_2O$ ) es una molécula trompo lineal simétrico y su grupo puntual de simetría es  $C_{\infty,v}$ , su momento dipolar es  $0.166\pm 0,002$  [32], sus isótopos más abundantes se encuentran reflejados en el apartado 6.2.1. Para obtener el límite de detección hemos utilizado la espectroscopía FTMW de pulso chirped (CP-FTMW), en la región de 75-110GHz. En esta zona del espectro, podemos encontrar las transiciones  $3\leftarrow 2$  y  $4\leftarrow 3$ , dependiendo del isótopo buscado.

### **6.2.1 Límites de detección del $N_2O$ mediante sus isótopos y estados de vibración.**

Nuestra meta es analizar cuál es el límite de detección de las líneas espectrales en una molécula tan conocida como el  $N_2O$  al ir a buscar el isótopo menos abundante que sea detectable y el estado de vibración de mayor energía que podemos observar a temperatura ambiente. Para ello, en un primer momento vamos a hacer una comparativa de los métodos HDR, Fast y target. Este último nos permite establecer una rutina de medidas de transiciones con una anchura de banda limitada (10MHz), ver más detalles en la sección 4.2.3.

En este caso, los experimentos se van a realizar a partir de una botella de  $N_2O$  de 1% en Argón (10000ppm) que hemos preparado a 3bar, de manera análoga a la del OCS de los apartados anteriores. La presión de trabajo elegida es 40mTorr, ya que hemos decidido ir a la presión que nos daba mayor intensidad de línea (ver sección 5.1), a pesar de que aumentaba ligeramente la anchura de línea. Todo el resto de las condiciones se mantienen las mismas que para el OCS.

#### a. Comparativa métodos target, HDR y Fast.

Hemos realizado con las pruebas con el método target, HDR y Fast, para ver las diferencias con 1 millón de acumulaciones.

Tabla 10. Tabla de los distintos isotopos más frecuentes del N <sub>2</sub> O con 1 millón de acumulaciones						
Isótopos [33]	Transición	Frecuencia (MHz)	Intensidad (V) HDR	Intensidad (V) fast	Abundancia %	Concentración en ppm
N <sub>2</sub> O (Parent)	3←2	75369.2240	$8.8.04 \cdot 10^{-6}$	$2.888 \cdot 10^{-6}$	99%	9 999
	4←3	100491.7400	$1.851 \cdot 10^{-5}$	$6.552 \cdot 10^{-6}$	99%	9 999
N <sup>15</sup> NO	3←2	75363.8392	-	-	0.36%	36
	4←3	100484.5279	$3.492 \cdot 10^{-8}$	$4.068 \cdot 10^{-8}$	0.36%	36
<sup>15</sup> NNO	4←3	97097.2724	$1.761 \cdot 10^{-7}$	$1.691 \cdot 10^{-7}$	0.36%	36
NN <sup>18</sup> O	4←3	94871.7098	$6.926 \cdot 10^{-8}$	-	0.20%	20

En la Tabla 10 se observa que las intensidades para el HDR son ligeramente superiores que para el método Fast, tal y como ya vimos para el OCS. Esto permite que bajo estas condiciones el límite de detección de los isótopos del N<sub>2</sub>O se quede en 36ppm (valor correspondiente a los isótopos <sup>15</sup>N) para el método Fast, mientras que para el HDR podemos alcanzar un límite de detección de los 20ppm. Es necesario mencionar que, para los isótopos, tanto en HDR como en Fast, estamos muy cerca del límite de detección con un millón de acumulaciones. En consecuencia, cuando buscamos dichas transiciones en espectros de 100 000acumulaciones o de 10 000acumulaciones, están por debajo del nivel del ruido.

<b>Tabla 11. Tabla de los distintos estados vibracionales del N<sub>2</sub>O con 1 millón de acumulaciones</b>					
Estados de Vibración	Transición	Frecuencia (MHz)	Intensidad (μV) HDR	Intensidad (μV) Fast Mode	Energía de estado (cm <sup>-1</sup> )[37]
Fundamental [36]	3←2	75369.2240	8.8.04 · 10 <sup>-6</sup>	2.888 · 10 <sup>-6</sup>	0.0000
	4←3	100491.7400	1.851 · 10 <sup>-5</sup>	6.552 · 10 <sup>-6</sup>	0.0000
v <sub>1</sub> (1)	3←2	74748.3995	-	-	2223.7567
	4←3	99663.9435	-	-	2223.7567
v <sub>2</sub> (2)	3 <sub>-1</sub> ←2 <sub>+1</sub>	75399.2600	2.971 · 10 <sup>-7</sup>	1.013 · 10 <sup>-7</sup>	589
	4 <sub>-1</sub> ←3 <sub>+1</sub>	100721.5800	1.074 · 10 <sup>-6</sup>	3.393 · 10 <sup>-7</sup>	589
v <sub>2</sub> (2)	3 <sub>+1</sub> ←2 <sub>-1</sub>	75541.700	5.095 · 10 <sup>-7</sup>	7.113 · 10 <sup>-7</sup>	589
	4 <sub>+1</sub> ←3 <sub>-1</sub>	100531.650	9.603 · 10 <sup>-7</sup>	5.626 · 10 <sup>-7</sup>	589
v <sub>3</sub> (3)	3←2	75053.3955	-	-	1284.9033
	4←3	100070.6145	7.881 · 10 <sup>-8</sup>	-	1284.9033
2 v <sub>2</sub> (4)	3←2	75532.4700	1.33 · 10 <sup>-7</sup>	-	1168.1324
	4←3	100709.1517	2.40 · 10 <sup>-7</sup>	8.383 · 10 <sup>-7</sup>	1168.1324
2 v <sub>2</sub> (5)	3 <sub>+2</sub> ←2 <sub>-2</sub>	75569.9400	-	-	1178
	4 <sub>+2</sub> ←3 <sub>-2</sub>	100759.5794	-	-	1178
	3 <sub>-2</sub> ←2 <sub>+2</sub>	75569.9400	-	-	1178
	4 <sub>-2</sub> ←3 <sub>+2</sub>	100759.1465	-	-	1178

A continuación, se muestran los resultados para los diferentes estados vibracionalmente excitados del N<sub>2</sub>O.

En la Tabla 11 podemos observar que a medida que aumenta la energía del estado de vibración, el valor de la intensidad disminuye, llegando a tal punto que al tener una energía tan elevada la intensidad se llega a confundir con el ruido. Dicho suceso pasa en el estado de

vibración  $v_1$  (1),  $v_3$  (3) y en el doblemente degenerado  $2 v_2$  (5). Si es verdad que con el método HDR se consiguen detectar intensidades algo más sensible que con el método Fast, esto es debido a lo explicado en la teoría en el apartado 4.2.1 y 4.2.2. Por lo tanto, el límite de detección del estado de vibración se encontraría en  $2 v_2$  (4).

Tras haber realizado las pruebas en los mismos métodos utilizados en el apartado 5 para el OCS, con el  $N_2O$  hemos probado el método target. En este método hemos definido dos rutinas: una para la observación de las líneas de los isótopos del  $N_2O$  y otra para la observación de sus estados de vibración. Las condiciones de adquisición son las mismas que para los experimentos de HDR y Fast precedentes (40mTorr, 26°C, 1 millón de acumulaciones, botella de 1% de  $N_2O$  en Ar).

<b>Tabla 12. Comparativa de la intensidad de los isótopos más abundantes del <math>N_2O</math> medidos con los diferentes métodos del instrumento y 1 millón de acumulaciones.</b>					
Isótopos [33]	Transición	Frecuencia (MHz)	Intensidad ( $\mu V$ ) Target	Intensidad ( $\mu V$ ) HDR	Intensidad ( $\mu V$ ) Fast
$N_2O$ [36]	$3 \leftarrow 2$	75369.2240	0.0374	$8.8.04 \cdot 10^{-6}$	$2.888 \cdot 10^{-6}$
	$4 \leftarrow 3$	100491.7400	0.0832	$1.851 \cdot 10^{-5}$	$6.552 \cdot 10^{-6}$
$N^{15}NO$ [33]	$3 \leftarrow 2$	75363.8392	0.0003	-	-
	$4 \leftarrow 3$	100484.5279	0.0004	$3.492 \cdot 10^{-8}$	$4.068 \cdot 10^{-8}$
$^{15}NNO$ [33]	$4 \leftarrow 3$	97097.2724	0.0006	$1.761 \cdot 10^{-7}$	$1.691 \cdot 10^{-7}$
$NN^{18}O$ [33]	$4 \leftarrow 3$	94871.7098	0.0003	$6.926 \cdot 10^{-8}$	-

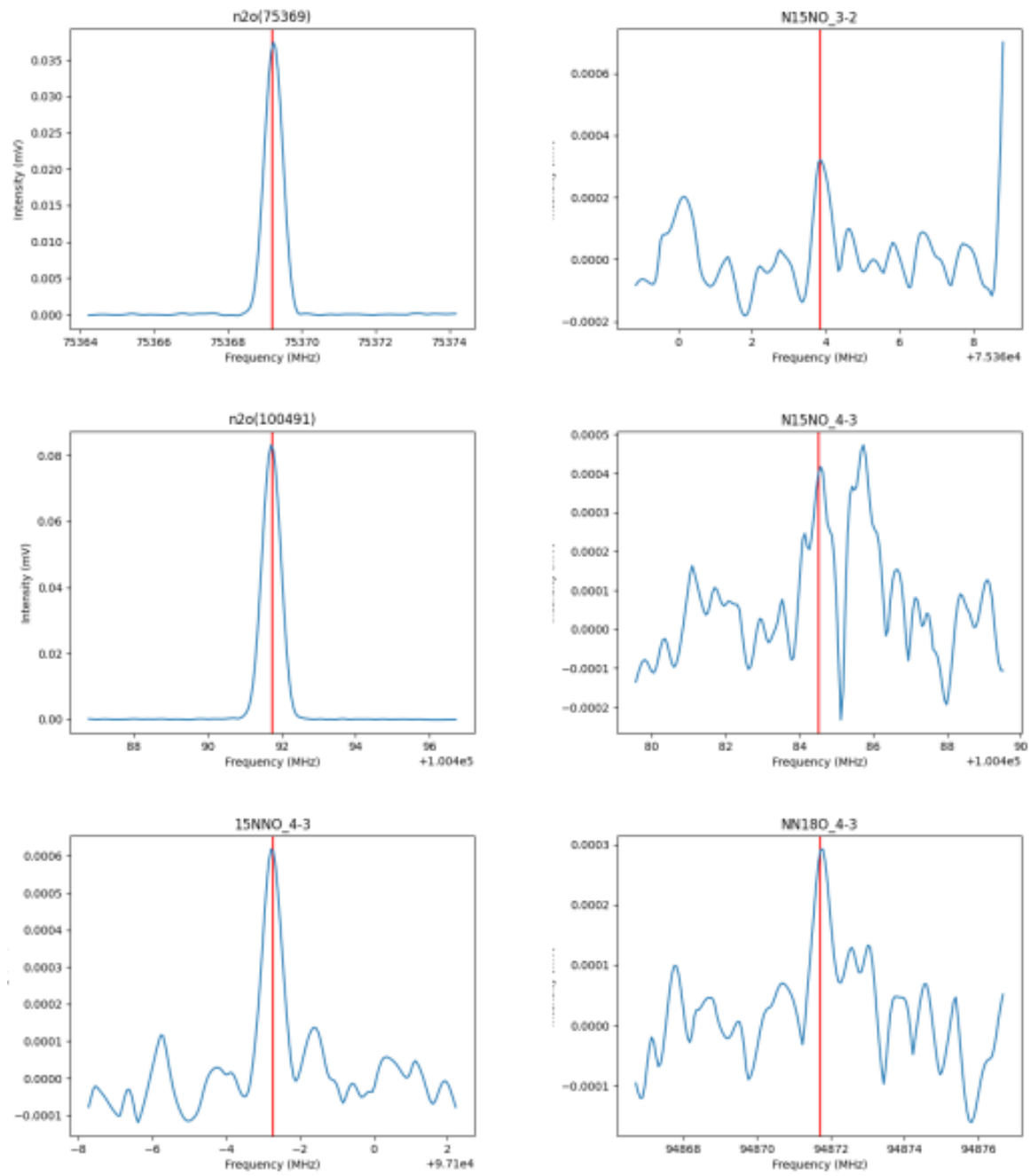


Figura 27: Target de los isótopos del N<sub>2</sub>O 1 M de acumulaciones.

Como podemos ver en la Tabla 12, con el método target se observan todas las intensidades, pero con el resto de los métodos no, ya que con el método target vas a analizar la señal concreta y con los métodos HDR y Fast recoges todo el espectro. Cuando comparamos el límite de detección obtenido por target con los resultados del HDR y Fast vemos gracias a la Figura 27, que la relación señal/ruido del target de los isótopos del  $N_2O$  a 1 M de acumulaciones es mucho más clara.

Vemos en la Figura 27 que el isótopo  $^{15}NNO$  tiene una relación señal/ruido  $\approx 2$ , es una señal muy clara e intensa. La transición del isótopo  $NN^{18}O$  es menos intensa, pero sigue pudiéndose identificar con respecto al ruido. En el caso del  $N^{15}NO$  vemos que para sus dos transiciones la intensidad sigue bajando y su señal se encuentra en el límite de detección.

Una vez visto que con el método target podemos tener un límite de detección inferior que con los métodos de HDR y Fast, pasamos a ver si esas especies son detectables con un menor número de acumulaciones. En este apartado vamos a realizar las medidas en target con 10 000 acumulaciones. A continuación, se muestra las tablas de resultados para los isótopos (Tabla 13) y para los estados de vibración (Tabla 14).

<b>Tabla 13. Tabla de intensidades para los isótopos de N<sub>2</sub>O medidos con el método target y 10 000acumulaciones.</b>				
Isótopos [33]	Transición	Frecuencia (MHz)	Intensidad (μV) Target	Abundancia %
N <sub>2</sub> O (Parents)	3←2	75369.2240	0.0301	99%
	4←3	100491.7400	0.0906	99%
N <sup>15</sup> NO	3←2	75363.8392	0.0003	0.36%
	4←3	100484.5279	-0.0005	0.36%
<sup>15</sup> NNO	4←3	97097.2724	0.0014	0.36%
NN <sup>18</sup> O	4←3	94871.7098	0.0004	0.20%

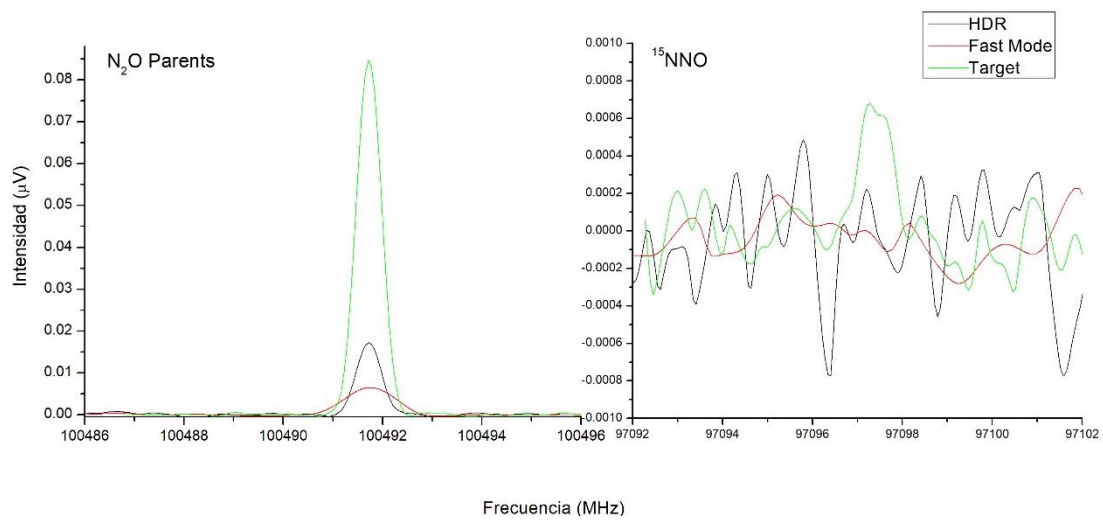
A pesar de que en la Tabla 13 hay medidas de intensidad para el resto de los isótopos, el único que se puede distinguir es la señal sobre el ruido de la transición del <sup>15</sup>NNO.

El resto de las transiciones de los isótopos con la misma abundancia no se observan es debido a dos cosas: (i) comparando con las transiciones 3←2, éstas tienen una intensidad teórica menor al tener menor diferencia de población entre sus estados a temperatura ambiente, y (ii) comparándola con las mismas transiciones, el hecho de observar la línea en torno a los 97GHz y no a100GHz, es posiblemente debido a que la potencia del instrumento a 100GHz sea más baja que a 97GHz.

En la Figura 28 se muestra la comparativa de los tres métodos con espectros tomados con 10 000 acumulaciones. Se puede observar un claro aumento de la intensidad en las transiciones tomadas con el método target, haciendo incluso que la transición del <sup>15</sup>NNO salga por encima del nivel del ruido.

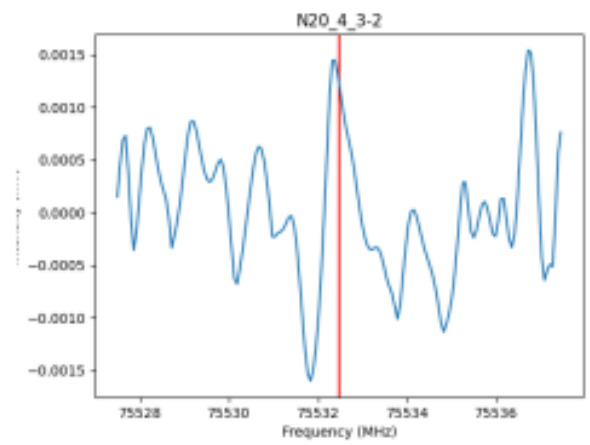
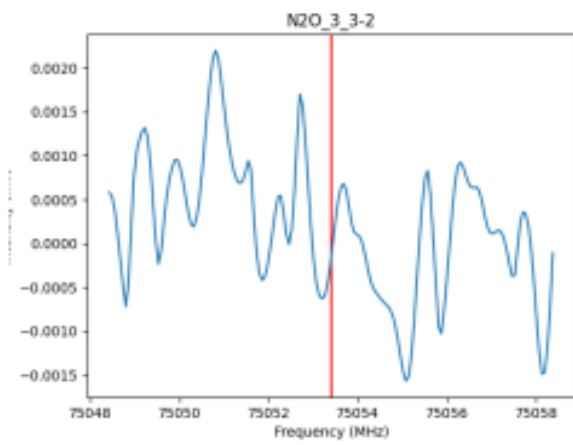
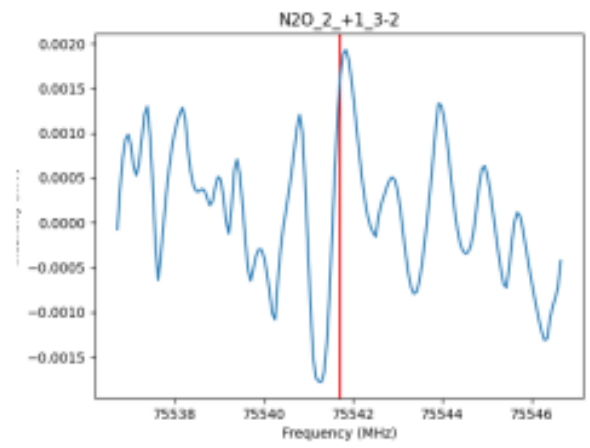
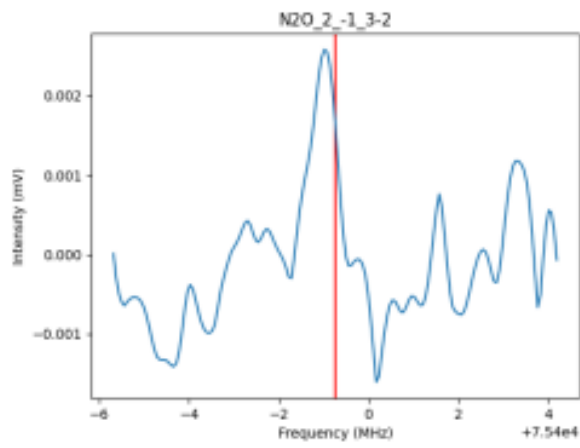
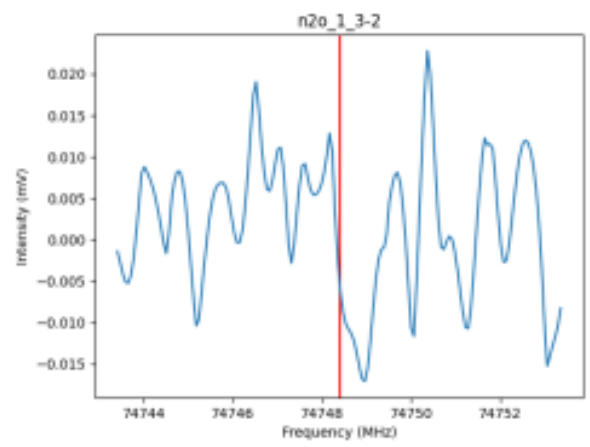
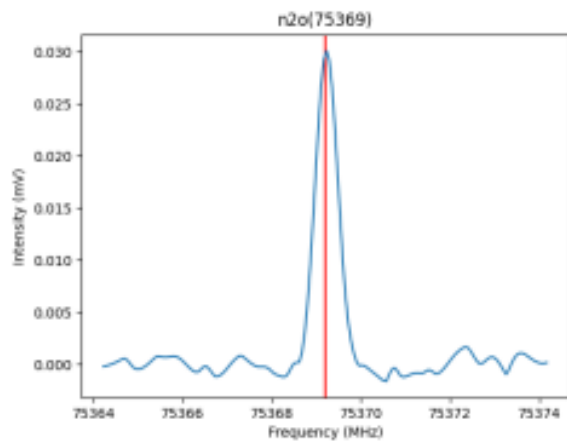


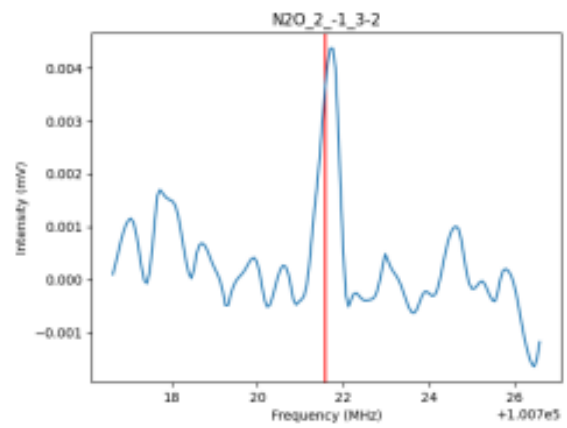
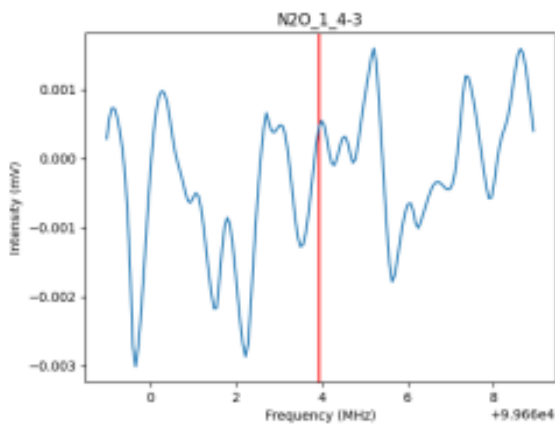
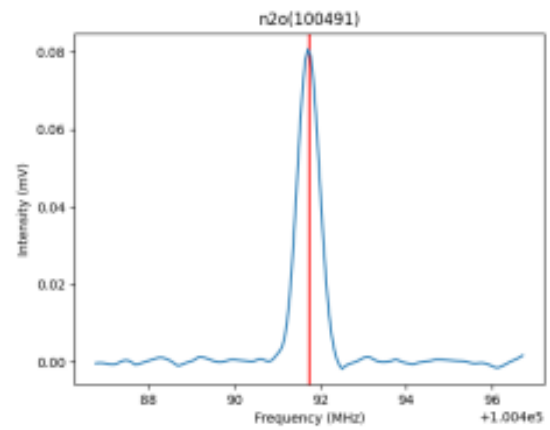
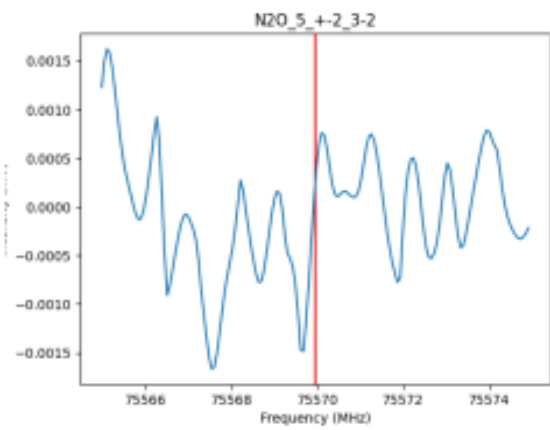
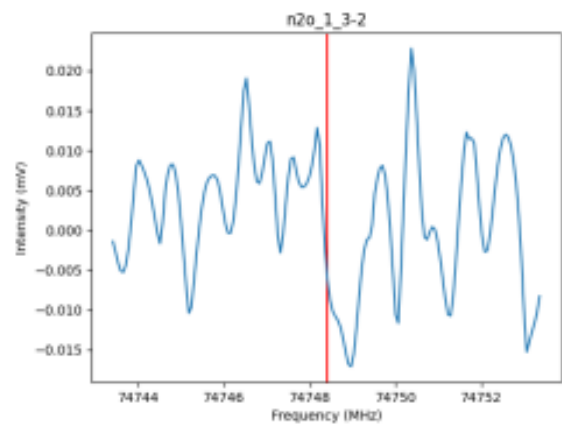
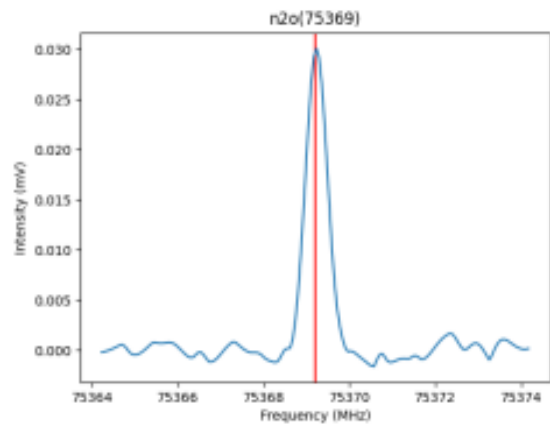
<b>Tabla 14. Tabla de los distintos estados vibracionales del N<sub>2</sub>O medidos en el método target con 10000 acumulaciones.</b>				
Estados de Vibración	Transición	Frecuencia (MHz)	Intensidad (μV)	Energía de estado (cm <sup>-1</sup> )[37]
Fundamental [36]	3←2	75369.2240	0.0301	0.0000
	4←3	100491.7400	0.0906	0.0000
ν <sub>1</sub> (1)	3←2	74748.3995	-0.0023	2223.7567
	4←3	99663.9435	0.0005	2223.7567
ν <sub>2</sub> (2)	3 <sub>-1</sub> ←2 <sub>+1</sub>	75399.2600	0.0021	589
	4 <sub>-1</sub> ←3 <sub>+1</sub>	100721.5800	0.0041	589
ν <sub>2</sub> (2)	3 <sub>+1</sub> ←2 <sub>-1</sub>	75541.700	0.0019	589
	4 <sub>+1</sub> ←3 <sub>-1</sub>	100531.650	0.0079	589
ν <sub>3</sub> (3)	3←2	75053.3955	-0.0000	1284.9033
	4←3	100070.6145	0.0011	1284.9033
2 ν <sub>2</sub> (4)	3←2	75532.4700	0.0013	1168.1324
	4←3	100709.1517	0.0010	1168.1324
2 ν <sub>2</sub> (5)	3 <sub>+2</sub> ←2 <sub>-2</sub>	75569.94	0.0004	1178
	4 <sub>+2</sub> ←3 <sub>-2</sub>	100759.5794	0.0001	1178
	3 <sub>-2</sub> ←2 <sub>+2</sub>	75569.94	0.0004	1178
	4 <sub>-2</sub> ←3 <sub>+2</sub>	100759.1465	-0.0008	1178



**Figura 28: Comparación del N<sub>2</sub>O parent con el isótopo <sup>15</sup>NNO en los 3 métodos empleados en la instrumentación CP-FTMW.**

En cuanto a los estados vibracionalmente excitados, se recogen en la Tabla 14 las intensidades observadas de los mismos, así como la representación de los espectros en la Figura 29.





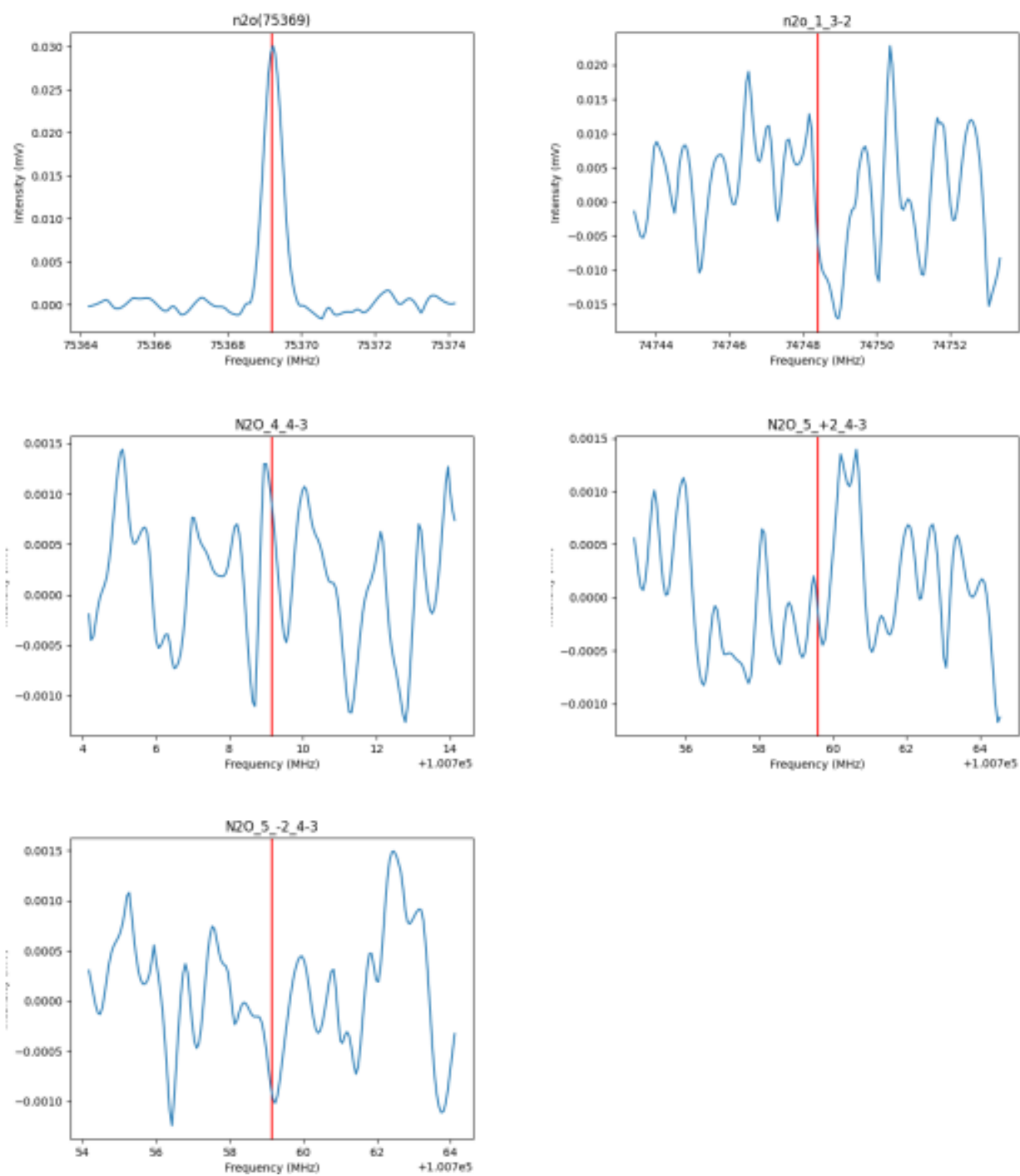


Figura 29: Target de los estados de vibración del N<sub>2</sub>O para 1000 acumulaciones.

Observamos en los espectros de la Figura 29 y en la Tabla 14 de frecuencias y de intensidad de los estados de vibración, que la mayoría de estas señales se confunden con el ruido, por lo que no se pueden detectar. En consecuencia, el límite de detección del estado vibracional se encuentra en el estado vibracional  $v_2$  (2), en la transición de  $3_{-1} \leftarrow 2_{+1}$ , ya que es la última transición que puede no confundirse con la relación señal/ruido.

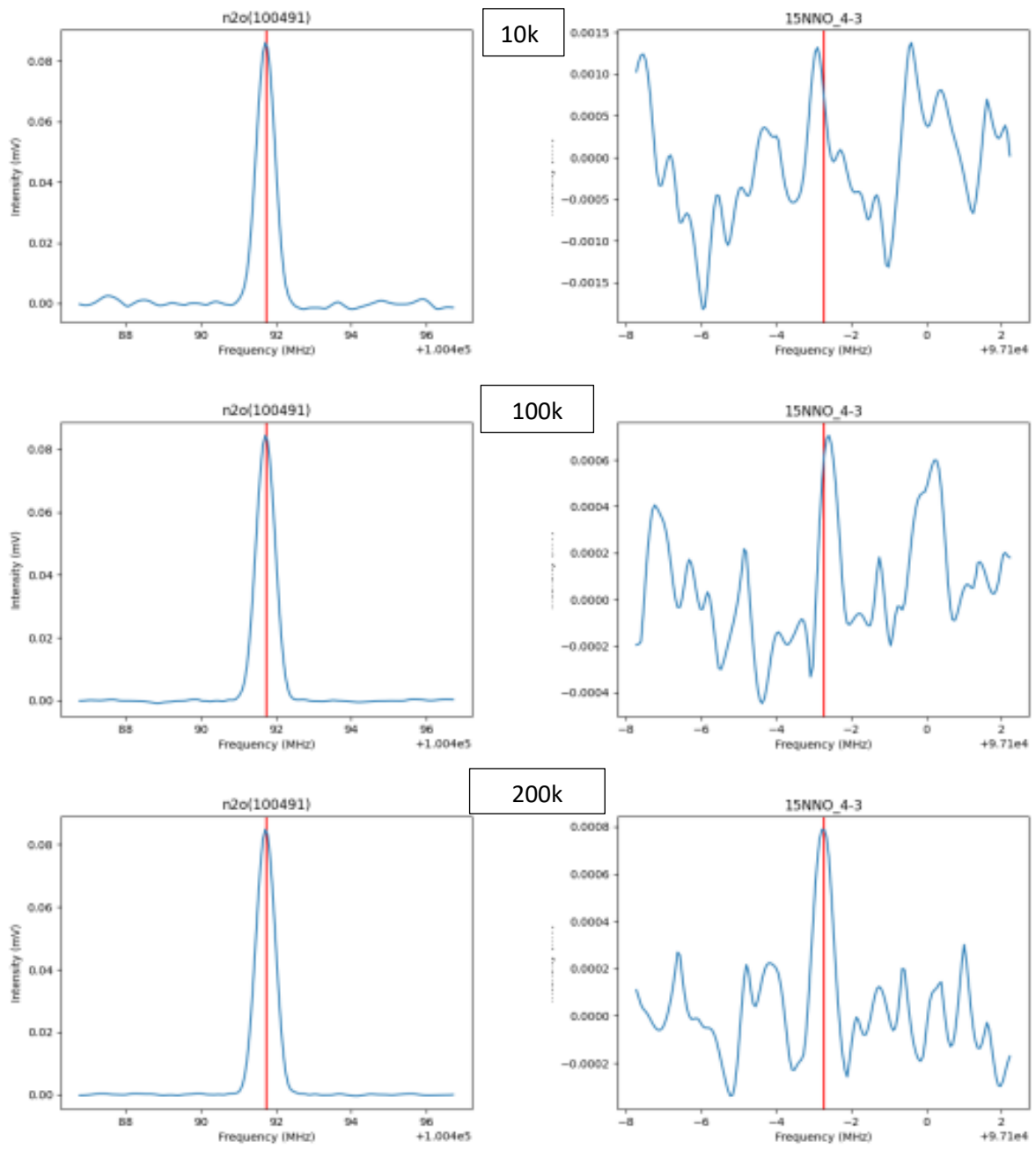
Para finalizar este apartado voy a hacer una comparativa entre los estados de vibración detectables a 1 millón de acumulaciones en HDR y Fast y los detectados a 10000 acumulaciones en método target.

Para target se visualizan todos los estados de vibración como podemos visualizar en la Tabla 14, pero en la Tabla 11 por el método empleado solo se consigue visualizar hasta el estado 2  $v_2$  (4). El razonamiento es porque con el método target aplicado en la Tabla 11 nos centramos en el punto concreto que queremos determinar y con los métodos empleados en la Tabla 14 que son HDR y Fast registramos todo el espectro.

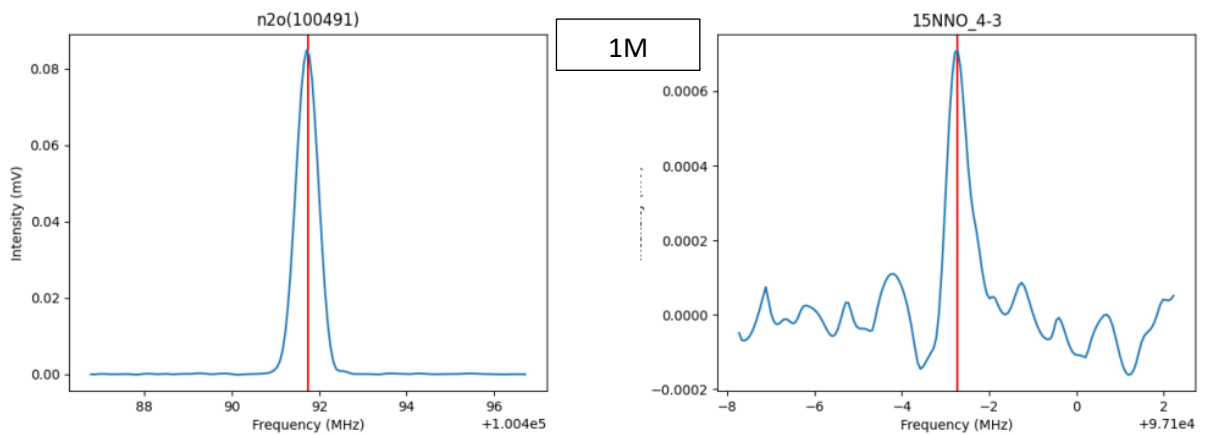
#### b. Comparativa de límites de detección en función del número de acumulaciones

En este caso queremos focalizarnos en ver la dependencia del límite de detección con el número de acumulaciones, lo que significa, a su vez, la dependencia con el tiempo de adquisición. Para ello mantendremos las mismas condiciones que en los casos precedentes: La presión del instrumento está a 40mTorr, la presión que sale de la botella al 1% de  $N_2O$  no diluido es 1,5 bares y la concentración del  $N_2O$  no diluido que sale de la botella a estas condiciones son 1000ppm y del  $^{15}NNO$  que vamos a estudiar son 36ppm.

<b>Tabla 15. Tabla del N<sub>2</sub>O en su estado fundamental y el isótopo <sup>15</sup>NNO en sus distintas acumulaciones</b>					
Analito	Transición	Nº de acumulaciones	Frecuencia (MHz)	Intensidad (µV)	Tiempos de adquisición (s)
Estado fundamental [36]	4←3	10k.100k.200k.1M	100491.7400	0.0849	
<sup>15</sup> NNO	4←3	10k	97097.27	0.0010	2
<sup>15</sup> NNO	4←3	100k	97097.27	0.0007	3
<sup>15</sup> NNO	4←3	200k	97097.27	0 0.0008	4
<sup>15</sup> NNO	4←3	1M	97097.27	0.0007	10







**Figura 30: Target del isótopo  $^{15}\text{NNO}$  en las distintas acumulaciones.**

Como conclusión de este apartado b, podemos observar en la Figura 30 que, al aumentar el número de acumulaciones mejoramos la relación de la señal buscada frente a la relación de señal/ruido. Vemos para el isótopo  $^{15}\text{NNO}$ , el cual, es el isótopo límite de detección que su señal es cada vez más clara a medida que aumentamos el número de acumulaciones.

Si que es verdad que, a menor número de acumulaciones, menor tiempo de adquisición, pero para este método no es trascendental seguir ese criterio, ya que como podemos observar en la Tabla 15, el tiempo de adquisición a 1 millón son 10s y a 10000 acumulaciones 2s.

### 6.2.2 Límites de detección por dilución de la muestra con el $\text{N}_2\text{O}$ .

Ahora vamos a trabajar con el  $\text{N}_2\text{O}$  en distintas concentraciones con el Argón (Ar), la finalidad de realizar estos análisis es observar comprobar si es lineal la relación entre la concentración y la intensidad de la línea, así como, ver cuál es el límite de detección del  $\text{N}_2\text{O}$ . Para ello vamos a hacer uso de unos controladores de flujo a la entrada del dispositivo, cedidos por el INTA. Estos controladores regulan el flujo del gas entre 5g/s y 0.1mg/s. Disponemos de dos controladores: uno regulará el flujo de la botella de  $\text{N}_2\text{O}$  al 1% en Argón (10 000ppm) y la otra el flujo de una botella de Argón (asumimos pureza 100%). La ratio entre ambos flujos nos va

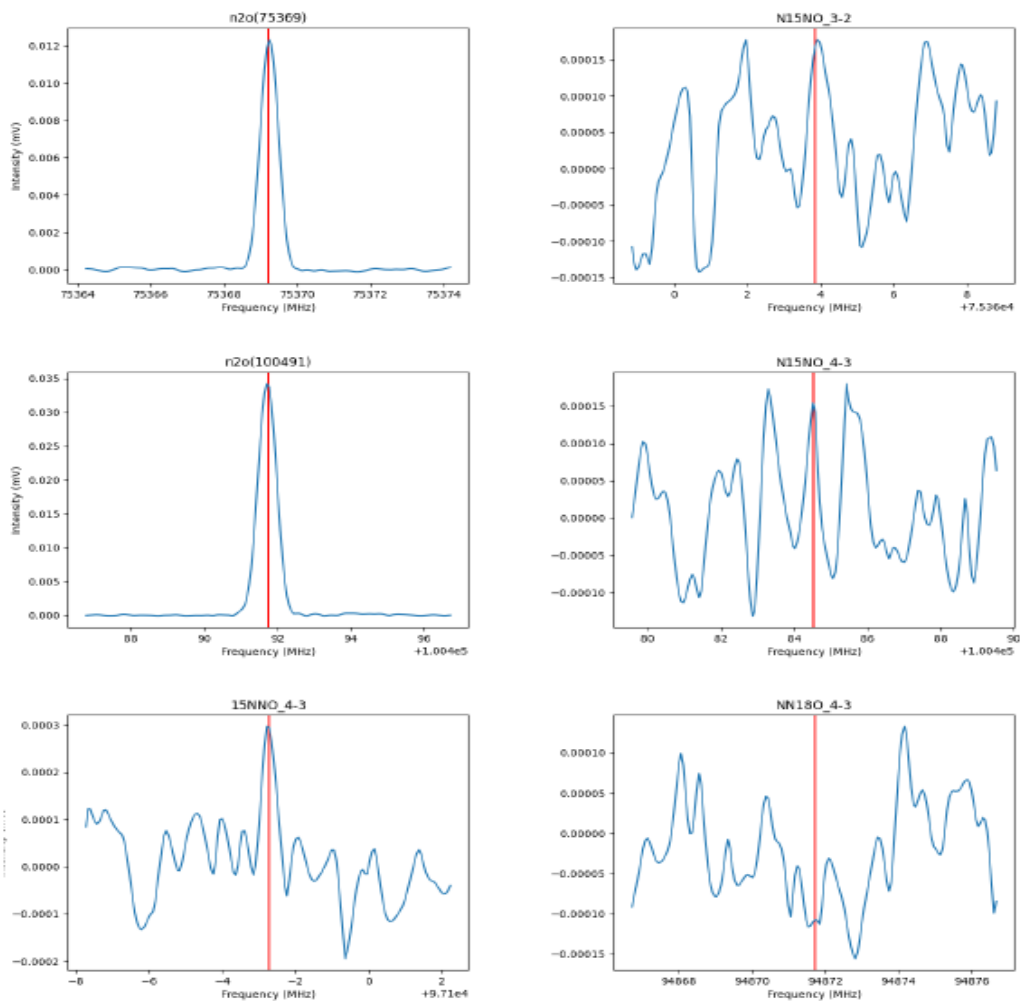
a determinar la concentración de  $N_2O$  que habrá en la celda. La Figura 31 muestra una imagen del dispositivo experimental.



**Figura 31: Dispositivo experimental de los controladores de flujo.**

En esta parte hemos recogido, entre otros, los espectros target de las líneas de los isótopos mayoritarios para diluciones de la botella con Argón de ratio; 1:1, 1:10, 1:200 y 1:400. Todos estos espectros están tomados bajo las mismas condiciones: 40mTor de presión en la celda, temperatura de 26°C, misma botella de  $N_2O$  al 1% en Ar, flujo de la turbo a 1500Hz y 1 millón de adquisiciones por línea.

A continuación, en la Figura 31 se muestran los espectros para dilución menos diluida (1:1, botella  $N_2O$ : Ar) a concentración del  $N_2O$  de 5000ppm.

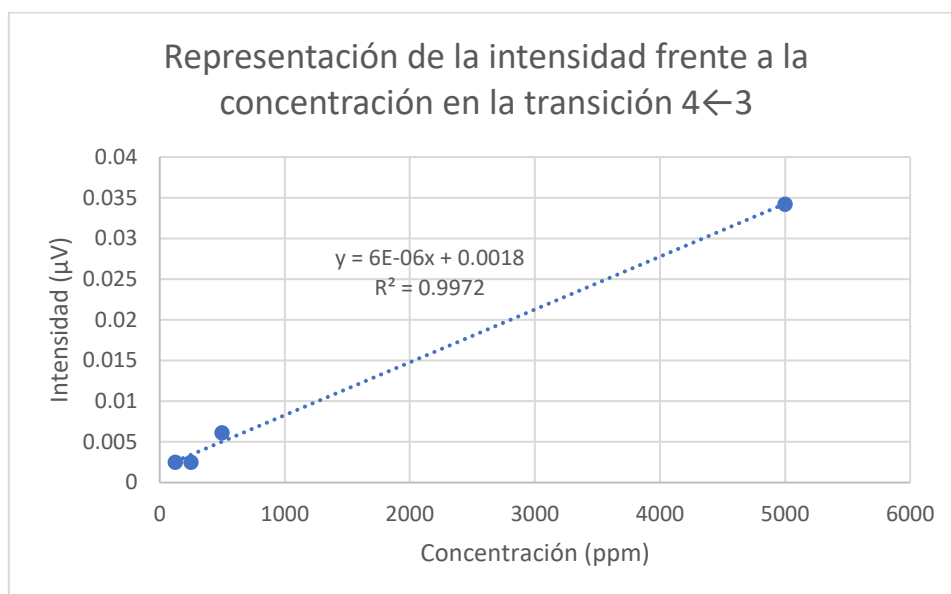


**Figura 31: Espectros observados para los isótopos del N<sub>2</sub>O en el método target para una dilución 1:1.**

En dicha Figura 31 se observan las transiciones del isómero mayoritario y únicamente la señal del isótopo <sup>15</sup>NNO, que para esta dilución tiene una concentración de 18ppm. Luego hasta el momento esta es la mínima concentración observada para las especies del N<sub>2</sub>O con 1 millón de acumulaciones (tiempo de adquisición unos 32 segundos). Para el caso de la dilución 1:10 (9ppm de <sup>15</sup>NNO), no se observa ninguna transición de ningún isótopo del N<sub>2</sub>O, a parte del mayoritario.

En la Tablas 16 se muestran los valores de las intensidades de las líneas del isótopo mayoritario  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  para las diferentes diluciones.

<b>Tabla 16. Tabla de intensidades para el isótopo mayoritario del N<sub>2</sub>O medidos a distintas diluciones y 1 millón de acumulaciones.</b>					
Isótopos [33]	Diluciones del N <sub>2</sub> O	Concentración en ppm	Transición	Frecuencia (MHz)	Intensidad (μV) Target
N <sub>2</sub> O (Parent)	1:1 En Ar (N <sub>2</sub> O 5mg/s + Ar 5mgs puro)	5000	3←2	75369.2000	0.0123
			4←3	100491.7400	0.0342
N <sub>2</sub> O (Parent)	1:10 En Ar (N <sub>2</sub> O 5mg/s + Ar 50mgs puro)	500	3←2	75369.2000	0.0022
			4←3	100491.7500	0.0061
N <sub>2</sub> O (Parent)	1:20 En Ar (N <sub>2</sub> O 5mg/s + Ar 100mgs puro)	250	3←2	75369.2000	0.0009
			4←3	100491.7500	0.0025
N <sub>2</sub> O (Parent)	1:40 (N <sub>2</sub> O 5mg/s + Ar 200mg/s puro)	125	3←2	75369.2000	0.0010
			4←3	100491.7500	0.0025



**Figura 32: Representación de la intensidad frente a la concentración en la transición 4←3.**

En dicha Tabla 16 se muestra que la intensidad de las transiciones disminuye en función de la concentración, aparentemente de manera lineal. Comprobamos en la Figura 32, donde se ha representado la relación concentración e intensidad, que ambos parámetros son linealmente dependientes para la transición 4←3.

## 7. CONCLUSIONES

En este Trabajo de Fin de Grado, se ha llevado a cabo la optimización de los parámetros de medición del espectrómetro FTMW de pulso chirped (CP-FTMW) en la región milimétrica (75-110 GHz). Para este propósito, se utilizaron el OCS y el N<sub>2</sub>O como moléculas de control, con el objetivo de facilitar la detección posterior de moléculas inestables o complejas, primero en el laboratorio y luego en el medio interestelar.

Lo primero que se ha realizado es la obtención tanto las predicciones del estado fundamental y de los isótopos del OCS como las del estado fundamental, isótopos y estados de vibración del N<sub>2</sub>O. Una vez identificadas las transiciones rotacionales de estas especies en el rango 75-110 GHz hemos llevado a cabo diferentes experimentos donde se han ido modificando

distintos parámetros como la presión, número de acumulaciones, límite de detención de las moléculas estudiadas.

En particular, en una primera fase hemos utilizado los distintos isótopos más abundantes del OCS en las transiciones  $7\leftarrow 6$  y  $8\leftarrow 7$ , con los métodos HDR y Fast Mode para ver si era capaz nuestro instrumento de detectarlos y mejorar los distintos parámetros comparando los resultados obtenidos en términos de intensidad de la señal, ratio señal/ruido, ensanchamiento de las líneas.

En la última parte hemos analizado el límite de detección del instrumento, y hemos visto la diferencia entre obtener el límite de detección del N<sub>2</sub>O diluido y no diluido. Se consiguió detectar para el caso del N<sub>2</sub>O no diluido hasta el estado de vibración  $\nu_2(2)$  en una concentración muy baja y para el N<sub>2</sub>O diluido he observado que puede llegar hasta una concentración de 50ppm, todo esto conlleva a una alta sensibilidad del experimento.

Los resultados obtenidos en este trabajo contribuyen significativamente a mejorar los estudios previos sobre la instrumentación en cuestión. Esto allana el camino para su uso futuro de manera más enfocada en la captura de espectros rotacionales de moléculas más complejas, que podrían ser detectadas en el medio interestelar.

## 8. REFERENCIAS

[1] J. A. Solís Portillo and M. Á. Trinidad Hernández, "ASTROQUÍMICA: LA QUÍMICA DEL ESPACIO," Jóvenes en la Ciencia, vol. 4, no. 1, 2018.

[1] <https://mcguirelab.mit.edu/chemistry.html>

[2] La revista Información Actualidad Astronómica, del Instituto de Astrofísica de Andalucía (IAA\_CSIC) aparece en el nº 25, de junio 2008

[3] MOLÉCULAS COMPLEJAS EN UNA PROTOESTRELLA ANÁLOGA AL SISTEMA SOLAR EN FORMACIÓN: OBSERVACIÓN CON EL TELESCOPIO ALMA A IRAS 16293-2422. Universidad de San Carlos de Guatemala. Alan Andrés García López, Asesorado por el Dr. Eduardo Adolfo Rubio Herrera Guatemala, abril de 2015.

[4] Coordinadores; SIMPOSIO EUSEBIO JUARISTI, LINDA R. MANZANILLA NAIM. La química, el funcionamiento del universo, los seres vivos y las actividades humanas.

[5] Grado en Ingeniería en Tecnologías de Telecomunicación. Idaira Rodríguez Yánez. Tutores: Víctor A. Araña Pulido y B. Pablo Dorta Naranjo Fecha: Junio de 2021. DISEÑO DEL RECEPTOR DE UN NUEVO RADIOTELESCOPIO DEL VGOS

[6] Implementación de un radiotelescopio. Beb Caal, Mayra Yucely; Diéguez González, Ana Lucía; Méndez Giono, José Antonio; Godínez Ortiz, Kevin Emanuel; Sagastume González, Carlos Daniel

[7] <http://www.iram-institute.org/>

[8] <http://www.eso.org/sci/facilities/alma.html>

[9] HIGH RESOLUTION LABORATORY SPECTROSCOPY S. Brunken and S. Schlemmer

[10] <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbonyl-sulfide-3D-balls.png>

[11] <https://www.airliquide.com/>

[12] J.M. Hollas, Modern Spectroscopy, Fourth, Wiley, 2004.

[13] C.E. Cleeton, N.H. Williams, Electromagnetic Waves of 1.1 cm Wave-Length and the Absorption Spectrum of Ammonia, 1934.

- [14] N.R. Walker, New opportunities and emerging themes of research in microwave spectroscopy, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 365 (2007) 2813–2828. <https://doi.org/10.1098/rsta.2007.0001>.
- [15] H. Møllendal, Strength from Weakness: Structural Consequences of Weak Interactions in Molecules, Supermolecules, and Crystals, in: A. Domenicano, I. Hargittai (Eds.), *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, 2002: pp. 11–29.
- [16] G.G. Brown, B.C. Dian, K.O. Douglass, S.M. Geyer, S.T. Shipman, B.H. Pate, A broadband Fourier transform microwave spectrometer based on chirped pulse excitation, *Review of Scientific*
- [17] ‘Spectra of Atoms and Molecules’, Peter F. Bernath.
- [18] DINAMICA DE UN CUERPO RIGIDO BERNARDO ARENAS GAVIRIA Universidad de Antioquia Instituto de Física 2012
- [19] THEORY OF ROTATIONAL SPECTROSCOPY’, Camilla Calabrese.
- [20] JKG Watson, “Espectros y estructura de vibración”, vol. 6, Elsevier, Ámsterdam, Oxford y Nueva York, 1977
- [21] EB Wilson, JB Howard, *J. Chem. Phys.*, 4, 260, 1936 Estas distorsiones se dejan ver en el Hamiltoniano de rotación:
- [22] W. Gordy, R.L. Cook, A. Weissberger, *Microwave molecular spectra*, Wiley New York, 1984.
- [23] Zou, L., Motiyenko, R. A., Margulès, L., & Alekseev, E. A. (2020). Millimeter-wave emission spectrometer based on direct digital synthesis. *The Review of Scientific Instruments*, 91(6), 063104. <https://doi.org/10.1063/5.0004461>
- [24] Products - research and education. (2020, marzo 23). Brightspec.com;



- [25] Manual Metering Valves ([www.swagelok.com](http://www.swagelok.com))
- [26] Stewart, M. (2019). Rotary pumps. En Elsevier eBooks (pp. 415-440). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809895-0.00005-3>
- [27] Turbomolecular Pump. (s/f). ULVAC SHOWCASE. Recuperado de <https://showcase.ulvac.co.jp/en/how-to/product-knowledge02/turbo-molecular-pump.html>
- [28] MANUAL BRIGHT SPEC. Research Series W-Band (75-110 GHz) Broadband mmWave Spectrometer. Version 2.4 Release Date: 23 February 2022
- [29] Electric Dipole Moment of Carbonyl Sulfide\* JOHN S. MUENTERT. Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Massachusetts. (Received 5 December 1967)
- [30] Submillimeter-wave spectrum of carbonyl sulfide: rare isotopic species. Kazuhiro Kubo, Takashi Furuya, and Shuji Saito\*. Research Center for Development of Far-Infrared Region, Fukui University, Fukui 910-8507, Japan. Received 27 May 2003; in revised form 22 August 2003
- [31] Peak Absorption Coefficients of Microwave Absorption Lines of Carbonyl Sulphidez. Kisiel\* and D. J. Millen. Christopher Ingold Laboratories, Department of Chemistry, University College London, 20 Gordon Street, London we 1 H OAf, UK
- [32] Molecular Dipole Moments and Stark Effects. III. Dipole Moment Detel~iinations\*. R. G. SHULMAN\* AND B. P. DAILEY Chemistry Department, Collmbia University, Xem York, Eno York and C. H. TovrNEs. Physics Department, Columbia University, Nm York, Xem York. Received December 30, 1948
- [33] B. J. Drouin and F. W. Maiwald (accepted 2005), J. Mol. Spec.
- [34] Wei-Jo Ting, Chun-Hung Chang, Shih-En Chen, Hsuan-Chen Chen, Jow-Tsong Shy, Brian J. Drouin y Adam M. Daly, "Medición de frecuencia de precisión de transiciones de N<sub>2</sub>O cercanas a 4,5 μm y superiores 150 μm", J. Opt. Soc. Soy. B 31, 1954-1963 (2014)

[35] Detection of interstellar N<sub>2</sub>O: A new molecule containing and N-O bond. L.M. Ziurys and A.J. Apponi, J.M. Hollis and L.E. Snyder

[36] 1) W. Ting, et al. J. Opt. Soc. Am. A, in press 2014. 2) M. Tachikawa, K. M. Evenson, L. R. Zink, and A. G. Maki, IEEE J. Quant. Electron. 32, 1732-1736 (1996) etc.

[37] Determination of highly excited rovibrational states for using generalized internal coordinates. José Zúñiga; Mercedes Alacid; Adolfo Bastida; Francisco J. Carvajal; Alberto Requena.