



CENTRO DE ASTROBIOLOGÍA
ASOCIADO AL NASA ASTROBIOLOGY INSTITUTE



GOBIERNO
DE ESPAÑA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



Instituto Nacional de
Técnica Aeroespacial

Departamento de Instrumentación
Unidad de Simulación de Ambientes Planetarios Y Microscopia
Centro de Astrobiología

Diseño e implementación de instrumentación científica basada en tecnología de vacío

**(Inyección de disoluciones líquidas en ultra alto vacío y cámara de
simulación de atmósferas planetarias. MARTE)**

Memoria presentada para optar al grado
de Doctor en Ciencias Físicas por
Jesús Manuel Sobrado Vallecillo

Dirigida por:
Prof. **José Ángel Martín Gago**

Tutor:
Dr. **Alejandro Gutiérrez Delgado**

Madrid, Junio del 2014

Departamento de Física Aplicada
Universidad Autónoma de Madrid

“No nos atrevemos a muchas cosas porque son difíciles,
pero son difíciles porque no nos atrevemos a hacerlas”
Lucio Anneo Séneca

“Uno no descubre nuevas tierras
si no pierde la orilla durante un largo rato”
A.Guide

good engineering takes time
El diseño en ingeniería es el uso de principios científicos, información técnica
e imaginación en la definición de una estructura mecánica, máquina o
sistema que ejecute funciones específicas con el máximo de economía y
eficiencia.
Rafael Cañadas Martínez

A Marta,
Jesús y Carla

Presentación y Agradecimientos

El trabajo que presento en esta tesis doctoral es el fruto de muchos años y de varios proyectos, más allá de lo que suele ser normal un periodo formativo y de investigación para la realización de una Tesis. Con el paso del tiempo, mi compromiso y madurez tecnológica ha crecido y me ha permitido afrontar proyectos innovadores dentro de las líneas de investigación del CAB, en el departamento de Instrumentación. Este compromiso me motivó para comenzar los estudios de doctorado, realizando el DEA en el departamento de mecánica, de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la UNED. Con este primer paso, mi jefe y posteriormente director de tesis, José Ángel Martín Gago, me abrió las puertas para poder desarrollarme profesionalmente en el área en la que se encuentra enmarcada esta tesis, que es la ciencia e ingeniería del vacío. Debo de agradecerle a él con gran afecto, el fruto de este trabajo, por su dedicación, dirección y en momentos clave su pasión por la ciencia.

Es importante comenzar citando el proyecto que me permitió comenzar a investigar y desarrollar una de las que es, en este momento, principales máquinas o sistemas de simulación dentro de la estructura del laboratorio; La cámara MARTE, financiada principalmente a través del proyecto REMS, que ha permitido que España envíe por primera vez un instrumento a Marte. Este proyecto nos integró en el departamento de Instrumentación y ha sido nexo de unión con líneas de desarrollo instrumental espacial. También me ha permitido trabajar con personas excepcionales, a las que siempre les estaré agradecido. Es el caso de Javier Martín Soler, con el que trabajé estrechamente en el desarrollo de la cámara MARTE y en la integración del sistema de polvo y que realizó la primera optimización del software de control y adquisición. Con Ricardo Ferrándiz, siempre dispuesto, con unas capacidades mecánicas y visión espacial sorprendentes a la par que eficaz. Con Juan Manuel Manchado, que le dedico parte de su tiempo mientras trabajaba en el SOLID en la cámara MARTE, a mejorar el software de la máquina. Con Eduardo Sebastián, por sus preguntas concienzudas, que me han hecho reflexionar sobre detalles que parecían irrelevantes. Con Julio Romeral, que es capaz de aportar datos en tiempo real sobre cualquier tema. Con Carlos Armiens que cuestionaba cualquier conclusión hasta la incertidumbre. También al Jefe del departamento, José Antonio Rodríguez Manfredi, por escuchar nuestras necesidades en el trabajo. No me olvidé de la empresa Tecnovac, que fue la que finalmente construyó la máquina en los talleres de Maques. Especialmente agradezco a Cesar Atienza, y a German Dorado su aportación y soluciones de mercado para llegar a cubrir todas las especificaciones requeridas dentro del presupuesto disponible. A Andrés Buendía de la UAM, con el que se diseñó el criostato de la máquina.

Posteriormente ha habido otros proyectos, que nos han permitido ir realizando mejoras en la máquina MARTE y equipando el laboratorio con componentes de vacío, que hemos empleado posteriormente para la parte de inyección de disoluciones líquidas en ultra alto vacío. Gracias al proyecto de protección planetaria de Carlos Briones y con la colaboración de Jorge Pla, adaptamos la cámara MARTE para cumplir el protocolo de descontaminación biológica (DHMR) de la ESA. También con el proyecto SOLID de Victor Parro, realizamos mejoras en el control de temperatura del portamuestras y realizamos adaptaciones mecánicas para muestras más grandes, como las del instrumento SOLID.

Del resultado de estas colaboraciones y la del proyecto RAMAN, para medir la desgasificación del "Epoxy" de la red de difracción del espectrómetro Raman, de lo que será la misión ExoMars de la ESA, pudimos diseñar y construir la cámara de vacío "IE3C", destinada a probar nuevos dispositivos instrumentales, antes de instalarlos en equipos de investigación de ultra alto vacío (UHV), como es el caso de la máquina SMS del CAB. Es en este momento cuando nos planteamos la necesidad de contar con un sistema altamente controlado de deposición de capas finas en UHV a partir de disoluciones líquidas, que ayuden a resolver cuestiones fundamentales de organización de moléculas básicas relacionadas con el origen de la vida. El componente fundamental o principal, fue la primera válvula de pulsos, que adquirimos gracias al proyecto "Organización y Quiralidad de Biomoléculas en Superficies", liderado por Eva Mateo. La construcción de la máquina, la adaptación de la válvula a una brida de vacío, así como los portamuestras, se realizó en el taller del ICMM-CSIC, gracias a la habilidad soldando con TIG de José Flores y de Miguel Cañas. Cuando nos decidimos a caracterizar la válvula, inyectamos disoluciones de Sal común y de nanopartículas de Oro, proporcionadas por Elena Casero de la UAM y caracterizadas con la ayuda de Miguel Moreno. También mediante SEM en el servicio de microscopía electrónica del ICMM-CSIC. Finalmente decidimos realizar una demostración de nuestra inyección con ATP, proporcionado por Carlos Briones, que pudimos caracterizar por STM con la ayuda de Rogger Palacios.

Quiero agradecer a mis compañeros de la Unidad de Simulación y al grupo Esisna que han dejado su tiempo y su esfuerzo en el laboratorio. Gracias a ellos, a sus preguntas y a sus necesidades en el día a día, he ido adquiriendo cada vez más conocimientos en el laboratorio.

Especialmente para ellos: José Ángel Martín Gago, Celia Rogero, Eva Mateo, Guillermo Muñoz, Pablo Merino, Martin Svec, Elena López, Rosa Jaudenes, Rogger Palacios, María Sánchez, Antonio Jiménez, Carlos Sánchez, Renaud Caillard, Gonzalo Otero, Anna Lisa Pinardi, Lucia Álvarez, Paqui López, Pedro de Andrés y Javier Méndez.

También a todas las personas con las que he compartido el espacio de trabajo en el CAB, de los que he aprendido a desenvolverme más allá del laboratorio. Mi agradecimiento a Pedro Castro, Rosa, Gloria, Mayte, Tatiana, Macarena e Inma.

Por último a Marta, que ha hecho todo lo posible, para que pudiera dedicar tiempo a terminar este trabajo.

Gracias.

Madrid, Junio del 2014

Índice General

Capítulo 1. Resumen	13
1.1 Hipótesis y organización de la tesis	17
Capítulo 2. Introducción	21
2.1 Inyección de capas atómicas y moleculares	23
2.2 Simulación planetaria	26
Capítulo 3. Vacío, instrumentación y técnicas experimentales	35
3.1 Introducción al vacío	37
3.2 Instrumentación	42
3.2.1 Válvula de inyección atómica	42
3.2.2 Espectrómetro de masas cuadrupolar en radio frecuencia	44
3.2.3 Portamuestras	49
3.2.4 Medidores de vacío	52
3.2.5 Bomba de vacío Turbo Molecular	58
3.2.6 Dispositivos para medir temperatura y humedad ambiental en sistemas de vacío	62
3.2.7 Control Proporcional Integral y Derivativo (PID) de la temperatura y la presión	65
3.3 Técnicas experimentales	68
3.3.1 Espectroscopia de Rayos X (XPS)	68
3.3.2 Microscopia de efecto túnel (STM)	70
3.3.3. Desorción programada en temperatura (TPD)	72
Capítulo 4. Sistemas experimentales diseñados, construidos y utilizados	75
4.1 IE3C	77
4.1.1 Determinación de la velocidad de bombeo	83
4.1.2 Horneo de la cámara IE3C	85
4.2 SMS	87
4.2.1 Cámara INTRO	91
4.3 MARTE	98
4.3.1 Tapa inferior	101
4.3.2 Portamuestras	102
4.3.3. Cuerpo fijo	105
4.3.4. Cuerpo móvil	107
4.3.5. Tapa superior	109
4.3.6. Cámara del polvo	110
4.3.7. Configuraciones modulares de MARTE	112
Capítulo 5. Inyección de disoluciones líquidas. Bio-Moléculas	115
5.1 Inyección de líquidos desde un entorno de UHV	117

5.1.1 Descripción del sistema experimental.....	118
5.1.2 Proceso típico de inyección en vacío	121
5.1.3 ¿Gota o espray?	131
5.2 Evaporación de disolución salina en UHV.....	160
5.2.1 Estructura de la Sal	163
5.2.2 Evaporación de la sal	163
5.3 Deposición de ATP sobre superficies metálicas en UHV	166
5.3.1 Protocolo experimental	166
5.3.2 El sustrato: Preparación de la superficie	169
5.3.3 El ATP.....	171
5.3.4 Deposición de ATP sobre Cobre (110).....	173
5.4 Conclusiones	191
Capítulo 6. Simulación de Atmosferas Planetarias. Marte.....	193
6.1 El planeta Marte y su atmósfera	195
6.2 MARTE.....	198
6.2.1 Presión	199
6.2.2 Composición de gases.....	204
6.2.3 Temperatura	204
6.2.4 Generación de polvo	210
6.2.5 Radiación Solar ultravioleta	219
6.3 Estación meteorológica REMS de la misión MSL de NASA	221
6.3.1 Sensor de temperatura del aire (ATS).....	224
6.3.2 Sensor de presión.....	232
6.3.3. Sensor de radiación ultravioleta.....	244
6.4 Composición gaseosa en MARTE en función de la temperatura.....	255
6.4.1 Atmósfera de MARTE con control dinámico de la presión	256
6.4.2 Atmósfera de MARTE en estático	264
6.5. Conclusiones	267
Capítulo 7. Futuro de los desarrollos tecnológicos	271
Capítulo 8. Anexos.....	275
8.1. Instrumentación virtual con LabView®	277
8.1.1. Instrumentación en IE3C y SMS	277
8.1.2. Instrumentación en MARTE.....	278
8.2. Diseño CAD en 3D con SolidWorks®.....	282
8.3. Premios.....	283
8.4 Curriculum, publicaciones.....	284
Capítulo 9. Bibliografía	287

Capítulo 1.

Resumen

Hoy en día es prácticamente imposible adentrarse en cualquier área de conocimiento sin que la tecnología o los desarrollos técnicos tengan un peso importante sobre nuevas líneas de investigación científica. El vacío forma parte imprescindible de la mayoría de técnicas analíticas que existen actualmente en ciencia de materiales. Este conocimiento es fundamental para entender por ejemplo cómo interactúan dos cuerpos o sustancias cuando entran en contacto. La importancia de este fenómeno es vital para entender procesos como la catálisis, la organización y auto-organización molecular, así como otros procesos que se ponen de manifiesto en lo que se conoce como nanociencia y nanotecnología. En esta tesis se presentan dos nuevos desarrollos tecnológicos dentro de una misma área que es el de la ciencia e ingeniería del vacío.

En este contexto se ha desarrollado un nuevo método de inyección especialmente interesante para estudiar moléculas en disoluciones líquidas. Muy importante para disoluciones de interés biológico, ya que este tipo de moléculas o macromoléculas pierden su estructura en el caso de que se sequen. Por este motivo tampoco pueden evaporarse directamente en vacío. Este sistema intenta resolver de manera sencilla, la imposibilidad de introducir muestras líquidas en un ambiente de ultra alto vacío (UHV), en el que la propia presión de vapor del disolvente hace imposible que la presión descienda. Actualmente este proceso se realiza dejando secar una gota en el aire y por tanto se mezcla el soluto con impurezas de la atmósfera. De este empeño por avanzar tecnológicamente en cómo se puede inyectar disoluciones líquidas de origen orgánico en UHV, como es el Trifosfato de Adenosina (ATP), elemento principal en el intercambio energético dentro de la célula, se ha desarrollado un dispositivo partiendo de una válvula, que mediante pulsos inyecta capas atómicas que podemos controlar. Este método lo llamaremos inyección de capas atómicas o ALI (Atomic Layer Injection).

A partir de aquí entran distintas técnicas experimentales de física de superficies, que en los últimos años se han consolidado y han permitido estudiar el comportamiento de moléculas individuales sobre distintos sustratos. Técnicas como la microscopía de efecto túnel (STM) y técnicas espectroscópicas que permiten la investigación de la composición química en la superficie del sustrato in situ mediante espectrometría de Rayos-X (XPS) antes y después de haber realizado la inyección, así como la comparativa con la de desorción programada en el tiempo (TPD), que permite realizar un estudio cualitativo de los elementos depositados en la inyección, así como establecer los parámetros de energía de enlace (absorción-desorción).

Todo este proceso se ha realizado en dos cámaras de vacío, diseñadas y construidas íntegramente en el Centro de Astrobiología [1]. En la primera, conocida como SMS [2], se realiza el grueso de los experimentos en su fase

avanzada, ya que posee las técnicas analíticas para ello (XPS, STM, TPD). La segunda cámara de vacío, IE3C, fue concebida como cámara experimental de pruebas para nuevos desarrollos tecnológicos en este área de conocimiento. En esta cámara se han desarrollado los protocolos y los procedimientos, sirviendo de pruebas antes de su integración definitiva en SMS. En IE3C es donde se ha realizado todo el trabajo tecnológico, como integración de hardware en cuanto a la válvula de inyección atómica, el espectrómetro de masas, la balanza de cuarzo, el medidor y las bombas de vacío, así como el software necesario para la captura de datos.

La segunda parte de la tesis está íntimamente relacionada también con el vacío, pero desde otra escala de magnitud. En este caso se ha desarrollado una nueva cámara de vacío conocida como MARTE, destinada a la simulación de condiciones ambientales planetarias, principalmente como los del planeta Marte y de forma que sirva como banco de pruebas para nuevos desarrollos instrumentales. El contexto de este diseño es el de poder valorar nuevos dispositivos electromecánicos y equipos de detección biológica que han sido o serán enviados al espacio en misiones espaciales.

El alto coste que supone enviar cualquier objeto al espacio y el tiempo necesario, además del esfuerzo que supone desarrollar instrumentación apta para trabajar en condiciones extremas de presión, temperatura y radiación, es lo que ha potenciado el diseño y concepción de nuevos sistemas experimentales de vacío, que traten de cubrir el mayor campo de posibilidades de simulación.

En la cámara MARTE, se han realizado las pruebas de algunos de los dispositivos de la estación medioambiental REMS (Rover Environmental Monitoring Station), de la misión MSL (Mars Science Laboratory) que se encuentran a bordo del vehículo Curiosity de la NASA (National Aeronautics Space Administration). En concreto se han realizado las pruebas de los siguientes instrumentos: Dispositivo de medida de la presión. Dispositivo de medida de la temperatura del aire y las de deposición de polvo y lectura de los fotodiodos del dispositivo UV.

En la cámara MARTE, se hizo un esfuerzo de diseño, para poder convertirla en una cámara funcional de pruebas más allá del planeta rojo, por lo que su concepción modular, ha permitido validar el protocolo de protección planetaria de la ESA (European Space Agency), así como de servir de pruebas funcionales a instrumentos de detección de vida que se están desarrollando para ser enviados al espacio en la siguiente década.

1.1 Hipótesis y organización de la tesis

La principal hipótesis de trabajo es abrir una nueva línea de investigación en superficies para la deposición de un soluto (moléculas orgánicas, inorgánicas, nanopartículas) desde la disolución que lo contiene en un ambiente de UHV. Determinar qué condiciones son más favorables para que las moléculas puedan reaccionar con la superficie del sustrato en un ambiente lo más limpio posible, y discriminar a través del tamaño de las partículas o moléculas, su concentración, solubilidad, presión de vapor y tiempo de inyección, cuales son las más adecuadas para efectuar esta técnica.

Para realizar esta técnica hemos tenido que realizar modificaciones a los equipos de vacío existentes. Se ha adaptado la cámara de introducción de muestras (cámara INTRO), para que con una presión base de 10^{-9} mbar sea la adecuada para realizar las inyecciones, y de este modo no influir en la presión base de la cámara analítica de 10^{-10} mbar. Por tanto la hipótesis principal es la siguiente:

- Crear un sistema mecánico en el que seamos capaces de alojar una disolución e inyectarla a través de una válvula de pulsos, y que por inyección en el momento de apertura de la misma, se produzca una evaporación del disolvente en la superficie de la muestra y deje interaccionando con la superficie parte del soluto. Para conseguir esto, hemos utilizado un gas de arrastre que nos ayude a favorecer la inyección en el momento de apertura de la válvula con una presión base de 10^{-9} mbar.

En cuanto a la segunda parte de la tesis, la que se refiere al diseño y caracterización de simuladores de sistemas planetarios, hemos partido de los datos climatológicos de misiones espaciales anteriores como: Viking [3], los vehículos Sojourner [4], Spirit y Opportunity, así como la sonda Phoenix [5], que nos han permitido establecer unos márgenes en cuanto a las variables a meteorológicas del planeta Rojo.



FIG 1.1: Modelos de papel a escala 1:12 de algunas misiones (vehículos y sondas) realizadas con éxito por la NASA a Marte. De izquierda a derecha Curiosity, Sojourner con Pathfinder, Viking y Spirit (1:20). Se aprecian las dimensiones con el modelo a escala del astronauta.

A partir de los parámetros recogidos en estas misiones espaciales (**figura 1.1 y 1.2**), como los obtenidos desde el exterior por medio de los satélites Mars Express, Mars Odyssey, y Mars Reconnaissance Orbiter [6], poder determinar la composición atmosférica [7]. Con estos datos, el punto de partida ha sido el siguiente:

- Diseñar y construir un sistema de vacío, que simule las condiciones climatológicas del planeta rojo con las siguientes variables: Presión, composición de gases, temperatura superficial, temperatura ambiental, radiación UV y un generador de polvo.
- Debe de ser una plataforma tecnológica para probar los sensores ambientales de la estación meteorológica REMS, actualmente a bordo del Curiosity.
- Debe adaptarse a diferentes entornos planetarios o ambientes extremos con el fin de probar nueva instrumentación como carga útil de futuras misiones espaciales.
- Debe de ser modular, pensada para distintas geometrías y volúmenes, así como otras funcionalidades en relación con los procesos y procedimientos en el entorno espacial. Debe de poder cumplir los requisitos de protección planetaria [8] para descontaminación de carga biológica (DHMR. Dry Heat Microbiological Reduction) [9].



FIG 1.2: Modelos de papel a escala 1:48 de algunas misiones (orbitadores) realizadas con éxito por la NASA y la ESA a Marte. De izquierda a derecha MRO y Viking (1:24) de la NASA y Mars Express de la ESA.

La tesis está organizada de la siguiente manera:

En el **capítulo 2** se introduce el trabajo en el contexto de instrumentación de vacío para dos regímenes de vacío distintos y por tanto de dos funcionalidades distintas. Se habla de los avances tecnológicos que suponen la deposición de moléculas intactas desde temperatura ambiente en un ambiente acuoso. Para la otra escala de magnitud, se realiza una introducción sobre el estado del arte en cuanto a otras cámaras de simulación y las principales novedades y nuevas funcionalidades desarrolladas para el caso de Marte. Por último se describe la Unidad de simulación del CAB como el lugar donde se ha desarrollado la tesis.

Las propiedades del vacío y los conceptos fundamentales del mismo, así como alguna instrumentación utilizada y toda la desarrollada a partir de componentes comerciales se presentan en el **capítulo 3**. También se presentan algunas de las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de la inyección y de las superficies.

En el **capítulo 4**, se muestran los sistemas experimentales diseñados, contruidos y utilizados. La máquina o sistema de vacío IE3C, que es la cámara utilizada como equipo de pruebas para nuevos desarrollos instrumentales en régimen de UHV de la unidad de simulación de ambientes planetarios del CAB. La máquina SMS, que es la que aloja todas las técnicas experimentales de análisis, y en la que se adapta la cámara de introducción de muestras para realizar la inyección de moléculas. Y por último la cámara

MARTE, que es la utilizada para simular condiciones ambientales planetarias desde presión atmosférica, hasta alto vacío.

El grueso de la tesis en lo concerniente del diseño del sistema de inyección en régimen de UHV se muestra en el **capítulo 5**. Se detalla el proceso físico de la inyección en vacío, la formación de microgotas, su evaporación y comportamiento en la superficie de la muestra. Se describe la preparación de la muestra, en nuestro caso Cobre monocristalino (110), así como el proceso de puesta a punto de la VDA (Válvula de Disposición Atómica), utilización y limpieza. Se presentan las moléculas a estudio, así como los resultados y las practicas utilizadas con distintas moléculas que han permitido optimizar la técnica, comenzando por la sal común o Cloruro Sódico, nanopartículas de Oro y terminando con el ATP. Se presentan los resultados experimentales mediante las distintas técnicas experimentales y se aporta un método altamente controlado, para convertir la técnica en éxito a la hora de depositar moléculas orgánicas líquidas.

Para la parte del régimen de vacío grueso, se describen como se parametrizan todas las variables ambientales en la cámara MARTE en el **capítulo 6**, que constituye la segunda parte fundamental de la tesis. Se muestran algunos de los resultados de la estación meteorológica REMS que validan los requisitos funcionales en la cámara Marte. También se detalla la simulación de las condiciones ambientales de Marte a distintas temperaturas.

En el **capítulo 7**, se habla sobre el futuro de la investigación en ambos campos (inyección líquida y simulación de ambientes planetarios), así como las mejoras que se podrían desarrollar en ambos sistemas experimentales.

En el **capítulo 8**, se encuentra el *curriculum vitae*, también anexos importantes como es el diseño y desarrollo de instrumentación virtual (instrumentación no real, implementada mediante software a través de un GUI (Graphical User Interface)) utilizada para la optimización de los datos experimentales, así como para su explotación. También se detalla el proceso de diseño mecánico mediante software CAD de 3D, que ha permitido optimizar toda la geometría de los experimentos a la hora de calcular distancias y ángulos óptimos.

En el **capítulo 9**, se recoge la bibliografía utilizada.

Capítulo 2.

Introducción

2.1 Inyección de capas atómicas y moleculares

La formación de capas atómicas en la superficie de una muestra [10], es un proceso que se realiza normalmente en ultra alto vacío para fabricar nuevos materiales de baja dimensión libres de contaminantes.

Alcanzar el nivel de vacío más bajo es determinante para asegurar la máxima limpieza a nivel atómico. El nivel de presión base o umbral nos indica el tiempo disponible para la realización de experimentos sin el peligro de contaminar la superficie de la muestra. De este modo se pueden realizar experimentos con garantías de limpieza entre 6 y 9 horas sin contaminación, cuando en la cámara de vacío tenemos una presión base en el rango de 10^{-10} mbar.

Este objetivo de limpieza a nivel atómico se consigue a partir de una presión base del orden de lo que se conoce como ultra alto vacío. En UHV por tanto se minimiza la contaminación, debido principalmente a la desgasificación de las paredes de la cámara de vacío, ya que en régimen molecular la interacción de los gases residuales se realiza principalmente con las paredes de la cámara de vacío.

Esta restricción de la presión de la cámara destinada a la creación de capas atómicas y moleculares se puede relajar bastante, dependiendo del tipo de capa atómica que se desee crear y del empleo final que se le vaya a dar. Por ejemplo, las restricciones de para fabricar circuitos integrados, son más restrictivas que las necesarias para el recubrimiento metálico de superficies plásticas.

A partir de las técnicas principales que hablaremos más adelante de ellas, se han desarrollado variaciones para depositar sustratos en distintas condiciones, dependiendo de la presión, tipo de muestra y sustrato, reactividad química, temperatura, etc,....

Las técnicas principales son las siguientes:

- PVD (Physical Vapour Deposition), [11].
 - Evaporación térmica, Ablación Laser o PLD, Arco catódico, Proyección térmica
 - MBE (Molecular Beam Epitaxy), [12]
 - Bombardeo catódico "Sputtering"
 - Por haces de iones
- CVD y MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition), [13]
 - ALD (Atomic Layer Deposition), [14].
- Electrospray [15].

- **Inyección de disoluciones líquidas** o ALI (Atomic Layer Injection).

Estas son algunas de las técnicas más representativas para la creación de capas atómicas y moleculares en superficies. La principal diferencia estriba en el hecho de que las dos primeras parten desde compuestos sólidos o gases, y las dos últimas son de líquidos.

La industria electrónica, o más concretamente la de semiconductores, ha sido la gran impulsora tecnológica para el avance en las técnicas de deposición de monocapas. Esta tecnología se desarrolló siguiendo dos caminos. Por un lado, gracias a los avances en las bombas de vacío secas que permiten que no se produzca contaminación mientras se fabrican las obleas de semiconductores. Por otro lado, debido al desarrollo de las nuevas técnicas litográficas y de formación de monocapas partiendo desde compuestos gaseosos o sólidos de distintos materiales. De esta manera se han desarrollado las técnicas mencionadas anteriormente, CVD y MBE.

Un nuevo avance tecnológico desde hace pocos años consiste en la posibilidad de inyectar, o más bien depositar, solutos desde disoluciones líquidas, así como medir la composición química mediante técnicas de análisis de superficies desde muestras líquidas [16]. Desde un punto de vista biológico, las muestras diluidas toman un gran interés científico, debido a que la mayor parte de las células que participan en procesos relacionados con la vida se encuentran en este ambiente, y por tanto en su medio natural.

La principal ventaja de muestras disueltas o diluidas es que su interacción con el medio es totalmente estable, siendo un caso frecuente su hidrolización o fragmentación en otros compuestos estables químicamente. Esta interacción no se rompe mientras el compuesto este hidrolizado, siendo la principal diferencia con la evaporación molecular, en la que es necesario sublimar el soluto para que este sea capaz de viajar a través de un entorno de vacío [17].

Una inyección de agua en un sistema de vacío causa instantáneamente un brusco aumento de presión, debido a que la presión de vapor del agua a temperatura ambiente es de 22mbar, lo que quiere decir que el agua permanece en equilibrio entre las fases vapor y líquido hasta una presión de 22mbar y que por debajo de esta se evapora dependiendo del entorno de vacío de manera instantánea.

Experimentalmente, el tiempo durante el que realizamos la inyección está relacionado con la temperatura, la presión diferencial en el momento de la inyección, la cantidad de disolución inyectada, el tipo de bombeo del sistema de vacío y con la velocidad efectiva de bombeo. Se ha de conseguir que

durante la inyección el tiempo de alta presión sea mínimo, para una rápida recuperación de la presión en el sistema de inyección, que permita el estudio de las técnicas espectroscopias en las mejores condiciones posibles. Por último, se ha de conseguir que el disolvente no entre en acción con la muestra, sobre todo en muestras no metálicas, en las que el agua puede reaccionar fuertemente con la superficie.

Entre las dos técnicas de inyección de líquidos más extendidas existen grandes diferencias. La primera y más consolidada es conocida como Electrospray [15, 18], trata de inyectar micro gotas en el sistema de vacío a través de un capilar en el que se produce un alto campo eléctrico. Este campo eléctrico debido a la tensión superficial y el momento dipolar de la disolución forma un espray, que es conducido al sistema experimental a través de distintas etapas de vacío mediante bombeo diferencial. De este modo es técnicamente posible introducir una muestra desde presión atmosférica hasta una presión de 10^{-9} mbar. La desventaja de este método es que es solo valido para disoluciones con momento dipolar y además para muestras con un relativo volumen y por último, el alto coste y mantenimiento de un sistema en el que es necesario varias etapas de bombeo (bombas de vacío, medidores, válvulas), para mantener con éxito la deposición mientras se mantiene limpio el substrato en condiciones de ultra alto vacío.

Sin embargo, el nuevo desarrollo tecnológico que presentamos aquí, permite depositar moléculas aprovechando la tecnología de inyectores. En nuestro caso, con una válvula de pulsos inyectamos una cantidad mínima de disolución en condiciones de UHV, de tal modo que la presión de la cámara sufra una gran variación pulsada, recuperándose fácilmente. Es el mismo efecto que sucede con una fuga virtual. El disolvente es rápidamente evaporado mientras el soluto viaja en vacío aprovechando la gravedad, o la diferencia de presión.

El sistema desde el punto de vista de la ingeniería es enormemente sencillo, ya que con equipamiento normal de vacío (bomba Turbo molecular y un medidor de vacío) y aprovechando la diferencia de presión, es posible controlar la inyección. Además es válido para todo tipo de muestras diluidas independientemente de que posean o no momento dipolar, en el que el único factor para el éxito son factores geométricos y físicos, como puede ser la presión y el tipo de gas de arrastre, así como la concentración de la disolución, que puede afectar a que la salida del inyector se obture después de varios usos.

2.2 Simulación planetaria

El espacio está esencialmente vacío. Parece por tanto evidente, que los avanzados sistemas de vacío actuales pueden ayudarnos a comprender mejor procesos y mecanismos que ocurren fuera de la atmósfera terrestre [19]. No sólo en el espacio interestelar, sino también sobre la superficie de muchos de los planetas y objetos celestes en los que su presión atmosférica es menor que la terrestre. Así, un sistema de vacío puede ser un entorno adecuado donde recrear diferentes ambientes espaciales controlando algunos de los parámetros físicos del sistema para poder aprender sin necesidad de desplazarnos materialmente.

Las misiones espaciales presentan un número elevado de inconvenientes. Una de las principales críticas que han recibido siempre es su elevado coste. Por ejemplo, una misión "económica" a Marte, como pudo ser la Mars Express [20], tuvo un costo aproximado de unos 1000 millones de euros. Otro inconveniente es el largo tiempo necesario para realizarlas, ya que desde que una misión se concibe en los despachos hasta que se concluye pasa más de una década. Parece por tanto necesario asegurar todos los parámetros, y para ello, probar y calibrar lo mejor posible y en las mismas condiciones de operación, la instrumentación de la misión. Este es el marco en el que hay que entender la simulación en sistemas de vacío. Como una plataforma que nos permite reproducir condiciones planetarias e interestelares. Esta simulación por tanto, tiene un doble objetivo. Por una parte preparar las misiones espaciales y por otra ayudar a entender los resultados obtenidos por las mismas.

La simulación de un problema complejo permite acotar y separar de forma controlada las variables relevantes de un sistema aislado. Es una manera de resolver pequeños problemas obteniendo valiosa información sobre el funcionamiento de sistemas en condiciones muy específicas. De este modo se van creando parámetros o esquemas de comportamiento que son fácilmente reproducibles, si se respetan todas las variables iniciales. Es importante conocer las limitaciones de la simulación. Al realizar la simulación en la Tierra, son dos normalmente los factores limitantes, las dimensiones de la cámara de vacío y la gravedad. Este último es el menos relevante en la mayoría de las simulaciones, sin embargo en las simulaciones atmosféricas con polvo, es importante tener en cuenta la gravedad del entorno planetario a simular. Normalmente las dimensiones son más importantes, ya que limitan los diferentes gradientes de presión y temperatura, así como los niveles de radiación en función de la altura a la superficie. El volumen interno de una cámara así como la superficie interna limitan la transferencia de energía (calor), y por tanto la homogeneidad interna.

La simulación espacial y más concretamente la planetaria, permite recrear distintos ambientes mediante el uso de entornos de vacío [21]. Daño del ADN por la radiación espacial [22, 23], estabilidad de fases cristalinas de minerales en la superficie de Marte [24], comportamiento de sensores frente al polvo marciano [25] o supervivencia de esporas en un viaje espacial o superficie planetaria, son algunos ejemplos de una interminable lista interdisciplinar de temas que se pueden estudiar en equipos de simulación. Veremos cuáles son los parámetros importantes para reproducir una atmósfera planetaria en un laboratorio.

Las primeras cámaras de vacío destinadas a la simulación planetaria y espacial, se crearon en la década de los años 60 como apoyo a las primeras misiones espaciales (programa Gemini y Mercury), que terminaron en las misiones "Apollo" [26]. Hoy día, los principales usos científicos tienen una fundamentación astrobiológica, sobre todo en el sistema solar (Marte, Titan, Europa, colas de cometas, etc,...), siendo uno de los nodos de aplicación más importante actualmente "Europlanet" [27].

Un entorno espacial se puede caracterizar en función de muchos parámetros, que cruzados dan como resultado la recreación de un sistema concreto (**figura 2.1**). Las principales variables que definen un sistema de simulación en un entorno espacial son la presión total, la composición de gases, la temperatura local o en la superficie de objetos planetarios, la temperatura ambiental, y la radiación recibida. En aplicaciones especiales, sobre todo en ambientes superficiales también se incluye el polvo y el viento.

Estas variables son muy generales. Para poder implementar una instrumentación adecuada que responda a un determinado problema, es necesario conocer su rango de variación. A partir de este dato se desarrolla la tecnología necesaria para poder controlar y monitorizar estas variables en un entorno de vacío. Vamos a hacer un repaso de los rangos de cada una de ellas y del tipo de instrumentación que deberíamos utilizar en cada caso.

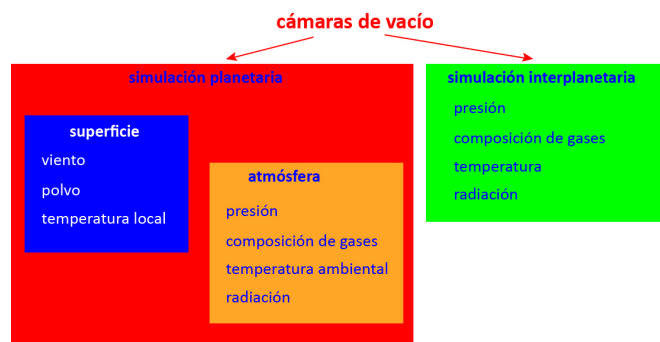


FIG 2.1: Cuadro de categorías para las principales variables de un sistema de simulación.

Categoría	Cámara o sistema de simulación
■	Mars Surface Wind Tunnel (MARSWIT) at NASA-Ames Research Center, USA [28]
■	Mars Environment Wind Tunnel. Low Density Wind Tunnel, at the Southwell Laboratory Of Oxford University 's department of Engineering Science, UK [25]
■	Mars Simulation Wind Tunnel, at Aarhus University, DENMARK [29]
■	Túnel de viento del REMS del Centro de Astrobiología, CSIC-INTA, ESPAÑA
■	Planetary Atmospheres and Surfaces Chamber, PASC at Centro de Astrobiología, INTA-CSIC, SPAIN [21]
■	The Mars Environmental Simulation Chamber (MESCH), University of Aarhus, DENMARK [30]
■	Planetary Environment And Analysis Chamber (PEACH) at Washington University in St. Louis, USA [31]
■	Mars Surface Simulation Laboratory. Aberystwyth University
■	Mars Atmosphere Simulation Chamber at VUA and OU
■	Titan Simulation Chamber at OU
■	Mars Simulator, DLR, GERMANY [32]
■	EXOCAM, Service d'Aéronomie, FRANCE [33]
■	ANDROMEDA, Arkansas-Oklahoma Center for Space and Planetary Sciences, USA [34]
■	Combined atmospheric simulation chamber and solar simulator, ESTEC, The Netherlands
■	Mars Simulation Chamber Kennedy Space Center, USA [22]
■	Mars Simulation Chamber Space Research Institute Austria [35]
■	Mars brines experimental apparatus, Department of Space Studies, Boulder, USA [36]
■	SAM., Simulatore di Ambiente Marziano. Department of Astronomy, Padua, Italy [37]
■	SURFRESIDE (1&2). Raymond and Beverley Sackler Laboratory, The Netherlands [38, 39]
■	ISAC, Interstellar Astrochemistry Chamber, at Centro de Astrobiología, INTA-CSIC, Spain [40]
■	MARTE. Cámara de Simulación de Marte, CAB (INTA-CSIC), Spain [41]

Tabla 2.1: Cuadro resumen de algunos de los sistemas de simulación de ambientes planetarios e interplanetarios. Los cuadrados en azul muestran las cámaras de vacío de simulación planetaria, focalizadas principalmente a la superficie o a las primeras capas de la atmósfera. Los cuadrados naranjas los sistemas que simulan la atmósfera. Los cuadrados verdes los sistemas que simulan las condiciones de vacío interplanetaria. Los cuadrados rojos, aquellos sistemas que son capaces de simular un entorno planetario tanto en la superficie como en la atmósfera. La cámara MARTE del Centro de Astrobiología, es capaz de simular diferentes condiciones ambientales tanto en la superficie como en la atmósfera del planeta Marte.

La presión atmosférica. Puesto que vamos a utilizar para la simulación sistemas de vacío, la presión total debe de ser menor que la presión atmosférica. Esta es la primera limitación, que excluye automáticamente el estudio de planetas como Venus, cuya presión en la superficie es unas 90 veces mayor que la de la Tierra. Estos planetas, así como el interior de

océanos y mares de hielo que puedan existir en planetas como Europa (luna de Júpiter), deben de estudiarse mediante cámaras de alta presión, que incorporan una tecnología completamente distinta.

Es muy difícil dar valores precisos para la presión total en diferentes entornos planetarios o interestelares, y de hecho se encuentra frecuentemente bibliografía contradictoria. No obstante intentaremos dar algunas estimaciones y sobre todo, los rangos aproximados de estos parámetros para algunos entornos espaciales (**figura 2.2**).

En el caso de la mayor parte de **los planetas**, la presión si es una magnitud alcanzable y con sentido físico. Así la presión media en la superficie de Marte es de unos 7mbar, o en Tritón de 10^{-2} mbar. Las atmósferas planetarias de la mayoría de los cuerpos del sistema solar son conocidas por observaciones de IR [42, 43]. Sin embargo, no hay que olvidar que la presión total en un planeta depende de la altura. Por ejemplo en la tierra a los 86.000 m de altura la presión es de 10^{-2} mbar. (100000 veces menor que la atmosférica). Por tanto debemos tener en cuenta esta dependencia cuando queramos simular la presión en la atmósfera o en la superficie marciana. En el cráter Gale donde amartizo el vehivulo Curiosity, la presión media se encuentra por encima de 7mbar [44].

La **figura 2.2**, representa un resumen de los distintos rangos del vacío junto con las bombas necesarias para alcanzar y monitorizar los distintos rangos de presión [45]. En la figura vemos que las presiones interplanetarias y del medio interestelar son sólo reproducibles en sistemas trabajando en vacío extremo (XHV-del inglés, Xtreme High Vacuum). Sin embargo, experimentos que se realicen en la estación espacial internacional, pueden simularse utilizando una bomba turbo molecular.

No sólo es necesario elegir el tipo de bombas adecuado para llegar a una u otra presión. También es necesario contar con distintos tipos de sensores (**figura 2.2**), desde el Pirani y piezoresistivo, para vacío grueso, capacitivo para vacíos medios y terminando en sensores tipo Penning o Bayard-Alpert para ultra alto vacío y vacío extremo [45].

La composición atmosférica. El siguiente parámetro relevante para controlar en una cámara de simulación es la composición de los gases de la atmósfera. De nuevo la primera división es entre composición de gases en medio interestelar denso y superficies planetarias. La principal fuente de información para la composición atmosférica son espectros de infrarrojo tomados por telescopios orbitales o por satélites [46]. Por ejemplo en el caso de Marte la atmósfera es muy compleja. Se han detectado composiciones medias de 95% CO₂, 2,7% N₂, 1.6% Ar y 0.6% H₂O [47, 48].

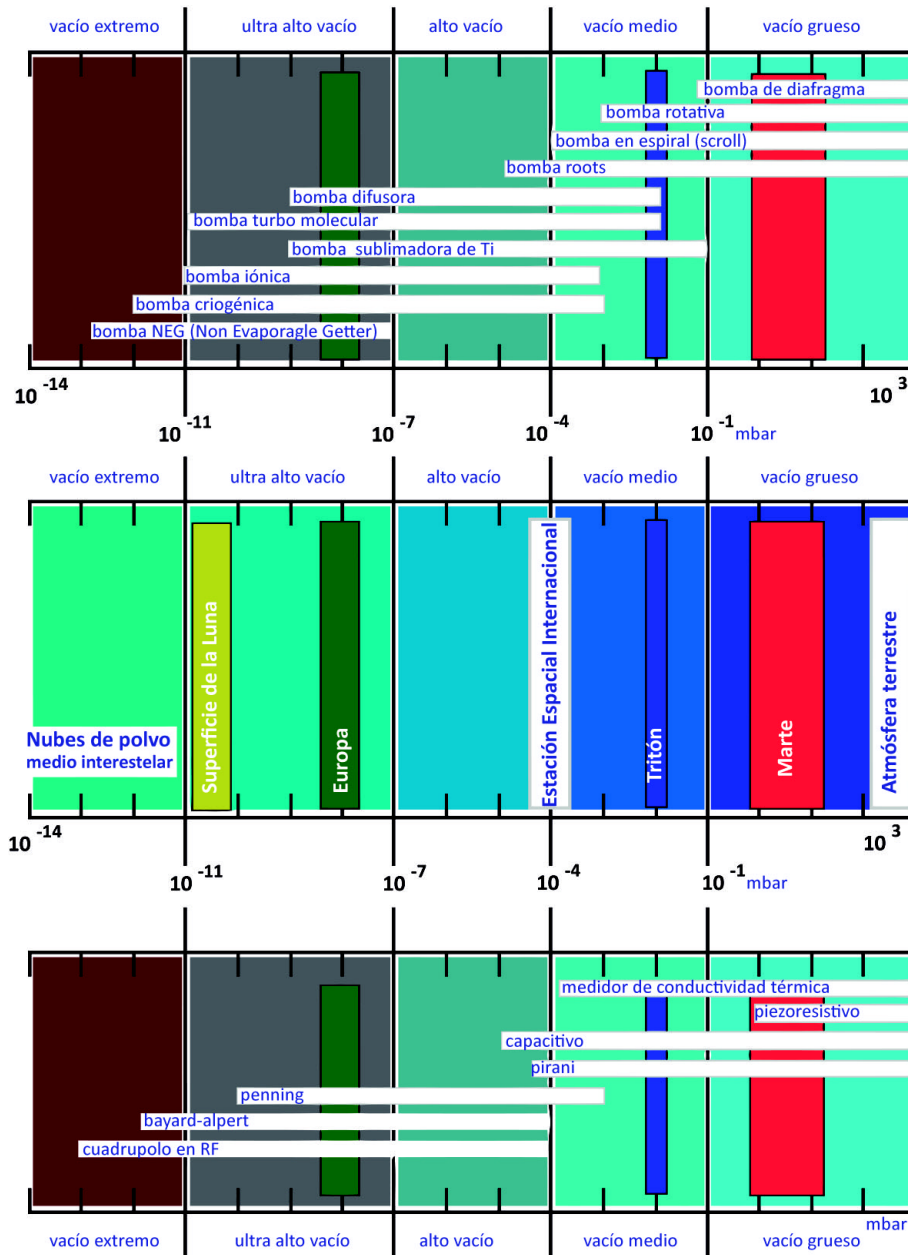


FIG 2.2: Esquema de la tecnología disponible para producir y medir vacío. El gráfico central muestra los rangos de presión de algunos objetos planetarios.

En el caso de otros planetas como Europa, luna Galileana de Júpiter, la presión está formada en más de un 95 % de O_2 [49] y en el caso del interior de una cámara de vacío a 10^{-11} mbar en el laboratorio, casi el 100% es Hidrógeno.

El control de la composición de gases en el sistema de simulación se realiza mediante la inclusión de espectrómetros de masa cuadrupolares [50]. Estos detectores ionizan el gas separando cada molécula según su relación carga/masa. Sabiendo la masa molecular podemos, identificar la molécula en muchos casos y cuantificar su número. Este instrumento, mediante bombeo diferencial, puede operarse desde presión atmosférica. Sin embargo, a presiones inferiores de 10^{-5} mbar puede utilizarse con mayor resolución.

Para reproducir de manera óptima la composición de una atmósfera planetaria es preciso primero hacer el mejor vacío posible, y luego introducir la composición de gases deseada. Es por tanto importante controlar la composición de la presión residual en el sistema de simulación. En un sistema de alto-vacío con cierres KF, y bombeado con una bomba turbo molecular la presión residual parcial de cada uno de los gases está determinada por la velocidad efectiva de bombeo de la bomba Turbo (es distinta para cada composición gaseosa), y por el ratio de fugas en cierres de juntas de vitón (KF y LF), situándose en 10^{-8} mbar. Por tanto, planetas como Europa, en el que la presión media es 10^{-9} mbar (**figura 2.2**), no pueden simularse utilizando este tipo de cierres. En un sistema con cierres CF de UHV (ultra alto vacío), la presión mínima está determinada por la permeabilidad del Hidrogeno en cámaras de vacío de acero inoxidable 316L o Aluminio, que está en el orden de 10^{-13} mbar.

Para introducir atmósferas complejas, como por ejemplo la de Marte, en el interior de las cámaras de vacío o sistema de simulación, se han desarrollado mezcladores (y evaporadores para el caso del agua) en los que se controla la presión parcial de cada uno de ellos mediante un espectrómetro de masas cuadrupolar antes de introducirlos en el sistema. Estos mezcladores pueden incorporar flujómetros para experimentos en los que se requiera un control más preciso sobre alguno de los componentes atmosféricos [ref]. La mezcla de los gases en los sistemas de simulación se realiza mediante válvulas de fugas o sistemas de capilar controlados por válvulas de aguja. Las válvulas de fuga permiten una entrada de gas controlada hasta $2 \cdot 10^{-10}$ mbar·litro·s⁻¹, mediante el ajuste cónico de dos piezas metálicas una de cobre (metal blando) y la otra de acero (metal duro), de este modo con la pieza de cobre se garantiza la estanqueidad ya que recupera su forma original después de cada cierre. En cuanto a los capilares, es posible introducir o extraer gas desde el punto exacto donde comienza el capilar, esto permite además generar flujos en el interior de la cámara de simulación.

La temperatura. El concepto de temperatura es de difícil aplicación, ya que es un concepto termodinámico que se aplica a un sistema en equilibrio. En el espacio, el rango de temperaturas es quizá más amplio que el de las

presiones. En planetas cercanos al Sol, puede superar varios cientos de grados y en los hielos de los cometas llega a pocos Kelvin.

La temperatura en la superficie de los objetos planetarios es fácilmente controlable con un criostato refrigerado con He líquido, en el que se pueden realizar ciclos de temperatura simulando por ejemplo, variaciones estacionales o diarias. Para ello, una vez enfriado el material que queremos estudiar en condiciones espaciales, un pequeño filamento nos permite aumentar la temperatura y ajustarla mediante un controlador tipo PID (Proportional Integral Derivative) a los valores deseados. Como ya hemos indicado, la temperatura en nubes densas de gas del medio interestelar viene determinada por la interacción de la materia con la radiación UV y rayos cósmicos. Esta temperatura es del orden de 10K en el interior de la nube. Sin embargo en planetas con atmósfera muy ligera o prácticamente inexistente puede oscilar entre la noche y el día entre 400K y 100K, como puede ser el caso de la Luna, o entre 300K y 135K (en los polos) de Marte. La temperatura sobre un cristalito de hielo, por ejemplo de dióxido de Carbono, que se pueda crear en el espacio interestelar, puede simularse depositando el gas sobre una ventana transparente de un criostato, que a través de un dedo frío, permite enfriar a 4K.

Para las medidas de bajas temperaturas se emplean diodos de Germanio y Silicio, y para el resto de temperaturas hay un espectro amplísimo, que va desde distintos tipos de termopares, pasando por hilos de platino y acabando en Pirómetros ópticos.

Controlar la temperatura ambiental es difícil, si no se dispone de la tecnología adecuada en un sistema de vacío, aunque es relativamente sencillo monitorizarla. La temperatura como manifestación de la energía se transfiere mediante conducción, convección y radiación. En entornos interplanetarios como en ultra alto vacío y vacío extremo solo se transfiere mediante radiación, y en atmósferas planetarias normalmente mediante convección y radiación. Solamente se le añade la conducción en la superficie de los planetas. En una cámara de simulación juega un papel muy importante las dimensiones, ya que estas condicionan el volumen interno y la superficie de radiación, con lo que se convierte en el factor determinante a la hora de poder cambiar la temperatura ambiental de la atmósfera en función de la temperatura del contenedor, en este caso las paredes de la cámara de vacío.

En los sistemas de simulación es realmente complejo establecer una temperatura homogénea para un volumen relativamente pequeño (50 litros), como en una cámara destinada a la verificación de sensores. Lo que se suele emplear es un intercambiador de calor interno refrigerado por Nitrógeno líquido, acompañando una resistencia externa que recubre las

paredes de la cámara y utilizando un gas con una alta movilidad como es el Helio. De este modo se consigue una cierta homogeneidad de la temperatura ambiental en detrimento de la composición gaseosa original de la atmosfera planetaria.

Los sistemas desarrollados para medir la temperatura ambiental están basados en colecciones de sensores repartidos por todo el volumen de la cámara, y a la vez aislados térmicamente, para poder crear un mapa tridimensional de temperaturas en el interior de la cámara de vacío. Así, por ejemplo, la **figura 2.3**, representa una simulación mediante ordenador mostrando un diagrama de temperaturas de la cámara MARTE [41], (cámara, que como veremos más adelante, hemos construido para recrear las condiciones marcianas y que es uno de los principales objetivos de esta tesis) cuando se resuelve la ecuación del calor en dos dimensiones mediante elementos finitos. Este estudio previo es necesario para poder entender cómo se comporta la temperatura ambiental antes de realizar una prueba experimental. En el caso de la **figura 2.3**, todas las paredes externas así como los anillos interiores se encuentran a temperatura ambiente (300K), la parte inferior del portamuestras a 77K (refrigerado por Nitrógeno líquido), y la superior a 150K (controlado térmicamente mediante PID, Proporcional Integral Diferencial), en un ambiente a 7 mbar en atmosfera de Marte. La **figura 2.3**, muestra el gradiente de temperatura ambiental en función de la distancia, en el plano medio de la cámara, que cuenta con simetría cilíndrica en el eje central vertical. El cálculo antes descrito se ha realizado utilizando el software de análisis y resolución de elementos finitos COMSOL [51], utilizando el módulo de transferencia de calor en 2D.

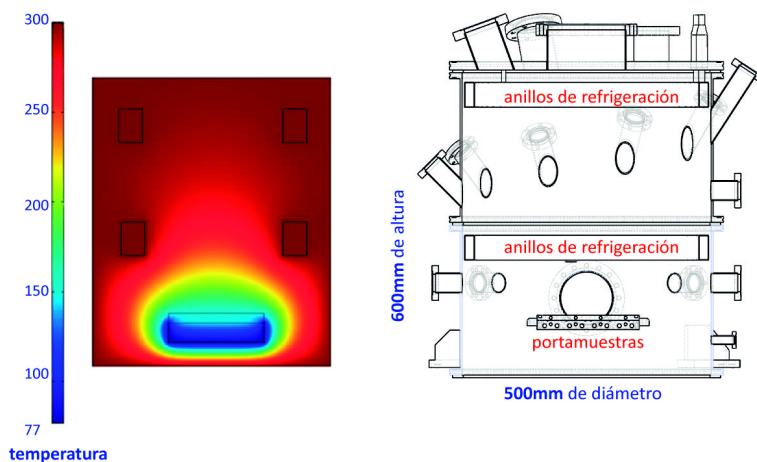


FIG 2.3: **Izquierda**: Resultado de una simulación de la temperatura ambiental (plano medio en dos dimensiones) en el interior de la cámara MARTE. **Derecha**: Esquema de MARTE.

Las fuentes de irradiación. Para concluir nos falta añadir la radiación. En el sistema solar la mayor parte de la radiación recibida en la superficie de los

planetas es UV (ultravioleta), que es generada en el laboratorio normalmente mediante una fuente de Xenón. En el caso de vacío interplanetario, tenemos además electrones, iones y rayos X, que son generados en el laboratorio por fuentes de radiación específicas. Aunque las fuentes más comunes de electrones e iones tienen energías muy inferiores a las producidas por el viento solar pueden ayudar a hacerse una idea del tipo de alteraciones químicas que ocasionan.

Es importante detallar que para simular las atmósferas planetarias el efecto de los electrones y de los iones es prácticamente despreciable, ya que normalmente son atenuados por la atmósfera, que aunque sea tenue en cuanto a la presión, se mantiene durante kilómetros alrededor del planeta.

Como hemos dicho cruzando todas estas variables generamos un entorno espacial. Entorno sobre el que podemos realizar multitud de estudios científicos y tecnológicos, apoyados en instrumentación específica como es el caso de interferómetros de Fourier en el infrarrojo FTIR y espectroscopia Raman, que nos permitan seguir en tiempo real los cambios químico-físicos que se producen.

La unidad de simulación.

Un ejemplo de aplicación de las ideas expuestas anteriormente la encontramos en la Unidad de Simulación de Ambientes Planetarios y Microscopia del Centro de Astrobiología (centro mixto INTA-CSIC). El principal objetivo de la unidad es el de prestar apoyo técnico y tecnológico a los científicos usuarios del CAB y cualquier otro investigador interesado en la realización de experimentos relacionados con el vacío y la simulación espacial.

La unidad cuenta actualmente con diversas máquinas de vacío dedicadas a la simulación de diferentes entornos. Cada una de ellas está concebida para estudiar distintas facetas de diferentes entornos. En este sentido, las más importantes y representativas son: **PASC** [21] (Planetary Atmospheres simulation Chamber), **ISAC** [40] (Interstellar Astrochemistry Chamber), **MARTE** [41] (Mars Simulation Chamber) y **TUNEL** (Túnel de viento en vacío). Para los desarrollos de instrumentación, **IE3C** (Irradiation and Evaporation in Extreme Environments Chamber). Para física de superficies, **SMS** (Spectroscopy and Microscopy on Surfaces).

La unidad de simulación es el lugar y el marco de ciencia e ingeniería del vacío donde se ha desarrollado la tesis.

Capítulo 3.

Vacío, instrumentación y técnicas experimentales

3.1 Introducción al vacío

En esta sección realizamos una breve introducción sobre los conceptos fundamentales [45] que hemos utilizado para el desarrollo de esta tesis.

Llamamos vacío a la ausencia de gas en el interior de un recinto cerrado. Dependiendo del grado de vacío, nos referiremos a él de distinta manera (**figura 2.2**), es decir, llamamos vacío **grueso** a aquel que se encuentra a una presión del orden entre presión atmosférica (1013 mbar) y 10^{-2} mbar. Este vacío lo podemos conseguir con bombas mecánicas rotativas, o de membrana. Luego va el régimen de vacío **medio**, con el que alcanzamos presiones del orden de 10^{-4} mbar. Para conseguir este régimen de vacío ya necesitamos apoyarnos en bombas de vacío más fino, como pueden ser las bombas roots o las difusoras. El siguiente escalón llega hasta presiones del orden de 10^{-7} mbar, este régimen lo conocemos como alto vacío (**HV** o high vacuum), este rango de vacío se consigue con la combinación de bombas primarias mecánicas rotativas y bombas difusoras o bien mediante bombas Turbo. El siguiente rango de vacío va entre 10^{-7} mbar y 10^{-10} mbar y que se conoce como ultra alto vacío (**UHV** o ultra high vacuum). Para conseguirlo es necesaria la combinación de bombas Turbo moleculares y de bombas iónicas. El último rango de vacío es el que obtiene presiones mejores a 10^{-11} mbar. Se conoce con el nombre de vacío extremo (**XHV** o extreme high vacuum). Para llegar a este rango de vacío, es necesario además disponer en nuestro sistema de bombas absorbentes o químicas tipo "NEG", bombas con efecto "getter" no evaporable, además de disponer de bombas criogénicas para grandes volúmenes. Lógicamente esta clasificación es arbitraria, y el motivo está en las aplicaciones que se derivan del régimen de vacío necesario.

Para los dos últimos rangos de vacío, **UHV** y **XHV**, es imprescindible efectuar un proceso de horneado y desgasificación.

Características físicas del rango de **vacío grueso** y **vacío medio**:

- Composición de gases similar a la de la atmosfera (80% N_2 , 20% O_2).
- Los gases se encuentran en flujo turbulento o viscoso.
- El volumen de la cámara de vacío y la velocidad de bombeo determina el tiempo para alcanzar la presión base.

Características físicas del **alto vacío**:

- Los gases se encuentran en flujo molecular. El camino libre medio es mayor que las dimensiones de la cámara de vacío. Los gases tienen velocidades en función de su temperatura, además las partículas se mueven aleatoriamente.

- El área superficial, el tipo de material y la velocidad de bombeo determinan el tiempo para alcanzar la presión base.
- La composición de los gases es constante, siendo algo como (80% H₂O, 20% N₂, CO, H₂, CO₂)
- Los gases en el interior se originan de las paredes de la cámara y de las superficies internas.

Características físicas del **ultra alto vacío** y del **vacío extremo**.

- Los gases se encuentran en flujo molecular (entran fenómenos de desgasificación interna en la cámara de vacío, de permeabilidad de los materiales).
- Los gases en el interior se originan de las paredes de la cámara y de las superficies internas.
- El área superficial, el tipo de material, la velocidad de bombeo y la temperatura, determinan en último lugar la presión final y el tiempo necesario para alcanzar el valor mínimo de presión.
- El principal gas en el interior es H₂ (menor a 10⁻¹⁰mbar).

Presión (mbar)	Densidad molecular (mole/cm ³)	Incidencia molecular (mole/cm ² /sec)	Camino libre medio (cm)	Tiempo formación monocapa (sec)
1000	2,46·10 ¹⁹	3,05·10 ²³	6,8·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁹
1	2,46·10 ¹⁶	3,05·10 ²⁰	6,8·10 ⁻³	1,7·10 ⁻⁶
10 ⁻³	2,46·10 ¹³	3,05·10 ¹⁷	6,8	1,7·10 ⁻³
10 ⁻⁶	2,46·10 ¹⁰	3,05·10 ¹⁴	6,8·10 ³	1,7
10 ⁻⁹	2,46·10 ⁷	3,05·10 ¹¹	6,8·10 ⁶	1,7·10 ³
10 ⁻¹²	2,46·10 ⁴	3,05·10 ⁸	6,8·10 ⁹	1,7·10 ⁶

Tabla 3.1: Características del aire a distintas presiones en un recinto cerrado y a temperatura ambiente.

Además, los gases dependiendo de la presión a la que se encuentren y el camino por el que se les hace pasar, tienen propiedades distintas debido al momento de las partículas que componen dichos gases. Estas propiedades se manifiestan en la conductancia y en el camino libre medio.

El **Camino libre medio** es la distancia que han de recorrer las partículas para que se produzcan colisiones entre ellas. Esta distancia depende del tipo de gas y del número de partículas presentes, es decir depende de la densidad del gas y por tanto de la presión. El camino libre medio depende de la densidad de partículas y de la sección eficaz de las mismas, pero no de la velocidad de las moléculas.

$$\bar{l}p = \frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2} = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi N_A d^2}; n = p/KT; \bar{l} \propto 1/p$$

Donde K, es la constante de Boltzman, T la temperatura, N_A es el número de Avogadro, R la constante de los gases ideales, d es el diámetro molecular en centímetros, y n es el número de partículas por cm^3 . Por ejemplo para aire (Nitrógeno) a temperatura ambiente y presión atmosférica, el camino libre medio MFP (Mean Free Path) es: 64nm

El diámetro de una molécula de Nitrógeno es 0.376nm, y $\bar{l}=64\text{nm}$. Por ejemplo el diámetro de una molécula de Helio es 0.218nm, por lo que el camino libre medio del Helio es tres veces más grande que el de Nitrógeno a cualquier presión.

La **Conductancia** relaciona el rendimiento o flujo de gas **Q** con la diferencia entre el incremento (diferencia) de presión en dos volúmenes conectados mediante un conducto u orificio. $Q=C(P_U-P_D)$, **C** tiene las mismas dimensiones que **S** (velocidad de bombeo, $\text{mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$, en el SI). La conductancia es una medida de la facilidad de un flujo al atravesar una diferencia de presión: $Q=S\cdot P$

$$\frac{1}{S_{eff}} = \frac{1}{S_0} + \frac{1}{C_{tot}}$$

Desde el punto de vista del diseño de un sistema de UHV es muy importante la geometría de todos los componentes y su disposición relativa. Los codos deben de evitarse y en caso imprescindible deben de tener el mayor ángulo posible hasta 180° . También es deseable acortar la longitud de los tubos y maximizar el diámetro. Todo esto debe de hacerse intentando minimizar el volumen y la superficie interna del sistema de vacío. El diseño final debe de garantizar el valor de presión base exigida sin considerar fugas y fenómenos de permeabilidad.

Finalmente los gases se describen en función del flujo. Distinguimos tres **tipos de flujos** caracterizados en función del **número de Knudsen** y del **número de Reynolds**. Estos flujos son Molecular, Viscoso (turbulento y laminar) y Transicional o Knudsen.

El **número de Knudsen** es la relación que hay entre el camino libre medio de un gas (\bar{l}) y el diámetro del canal de flujo (d): $K_n = (\bar{l}/d)$.

El **número de Reynolds** relaciona la densidad (ρ), la viscosidad (ν), la velocidad (v_s) y la dimensión típica de un flujo (diámetro de un tubo) (D) en una expresión a dimensional.

$$Re = \frac{\rho v_s D}{\mu} = \frac{4q_{PV}M}{\pi d \eta RT}$$

Dependiendo del número de Knudsen y del número de Reynolds, hablamos de distintos tipos de flujo, como se aprecia en la **tabla 3.2**:

K_n y Re	Tipo de flujo
$K_n < 0.01$	Viscoso (continuo)
$K_n < 0.01$ y $Re > \sim 4000$	Turbulento
$K_n < 0.01$ y $Re < 2200$	Laminar
$0.01 < K_n < 0.5$	Transicional (Knudsen)
$K_n > 0.5$	Molecular

Tabla 3.2: Tipos de flujo en función de los números de Knudsen y Reynolds.

El calor específico y la conductividad de un gas son proporcionales a la viscosidad, teniendo la misma dependencia que la presión. El camino libre medio está relacionado con la conductividad térmica y la viscosidad de los gases. Esto es muy importante a la hora de describir los diferentes procesos que ocurren, como los fenómenos de transporte de masa.

Las **propiedades** de los distintos **flujos** son las siguientes:

Flujo Viscoso: En el que la totalidad de las moléculas es responsable de la transferencia de calor (transferencia de calor por convección). En este rango la conductividad térmica del gas es independiente de la presión. Este tipo de flujo se caracteriza por las colisiones que hay entre las moléculas.

El número que determina en qué momento se produce la convección en un fluido, se llama **número de Rayleigh (Ra)**, que es un número adimensional asociado a la transferencia de calor [52]. Cuando el número de Ra, está por debajo de un valor crítico (**1708**), la transferencia de calor se produce principalmente por conducción, y cuando está por encima del valor crítico, la transferencia de calor se produce principalmente por convección.

$$Ra_L = \frac{g\beta}{\nu\alpha}(T_b - T_u)L^3$$

T_u : es la temperatura de la tapa superior; T_b : es la temperatura de la tapa inferior; L es la altura del contenedor o en nuestro caso de la cámara de vacío MARTE (0,5m); g es la aceleración de la gravedad ($9,8ms^{-2}$); ν es la viscosidad cinemática (a 20°C para CO_2 es $0,091 \cdot 10^{-6}m^2s^{-1}$); α es la difusividad térmica (CO_2 es, $10^{-6}m^2s^{-1}$) y β es el coeficiente de expansión térmica (CO_2 es, $2 \cdot 10^{-5}K^{-1}$).

El factor que determina en qué momento se produce convección en la cámara de vacío está determinado por la viscosidad cinemática [53]. La viscosidad cinemática, es la viscosidad dinámica dividida por la densidad del fluido. Siendo la densidad del fluido proporcional a la presión.

- **Flujo laminar:** Se llama flujo laminar al tipo de movimiento de un fluido cuando éste es perfectamente ordenado y estratificado, de manera que el fluido se mueve en láminas paralelas sin entremezclarse si la corriente tiene lugar entre dos planos paralelos, o en capas cilíndricas coaxiales. Las capas no se mezclan entre sí. El mecanismo de transporte es exclusivamente molecular. La pérdida de energía es proporcional a la velocidad media. El perfil de velocidades tiene forma de una parábola, donde la velocidad máxima se encuentra en el eje del tubo y la velocidad es igual a cero en la pared del tubo. El flujo laminar se da en fluidos con velocidades bajas o viscosidades altas, cuando se cumple que el número de Reynolds es inferior a 2200.
- **Flujo turbulento:** Se llama flujo turbulento al movimiento de un fluido que se da en forma caótica, en que las partículas se mueven desordenadamente y las trayectorias de las partículas se encuentran formando pequeños remolinos aperiódicos. Debido a esto, la trayectoria de una partícula se puede predecir hasta una cierta escala, a partir de la cual la trayectoria de la misma es impredecible.

Flujo Knudsen: Este tipo de flujo se caracteriza por tener el camino libre medio similar a las dimensiones de la cámara de vacío, por lo que la viscosidad también juega un papel importante, donde las colisiones de las moléculas del gas se realizan entre ellas y con las paredes de la cámara.

Flujo molecular ($K_n \gg 1$): En este caso, la distancia entre las partículas es grande, dominan las colisiones del gas con las paredes del recinto interior. Se considera un flujo molecular cuando el camino libre medio es mucho mayor que el diámetro del tubo de la cámara. Las partículas llevan una trayectoria en zig-zag en el interior del tubo. Este es el tipo de flujo que encontramos en las cámaras de ultra alto vacío. En estas condiciones de baja presión, la conductividad es proporcional a la presión y a la diferencia de temperatura, es decir el ratio de energía transferida por moléculas entre dos superficies es proporcional a la presión y a la diferencia de temperatura entre ambas superficies. En este rango predomina la transferencia de calor por radiación. Las moléculas condensan en la superficie y se producen fenómenos de adsorción y desorción. Si existe una superficie en movimiento en el interior de un flujo molecular se puede transferir momento a las partículas en movimiento, como ocurre en las turbinas de una bomba Turbo, en las que éstas deben de adquirir una velocidad similar a las del gas.

3.2 Instrumentación

En esta sección presentamos la instrumentación más relevante tanto comercial como desarrollada para cumplir los objetivos de esta tesis. Un resumen general de la instrumentación y otras técnicas experimentales utilizadas se encuentra en la web: www.electronvoltio.com.

3.2.1 Válvula de inyección atómica

El principal desarrollo de la tesis en cuanto a la parte de ultra alto vacío, es conseguir inyectar moléculas desde disoluciones líquidas utilizando una válvula de pulsos. Hemos adaptado la válvula de PARKER Hannifin Corporation, modelo Pulse Valves Series 9 con un diámetro en el orificio de salida de 0.1mm [54] a una brida DN40CF (**figura 3.2** y **3.3**). La adaptación se realizó mediante soldadura TIG (Tungsten Inert Gas), permitiendo de este modo su incorporación en cualquier cámara de vacío. El otro extremo de la válvula (por donde entran las disoluciones) dispone de una brida tipo bicono de ¼" de diámetro. El controlador de la válvula (**figura 3.1**) es del mismo fabricante PARKER, modelo IOTA ONE [55].



FIG 3.1: Electrónica y válvula de pulsos Series 9 de Parker Hannifin Corporation, USA.

La válvula ofrece la posibilidad de realizar pulsos de hasta 160 microsegundos con una alta reproducibilidad. Se optó por este tipo de válvula frente a otras de actuación tipo membrana, por la posibilidad de control de los pulsos de mayor frecuencia y por el menor diámetro del orificio. Además es posible usarla en entornos de ultra alto vacío. Lo hemos comprobado hasta 10^{-10} mbar, a pesar de utilizar Teflón (PTFE) como elemento de cierre de la válvula con el sistema de vacío y Vitón (FFKM) en la unión entre el cuerpo del solenoide (**figura 3.4**) y la brida del cuerpo de la válvula, siendo ambos elementos compatibles con UHV si se no someten a

altas temperaturas. Por último, añadir el ratio de fugas de la válvula dado por el fabricante de $10^{-7} \text{mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$. En cuanto a la máxima temperatura que puede soportar la válvula es de 105°C , parámetro muy importante cuando se desea realizar un horneado sobre la máquina de vacío para poder alcanzar el régimen de ultra alto vacío. En cuanto a la temperatura mínima de operación se sitúa en 4°C .

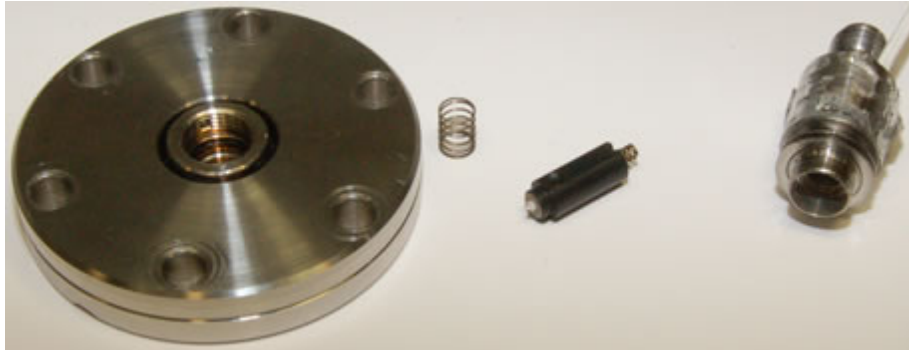


FIG 3.2: Fotografía de válvula de pulsos. De izquierda a derecha: Brida DN40CF. Muelle1. Conjunto formado por el tapón de teflón, cilindro actuador y muelle2. Cuerpo del solenoide con la unión bicono de entrada de fluido.

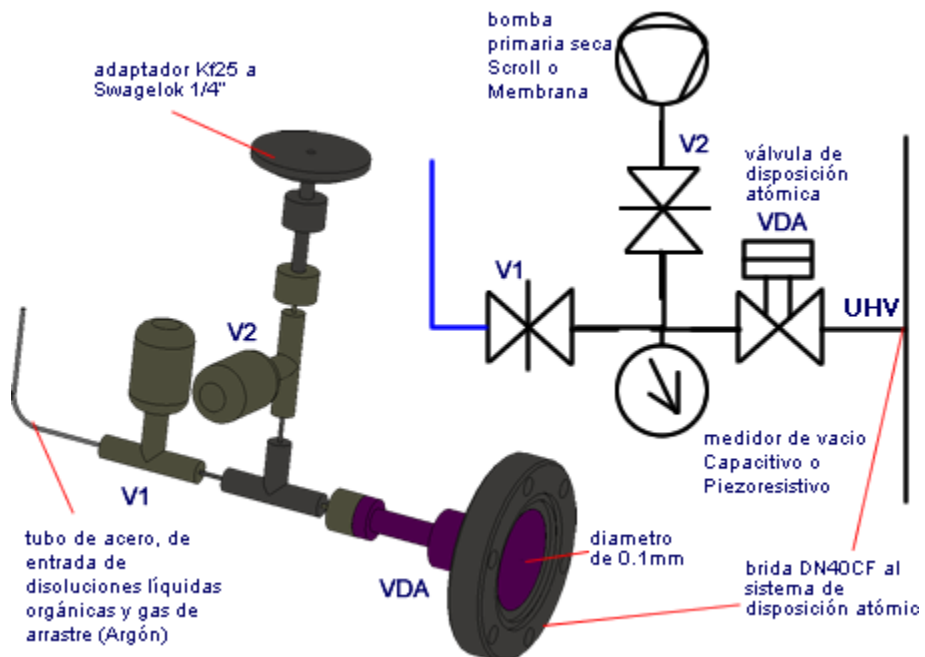


FIG 3.3: Esquema de la instalación de la VDA (válvula de disposición atómica). La adaptación a las cámaras de vacío se realiza mediante una brida DN40CF. Es posible la instalación en horizontal y en vertical. En el esquema se detallan las válvulas de proceso V1 y V2, para la purga del sistema y presurización de la disolución líquida.

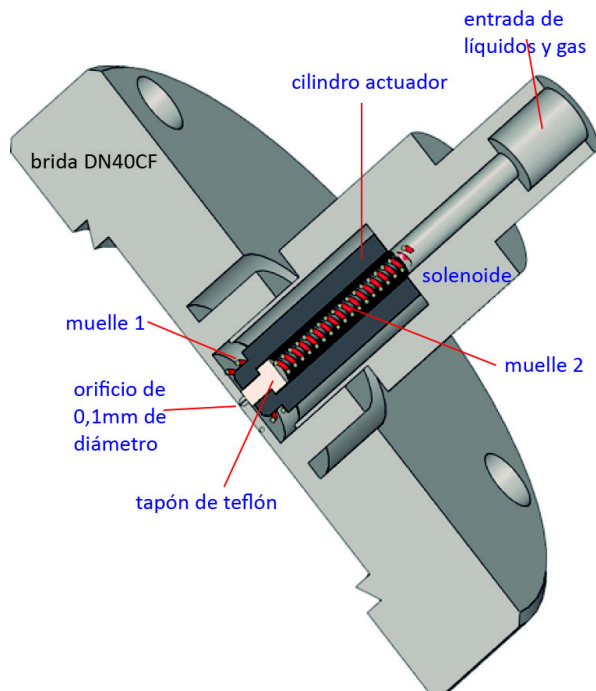


FIG 3.4: Sección de la válvula de pulsos de solenoide adaptada a la brida de vacío DN40CF.

El funcionamiento de la válvula (**figura 3.2 y 3.4**) es muy sencillo. El cilindro de actuación posee un orificio lateral de 3mm de diámetro por el que se conduce el fluido. Cuando se excita el solenoide mueve el cilindro en dirección hacia arriba (entrada de gas o líquido), y al retraer el tapón de teflón deja pasar el fluido a través del orificio de la brida. Los muelles 1 y 2 tratan de ayudar en la recuperación del cilindro en su estado de reposo que es cerrado. Este tipo de válvula es muy fiable mientras se mantenga la superficie de contacto del teflón (elemento de cierre y sello) muy limpio y sin detritos. Entre el cuerpo de la válvula y la brida existe una junta de vitón, que debe de estar limpia y engrasada adecuadamente para evitar una fuga entre la línea del fluido y la atmósfera. El sistema de cierre forzado con ayuda del muelle 2, es el que permite dejar estanca la válvula desde vacío hasta 65bares de presión.

3.2.2 Espectrómetro de masas cuadrupolar en radio frecuencia

Un espectrómetro de masas cuadrupolar consiste básicamente en una fuente de electrones que produce iones por colisiones con las moléculas del gas, un cuadrupolo que produce variaciones en las trayectorias de los iones

dependiendo de su relación carga-masa y un detector que mide el número de iones (intensidad) que no han sido deflectados (**figura 3.5**) [50, 56].

El principio operativo de los espectrómetros de masas consiste en someter a los iones existentes en un volumen a un campo electromagnético, de manera que sigan diferentes trayectorias de acuerdo a sus diferentes relaciones masa-carga (m/e). El analizador de gases cuadrupolar emplea un cuadrupolo que genera un campo eléctrico variable. Variando la elección de U (voltaje constante) y V (voltaje alterno) podremos elegir diferentes iones y medir el número de iones en cada caso, obteniendo una medida de la corriente de cada uno de los iones. Corriente que puede ser traducida a la presión parcial de los diferentes gases en un entorno determinado.

Lo más significativo del cuadrupolo es el sistema separador de iones. Los iones describen espirales en relación a su masa/carga, como consecuencia del campo hiperbólico al que se ven sometidos. Esto es como consecuencia de la combinación entre un campo producido por DC y AC.

$$U + V \cdot \cos(\omega t)$$

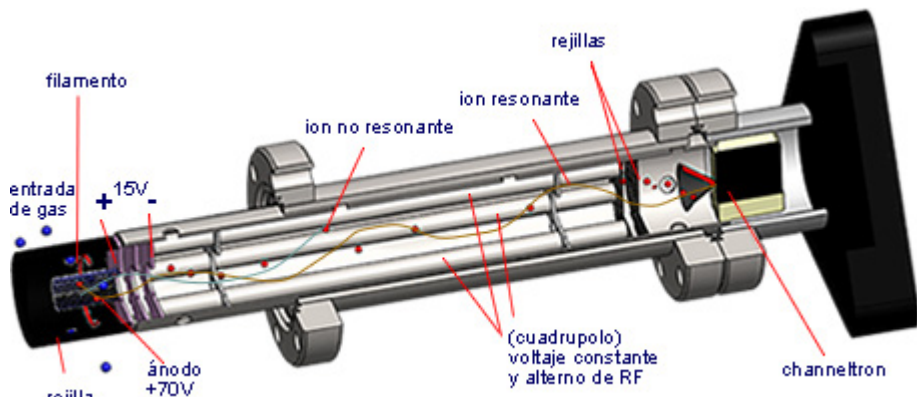


FIG 3.5: Esquema interior de un espectrómetro de masas cuadrupolar. De izquierda a derecha: Ionización, separación (cuadrupolo) y medida (copa de Faraday más Channeltron).

Contamos con tres espectrómetros de masas de iguales características modelo QMG 220 de Pfeiffer, cada uno situado en un sistema de vacío (SMS, IE3C y MARTE en el RGA portátil). La longitud del sensor y el sistema separador es de 10cm. La presión máxima a la que puede funcionar el espectrómetro de masas debido al filamento del generador de iones es de 10^{-5} mbar con el Channeltron encendido, y el valor límite de detección de masas se encuentra en $2 \cdot 10^{-14}$ A/mbar, siendo la masa más grande detectable de 200, valor suficiente para realizar estudios de composición de gases residual y para detectar la mayoría de los elementos que están presentes en un sistema de UHV.

El dato más importante de un espectrómetro de masas de este tipo es la sensibilidad. La sensibilidad (S) del espectrómetro de masas para un determinado gas, es la relación entre la corriente de iones (I) recogida en el detector con respecto a la presión parcial (P_p) en la fuente de ionización. Este valor lo proporciona el fabricante cuando efectúa una calibración normalmente con Argón. En nuestro caso este valor cambia en cada cuadrupolo, pero se encuentra entre 1.1A/mbar y 1.4A/mbar.

$$S_{Ar} = \frac{I_{Ar}}{P_{PAr}}, S_{RGA} = \frac{I_{M/Z}^+}{P_{M/Z}}$$

Gas	RIP	Gas	RIP	Gas	RIP	Gas	RIP
N₂	1.0	CO	1.05	H₂	0.44	NO	1.2
Ar	1.2	Ne	0.23	H₂O	11.00	O₂	1.0
CO₂	1.4	He	0.14	CH₄	1.6	SO₂	2.1

Tabla 3.3: RIP (probabilidad de ionización relativa) de algunos gases.

La sensibilidad de cualquier gas, puede ser encontrada a partir de la probabilidad de ionización relativa del gas con respecto al Nitrógeno (**tabla 3.3**). La **tabla 3.3** muestra valores de RIP para energías del electrón de 102eV.

Gráficamente, el cuadrupolo a través del software QUADERA© [57] proporciona el valor de la composición de gases de manera analógica realizando pasadas cada vez que termina un espectro. Normalmente para analizar la composición de gases de la cámara de vacío, localizar fugas y comprobar la ausencia de contaminantes realizamos espectros analógicos hasta la masa (m/q) 50, con un valor de medida entre 200ms y 500ms. Otro tipo de medidas empleadas se conoce como MID (Multiple Ion Detector), en el que relacionamos únicamente las masas que deseamos medir y podemos ver su evolución frente al tiempo. Este es el tipo de medida más realizada para realizar un seguimiento de las masas en el momento de la inyección de disoluciones líquidas así como en el caso de la técnica TPD [58].

Para la realización de medidas de RGA en la cámara MARTE con alta presión, como sucede cuando se simula la presión del planeta Marte, necesitamos acoplar el cuadrupolo a un sistema de bombeo diferencial.

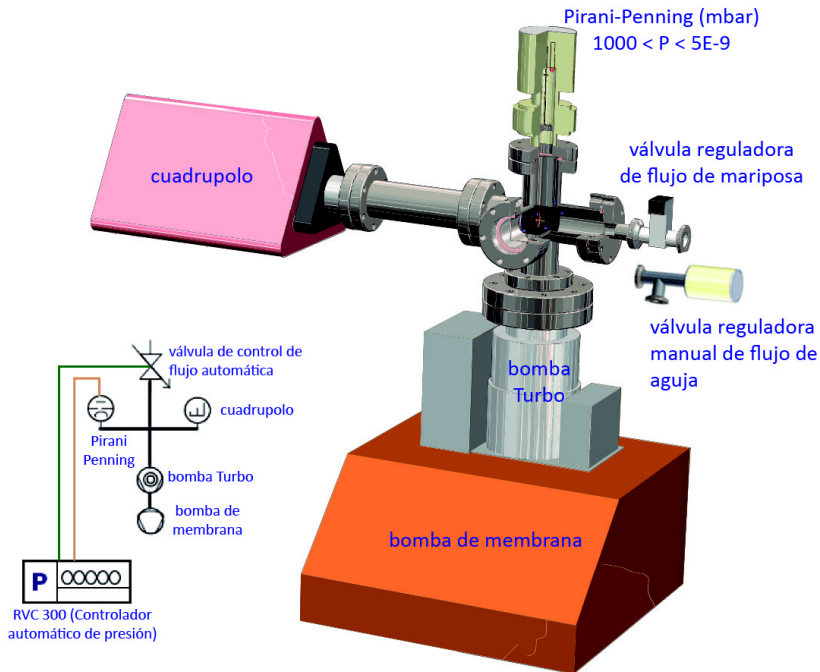


FIG 3.6: Esquema del equipo autónomo RGA (Residual Gas Analyzer). El espectrómetro de masas adopta esta configuración de bombeo diferencial en la cámara MARTE para medir presiones mayores de 10^{-4} mbar.

La **figura 3.6** muestra un esquema general de instrumentos para medir la composición gaseosa en la cámara MARTE con alta presión. Este completo aparato de medida está formado por los siguientes componentes:

- Micro cámara de vacío, con cinco puertos en DN40CF.
- Grupo de vacío TMU 60 de Pfeiffer, formado por una bomba de membrana y una Turbo de 60 litros/segundo. Con este grupo de vacío la presión en la cámara RGA sin hornear alcanza una presión de $1 \cdot 10^{-8}$ mbar, debido a la válvula de control RME005 y a la utilización de bridas KF16.
- Medidor de vacío combinado Pirani-Penning, Pfeiffer PKR261, con rango de medida entre $[10^3 \text{ mbar} < P < 5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}]$.
- Cuádrupolo en RF, modelo Prisma QMA200 de Pfeiffer.
- Válvula automática de regulación de flujo RME005 de Pfeiffer, controlada en modo STD mediante el PKR261 y la electrónica RVC300.

La conexión del RGA con la cámara MARTE, se realiza mediante un tubo corrugado de aluminio de 1m de longitud y 16mm de diámetro (**figura 3.8**). La unión es mediante bridas KF16.

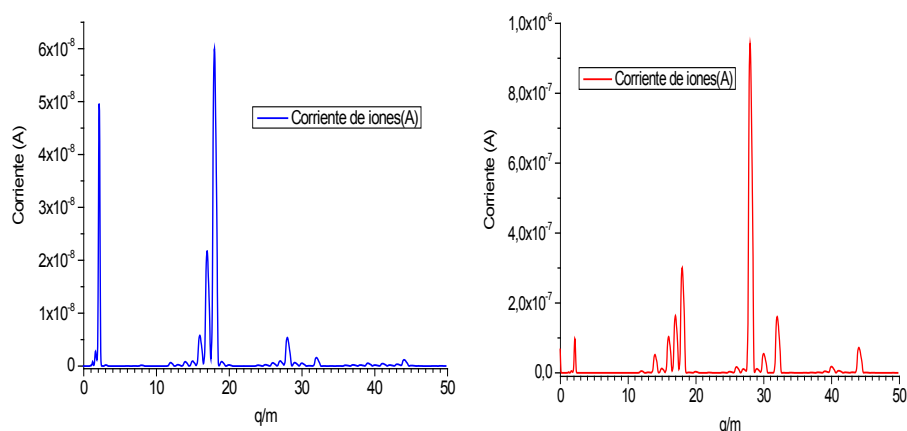


FIG 3.7: **Izquierda:** En azul, RGA (Residual Gas Analyzer) de la cámara del cuadrupolo con una presión de $4 \cdot 10^{-8}$ mbar, bombeándose contra sí misma. **Derecha:** En rojo, RGA de la cámara MARTE en vacío (10^{-3} mbar), bombeándose con la bomba rotatoria y la cámara del cuadrupolo en $7 \cdot 10^{-7}$ mbar. Espectro obtenido mediante bombeo diferencial.

El espectro azul de la **figura 3.7** muestra la composición gaseosa de la cámara de vacío del RGA bombeándose contra sí misma. Se aprecia que la máxima contribución es la de la masa 18 que corresponde al agua, seguida por la masa 2 del Hidrógeno. En rojo, se muestra el espectro de la cámara MARTE obtenido mediante bombeo diferencial. La cámara MARTE esta bombeada hasta el límite de la bomba rotativa ($S_{\text{eff}}=20\text{m}^3/\text{h}$). Se observa claramente como la principal contribución es la masa 28 que corresponde a Nitrógeno y monóxido de Carbono. Debido a que la cámara MARTE está en el rango de 10^{-3} mbar, la mayor contribución es la del aire (80% de Nitrógeno y 20% de Oxígeno (masa 32)).



FIG 3.8: Fotografía de la cámara MARTE y del RGA en su configuración de bombeo diferencial.

3.2.3 Portamuestras

Hemos utilizado tres tipos distintos de portamuestras diseñados por nosotros. Dos de ellos poseen un horno que permite calentar la muestra. Calentamos la muestra para limpiarla a nivel atómico y para desorber las capas que quedan depositadas sobre su superficie. El último tipo de portamuestras es múltiple y no posee horno, ha sido utilizado para comprobar la dinámica de la inyección de las gotas en vacío.

El horno portamuestras constituye el soporte principal donde se realizan las técnicas experimentales de análisis XPS y TPD. Las muestras están fijadas a una placa portamuestras de Tántalo tipo "Omicron" (compatible con el STM). Esta placa junto con la muestra debe de ser transferible. La sujeción se realiza por medio de unas pestañas de Tántalo soldadas por puntos. El conjunto del horno constituye un bloque de acero inoxidable 316L, que hace de soporte de los distintos elementos, y a la vez le da rigidez a todo el sistema.

3.2.3.1. Horno portamuestras de bombardeo electrónico

En el horno de bombardeo electrónico (**figura 3.9**), el filamento de Tungsteno o de Tungsteno Toriado emite electrones por efecto Joule al estar sometido a una corriente.

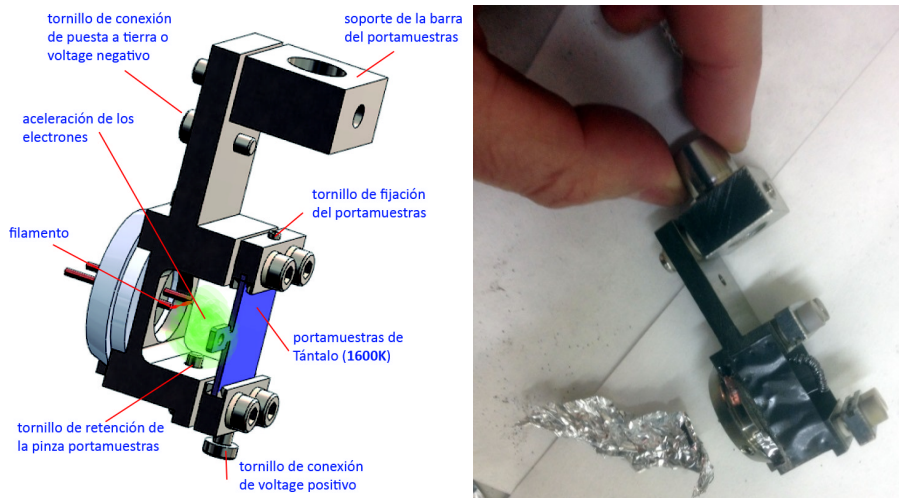


FIG 3.9: **Izquierda:** Esquema del portamuestras de bombardeo electrónico de SMS. **Derecha:** Fotografía del portamuestras. (Se aprecian las dimensiones, comparadas con las de los dedos).

Estos electrones son acelerados debido a la diferencia de potencial a la que se somete la muestra, pudiendo llegar hasta los 1000V (positivos). A partir de 600V se muestran los efectos de aumento de temperatura debido al bombardeo electrónico. El resto del bloque portamuestras se conecta a Tierra, o en caso de querer aumentar la eficiencia de calentamiento se mantiene a un potencial de unos 50V (negativo). Los electrones que salen desde el filamento son acelerados debido al potencial, e impactan con el portamuestras de Tántalo. Este impacto genera un aumento de temperatura en la placa de Tántalo.

Mediante bombardeo electrónico es posible calentar la muestra hasta 1600K.

Este tipo de horno-portamuestras se encuentra en la máquina SMS. En el caso del Cobre, la temperatura necesaria para limpiar la muestra y realizar posteriormente TPD no sobrepasa los 923K (650°C). Para alcanzar esa temperatura no es necesario someter a la muestra a un potencial positivo.

3.2.3.2. Horno portamuestras cerámico

La muestra se calienta principalmente mediante conducción térmica y radiación. Con este método es posible mantener un mejor control de la temperatura que con el horno de bombardeo electrónico. La temperatura máxima alcanzable es mucho menor que por el método de bombardeo electrónico.

El horno está construido artesanalmente por un hilo de Tungsteno en Zig-Zag de 0,25mm de diámetro (**figura 3.10**). El hilo está rodeado o protegido por cilindros o capilares cerámicos de Alúmina de diámetro interior 1mm y exterior de 2mm. Se necesitan ocho capilares de 15mm de longitud para formar la superficie efectiva de calentamiento, sobre la que se deposita o sujeta el portamuestras de Tántalo. Todo este conjunto se encuentra encapsulado en un sobre de chapa de Tántalo de 0,1mm de espesor, para dar rigidez y estabilidad al horno.

Con el objetivo de minimizar la transferencia de calor desde el horno al bloque de acero del portamuestras, hemos colocado un anillo cerámico de Alúmina, de este modo el horno calienta directamente el portamuestras de Tántalo y minimiza las pérdidas de calor hacia el bloque de acero.

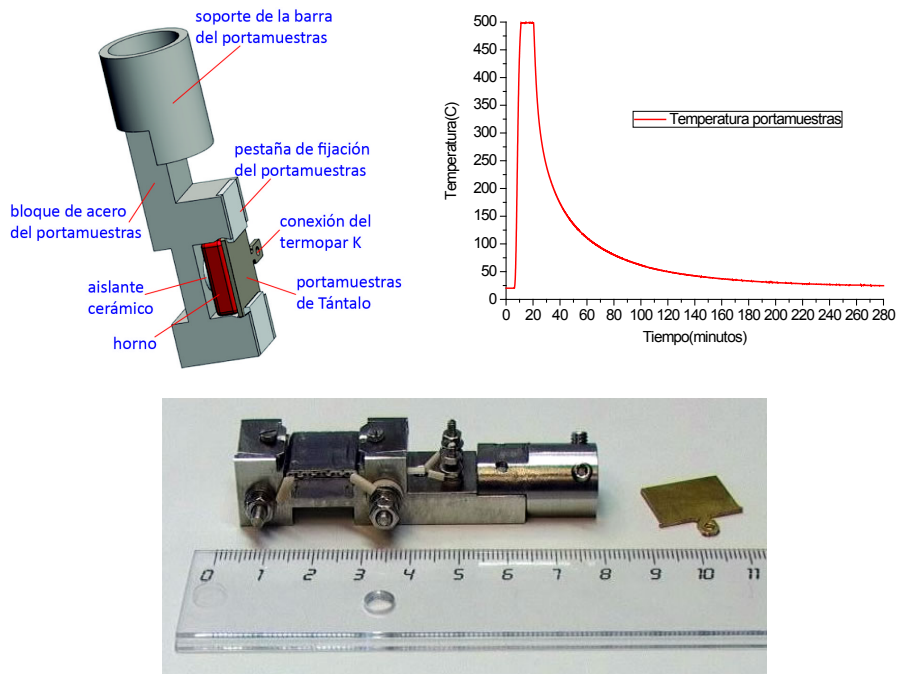


FIG 3.10: **Izquierda arriba:** Esquema del portamuestras cerámico de IE3C. **Derecha arriba:** Evolución de la temperatura del portamuestras de Tántalo en función del tiempo, para una consigna de 500°C (limpieza por calentamiento). **Abajo:** Fotografía del bloque portamuestras cerámico y de un portamuestras tipo Omicron.

La principal desventaja de este tipo de horno es el tiempo necesario para volver a temperatura ambiente después de un proceso de calentamiento, como sucede en la limpieza de una muestra o annealing y en la técnica TPD. El portamuestras pierde calor o temperatura principalmente por radiación, por conducción solamente a través de la barra metálica que une la cabeza del portamuestras al sistema de traslación y giro de la cámara de vacío, es decir, la barra del manipulador.

La **figura 3.10** (derecha arriba), representa la temperatura de la placa de Tántalo en función del tiempo en un ciclo tipo de limpieza de una muestra de Cobre. Se observan tres fases: La primera es el encendido del horno con una gran inercia térmica, capaz de llegar a 500°C en 5 minutos desde temperatura ambiente. La segunda fase es el mantenimiento de la temperatura de consigna (500°C) durante 10 minutos. La última fase es el apagado del horno y su evolución hasta temperatura ambiente dentro de la cámara de vacío, con una presión base $<5 \cdot 10^{-9}$ mbar.

En la **figura 3.11 izquierda** se observa el aumento de temperatura en la puesta en marcha del horno. La curva muestra el tiempo mínimo necesario

para alcanzar la temperatura de consigna de 500°C, aproximadamente 5 minutos, lo que nos indica la inercia térmica del horno.

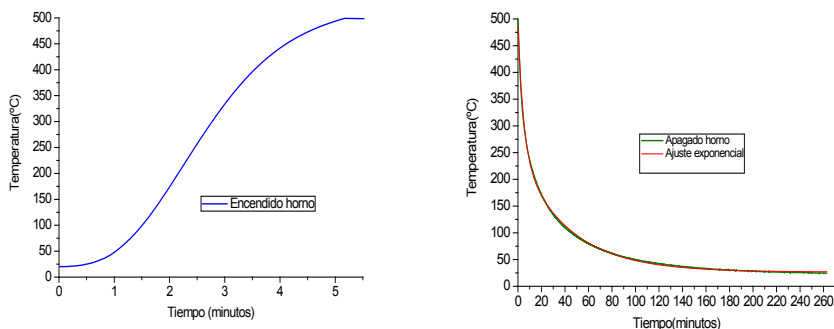


FIG 3.11: **Izquierda:** Grafica de temperatura en el encendido del horno. **Derecha:** Grafica de apagado del horno. Se aprecia en verde el ajuste exponencial de la temperatura.

La **figura 3.11 derecha**, muestra como decae la temperatura frente al tiempo, a partir del momento en que se apaga el filamento del horno. La curva de temperatura se ajusta a una exponencial de segundo orden (tiempo en segundos):

$$T = T_0 + A_1 e^{(-t/T_1)} + A_2 e^{(-t/T_2)}$$

Dónde:

T_0	A_1	T_1	A_2	T_2
26,67	221,75	2567,43	238,52	286,86

Tabla 3.4: Coeficientes del ajuste exponencial, de descenso de la temperatura en el horno portamuestras.

Es necesario que transcurran más de 4 horas para que la muestra vuelva a temperatura ambiente (25°C). Aproximadamente 45 minutos para llegar a 100°C y una hora y 40 minutos para que la temperatura de la muestra (placa de Tántalo) se sitúe sobre los 50°C, que es la temperatura mínima necesaria para realizar inyecciones de disoluciones líquidas orgánicas.

3.2.4 Medidores de vacío

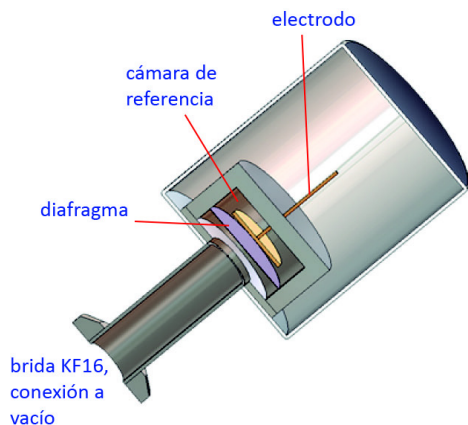
En las tres cámaras de vacío empleadas en la realización de los experimentos se han montado distintos tipos de medidores de vacío, de

acuerdo al rango de medida, a la rapidez de respuesta y a la precisión en función del tipo de gas que compone la atmosfera [59].

Los medidores de vacío los dividimos en directos o indirectos. Los directos son aquellos que hacen uso de la definición de la presión, es decir, fuerza por unidad de superficie. Los indirectos que son el resto, los dividimos en dos categorías. Cátodo frío o caliente. En nuestro caso contamos con medidores de vacío directos tipo Capacitivo y Piezoresistivo, así como indirectos tipo Convectivo, Pirani, Penning y Bayard-Alpert. De estos llamamos de cátodo caliente al Bayard-Alpert, ya que es un filamento el que genera electrones que ionizan la atmosfera y por tanto produce una corriente de iones que es directamente proporcional a la presión. Vamos a exponer a continuación los más relevantes para esta tesis.

3.2.4.1 Capacitivo

El medidor de presión capacitivo mide directamente la presión independientemente del tipo de gas que se trate.



$$P = \frac{F}{S}$$

FIG 3.12: Detalle interior del medidor de vacío capacitivo

El fundamento físico se define como la fuerza que se ejerce por unidad de superficie. El resultado es la suma parcial de todos los componentes de gas que se encuentren en la cámara de vacío.

El diseño del sensor consiste (**figura 3.12**) en un diafragma de superficie conocida **S** que se deforma proporcionalmente debido a la fuerza **F** [60]. El resultado de esta deformación se mide mediante un método capacitivo. Se miden cambios o desplazamientos en la membrana que pueden llegar a nanómetros y para ello se aprovechan las medidas eléctricas que resultan de la capacidad en un puente formado por condensadores, en los que la

capacidad del condensador que forma la membrana y una placa en el interior del medidor, proporciona una señal que se puede interpolar para calcular cual es el efecto de la fuerza sobre la membrana. Otro tipo de sensor utilizando una deformación mecánica se da en el sensor piezoresistivo.

Las membranas de este condensador están formadas dependiendo del diseño, por dos diafragmas de material cerámico metalizado (inconel) o bien de acero inoxidable. Dependiendo de las dimensiones del diafragma, así como del espesor del mismo, se obtienen distintos rangos de medidas de presión:

En la cámara MARTE contamos con dos sensores capacitivos de temperatura compensada en el rango de 10^{-2} mbar a 110mbar. Estos sensores son de la marca Pfeiffer modelo CMR 261, montados sobre una brida KF16. Ambos sensores han sido calibrados. (ENAC 16/LC142) y (CSIC/3467).

Las fuerzas que actúan sobre el diafragma se ven muy reducidas a bajas presiones, por lo que el régimen de lectura mínima de presión no supera los 10^{-5} mbar.

La temperatura influye de manera activa en el resultado de las medidas, ya que cambian. Los cambios de temperatura influyen en la distancia que hay entre las dos membranas, notándose en una medida errónea de la presión. Para corregir esto, se suele instalar un calentador interno que mantiene a temperatura constante el sensor de presión.

3.2.4.2 Pirani

Este manómetro tiene un tubo sellado a una presión menor de 10^{-3} mbar. Lleva en su interior una resistencia que constituye la celda de compensación y otro tubo abierto con una resistencia igual a la anterior la cual se conecta a la fuente de presión que va a ser medida (cámara de vacío). Ambas celdas forman parte de un circuito (puente de Wheatstone) donde las variaciones de voltaje se miden con un potenciómetro graduado en términos de presión absoluta.

El enfriamiento de la resistencia R_F (**figura 3.13**) provoca un desequilibrio en el circuito eléctrico, que es corregido por la fuente dando un valor que es proporcional a la presión. Normalmente se utilizan como filamentos materiales refractarios como el W, cuyo valor de resistencia cambia con la temperatura.

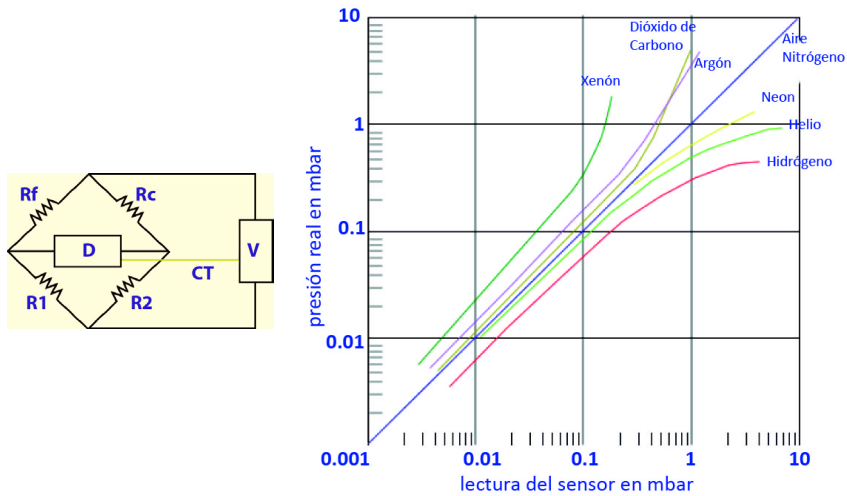


FIG 3.13: **Izquierda:** Esquema eléctrico del medidor tipo Pirani. **Derecha:** Curvas de corrección del medidor Pirani para distintos tipos de gases.

Normalmente, se mantiene la corriente constante y por tanto los cambios en la resistencia son medidos si la presión varía. En el caso de mantener la temperatura constante del filamento, se mide la potencia del filamento manteniendo la resistencia R_F constante. En este modo la señal de salida es electrónicamente procesada y usada para controlar el voltaje V . Si aumenta la presión, es necesario aumentar la energía y por tanto la corriente suministrada para que $I^2 R_F$ mantenga la temperatura. De este modo la resistencia R_F es constante.

El transductor Pirani tiene la ventaja de ser compacto y sencillo de funcionamiento, pudiendo estar a presión atmosférica sin peligro de combustión. Tiene el inconveniente de que su calibración depende de la composición del gas medido (**figura 3.13 derecha**).

Utilizamos el medidor Pirani junto con un medidor Penning, para la monitorización de la inyección líquida en UHV (Pfeiffer, PKR 261).

3.2.4.3 Penning

Se basa en el principio de la medida de una corriente iónica producida por una descarga de alta tensión. Los electrones desprendidos del cátodo toman un movimiento en espiral al irse moviendo a través de un campo magnético en su camino hacia el ánodo (algo parecido ocurre en el interior de una bomba iónica, en cuyo interior hay multitud de celdas Penning) (**figura 3.14**). El movimiento en espiral da lugar a que el camino libre medio entre electrones sea mayor que la distancia entre electrodos. La Fuerza del

movimiento en espiral está dado por: $v \times B$, siendo el radio de la espiral $r = mv/eB$, de alrededor de $\sim 0.1\text{mm}$. Por consiguiente, aumenta la posibilidad de colisiones con las moléculas del gas presente, lo que da lugar a una mayor corriente iónica y de este modo la descarga catódica se mantiene a una presión más baja, o sea a un vacío más alto.

Cuando se establece la descarga predominan los electrones que ionizan los átomos de gas, generando iones positivos que no se ven afectados por el campo magnético, viajando directamente al cátodo. La tasa de ionización depende de la densidad molecular y de la corriente de iones, siendo proporcional a la misma en un rango $< 10^{-6}$ y 10^{-3} mbar.

A 10^{-4} mbar se produce una descarga luminiscente, que desaparece en el rango inferior del medidor (10^{-7} mbar), ya que no hay ionización suficiente para mantenerla. La sensibilidad típica es 10A por mbar para Nitrógeno, por lo que para una corriente típica de 1mA a 10^{-4} mbar, no es necesario utilizar ningún amplificador de corriente, lo cual hace que sea mucho más cómodo y barato de utilizar que un medidor tipo Bayard-Alpert.

Este tipo de medidor, es de tipo indirecto, ya que la lectura de la presión es dependiente del tipo de gas. A presiones menores a 10^{-5} mbar la lectura en el rango de presión es lineal. Para otros gases distintos al aire (Nitrógeno), la presión puede convertirse a través de la siguiente formula:

$$P_{efec} = K \times \text{presión indicada}$$

	Aire (N₂, O₂, CO)	Xe	Kr	Ar	H₂	Ne	He
K	1.0	0.4	0.5	0.8	2.4	4.1	5.9

Tabla 3.5: Factor de corrección para gases distintos al Nitrógeno en un medidor Penning.

Una evolución del medidor Penning, se conoce como **magnetron invertido** [61], que permite operar a presiones en el rango desde 10^{-12} mbar a 10^{-4} mbar. El ánodo (Molibdeno) está formado por un pequeño cilindro, en el interior del cátodo. Además hay un electrodo adicional entre los extremos del cátodo conectado a tierra, con el objetivo de eliminar las corrientes debidas a la emisión de campo, que supondrían una suma en las corrientes de ionización de iones. El campo eléctrico es radial y perpendicular al magnético, al igual que en un Penning. El tiempo de descarga depende por tanto del nivel de presión.

Presión (mbar)	Tiempo de ignición
10^{-5}	1 segundo
10^{-7}	20 segundos
$5 \cdot 10^{-9}$	2 minutos

Tabla 3.6: Tiempo de ignición o encendido de un medidor Penning, para distintos valores de presión.

Debido a ello, estos medidores deben de ser encendidos a presiones mayores, del rango de 10^{-4} mbar.

Disponemos de medidores de vacío combinados tipo Pirani-Penning, de la marca Pfeiffer, modelo PKR 261/251, montados sobre brida DN40CF y con rango de medida comprendido entre 1000mbar y $5 \cdot 10^{-9}$ mbar.

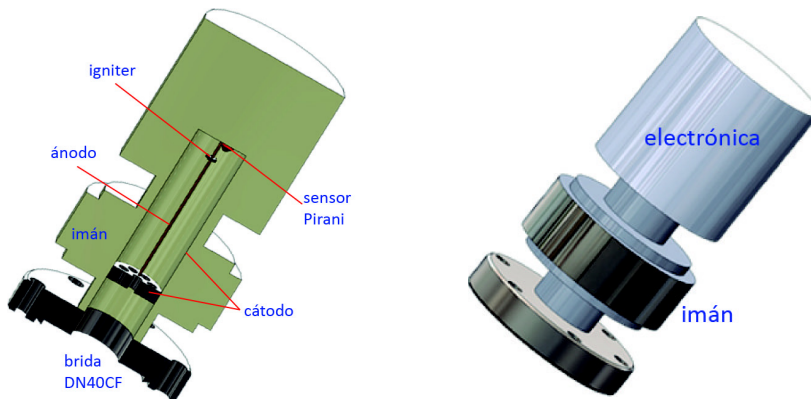


FIG 3.14: **Izquierda:** Sección del medidor de vacío combinado Pirani-Penning. **Derecha:** Medidor de vacío Pirani-Penning sobre brida DN40CF

Este tipo de medidores presentan los siguientes problemas:

- Cuando se someten a un cambio de presión muy brusco, como sucede en las inyecciones desde líquidos, el medidor comienza midiendo en Penning, pasa a Pirani y termina cuando la presión se recupera otra vez a Penning. Todo este proceso se realiza en el menor tiempo posible. El tiempo de respuesta al igual que el de ignición es dependiente de la presión. El medidor Penning, se activa únicamente para presiones $< 1 \cdot 10^{-2}$ mbar:

Presión (mbar)	Tiempo de respuesta
$> 10^{-6}$	< 10 ms
10^{-8}	1 s

Tabla 3.7: Tiempo de respuesta de un medidor Penning, para distintos valores de presión.

- Cuando se limpia una muestra por el método de bombardeo por iones de Argón, se produce el mismo efecto que sucede en el interior de las bombas iónicas. Es conveniente apagar este medidor en los procesos de limpieza con Argón o sputtering.
- La lectura de la medida de presión, es una medida relativa o de orden de magnitud. Realmente se mide la corriente de iones en el interior del cuerpo del medidor, no en el interior de la cámara de vacío, como sucede con el medidor tipo Bayard-Alpert [62].

3.2.5 Bomba de vacío Turbo Molecular

La bomba de vacío Turbo Molecular o TMP (Turbo Molecular Pump) [63], constituye el principal elemento de bombeo en un sistema de alto y ultra alto vacío. En nuestro caso, el comportamiento de la inyección de moléculas dentro de la cámara de vacío y las posibilidades de la técnica experimental, depende de las propiedades de este tipo de bomba, como es la velocidad de bombeo, la relación de compresión y la carga máxima (pV) o rendimiento.

La bomba de vacío turbo molecular (**figura 3.15**) se compone de un número de juegos de aspas móviles (rotor) y otros tantos juegos de aspas fijas (estator), en la parte Turbo. Tanto las aspas móviles como las fijas están orientadas para que las moléculas presentes a la entrada (área de baja presión) sean lanzadas progresivamente hacia el área de alta presión (salida) donde son extraídas por una bomba primaria, (rotativa, Scroll, membrana). En estas bombas cuando una molécula de gas se interpone en su trayectoria la impulsan en dirección al área de alta presión. Para que una bomba de este tipo sea eficaz, su velocidad lineal tiene que ser igual o superior que la velocidad térmica de las moléculas (luego dependiendo de la especie química a bombear, serán más o menos efectivas). Para conseguir esto, las aspas de una de estas bombas con un diámetro de giro de 6cm, tienen que alcanzar las 60.000 revoluciones por minuto. Para bombas de mayor radio pueden ser efectivas con menores revoluciones.

La bomba turbo permite después del proceso de horneado llegar a régimen de ultra alto vacío (UHV) y se pueden obtener fácilmente presiones del orden de 10^{-10} mbar. La bomba turbo al estar en contacto con las cámaras experimentales de vacío, requiere de horneado (120°C). Este nunca debe superar esta temperatura, ya que se corre el riesgo de ruptura del motor. Algunos modelos pueden modificar su velocidad de giro, siendo más eficaces para ese régimen de bombeo (desorción de vapor de agua del interior de las paredes de la cámara de vacío) y asegurando una optimización en el bombeo.

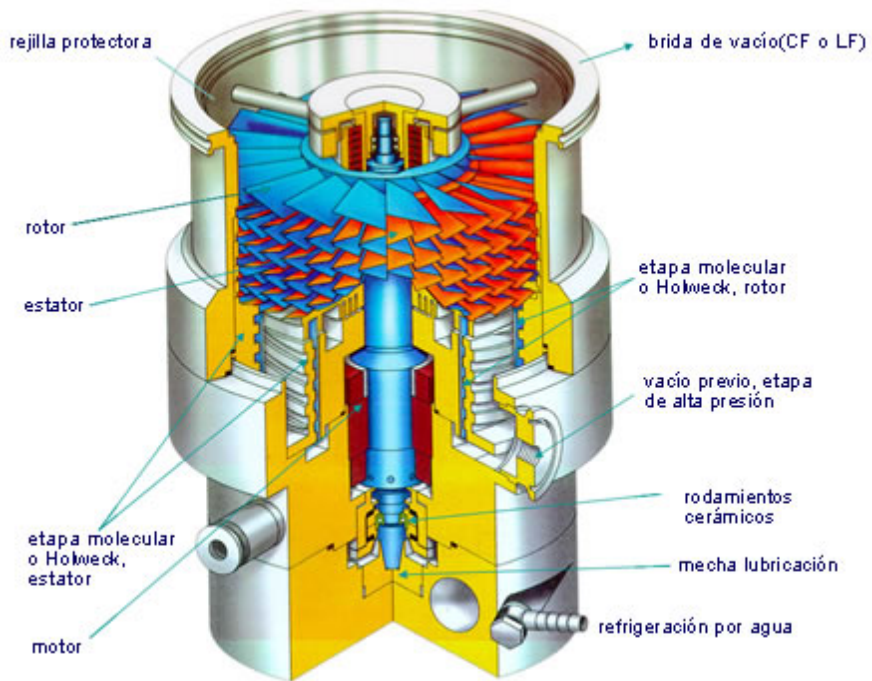


FIG 3.15: (Créditos: Pfeiffer GmbH). Interior de una bomba Turbo con etapa Molecular Holweck y rodamientos mixtos. Magnético en la parte superior y cerámico con mecha de lubricación en la parte inferior.

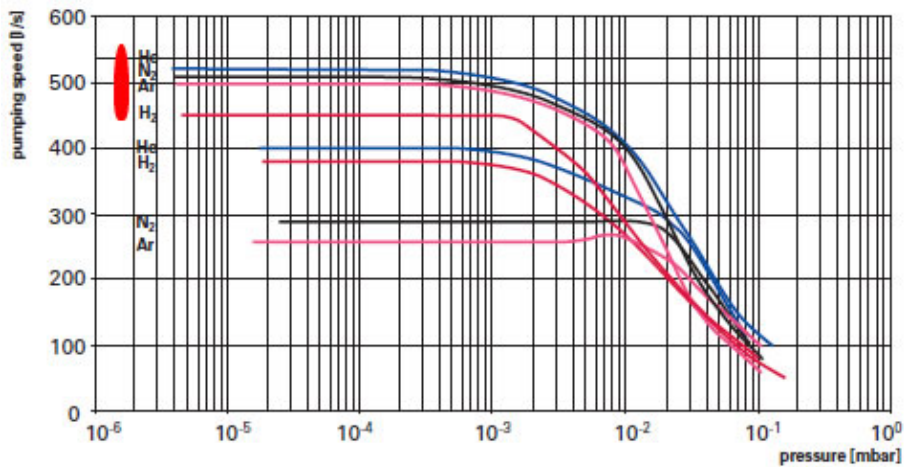


FIG 3.16: (Créditos: Pfeiffer). Velocidad de bombeo de la bomba TMU521. Los gases marcados con el punto rojo, corresponden a la bomba con brida de entrada en DN160CF (mayor conductancia). Los situados con menor velocidad de bombeo, corresponden a la bomba con brida de entrada en DN100CF.

Las bombas turbo moleculares, cuentan al final con una etapa molecular, desarrollada a partir del desarrollo de Holweck, de este modo se pueden alcanzar presiones del orden de 10^{-11} mbar.

Contamos con varios modelos de bombas TMP. En la cámara INTRO de SMS, tenemos un modelo Varian 301 Navigator y en IE3C un modelo Pfeiffer TMU 521.

- Modelo Pfeiffer TMU 521 en DN160CF:
 - Velocidad de rotación normal: 833Hz (50000)rpm
 - Velocidad en Standby: 550Hz (33000)rpm

A modo de ejemplo, se representa la velocidad de bombeo (**figura 3.16**) para el modelo Pfeiffer TMU 521 sobre brida DN160CF. Vemos que a partir de $5 \cdot 10^{-4}$ mbar la velocidad de bombeo es constante.

Gas	S(l/s)	Ko	PV _{max} en Standby (mbar·l/s)	PV _{max} a 0,1mbar (mbar·l/s)
N ₂	510	>10 ¹²	4	12
He	520	5·10 ⁷	8	12
H ₂	450	6,5·10 ⁵	9,5	8
Ar	500	>10 ¹²	2,0	12

Tabla 3.8: Se muestran para distintos gases, los parámetros físicos más importantes de la bomba de vacío TMP: Pfeiffer TMU 521 en DN150CF.

En un sistema de vacío bombeado a través de una TMP, la evolución de la presión frente al tiempo sigue una curva exponencial en primera aproximación:

$$p(t) = p_0 \cdot e^{-\frac{S}{V}t}$$

$$t = \frac{V}{S} \ln \frac{p_0}{p_1}$$

El tiempo de bombeo total, será la suma de los distintos tiempos de bombeo asociadas a cada una de las etapas (puesta en marcha de distintas bombas de vacío a medida que baja la presión).

Experimentalmente en un sistema de vacío normal (bomba primaria más TMP) desde presión atmosférica hasta el rango de 10^{-7} mbar, es decir antes de iniciar el proceso de horneado, hay tres etapas de bombeo:

1. Bombeo grueso, que es la que corresponde al bombeo desde la bomba primaria (membrana, rotativa, scroll), desde presión atmosférica (t_0) hasta el rango de 0,1mbar (t_1).
2. Bombeo desde 0,1mbar, hasta 10^{-4} mbar (t_2), justo antes de que comience la desorción de vapor de agua desde las paredes de la cámara de vacío, con la TMP.
3. Bombeo con un ratio de desgasificación que depende del material de la cámara de vacío y del tiempo de desgasificación. Esta última etapa va desde 10^{-4} mbar, hasta 10^{-6} mbar o 10^{-7} mbar (t_3). En el caso de que no se hornease el sistema, este podría bajar hasta el límite de presión de la bomba ($<10^{-9}$ mbar), después de muchos días de bombeo.

Finalmente:

$$t_{tot} = t_1 + t_2 + t_3$$

Un ejemplo puede verse en la **figura 4.5**.

Para la última de las etapas, la presión viene dada por la desorción de las paredes. El ratio de desorción de las paredes $Q_{des,M}$ es la relación de moléculas que se desorben en una superficie por unidad de tiempo y unidad de área, e incluye una relación entre las moléculas que se absorben y las que se desorben, normalmente vapor de agua. Esta desorción en metales y vidrio (ventanas de vacío), es dependiente del tiempo, y asumimos que la disminución a partir de 1 hora (t_0) es lineal con el tiempo (aproximación válida para $t > t_0$). La incidencia del gas se puede describir como:

$$Q_{des,M} = q_{des,M} \cdot A \cdot \frac{t_0}{t}$$

$q_{des,M}$, es el ratio de desorción de la superficie del material (acero inoxidable en la cámara de vacío). A , es la superficie interna de la cámara de vacío, t_0 es el tiempo de comienzo y t es el tiempo.

$$t_3 = \frac{q_{des,M} \cdot A \cdot t_0}{S \cdot p_{work}}$$

Esta fórmula presupone que la presión de trabajo es mayor que la presión final a la que puede llegar la TMP.

En el caso de tener una desgasificación constante en el sistema, como puede suceder con una fuga:

$$t_3 = \frac{q_{des,M} \cdot A \cdot t_0}{S \cdot (p_{work} - p_{end}) - Q_{const}}$$

Q_{const} , es la suma de todos los coeficientes de desgasificación (cámara de vacío más la fuga). P_{end} es el valor teórico final de presión que puede proporcionar la TMP.

Para nuestras cámaras de vacío de acero inoxidable pulido, sin hornear, los ratios de desgasificación son los siguientes:

q_{des}	1h	4h	10h
$\text{mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	$2\cdot 10^{-8}$	$4\cdot 10^{-9}$	$2\cdot 10^{-10}$

Tablas 3.9: Ratio de desorción del acero inoxidable pulido y sin hornear, en función del tiempo.

3.2.6 Dispositivos para medir temperatura y humedad ambiental en sistemas de vacío

Se han desarrollado dos dispositivos. El primero solo de temperatura, sirve para monitorizar la temperatura ambiental de manera estratificada dentro de sistemas de vacío, en los puntos en los que se encuentran los sensores.

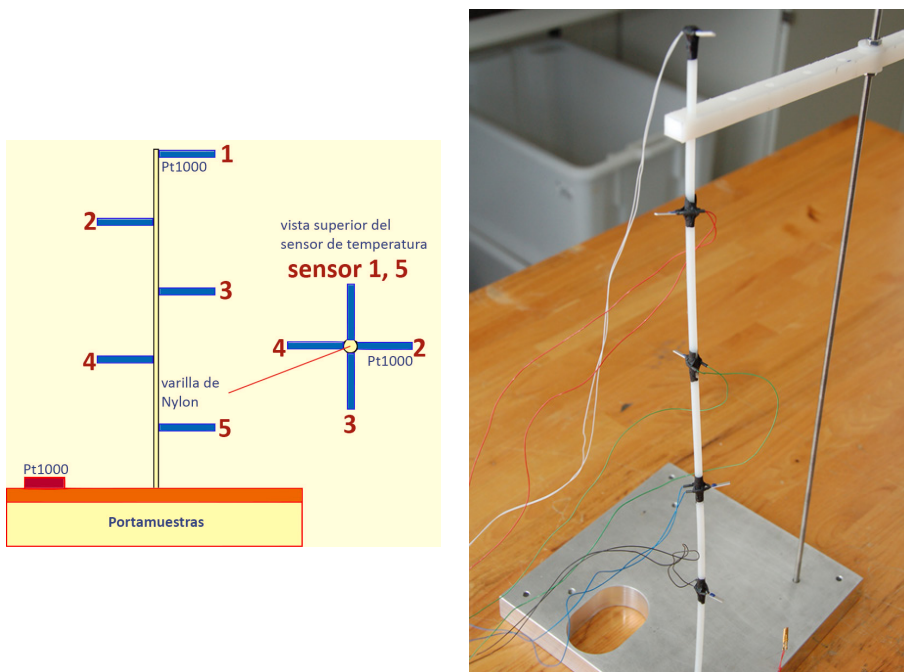


FIG 3.17: **Izquierda:** Esquema del dispositivo de temperatura ambiental (ETD). **Derecha:** Fotografía del dispositivo ETD.

El **dispositivo de temperatura ambiental (figura 3.17)**, al que llamaremos **ETD** (Environment Temperature Device), lo forma una varilla de Nylon M4 (métrica 4), roscada en un orificio del portamuestras de la cámara MARTE. En esta varilla y equidistanciados unos de otro se encuentran 5 RTD (Resistance Temperature Device) del tipo Pt1000. El Pt1000 es un sensor de temperatura de Platino. Consiste en un alambre de Platino cuya resistencia eléctrica cambia cuando cambia la temperatura (disminuye con la temperatura en el que el valor de la temperatura es proporcional a la resistencia). Utilizamos sensores comerciales cuyo hilo de platino está montado sobre una placa cerámica y recubierto de epoxy, siendo el rango de operación del sensor de Platino utilizado entre [-100°C y 500°C].

Estos sensores cuentan con cables de igual longitud y grosor, para que el intercambio de calor a través de los mismos sea el mínimo posible, además de evitar distintos ajustes de offset para cada sensor. Los sensores están fijados en la varilla a través de una cinta de Carbono adhesiva, de las que se usan en el SEM (Microscopio electrónico) debido a que permite una buena sujeción y posee una presión de vapor muy baja, además de resistir la radiación sin descomponerse. Con este método, se puede mantener una orientación correcta de cada sensor para formar una espiral, a medida que el sensor se aleja de la base del portamuestras (**figura 3.17**).

Los sensores (Pt1000) se encuentran alejados de la varilla una distancia entre 1 y 3mm. Los sensores de Platino utilizados poseen unas dimensiones de (2 x 10)mm, lo que favorece una buena relación efectiva con la superficie del aire que lo rodea. En este caso la principal contribución térmica a tener en cuenta es la convección tanto natural como forzada (medidas con cambios de presión) y la radiación con las paredes internas de la cámara de vacío. Con este tipo de dispositivo ambiental desaparece el término conductivo de la propia varilla, ya que además se han escogido cables de un diámetro de 0.25mm y longitud de 1m, para asegurarnos que la contribución de los cables es mínima en las medidas de temperatura.

Las señales de este sensor son sacadas mediante un pasamuros a través de una brida DN40CF y llevadas al multímetro (Keithley 2700).

La curva de resistencia del RTD (Pt1000) sigue la siguiente fórmula:

$$R_T = 1000 (1 + 0.00385T)$$

$$T = \frac{\left(\frac{R_T}{1000} - 1\right)}{0.00385}$$

Las especificaciones del RTD son las siguientes:

- Pt1000 (1000 Ohmios a 0°C), Clase A

- Rango de temperatura: [-100°C a 500°C]
- Intervalo de resistencia (0°C a 100°C): 385Ω (nominal)
- Incremento de potencia: <math><0,5^{\circ}\text{C}/\text{mW}</math>
- Respuesta térmica: 0.1s
- Estabilidad: $\pm 0.05\%$

El segundo dispositivo: **dispositivo de temperatura ambiental y humedad relativa**, al que llamaremos **THD** (Temperature and Humidity Device), lo forma una varilla roscada de Nylon M10 suspendida sobre un pasamuros DN40CF en la tapa superior de la cámara MARTE (**figura 3.19**). En el diseño del sensor, hemos realizado un binomio formado por un sensor de humedad (Honeywell HIH-4000 Series, Humidity Sensors) y un sensor de temperatura (RTD, Pt1000) (**figura 3.18**) (como los descritos anteriormente) [64], que se encuentran equidistanciados a todo lo largo de la cámara de vacío en vertical.

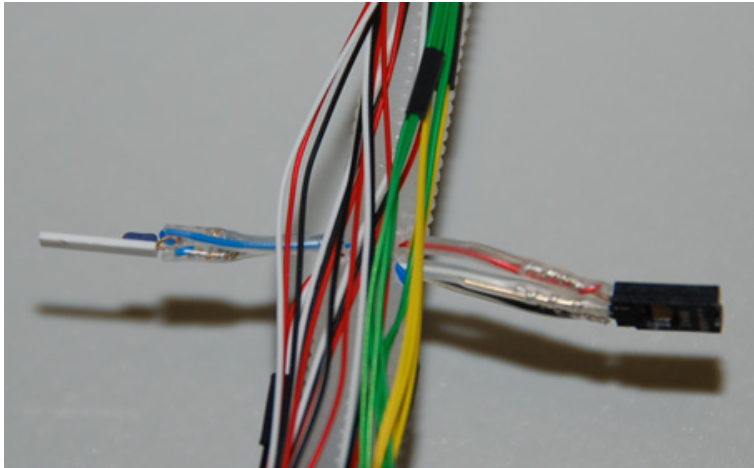


FIG 3.18: Fotografía del binomio formado por un sensor de temperatura RTD (izquierda), y el sensor de humedad relativa (derecha). Forma parte del dispositivo THD.

Este dispositivo puede modificar su longitud en función de la altura máxima de la cámara de vacío. Los sensores cuentan con cables de igual longitud y mínimo grosor, para que los valores de medida de resistencia en el RTD sean iguales en todos los sensores y además el intercambio de calor sea el mínimo posible. Las señales de este sensor son sacadas mediante un pasamuros a través de una brida DN40CF y llevadas al sistema de adquisición de datos (NI-DAQ). Los sensores de humedad relativa requieren de alimentación en voltaje, ya que la señal de humedad relativa es proporcional a un voltaje de salida.

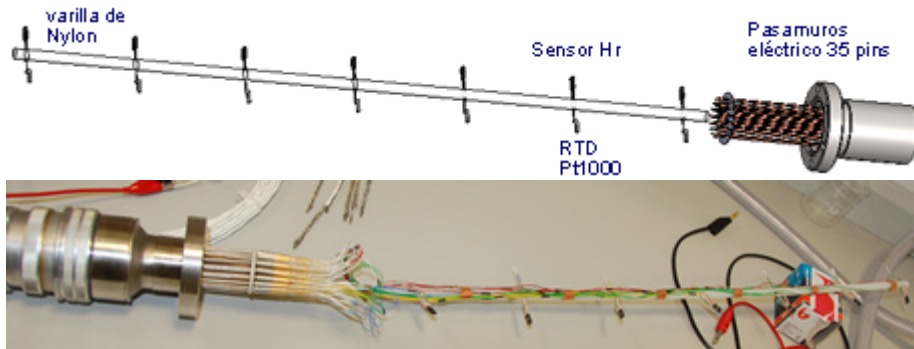


Figura 3.19. **Arriba:** Esquema del diseño del dispositivo de temperatura ambiental y humedad relativa de la cámara MARTE (THD). **Abajo:** Fotografía del dispositivo THD en la puesta a punto y configuración del software de adquisición de datos.

El conjunto está formado por siete pares de elementos equidistanciados en la longitud total del sensor, que es de 600mm (**figura 3.19**).

En cuanto al sensor de humedad relativa, el voltaje de salida es proporcional a la humedad relativa, siguiendo la siguiente relación en primera aproximación:

$$V_{out} = V_{supply}(0.0062(\text{sensor RH}) + 0.16)$$

El sensor de humedad posee un rango de temperatura válido comprendido entre los -40°C y los 85°C .

La compensación por temperatura del sensor está dada por:

$$V_{out} = (0.0305 + 0.000044T - 0.0000011T^2)(\text{sensor RH}) + (0.9237 - 0.0041T + 0.000040T^2), T \text{ temperatura en } ^{\circ}\text{C}$$

3.2.7 Control Proporcional Integral y Derivativo (PID) de la temperatura y la presión

El control de la temperatura y de la presión, necesita de un mecanismo de control por retroalimentación que calcule la desviación o error entre el valor medido y el que se quiere obtener, para aplicar una acción correcta que ajuste el proceso. Este proceso se implementa habitualmente mediante un algoritmo de control **PID** (Proporcional, Integral, Diferencial) (**figura 3.20**) [65]. Este proceso está implementado en los sistemas de regulación de los controladores de temperatura y de presión.

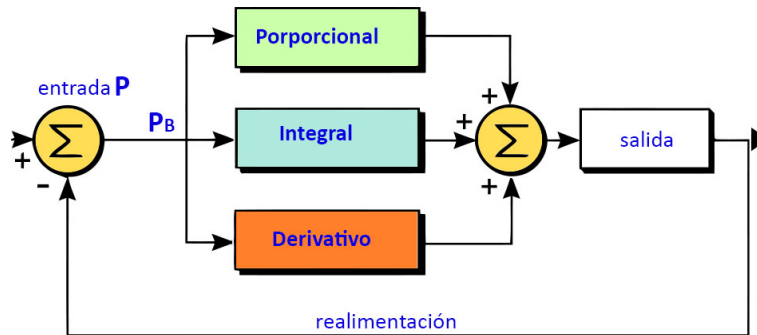


FIG 3.20: Esquema de control tipo Proporcional, Integral y Derivativo (PID).

Imaginemos que queremos llevar la temperatura de un sistema a T_s , tendremos que hacer variar la temperatura T , incrementándola cuando sea menor y disminuyéndola cuando sea mayor.

La parte **proporcional** consiste en el producto entre la señal de error ($G(T_s - T)$) y la constante proporcional (P_B), para que hagan que el error en estado estacionario sea casi nulo.

$$P = P_B + G(T_s - T)$$

Donde P_B es la constante proporcional; G , es la ganancia proporcional. Este factor es el que crea la desviación sobre la señal de referencia, en este caso para alcanzar la temperatura deseada T_s .

La parte proporcional no considera el tiempo, por lo tanto, la mejor manera de solucionar el error permanente y hacer que el sistema contenga alguna componente que tenga en cuenta la variación respecto al tiempo, es incluyendo y configurando las acciones integral y derivativa.

La parte **Integral** tiene como propósito disminuir el error en estado estacionario, provocado por el modo proporcional. El control integral actúa cuando hay una desviación entre la variable y el valor de consigna (presión o temperatura), integrando esta desviación en el tiempo y sumándola a la acción proporcional. Integrar el error, tiene la función de promediarlo por un período determinado; Luego es multiplicado por una constante R (constante reset). Posteriormente, la respuesta integral es sumada al modo Proporcional para formar el control $P + I$ con el propósito de obtener una respuesta estable del sistema sin error estacionario. El control integral se utiliza para obviar el inconveniente del offset (desviación permanente de la variable con respecto al punto de consigna) de la banda proporcional.

$$R \int (T_s - T) dt$$

La parte **derivativa** actúa cuando hay un cambio en el valor absoluto del error. El error es la desviación existente entre el punto de medida y el valor consigna. La función de la acción derivativa es mantener el error al mínimo corrigiéndolo proporcionalmente con la misma velocidad que se produce; de esta manera evita que el error se incremente. Matemáticamente se deriva con respecto al tiempo (temperatura o la presión en nuestro caso) y se multiplica por una constante D y luego se suma a las señales anteriores (Proporcional + Integral). Es importante adaptar la respuesta de control a los cambios en el sistema ya que una mayor derivativa corresponde a un cambio más rápido y el controlador puede responder acordeamente. El control derivativo se caracteriza por el tiempo de acción derivada en minutos de anticipo. La acción derivada es adecuada cuando hay retraso entre el movimiento de la válvula de control y su repercusión a la variable controlada. En nuestro caso se manifiesta en los procesos de baja temperatura, en el que el CO₂ se condensa sobre las zonas frías y se sublima rápidamente si no se mantiene la temperatura fría.

$$D(dT/dt)$$

Finalmente:

$$P = P_B + G(T_s - T) + R \int (T_s - T)dt + D(dT/dt)$$

En un sistema normal de termostato, como puede ser en el caso de los procesos de horneado, en los que no hay cambios rápidos de temperatura, con el sistema PI, es suficiente. Solo utilizaremos el término D, cuando tengamos que variar bruscamente la temperatura.

En los controladores de presión como los de la cámara MARTE (RVC 300 de Pfeiffer) cuando trabajamos a temperatura ambiente, actuamos en modo PI (proporcional / Integral), o modo Auto. Este control es usado como un método rápido de optimización de procesos. La **figura 3.21**, muestra un ejemplo de un sistema de vacío pequeño, con una bomba con gran velocidad de bombeo, como sucede en la CP de MARTE. El valor seleccionado estaría entre 50 y 99. 1 es despacio y 99 es rápido.

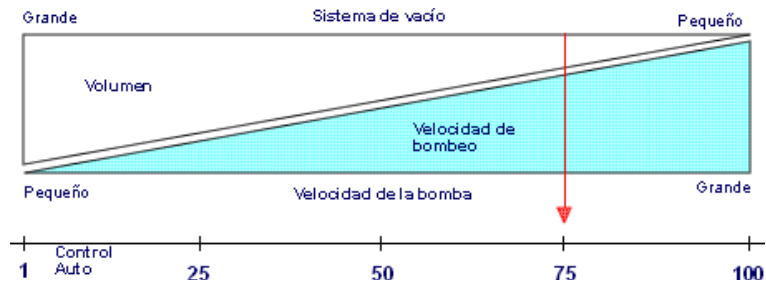


FIG 3.21: Esquema de control Auto para la presión de la cámara de vacío.

3.3 Técnicas experimentales

3.3.1 Espectroscopia de Rayos X (XPS)

Se trata de una técnica de análisis, para obtener información química de superficies de materiales sólidos. X-Ray Photoemission Spectroscopy, determina la composición y el estado químico de los elementos presentes en la superficie de materiales sólidos [66]. La muestra a estudiar se debe encontrar en condiciones de ultra alto vacío (mejor que 10^{-9} mbar), y ser expuesta en estas condiciones frente a una fuente monocromática de rayos X de baja energía. En nuestro caso una fuente de Mg-k_{alpha} y Al-K_{alpha} (XR 50, Specs GmbH).

El principio de funcionamiento es el siguiente: La superficie de la muestra es irradiada por los fotones que provienen de una fuente de rayos-X (**figura 3.22 y 3.23**), en condiciones de ultra alto vacío. La fotoionización que tiene lugar y los electrones (fotoelectrones) con una energía cinética E_k , son recolectados. E_k y $h\nu$ están relacionadas mediante la expresión de Einstein $E_k=h\nu-E_b$, donde E_b es la energía de ligadura respecto del nivel de Fermi (E_f).

La energía de estos electrones es función directa de la energía de ligadura característica de los átomos presentes en dicha superficie. De esta manera los fotoelectrones de interés, poseen relativamente poca energía cinética.

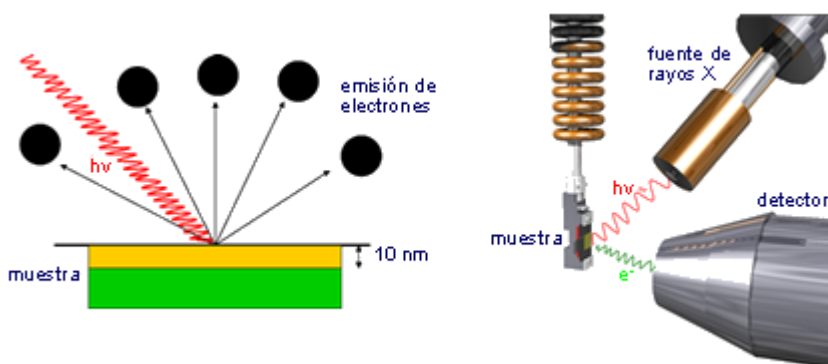


FIG 3.22: **Izquierda:** Emisión de electrones en el efecto fotoeléctrico. **Derecha:** Esquema del interior de la cámara de vacío SMS, en la técnica XPS.

XPS es una técnica de superficies, ya que solamente los electrones que se encuentran en los átomos en la superficie, pueden escapar y ser detectados. Los que se deben a las colisiones inelásticas dentro de la superficie (20 a 50

Angstrom), dejan la superficie con una energía muy baja y no nos deja información.

Con XPS se determina un espectro que identifica los elementos atómicos presentes en la superficie, en una profundidad de hasta 20 Angstrom.

- Todos los elementos, excepto el Hidrogeno y el Helio son detectados.
- Se determina además el estado químico de cada elemento a través de su energía de ligadura.
- Se pueden detectar concentraciones elementales muy bajas (0.1%), de este modo se puede determinar el estado de oxidación del átomo, los enlaces químicos y la estructura cristalina. Existen tablas con las energías de ligadura de todos los elementos químicos [67].

En física de superficies una manera rápida de comprobar el recubrimiento de un compuesto químico en una superficie es a través del análisis cuantitativo, utilizando la intensidad del pico de fotoemisión **I** y el factor de sensibilidad **S**. En una muestra con un recubrimiento homogéneo, el número de fotoelectrones por segundo en un espectro de XPS está dado por:

$$I = n f \sigma \theta \gamma \lambda A T$$

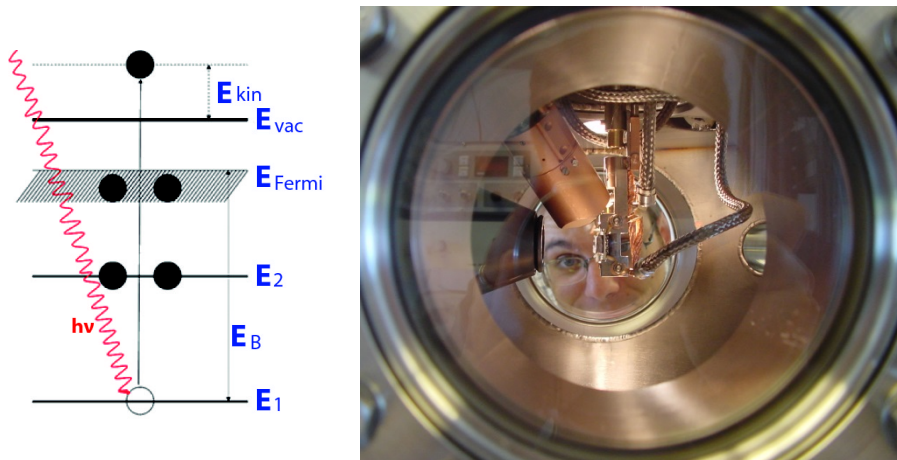


FIG 3.23: **Izquierda:** Esquema energético del efecto fotoeléctrico. Emisión de XPS. **Derecha:** Fotografía realizada desde el exterior de SMS. De izquierda a derecha se ve el detector de fotoelectrones, la fuente de Rayos X y el portamuestras cerámico.

Dónde: n es el número de átomos del elemento por cm^3 , f es el flujo de fotones en $\text{fotones}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, σ es la sección eficaz del orbital atómico, θ es el factor de eficiencia angular del sistema instrumental compuesto por la fuente de rayos-X y el detector de fotoelectrones, γ es el factor de eficiencia del proceso de fotoemisión, λ es el camino libre medio de los fotoelectrones en la muestra, A es el área de la muestra donde se mide el espectro, y T es

la eficiencia en el proceso de detección de los electrones emitidos desde la muestra.

$$n = I/f\sigma\theta y\lambda AT = I/S$$

S, se define como el factor de sensibilidad atómica. Para cualquier tipo de espectrómetro es posible calcular un conjunto de valores S válidos para todos los elementos, siendo necesario un conjunto de múltiples fuentes de Rayos-X a ángulos distintos de la fuente de rayos-X con respecto al analizador.

En general, para poder determinar la fracción atómica o concentración de cualquier elemento químico **C_x** en una muestra, se calcula de la siguiente manera:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i}$$

Con la técnica de XPS, hemos comprobado lo siguiente:

- Limpieza de la muestra, antes de comenzar los experimentos en UHV.
- Recubrimiento, después de cada inyección y después de cada calentamiento (desgasificación) de la muestra, midiendo los picos más representativos.
- Estequiometría de las moléculas inyectadas.

3.3.2 Microscopia de efecto túnel (STM)

La microscopia de barrido túnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) constituye una herramienta única para obtener imágenes de una superficie sólida con resolución atómica [68].

El microscopio puede funcionar igualmente al aire o en vacío, aunque para una mayor resolución, éste debe de trabajar en vacío. Por ello, es habitual verlo integrado en una pequeña cámara de vacío (**figura 3.24 izquierda**) en los sistemas dedicados al estudio de superficies, como en la máquina SMS. El diseño debe tener en cuenta que se deben minimizar las vibraciones y los desplazamientos debidos a inhomogeneidades en la temperatura.

El sistema debe ser únicamente bombeado por bombas libres de vibraciones tipo iónicas y NEG (Non Evaporable Getter), para alcanzar los límites de vacío requeridos (<10⁻¹⁰mbar), y para tener la seguridad de que no se contaminan las muestras mientras las estudiamos con esta microscopía. En

el STM, Una sonda o punta se desplaza tan cerca de la superficie que entre sonda y superficie circula una corriente por efecto túnel (**figura 3.24 derecha**), corriente que se registra y representa en función de la posición de la sonda.

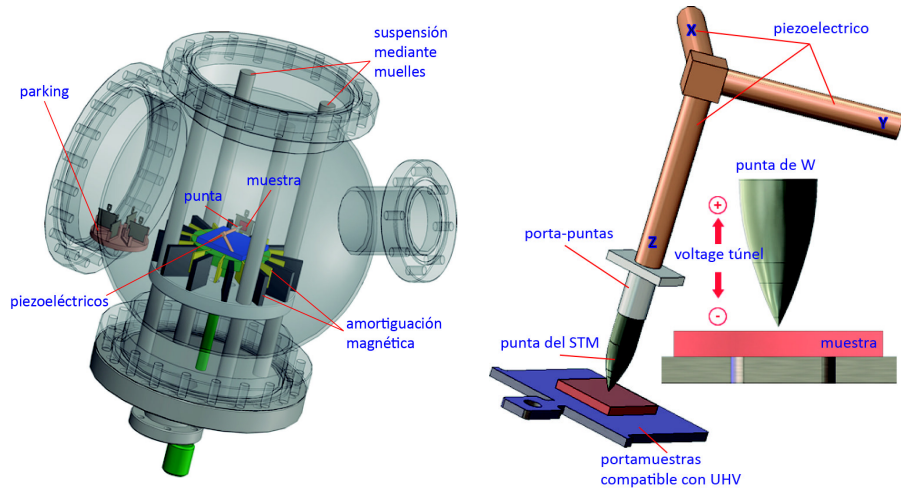


FIG 3.24: **Izquierda:** Cámara esférica que contiene el microscopio STM en SMS. **Derecha:** Detalle del conjunto punta y muestra del STM.

La corriente túnel depende exponencialmente de la distancia y de la función de trabajo, y depende asimismo de la densidad de estados de sonda y muestra.

El efecto túnel es un efecto puramente cuántico, por el cual los electrones de un conductor presentan una probabilidad no nula de atravesar una barrera de potencial (en este caso el vacío), clásicamente impenetrable y alcanzar un segundo conductor. En primera aproximación, la corriente túnel es:

$$I_T \propto \frac{U}{d} e^{-Kd\sqrt{\Phi}}$$

Donde **U** es el voltaje aplicado entre los dos electrodos (punta y muestra), **Φ** es la función de trabajo promedio (con $\Phi \geq eU$), y **K** es una constante con un valor de $1.025 \text{ \AA}^{-1}(\text{eV})^{1/2}$ para el vacío. En general, **d** es del orden de \AA , U es del orden de 1V, e I_T es del orden de 1nA.

Principales características de la corriente túnel:

- Decae exponencialmente con la distancia entre los conductores, con una constante de decaimiento del orden de una decena de \AA .
- Depende exponencialmente con la función de trabajo de la superficie.

Finalmente con el STM, se pueden obtener imágenes con resolución atómica.

La corriente túnel observada es proporcional a las densidades de estados de los dos materiales (punta y muestra), en especial de la muestra, y es por ello que se puede, en metales en concreto, establecer una correlación entre las imágenes túnel y la disposición de los átomos sobre la superficie.

La resolución atómica puede alcanzarse debido a que la mayor parte de la corriente túnel atraviesa la sonda a través del último átomo, debido a la dependencia exponencial con la distancia. Las sondas son generalmente puntas de W o Pt-Ir, preparadas por procedimientos mecánicos (corte) o ataque electroquímico o por aplicación de altos campos en vacío. Estas puntas o sondas no son generalmente muy estables (vida limitada), y se desconocen los mecanismos detallados que determinan este comportamiento, o la mejor resolución de unas frente a otras.

En nuestro caso utilizamos un STM de UHV a temperatura ambiente. Modelo UHV STM-1 de Omicron GmbH. La electrónica de control del STM es DULCINEA de la empresa Nanotec. El software utilizado es WSxM, también de Nanotec [69]. El STM nos ha permitido comprobar experimentalmente como se ordenan las moléculas de ATP inyectadas en la superficie monocristalina de Cobre (110).

3.3.3. Desorción programada en temperatura (TPD)

La técnica de TPD, Temperature Programmed Desorption, constituye una técnica de análisis químico, que se utiliza para conocer los elementos presentes en la superficie de un material en función de la temperatura de desorción de la misma. La superficie se calienta de manera controlada en el tiempo, mientras se estudia con un espectrómetro de masas, las masas que son desorbidas de la superficie. De este modo se puede estudiar los coeficientes de pegado en función de la energía térmica, así como las distintas fracciones en las que los componentes se desorben y su evolución en el tiempo, así como la interacción con otros elementos presentes en la superficie [70].

En un sistema de vacío, un factor que limita la presión del sistema es el Outgassing o desgasificación del material. En este proceso intervienen muchos factores, como es la presión de vapor, la superficie efectiva y la temperatura. Para medir la desgasificación en tiempo real de un material, se necesita un sistema de vacío, en el que se pueda medir la composición de gases que se desprenden en función del tiempo, a medida que se aumenta

la temperatura. Para el estudio de desgasificación, se necesita un horno o celda de efusión y un termopar dentro del sistema de vacío.

Para las medidas cualitativas del efecto de la desgasificación, se necesita un espectrómetro de masas cuadrupolar. Este instrumento debe de estar dentro de la cámara de vacío en una posición geométrica que permita acercarlo lo más posible al orificio de la celda de efusión o del horno del portamuestras (**figura 3.25**). La información que da el cuadrupolo permite estudiar la relación de masas en función de la carga para todos los gases que son desprendidos de la muestra.

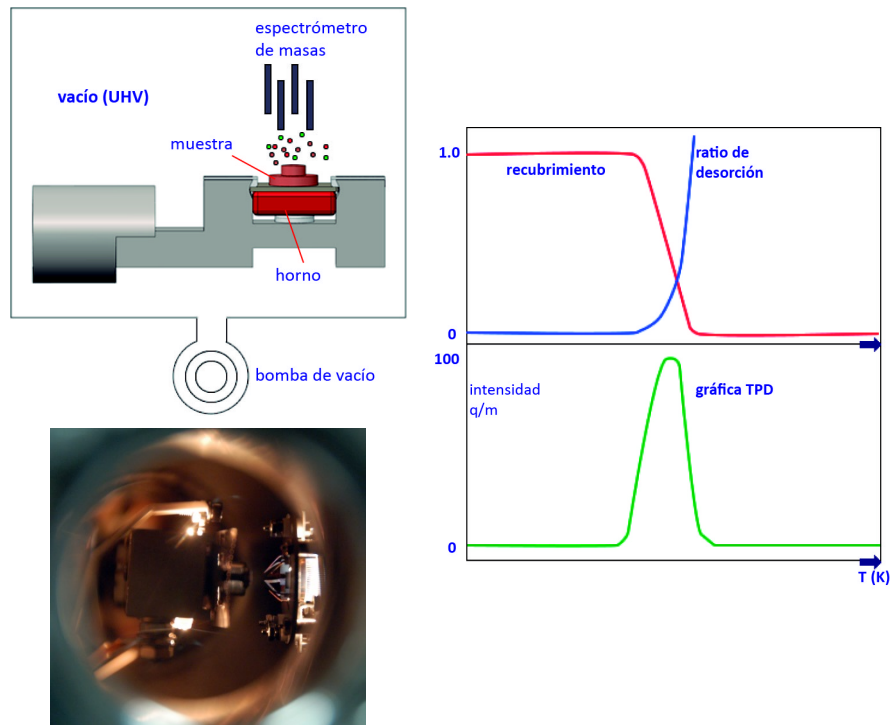


FIG 3.25: **Izquierda:** Esquema y fotografía del proceso de TPD en el interior de una cámara de vacío. **Derecha:** En verde, representación gráfica de una curva tipo de la técnica TPD. En rojo la gráfica del recubrimiento de una muestra en la superficie. En azul la gráfica del ratio de desorción.

Cuando las moléculas entran en contacto con una superficie, se adsorben sobre ella, minimizando su energía mediante la formación de un enlace químico con la superficie. La energía de enlace varía según la combinación del adsorbato con la superficie. Si la superficie se calienta en un momento dado, la energía transferida a la especie adsorbida hará que desorba o desgasifique. La temperatura a la cual sucede esto es conocida

como la temperatura de desorción. Así TPD muestra información sobre la energía de enlace.

Conceptualmente, el número de partículas desorbidas depende de:

- **Ratio de desorción**, que aumenta con la temperatura.
- **Número de partículas absorbidas**, que decrece con la temperatura, a medida que se realiza la técnica (aumenta la temperatura).

La ecuación que relaciona la temperatura con el recubrimiento en la desorción térmica es la ecuación de Wigner-Polanyi:

$$I(T) \sim -\frac{d\theta}{dt} = \nu(\theta, T) \cdot \theta^n \cdot \exp\left(\frac{-E_{des}(\theta, T)}{k_B T}\right)$$

- ν , Factor de frecuencia
- θ , Recubrimiento instantáneo
- n , Orden de desorción ($0 \leq n \leq 2$)
- E_{des} , Energía de activación de la desorción

TPD muestra la masa de las moléculas de desorción, que fueron adsorbidas previamente en la superficie. Reconoce condiciones de desorción diferentes en la misma molécula, en sitios diferentes. La cantidad de moléculas desorbidas se mide por el aumento de la temperatura a una velocidad de calentamiento, que depende de la inercia térmica del horno portamuestras. Varias masas pueden ser al mismo tiempo medidas por el espectrómetro de masas, si previamente se ha realizado un estudio que permita configurar un MID (Múltiple Ion Detector) y es posible estudiar la cinética de cada masa en función de la temperatura.

Existen dos modos de realizar esta técnica; Desorción flash y desorción térmica.

- **Desorción Flash**
 - Rampa de temperatura muy rápida, prácticamente como un pulso o flash
 - El ratio de desorción es mayor que la velocidad de bombeo del sistema
 - Se utiliza normalmente para limpiar una muestra
- **Desorción térmica**
 - Rampa de temperatura desde pocos grados/minutos
 - Ratio de desorción es menor que la velocidad de bombeo del sistema
 - Despreciable reabsorción desde fase gas en condiciones de ultra alto vacío
 - Se utiliza para quitar identificar las especies químicas presentes.

Capítulo 4.

Sistemas experimentales diseñados, construidos y utilizados

4.1 IE3C

La cámara IE3C (Irradiation and Evaporation in Extreme Environments Chamber), constituye una plataforma única para el desarrollo de técnicas de irradiación y evaporación con muestras bajo temperatura controlada. Esto es muy importante, ya que permite realizar técnicas como TPD (Thermal Programmed Desorption), que ayuden a resolver problemas relacionados con la desgasificación en procesos en los que hay cambios bruscos de temperatura, como ocurre en el entorno espacial. Además, al tratarse de una cámara de vacío optimizada para poder cruzar distintas radiaciones, y al tener la posibilidad de introducir distintas mezclas de gases en condiciones de ultra alto vacío, convierten a IE3C en una plataforma única de pruebas experimentales.

La cámara de vacío IE3C, es una cámara de acero inoxidable 304 cilíndrica, de 10 litros de volumen y 3100 cm² de superficie interior con bridas CF, que llega a UHV con una presión base del orden de 10⁻¹⁰mbar después del proceso de horneado.

La cámara fue diseñada para contar con tres niveles de instrumentación y simetría cilíndrica. Su configuración teórica es la siguiente (**figura 4.1**, **tabla 4.2**):

En el primer nivel, comenzando desde la parte inferior, se han situado puertos para instalar evaporadores moleculares con un ángulo de 25° respecto a la normal. Estos evaporadores son de metales nobles (células knudsen), aunque al estar montados sobre bridas DN40CF, pueden acoplarse distintos tipos de evaporadores.

Entre el nivel de los evaporadores y el siguiente nivel se encuentra la ventana en DN100CF, con objeto de servir a ambos niveles.

En el siguiente nivel se sitúan tres bridas DN63CF. Dos de ellas separadas un ángulo de 173°, que pueden servir llegado el caso para acoplar un interferómetro y realizar FTIR en transmisión. Además, sirven para poder acoplar una fuente de electrones. También según las necesidades del diseño, se puede acoplar una válvula en una de las bridas y acoplar una fuente de radiación ultravioleta de Deuterio (La fuente ultravioleta de Deuterio, necesita una brida de acople para poder ser conectada a una brida en CF. La junta de la fuente es de vitón, por lo que para experimentos con esta fuente no se puede bajar de 10⁻⁸mbar. Es por lo que se necesita una válvula entre la fuente UV y la cámara de vacío).

Por último en el tercer nivel de instrumentación se puede instalar instrumentación de superficie como una fuente ultravioleta de descarga de Helio, un cañón de iones y un cuadrupolo en RF. Este se sitúa de tal manera que la distancia desde el eje central, a la entrada de la fuente de ionización, es de 2cm, por lo que una vez situada una muestra en un portamuestras, la superficie de este se encuentre como máximo a una distancia de 1cm.

La cámara cuenta tanto en su parte superior como en la inferior de distintos puertos en DN40CF y DN16CF, sobre los que acoplar instrumentación diversa como: Sensor de presión Pirani-Penning, válvula de fugas, pasamuros, etc,...

En la configuración descrita, la barra de transferencia permite incorporar un sistema con horneado y actuar pudiendo girar la muestra 360°. Con esta configuración la introducción de muestras exige delicadeza, ya que toda la instalación interior, debe realizarse a través de la ventana en DN100CF.

En la cámara IE3C, se ha diseñado y modelado el sistema de deposición de disoluciones líquidas a través de la válvula de inyección, tanto en geometría horizontal como vertical. En su configuración de desarrollo, ha contado con el instrumental que aparece en la **tabla 4.1**.

Letra	Electrónica	Descripción
A	TMU 60	Grupo de bombeo primario, compuesto por la combinación de una bomba de membrana y una bomba Turbo de 60 litros por segundo
B	RVC 300	Sistema de control de flujo, previo a la válvula de pulsos, para gases.
C	QMC	Electrónica de control de la balanza de cuarzo
D	IOTA ONA	Electrónica de pulsos de la válvula
E	TEMPRATRON	Controlador de temperatura de las cintas de horneado de la cámara IE3C
F	WATLOW	Controlador de temperatura, para portamuestras
G	DUAL GAUGE	Lector de presión de dos canales. Lectura de presión del medidor PKR
H	DELTA	Fuente de alimentación con control automático, para distintos portamuestras y evaporadores
I	TMU 500	Electrónica de control de la bomba Turbo de 500 litros por segundo
J	PC	Ordenador. Se integra todo el software, mediante programas escritos en Labview®, que monitorizan la presión y la temperatura.

Tabla 4.1: Tabla resumen de los principales componentes electrónicos de apoyo a la instrumentación de vacío de la cámara IE3C.

Brida	Tamaño	Descripción
1	DN150CF	Bomba Turbo Molecular de 500 litros por segundo
2	KF16	Bomba de membrana
3	KF16	Medidor de vacío directo (piezoresistivo o capacitivo)
4	DN40CF	Espectrómetro de masas cuadrupolar
5	1/16"	Entrada de líquidos
6	DN40CF	Válvula de deposición de líquidos
7	DN40CF	Balanza de cuarzo
8, 11, 12, 13	DN40CF	
9, 10	DN63CF	
14	DN100CF	Ventana
15	DN16CF	
16	DN150CF	

Tabla 4.2: Descripción de los puertos o bridas de vacío de la cámara IE3C de la Figura 4.1

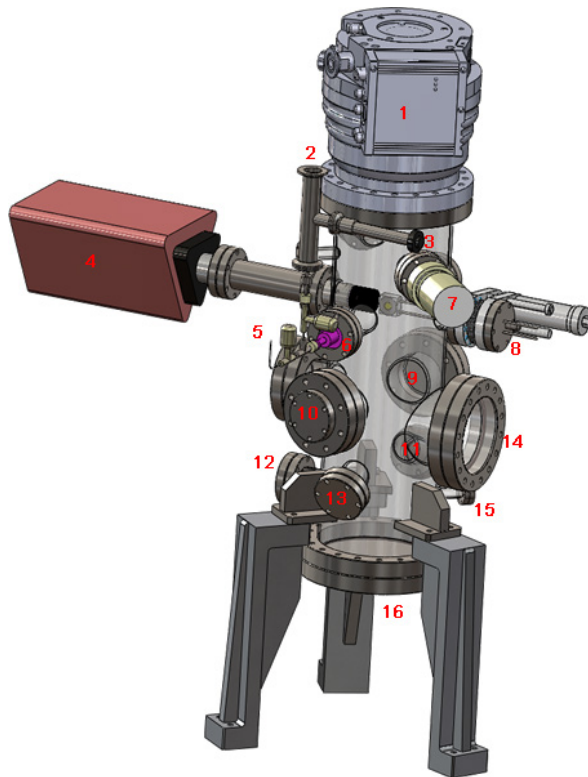


FIG 4.1: Esquema técnico de la cámara IE3C para inyección de líquidos con la válvula de pulsos en horizontal.

En la configuración horizontal de la inyección de disoluciones líquidas, se encuentran en el mismo plano la válvula de disposición o inyección atómica, el espectrómetro de masas y la balanza de cuarzo (**figura 4.1 y 4.2**). Estos tres instrumentos están perpendiculares entre sí. El medidor de vacío Pirani-Penning está entre este plano y la TMP.

Todo el conjunto esta bombeado por la combinación en serie de dos bombas Turbo moleculares. La máquina es bombeada a través de una brida DN150CF con una velocidad de bombeo de 500 litros/segundo, siendo la expulsión de esta bomba conectada en serie con un grupo Turbo de velocidad de bombeo de 60 litros/segundo (**figura 4.2**).

El objetivo principal de IE3C ha sido validar el método de inyección, y estudiar las principales variables que intervienen en el proceso. De este modo se ha podido realizar un estudio previo antes de incorporar todo el sistema en la precámara de la máquina SMS (cámara INTRO). Esto ha permitido optimizar las siguientes variables:

1. Nivel de vacío o presión base en los experimentos.
2. Análisis residual de gas en la cámara.
3. Volumen de disolución.
4. Concentración mínima medible.
5. Integración de la balanza de cuarzo.
6. Tiempo y periodo de inyección.
7. Presión del gas de arrastre.
8. Temperatura del proceso de inyección.
9. Ajuste del periodo de tiempo en la captura de datos del MID por parte de cuadrupolo
10. Software de adquisición de datos (Presión del medidor Pirani-Penning, y temperatura del portamuestras).
11. Validación de la geometría de inyección.

En la **figura 4.2** se muestra una fotografía del proceso de horneado de toda la cámara IE3C. En la fotografía, la disposición geométrica del cuadrupolo, difiere de la finalmente adoptada, debido a la necesidad de estudiar efectos del gas de fondo en la cámara de vacío, en el que la cámara de ionización debe de estar situada lo más alejada de superficies metálicas, como ocurre con la carcasa de la balanza de cuarzo, en su posición de estudio de inyección de moléculas.

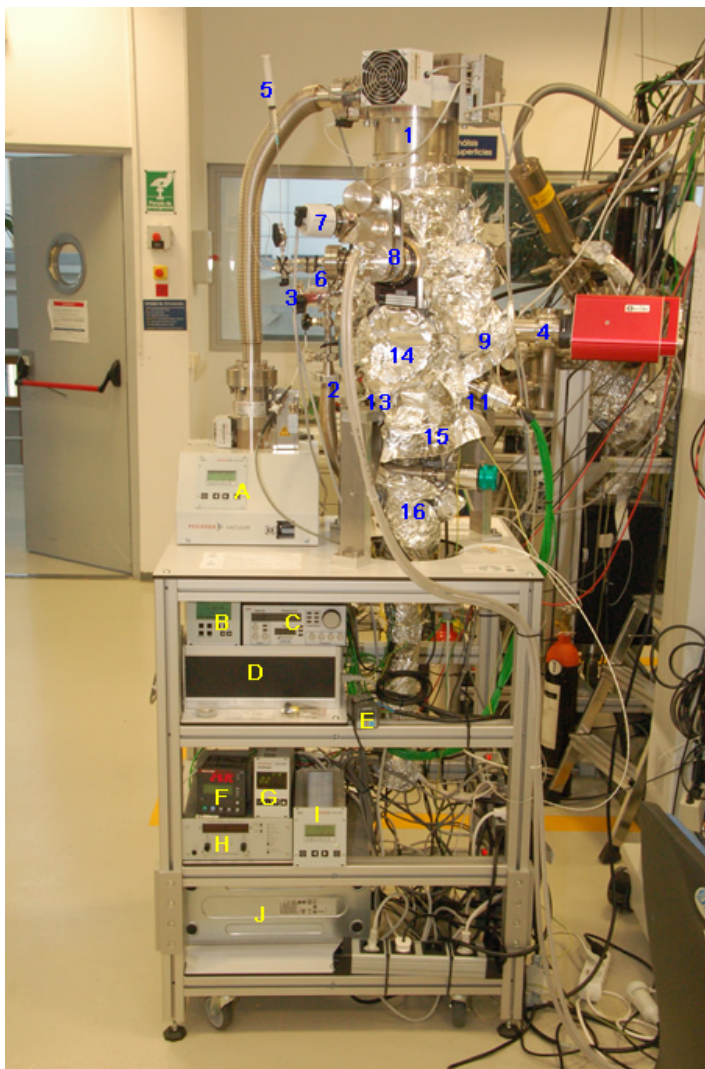


FIG 4.2: Fotografía de la cámara IE3C durante el proceso de horneado. Disposición instrumental para la **inyección de disoluciones líquidas en horizontal**.

En la configuración para la técnica de **TPD**, y para el estudio dinámico de la inyección (diferencia entre gota y spray), la inyección se realiza en vertical, para lo cual se aprovecha la gravedad. En este caso, la bomba Turbo se coloca en la parte inferior de la cámara de vacío, y la válvula de inyección en la parte superior (**figura 4.3 y 4.4**). En el plano en el que se encuentra el cuadrupolo, se sitúa un portamuestras con horno cerámico, que calienta por contacto térmico la muestra. Este portamuestras es posible deslizarlo en horizontal y girarlo 90°, para que en el momento de la desorción inducida, la cara de la muestra se encuentre paralela a una distancia de 1cm de la cabeza de ionización del cuadrupolo (**figura 5.80 derecha**).

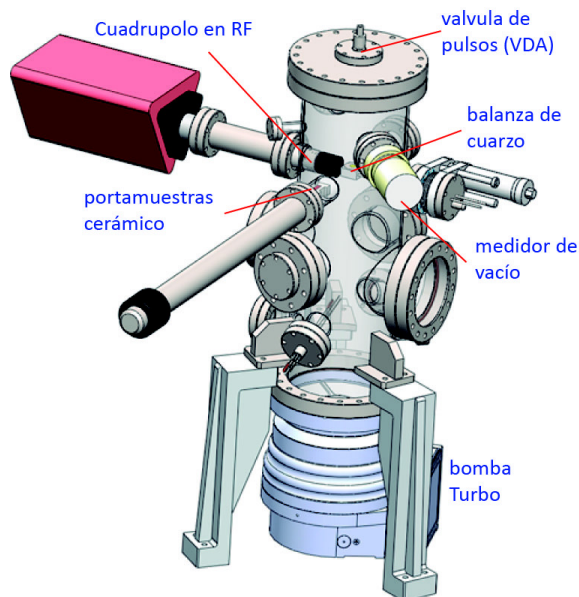


FIG 4.3: Esquema técnico de la máquina IE3C con la **válvula de inyección en vertical**. La instrumentación principal (cuadrupolo, portamuestras, QMC), se encuentra en el mismo plano.

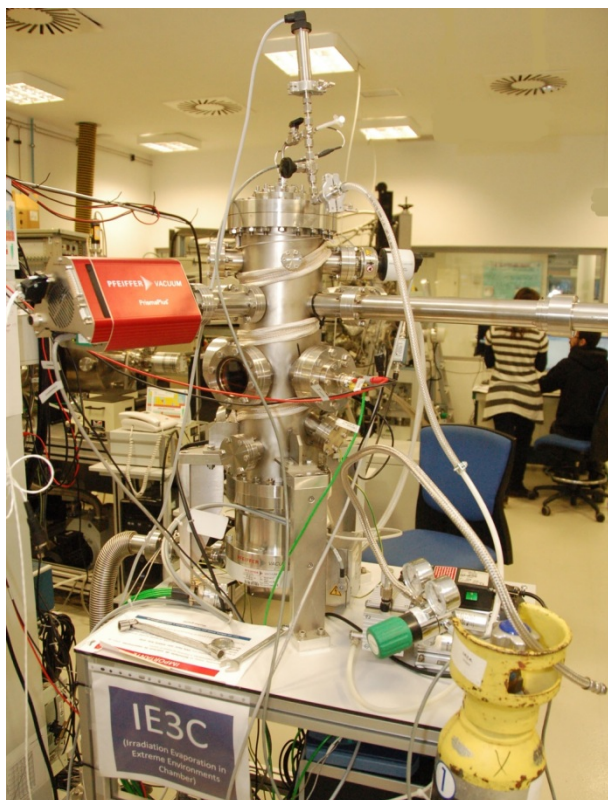


FIG 4.4: Fotografía de la cámara IE3C para la realización de TPD y el estudio dinámico de la inyección. Se observa el sistema de inyección con la jeringuilla, en el mismo puerto de entrada del gas de arrastre (Argón). Disposición final para la inyección de bio-moléculas, tanto en IE3C como en la cámara INTRO de SMS.

4.1.1 Determinación de la velocidad de bombeo

Es importante conocer cómo se comporta nuestro sistema de vacío en el instante de la inyección de disoluciones líquidas. Toda la dinámica de inyección está relacionada con el tipo de bombeo. La evaporación depende de la velocidad efectiva de bombeo para cada régimen de vacío y del valor de presión.

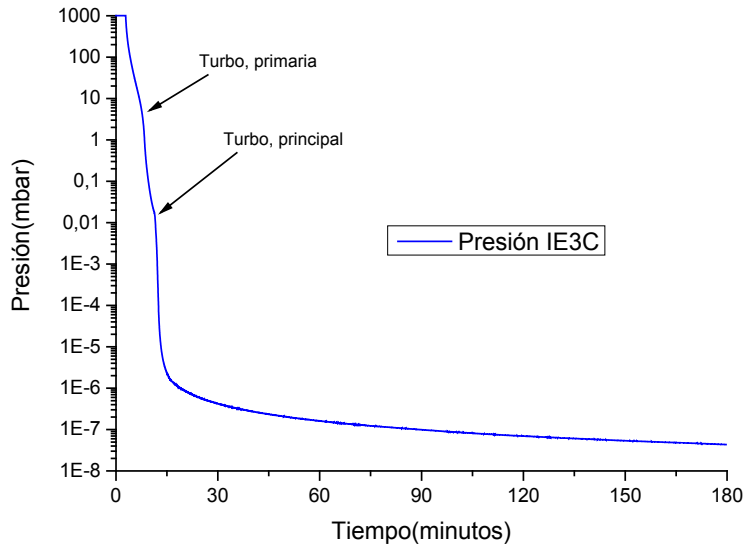


FIG 4.5: Gráfica de bombeo de la cámara IE3C desde presión atmosférica. Se aprecian el encendido de las distintas bombas de vacío, así como el cambio de pendiente sobre 10^{-6} mbar, que corresponde a la desorción de vapor de agua de las paredes de la cámara de vacío.

A partir de la gráfica (**figura 4.5**), podemos calcular la velocidad efectiva de bombeo para cada una de las etapas, que nos servirá de ayuda para comprender el proceso de la inyección desde líquidos en vacío.

La velocidad de bombeo (gráfica de presión frente al tiempo), sigue una curva exponencial, como ya se ha dicho en la sección 3.2.6. (Bomba Turbo Molecular) y el tiempo de bombeo total, será la suma de los distintos tiempos de bombeo asociadas a cada una de las etapas (encendido progresivo de cada una de las bombas de vacío). En IE3C, hay tres bombas de vacío. Una bomba de membrana primaria, junto con una TMP y directamente acoplada a la cámara de vacío hay otra TMP:

S_1 , corresponde al bombeo desde la bomba de membrana del grupo primario.

S_{teórica}	S_{efectiva}	t₀ (s)	t₁ (s)	P₀ (mbar)	P₁ (mbar)
0,9 m ³ /h 0,25 l/s	0,68 m ³ /h 0,19 l/s	0	306	1010	3

Tabla 4.3: Tabla con los valores de velocidad y tiempo de bombeo, para la primera etapa de bombeo.

S₂, corresponde al bombeo desde la bomba Turbo del grupo primario.

S_{teórica}	S_{efectiva}	t₁ (s)	t₂ (s)	P₀ (mbar)	P₁ (mbar)
16,6 m ³ /h 60 l/s	0,93 m ³ /h 0,26 l/s	306	525	3	0,01

Tabla 4.4: Tabla con los valores de velocidad y tiempo de bombeo, para la segunda etapa de bombeo.

Se observa un gran contraste entre la velocidad de bombeo teórica y la efectiva. Esto es debido principalmente a la conductancia de las conexiones entre el grupo primario y la bomba Turbo principal, así como a la velocidad efectiva de rotación de la bomba Turbo, que no ha terminado de adquirir sus revoluciones normales. Se produce un gran estrangulamiento desde la etapa de alta presión de la bomba Turbo principal, siguiendo por el tubo flexible en CF35 y el cono de conexión con el grupo primario (**figura 4.2**). Con estos datos podemos calcular la conductancia, de todo el conjunto del grupo primario.

$$\frac{1}{S_{efec}} = \frac{1}{S_0} + \frac{1}{C_{tot}}$$

La conductancia del sistema de bombeo primario es de 0,26 l/s

S₃ corresponde al bombeo con la Turbo principal, que está conectada directamente al cuerpo de la cámara de vacío IE3C, antes de que comience la desorción de vapor de agua desde la paredes de la cámara de vacío.

S_{teórica}	S_{efectiva}	t₂ (s)	t₃ (s)	P₀ (mbar)	P₁ (mbar)
-----	0,83 l/s	525	580	0,01	1·10 ⁻⁴

Tabla 4.4: Tabla con los valores de velocidad y tiempo de bombeo, para la tercera etapa de bombeo.

La diferencia con la velocidad real de bombeo, está en que la Turbo principal aún no ha adquirido las revoluciones normales de bombeo.

Finalmente S₄ corresponde a la desorción, sobre todo de vapor de agua de las paredes de la cámara de vacío. Sabemos que en ese rango de presión la bomba es muy efectiva, y nos apoyamos en el ratio de desorción del acero

inoxidable pulido y sin hornear, para calcular la velocidad efectiva de nuestra bomba en IE3C para aire (Nitrógeno, Oxígeno y Monóxido de Carbono).

$S_{\text{teórica}}$ (Nitrógeno)	$Q_{\text{des,M}}$ (mbar·l·s ⁻¹ ·cm ⁻²)/ 1hora	t_3 (s)	t_4 (s)	P_0 (mbar)	P_1 (mbar)
510 l/s	$2 \cdot 10^{-8}$	580	5188	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.5: Tabla con los valores de velocidad y tiempo de bombeo, para la cuarta etapa de bombeo.

$$S = \frac{q_{\text{des,M}} \cdot A \cdot t_0}{t \cdot p_{\text{work}}}$$

$q_{\text{des,M}}$; ratio de desorción del acero inoxidable pulido (1 hora)

t_0 ; tiempo de desorción del acero

A ; Superficie interna de la cámara de vacío

p_{work} ; presión nominal

t ; tiempo para alcanzar la presión nominal

$$S = \frac{2 \cdot 10^{-8} \text{mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \times 3100 \text{cm}^{-2} \times 3600 \text{s}}{4608 \text{s} \times 1 \cdot 10^{-7} \text{mbar}}$$

$$S = 484 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$$

Hemos obtenido un valor de velocidad efectiva de bombeo, muy parecida a la que el fabricante nos indica (500l/s). La diferencia está en que hemos colocado una rejilla o malla de protección en el cuello de nuestra bomba Turbo. Esta malla sirve para proteger los alabes de la bomba en caso de que se puedan producir impactos de pequeños cuerpos sólidos.

Una vez determinada la velocidad efectiva de bombeo en el régimen de UHV y de conocer la evolución de la presión frente al tiempo en todo el proceso de vacío. Calculamos cómo es la composición gaseosa en el interior de IE3C, a través de un espectro analógico con el cuadrupolo.

4.1.2 Horneo de la cámara IE3C

El proceso de horneo en IE3C es el siguiente: Se hornea la cámara IE3C un periodo de 5 horas, a una temperatura de 80°C. Este proceso de horneo se repite 3 veces. Esta temperatura es la máxima permitida en la válvula de inyección y en la bomba Turbo, debido a la imposibilidad de disponer de refrigeración por agua. El sensor de temperatura (termopar tipo K), se encontraba en ese punto. La máquina ha sido horneada por la combinación de tres cintas de horneo exteriores. Dos de ellas conectadas al controlador

de temperatura TEMPRATRON (E) (**figura 4.2**), por valor de 750W, y una tercera cinta de 300W, situada en el bellow de la balanza de cuarzo.

El principal motivo de tener que realizarlo de esta manera, es evitar deteriorar la válvula de inyección y el cuerpo de la bomba Turbo. Al realizar este proceso tres veces (tres días), pretendemos quitar la mayor cantidad de agua y contaminantes de las paredes internas de la cámara de vacío.

El criterio aceptado de limpieza de un sistema de vacío en condiciones de UHV, es que la composición gaseosa después de un RGA (Residual Gas Analyzer), para masas > 40, excluyendo la masa 44 (CO₂), sea menor o igual al 1% de la presión total.

$$\sum p_i, M \leq 1\% P_{tot}$$

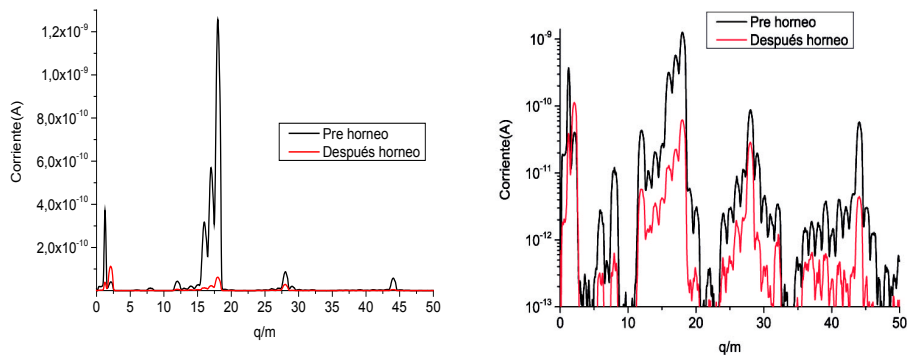


FIG 4.6: **Izquierda:** Espectro analógico RGA en escala lineal de la cámara IE3C, antes (negro) y después (rojo) del proceso de horneado. **Derecha:** El mismo espectro en escala logarítmica.

La **figura 4.6**, nos muestra el espectro en negro 24 horas desde la puesta en marcha. Antes del horneado, la masa mayoritaria es la 18, que corresponde al agua, seguida de la masa 2 del Hidrógeno. Es un espectro típico de un sistema de UHV antes del horneado. El espectro en rojo, muestra el RGA, con la cámara a temperatura ambiente, después del proceso de horneado. En este caso se observa mejor en escala logarítmica como es la masa del Hidrógeno la mayoritaria. Se observa como disminuye notablemente las masas del Carbono y del Oxígeno que corresponden a la doble ionización, así como la 18 del agua. Podemos considerar IE3C limpio.

Finalmente, queremos calcular el valor de la presión mínima que somos capaces de alcanzar con nuestro sistema de vacío después del horneado. Para ello, solo podemos hacerlo con el cuadrupolo, ya que el valor de presión del medidor Penning se encuentra fuera de escala ($<5 \cdot 10^{-9}$ mbar).

El valor de la corriente de iones en el cuadrupolo después del proceso de horneado es de $3 \cdot 10^{-10}$ A. Conociendo el valor de la Sensitividad del cuadrupolo, proporcionado por la hoja de calibración del fabricante, podemos calcular el valor de presión total en el interior de la cámara de vacío.

$$P_T = \frac{\text{corriente}}{\text{sensitividad}} = \frac{3 \cdot 10^{-10}}{1,32} = 2,27 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$$

Obtenemos un valor de presión de **$2,27 \cdot 10^{-10}$ mbar**. El fabricante de la bomba, nos indica que el valor mínimo de presión, con una bomba de bombeo primario de membrana debe alcanzar $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Es decir estamos en un rango de presión mejor de lo que indica el fabricante, debido a que la aspiración de la parte posterior de la bomba Turbo, se realiza a través de otro grupo Turbo. Observando la **figura 4.6**, vemos que la presión final está dominada por el agua y el Hidrógeno. El agua forma parte de la disolución a inyectar, por lo que debemos disminuir la masa 18 todo lo que podamos, antes de inyectar una disolución acuosa.

4.2 SMS

Durante el desarrollo de esta tesis se diseñó y montó una cámara de vacío, para realizar estudios de Físicoquímica de superficies, que se utilizó para el estudio de las inyecciones líquidas. SMS es el acrónimo de Spectroscopy and Microscopy on Surfaces, máquina dedicada al estudio de espectroscopias electrónicas, de la unidad de simulación de ambientes planetarios (USAP), del Centro de Astrobiología (CAB) (**figura 4.7 y 4.9**) [2].

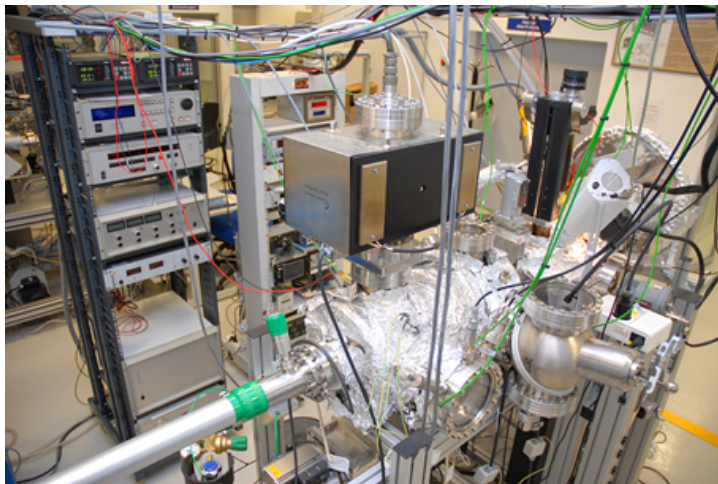


FIG 4.7: Fotografía de la máquina SMS de la Unidad de Simulación de Ambientes Planetarios del CAB. En esta máquina es posible realizar multitud de técnicas (XPS, AES, UPS, LEED, STM y TPD) sin romper el vacío.

SMS fue diseñada y construida para reunir en un solo equipo, algunas de las técnicas más importantes para el estudio de superficies [10] de muestras conductoras y semiconductoras. Dichas técnicas son:

- Espectroscopia de fotoemisión de Rayos-X (**XPS**): Esta técnica nos dará información sobre la composición elemental en la superficie de una muestra y además, sobre el estado químico de dichos elementos.
- Espectroscopia de fotoemisión Ultravioleta (**UPS**): Información sobre los estados electrónicos que participan en los enlaces químicos.
- Microscopio de efecto túnel (**STM**): con esta herramienta podremos 'ver' la topografía superficial con resolución atómica y molecular, produciendo verdaderos mapas 3D.
- Espectroscopia de electrones "Auger" (**AES**): Para hallar la estequiometría de superficies y capas delgadas, con resolución lateral mejor que 1.5 micras.
- Difracción de electrones de baja energía (**LEED**): Si los átomos o moléculas superficiales presentan algún tipo de orden sobre una superficie podremos ver diagramas de difracción de electrones.
- Desorción programada en el tiempo (**TPD**): Se estudia cómo se desorben las moléculas que están en la superficie del monocristal cuando la muestra es calentada. Se realiza un control de la temperatura (corriente del filamento, así como potencial de aceleración de los electrones), y se estudia la evolución de los iones desorbidos en el tiempo, mediante un MID.

SMS puede realizar in situ todas estas técnicas, sin necesidad de romper el vacío, pudiendo en caso necesario, trabajar independientemente en cada una de las cámaras, ya que se encuentran separadas mediante una válvula de guillotina (**figuras 4.8 y 4.9**).

Al tratarse de un sistema de vacío muy específico, una vez que la muestra se introduce a través de la cámara de introducción (cámara INTRO), (ver **figura 4.9**), es posible realizar todos los procesos en vacío, tales como la limpieza, nucleación, formación de monocapas, desgasificación, etc... Es muy importante estudiar la dinámica del experimento, para ir optimizando la funcionalidad de la máquina. Por ejemplo, los procesos de limpieza y deposición o evaporación térmica, se deben realizar en la cámara donde se encuentre directamente la bomba Turbo Molecular. Para las medidas de precisión de topografía superficial con el STM, se debe realizar en una cámara con bombas de vacío iónicas y NEG, que permitan al apagar la bomba Turbo Molecular (TMP) mantener el nivel de presión base.

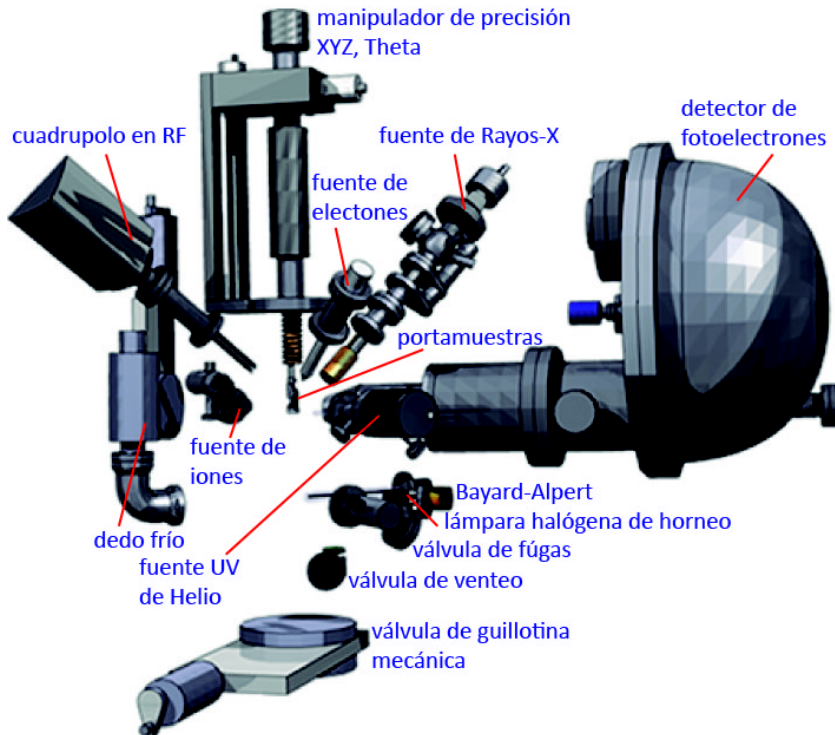


FIG 4.8: Esquema interior de la cámara de vacío de SMS, donde se realizan las técnicas XPS, AES, UPS y TPD. Las técnicas de LEED y STM, se realizan en la cámara de vacío contigua.

En la **figura 4.8**, se aprecia la disposición interior de la instrumentación para las técnicas XPS, AES, UPS y TPD. Esta disposición ha de respetar los ángulos y distancias focales de todas las fuentes de radiación, así como la optimización geométrica y funcional para permitir, con los menos movimientos necesarios la realización de múltiples técnicas.

La principal instrumentación con la que cuenta SMS, es la siguiente:

- Detector de foto-electrones de nueve canales
- Cuadrupolo en RF, espectrómetro de masas
- Fuente de electrones
- Fuente de Iones
- Lámpara ultravioleta de descarga de Helio
- Fuente de Rayos-X
- Válvulas de fugas
- Evaporador molecular
- Válvula de inyección de muestras líquidas en cámara INTRO
- Bombas de vacío: dispone de bombas primarias en espiral seca y de membrana. Bombas secundarias Turbo moleculares, Iónicas, de absorción no evaporable NEG, así como una sublimadora de Titanio TSP, dentro de una de las bombas iónicas, y de una trampa Meissner.

- Medidores de vacío: ConvecTorr, Pirani, Penning y Bayard-Alpert
- Microscopio de efecto túnel
- Difractómetro de electrones de baja energía
- Pirómetro

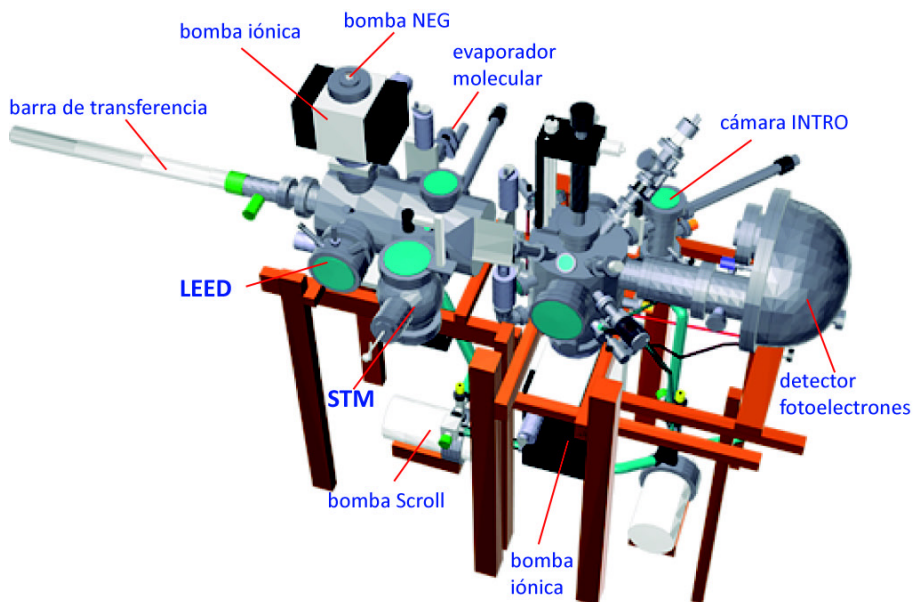


FIG 4.9: Esquema técnico de la cámara de vacío SMS.

Las especificaciones técnicas de SMS incluyen:

- Presión mínima de **$2 \cdot 10^{-11}$ mbar** (límite Bayard-Alpert).
- Control de la Temperatura en la muestra, en un rango desde temperatura ambiente hasta 900K. Con horno-portamuestras de emisión de campo, hasta 1600K.
- Control de la presión total y la composición parcial de gases, mediante medidores Bayard-Alpert, y Cuadrupolo en RF
- Transferencias desde presión atmosférica a 10^{-8} mbar en 1 hora
- Posibilidad de introducir en el sistema, mediante un portamuestras múltiple 20 muestras.
- Presión de trabajo sin hornear el sistema $5 \cdot 10^{-9}$ mbar.
- Tiempo de puesta en marcha de todo el sistema, desde presión atmosférica a régimen de trabajo (10^{-10} mbar), incluyendo la fase de horneado, y desgasificación, de 72 horas

La inyección de líquidos desde presión atmosférica, se realiza desde la cámara INTRO, de este modo no se contamina la cámara SMS en el momento de la inyección, dejándola en óptimas condiciones para las medidas espectroscópicas.

4.2.1 Cámara INTRO

La cámara INTRO, constituye la plataforma en la que se han depositado las muestras líquidas de interés como es el ATP. Su concepción ha sido la evolución de la cámara IE3C. La cámara INTRO, posee tres funcionalidades:

- Sirve como cámara de introducción de muestras desde presión atmosférica hasta régimen de 10^{-8} mbar. Nivel mínimo exigido para introducir muestras en la cámara de medida de SMS, para la realización de medidas por XPS.
- Se utiliza como etapa de bombeo fino (10^{-8} mbar) en la realización de la técnica de UPS. En este caso es necesario bombear Helio de manera diferencial en el interior de la fuente de descarga, para poder producir una línea o descarga espectral de tipo HeI o HeII.
- Finalmente como sistema de inyección de muestras líquidas en condiciones de UHV (después del horneado), con presiones $< 5 \cdot 10^{-9}$ mbar (**figura 4.11 y 4.15**).

La cámara INTRO, es una cámara de acero inoxidable 304, cilíndrica de 280mm de largo y 104mm de diámetro, ya que finaliza en dos bridas DN100CF. Posee un volumen mínimo (2,4 litros) y una superficie interna de 1172cm^2 , para optimizar al máximo la velocidad de bombeo de la bomba Turbo de 300 litros/segundo de Varian.

La relación de puertos es la siguiente (**figura 4.10**):

Brida	Tamaño	Descripción
1	DN100CF	Adaptador a DN40CF, para la válvula de pulsos. Entrada de líquidos. Ventana rápida cuando es utilizada como cámara de introducción de muestras.
2	DN40CF	Barra de transferencia magnética
3	DN40CF	Ventana
4	DN40CF	Válvula mecánica de guillotina. Conexión a cámara de medida de XPS de la máquina SMS
5	DN40CF	Medidor de vacío PKR (Pirani-Penning)
6	DN16CF	Válvula de fugas, para el bombeo fino de la conexión a la fuente UV de descarga de Helio, para la técnica UPS
7	DN40CF	Cuadrupolo en RF
8	DN100CF	Bomba de vacío Turbo Molecular de 300 litros/segundo

Tabla 4.6: Tabla con los tamaños de bridas y descripciones de la figura 4.11

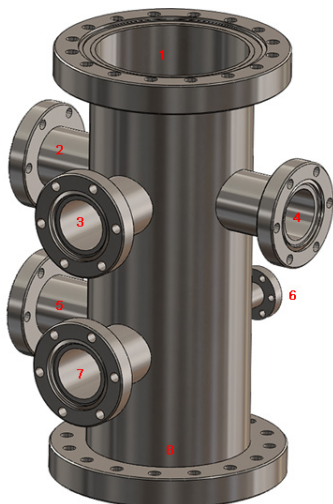


FIG 4.10: Cámara INTRO. Forma parte de las cámaras de vacío de la máquina SMS.

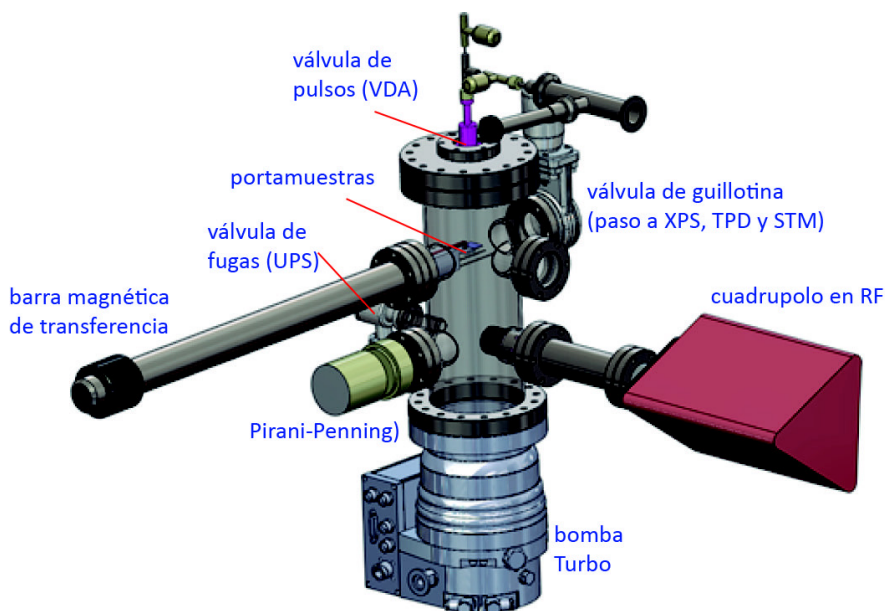


FIG 4.11: Cámara INTRO con la instalación de la válvula de pulsos o inyección y el espectrómetro de masas.

La necesidad de adaptar la VDA (válvula de disposición atómica) en vertical, es la solución adoptada, ya que se evita así la formación de burbujas o bolsas de aire en el momento de inyectar el líquido en el cuerpo de la válvula. Estas bolsas de aire, formarían parte de la contaminación residual (Oxígeno y Nitrógeno).

4.2.1.1 Determinación de la velocidad de bombeo

En la cámara INTRO, contamos con un sistema de bombeo formado por una bomba TMP directamente sobre la cámara de vacío (**figura 4.11**) y una bomba primaria tipo Scroll. Con este sistema obtenemos una gran velocidad de bombeo para grandes carga de gas, como sucede en la inyección de líquidos.

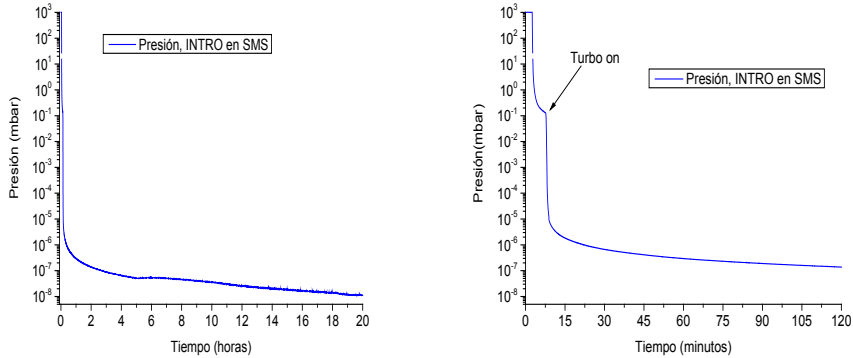


FIG 4.12: **Izquierda:** Gráfica de bombeo desde presión atmosférica. **Derecha:** Ampliación de la gráfica de bombeo (2 primeras horas). Se observa el cambio de pendiente con el encendido de la TMP y con el comienzo de la desorción de agua de las paredes de acero.

Como ya vimos y siguiendo el mismo procedimiento que para la cámara IE3C, vamos a calcular la velocidad real de bombeo. Para ello utilizamos la dependencia de la presión con el tiempo (**figura 4.12**).

S_1 , corresponde al bombeo desde la bomba primaria tipo Scroll (SH110 de Varian).

$S_{teórica}$	$S_{efectiva}$	t_0 (s)	t_1 (s)	P_0 (mbar)	P_1 (mbar)
5 m ³ /h	0,25 m ³ /h	0	313	1010	0,1
1,38 l/s	0,07 l/s				

Tabla 4.7: Tabla con los valores de velocidad y tiempo de bombeo, para la primera etapa de bombeo.

Se observa un gran contraste entre la velocidad de bombeo teórica y la efectiva. Esto es debido principalmente a la conductancia de las conexiones entre el grupo primario y la bomba Turbo principal. Se produce un gran estrangulamiento desde la etapa de alta presión de la bomba Turbo principal, siguiendo por el tubo flexible en KF25 y el sistema de gases para el resto de la instrumentación en SMS

S_2 , corresponde al bombeo desde la bomba Turbo hasta 10^{-4} mbar.

$S_{\text{teórica (Nitrógeno)}}$	S_{efectiva}	t_1 (s)	t_2 (s)	P_0 (mbar)	P_1 (mbar)
250 l/s	0,53 l/s	313	344	0,1	10^{-4}

Tabla 4.8: Tabla con los valores de velocidad y tiempo de bombeo, para la segunda etapa de bombeo.

Se observa también un gran contraste entre la velocidad de bombeo teórica y la efectiva. Esto es debido principalmente a la velocidad efectiva de rotación de la bomba Turbo, que no ha terminado de adquirir sus revoluciones normales.

Finalmente S_3 corresponde a la desorción, sobre todo de vapor de agua de las paredes de la cámara de vacío. Sabemos que en ese rango de presión la bomba es muy efectiva, y nos apoyamos en el ratio de desorción del acero inoxidable pulido y sin hornear, para calcular la velocidad efectiva de nuestra bomba en INTRO para aire (Nitrógeno, Oxígeno y Monóxido de Carbono).

$S_{\text{teórica (Nitrógeno)}}$	$Q_{\text{des,M}} \text{ (mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) \text{, 1 hora}$	t_2 (s)	t_3 (s)	P_0 (mbar)	P_1 (mbar)
250 l/s	$2 \cdot 10^{-8}$	344	8812	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.9: Tabla con los valores de velocidad y tiempo de bombeo, para la tercera etapa de bombeo.

$$S = \frac{q_{\text{des,M}} \cdot A \cdot t_0}{t \cdot p_{\text{work}}}$$

$$S = \frac{2 \cdot 10^{-8} \text{mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \times 1172 \text{cm}^{-2} \times 3600 \text{s}}{8864 \text{s} \times 1 \cdot 10^{-7} \text{mbar}}$$

$$S = 95 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$$

En el caso de que el coeficiente de desorción del acero sea el establecido para un acero inoxidable pulido y limpio (como en IE3C), tenemos una velocidad efectiva de bombeo inferior a la mitad sobre la que indica el fabricante. La cámara INTRO de SMS es utilizada habitualmente como cámara de introducción de muestras, monocristales, pastillas elaboradas a partir de polvos, superficies amorfas y muestras con deposiciones de gotas al aire. El coeficiente de desgasificación para esta cámara de vacío es aproximadamente el doble del estimado anteriormente. Si suponemos que la velocidad efectiva para aire de la TMP es de **235 l/s** (corresponde al 94% de la velocidad efectiva para Nitrógeno, como sucede en IE3C), entonces sin fugas en la cámara INTRO, tenemos $q_{\text{des,M}} = 4,93 \cdot 10^{-8} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Este es el valor de referencia que utilizaremos para medir el efecto de la evaporación en las inyecciones líquidas en la cámara INTRO de SMS.

4.2.1.2 Horneo de la cámara INTRO

La cámara INTRO al contar con la válvula VDA (**figura 4.11 y 4.13**), sigue un proceso posterior una vez se ha completado la puesta a punto de SMS. La cámara INTRO cuenta solo con bombas mecánicas (Scroll y Turbo), por lo que es capaz de mantenerse a una presión base 10^{-9} mbar, al finalizar la fase de horneo. El horneo de INTRO es muy delicado ya que no podemos exceder la temperatura de 80°C en el cuerpo de la válvula, así como en el cuerpo de la bomba Turbo (debido a la geometría tan especial de esta máquina, la bomba Turbo no se encuentra bien refrigerada). El horneo de la cámara INTRO se realiza con ayuda de un controlador a una temperatura de consigna de 75°C , en la brida DN40CF de la válvula de inyección. La cámara INTRO se recubre con dos cintas calentadoras de 350W cada una y 1,5m de longitud (Horst GmbH). Una cinta es utilizada exclusivamente para la barra de transferencia magnética y la otra para el cuerpo de la cámara de vacío.

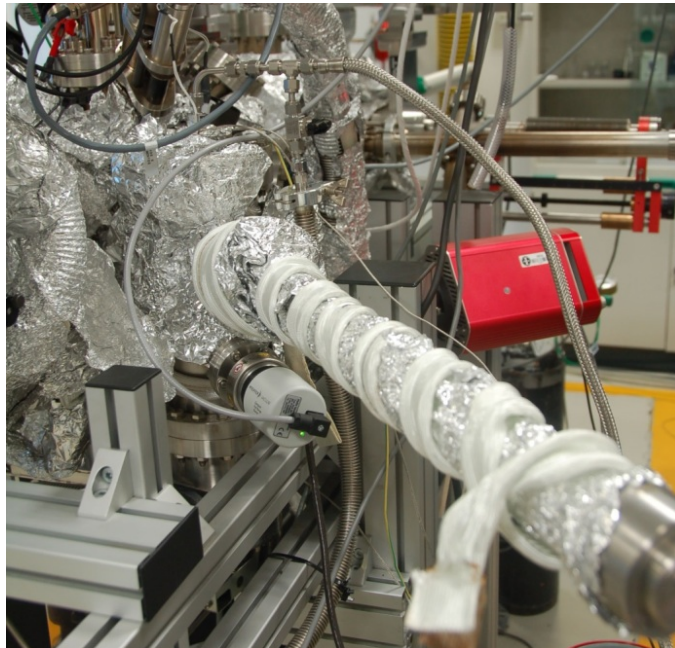


FIG 4.13: Cámara INTRO durante el proceso de horneo a 75°C . Se aprecian las electrónicas del medidor de vacío PKR en blanco y del cuadrupolo en rojo. La válvula VDA se encuentra en la parte superior de INTRO con el control de presión conectado.

Debido a la delicadeza de esta válvula (tiene componentes internos de vitón y teflón), el horneo necesita un tiempo entre 4 y 7 horas, tiempo más que

suficiente para nuestros propósitos. Eliminar el agua que se encuentra en las paredes internas, así como el contenido en la barra de transferencia. Pasadas 12h desde la finalización del proceso de horneo, la cámara INTRO se encuentra por debajo de $5 \cdot 10^{-9}$ mbar (mínimo rango de medida del sensor combinado Pirani-Penning de Pfeiffer, PKR 261).

La **figura 4.14 izquierda**, muestra la evolución de la temperatura y la presión frente al tiempo en el proceso de horneo. **La figura 4.14 derecha**, muestra un MID (Multiple Ion Detection), con ayuda del cuadrupolo (Al realizarse el horneo a una temperatura de 75°C , podemos dejar conectada la electrónica del cuadrupolo, mientras obtenemos medidas de la evolución temporal de los iones). El MID, representa la evolución temporal de la corriente de los iones seleccionados en función de su masa.

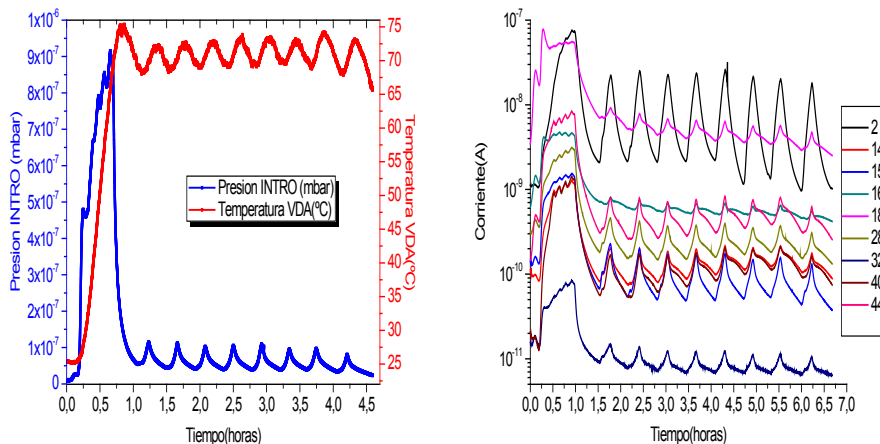


FIG 4.14: **Izquierda:** Horneo de la cámara INTRO a 75°C . Se representa la presión en mbar obtenido con el medidor de vacío (Pirani-Penning) frente a la temperatura del cuerpo de la válvula VDA. El controlador de temperatura es un "Tempratron". Las oscilaciones son debidas a la inercia térmica de la cámara de vacío. **Derecha:** MID del proceso de horneo de la cámara INTRO a 75°C . Se observa en escala logarítmica como la masa 18 asociada al vapor de agua es la primera que aumenta, para dejar paso a medida que la Turbo va desalojando el agua del interior de la cámara INTRO a la masa 2, que corresponde al Hidrógeno, y que es el gas mayoritario a la presión de $1 \cdot 10^{-9}$ mbar, que es la presión final de la cámara INTRO después del proceso de horneo.

El valor de la corriente de iones del cuadrupolo, después del proceso de horneo a temperatura ambiente, nos da el valor real de la presión en el interior de la cámara de vacío INTRO.

$$P_T = \frac{\text{corriente}}{\text{sensitividad}} = \frac{2,15 \cdot 10^{-9}}{1,32} = 1,62 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$$

La inyección se realiza igual que en la cámara IE3C, utilizando como gas de arrastre Argón a una presión como mínimo mayor que la presión de vapor del disolvente (23mbar a temperatura ambiente, para agua). Nosotros hemos utilizado el gas de arrastre entre 900 y 1000mbar para ATP (**figura 4.15**).

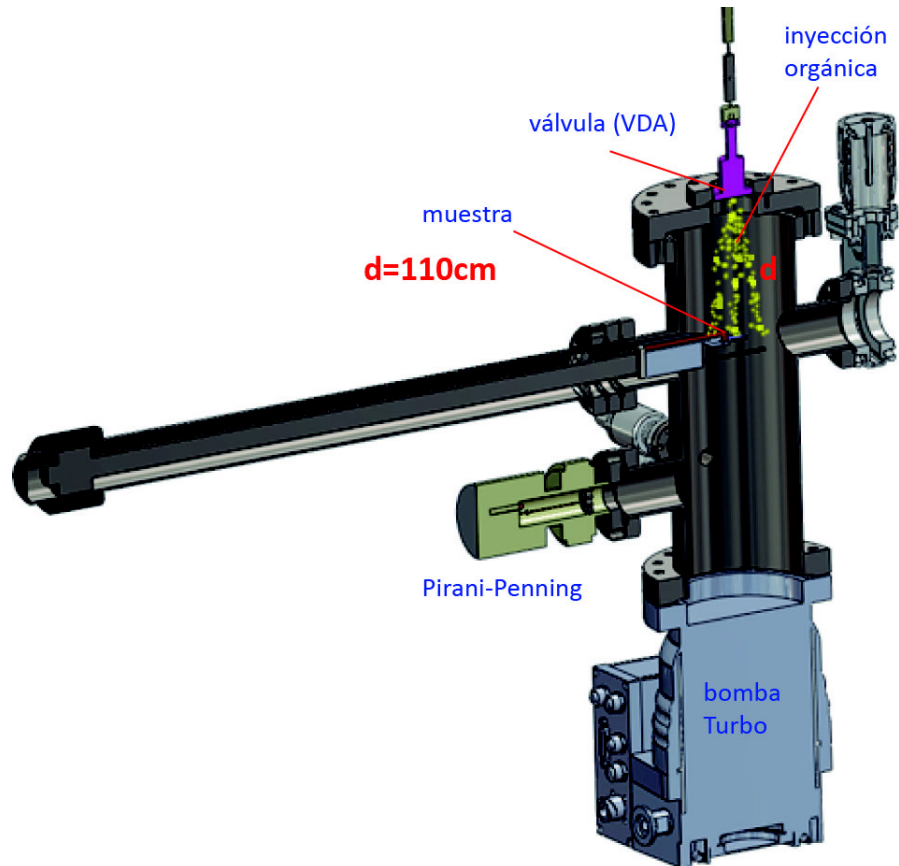


FIG 4.15: Sección del interior de la cámara INTRO. La distancia desde el orificio de salida de la VDA (válvula de inyección atómica) al portamuestras de 1cm² es 110mm.

4.3 MARTE

MARTE es el nombre de la máquina de vacío, preparada para la simulación de las condiciones atmosféricas del planeta Marte. Engloba la presión y composición parcial de gases, la temperatura superficial y ambiental, la irradiación solar, y la creación de tormentas de polvo [41].

La principal aplicación de esta cámara es el testeado de sensores (nuevos instrumentos y dispositivos electromecánicos con objeto de ser enviados al espacio en futuras misiones espaciales) en condiciones ambientales extremas como es el caso de Marte, con objeto de probar la fiabilidad y la respuesta en las medidas mediante la combinación de parámetros como son la presión, la composición de gas de la atmósfera, la temperatura, el polvo depositado y en suspensión, y la radiación ultravioleta.

El sistema lo forman dos cámaras de vacío, separadas mediante una válvula electroneumática. La cámara principal o atmosférica (CA) se compone de dos tapas cilíndricas y de dos anillos o cuerpos cilíndricos (**figura 4.16**). La unión de todos los elementos se realiza mediante juntas de vacío LF [10^{-8} mbar]. Se optó por este tipo de diseño debido a su versatilidad, facilidad y rapidez de cierre. De este modo se puede ampliar o disminuir su volumen en pocos minutos, además de cambiar el ángulo relativo de todos los elementos mediante el giro de las tapas. La cámara de polvo o (CP), se sitúa encima de la cámara atmosférica.

El sistema en su configuración habitual tiene unas dimensiones para la CA de 600mm de altura y 500mm de diámetro. El cuerpo principal lo forman dos cilindros de 300mm de altura, unidos con bridas LF (**figura 4.16** y **4.17**).

El cilindro inferior, es soportado directamente sobre la mesa, lo que hace que esta parte sea fija en el sistema. Este cilindro cuenta con un anillo interior de refrigeración de Nitrógeno líquido, así como multitud de bridas para favorecer la instalación de instrumentos (pasamuros).

El siguiente componente es otro cilindro (cuerpo móvil). Este cilindro está ajustado sobre el cilindro fijo o inferior. En este anillo se sitúan seis bridas en DN40CF, que simulan la posición del Sol respecto a la superficie de Marte en un trópico del planeta, a distintas horas del día, además de contar con otro intercambiador de calor (anillo) interior por Nitrógeno líquido. Este diseño, tiene por objetivo ayudar en la pruebas de los fotodiodos que componen el sensor UV de REMS [71], para la misión MSL de la NASA [72].

La tapa inferior de la cámara de vacío, tiene un sistema mecánico de apertura en vertical y deslizamiento de horizontal, para facilitar la colocación de muestras. Sobre esta tapa se sitúa el portamuestras, que permite

modificar la temperatura en la superficie. Además en la tapa inferior se sitúan los pasamuros para la refrigeración, control y monitorización del portamuestras.

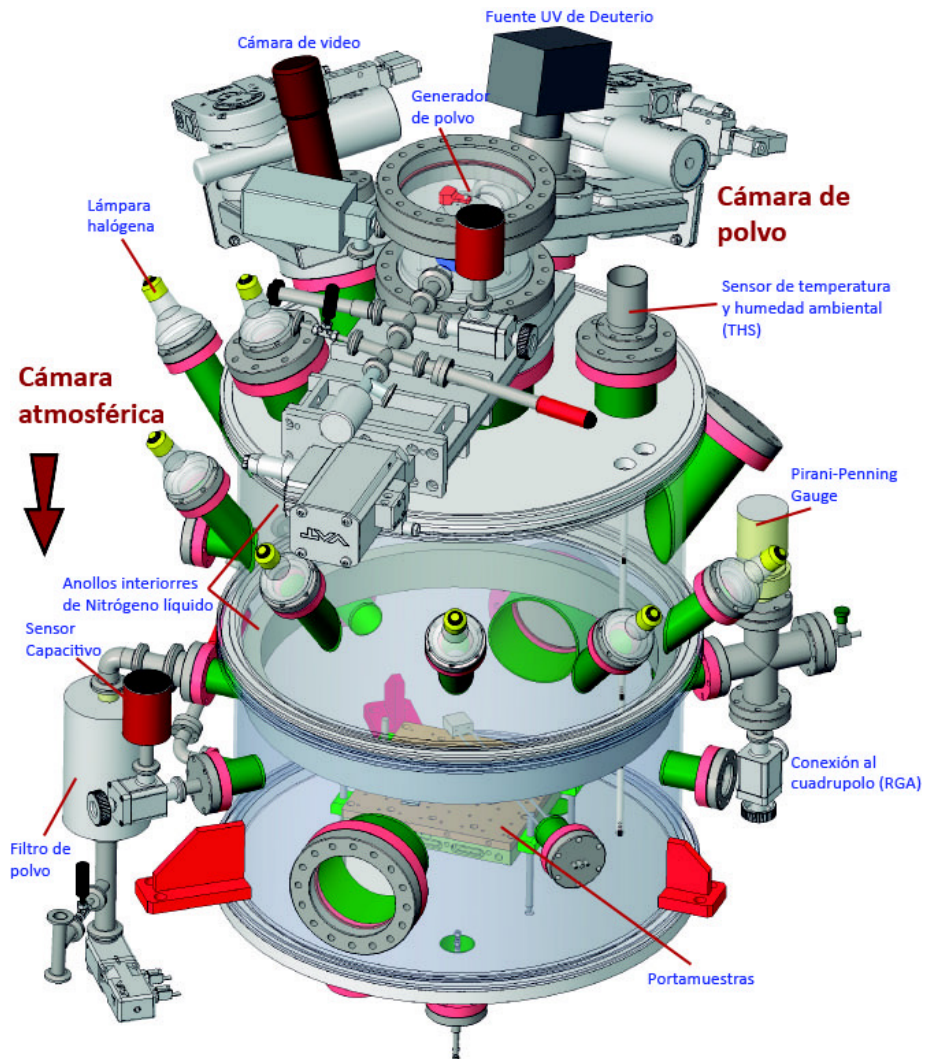


FIG 4.16: Esquema técnico de la cámara de vacío MARTE. Se observa la configuración modular de la cámara atmosférica o CA con los dos anillos sobre bridas LF500.

En la tapa superior, se conecta una válvula electro-neumática, que une la CA con la CP. Además en la tapa superior, se integra la cámara de video, la fuente UV y el dispositivo de temperatura y humedad ambiental (**ver sección 3.2.6**).

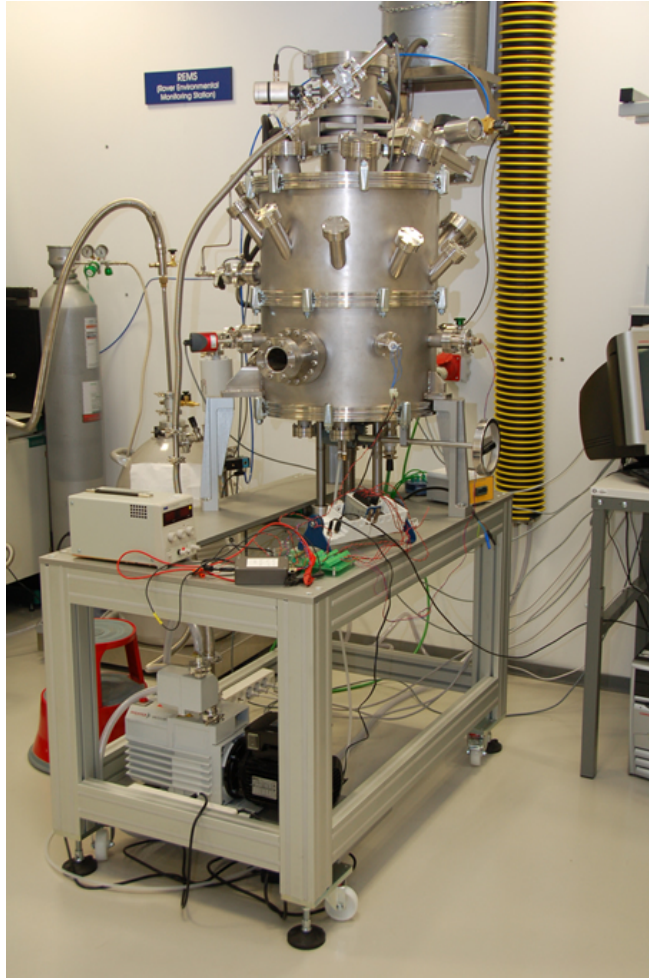


FIG 4.17: Fotografía de la cámara MARTE en fase de pruebas (protocolos y procedimientos). A la izquierda se aprecia la botella de gases que contiene la mezcla de Marte. En la parte superior de la fotografía se ve el dewar de Nitrógeno líquido, necesario para la refrigeración de los anillos interiores.

Las principales características a partir de las cuales se diseñó el sistema de vacío son las siguientes [7]:

- **Composición gaseosa:** Ar 1.6%; CO₂ 95%; H₂O 0.6%; N₂ 2.6%
- **Temperatura superficial:** 150K < T < 280K
- **Presión:** 7 - 20 mbar
- **Polvo:** Principalmente partículas de hierro magnético y no magnético
- **Bridas LF y CF.** Las bridas tipo CF han permitido la reutilización e intercambio de distintos componentes de vacío entre todas las máquinas de la unidad de simulación del CAB. Esta característica es un requisito funcional para la optimización de los recursos del laboratorio.

4.3.1 Tapa inferior

La tapa inferior de MARTE, constituye el soporte móvil del portamuestras (**figura 4.18 y 4.19**). Está formado por una plancha de acero inoxidable 304 de 500mm de diámetro y 18mm de espesor, en el que se han insertado 4 bridas DN40CF, para el control de todos los parámetros (Temperatura) a través de pasamuros específicos (Corriente, Criogénicos, Termopar). Esta tapa esta soportada mediante un husillo, con un movimiento horizontal de 300mm de recorrido, lo que permite introducir en su interior de manera sencilla distinta instrumentación a estudio hasta ese tamaño en longitud. Además de contar con este sistema de traslación vertical, la tapa puede desplazarse horizontalmente hasta una distancia de 600mm, de modo que queda completamente libre el espacio formado por su vertical. Estos dos movimientos se realizan de manera manual.

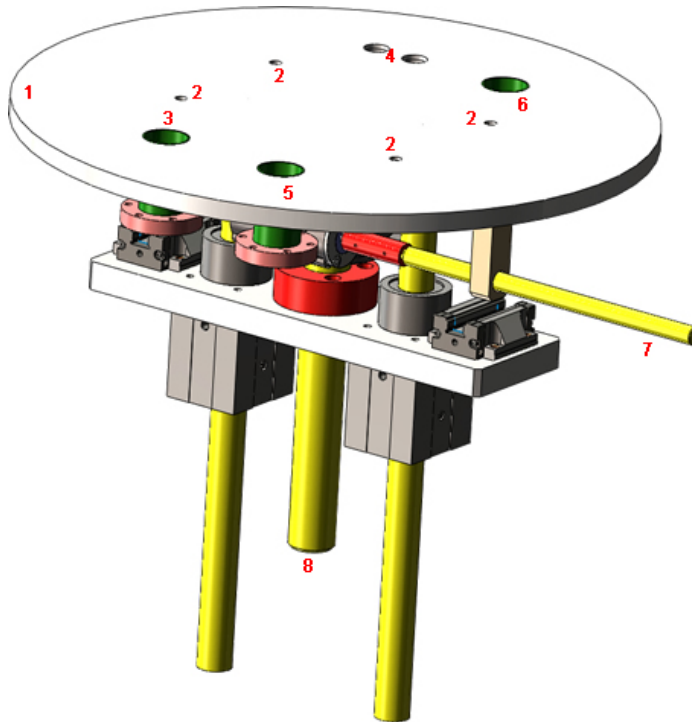


FIG 4.18: Esquema técnico de la tapa inferior de la cámara MARTE.

La tapa posee cuatro huecos cilíndricos de 1cm de diámetro y 4mm de profundidad, donde encajan los tornillos de métrica 12, que permiten elevar el portamuestras (punto 2 de la **figura 4.18**). Entre estos tornillos y la tapa inferior, se encuentra un anillo del mismo diámetro y 1mm de espesor de Teflón, con el objetivo de servir de aislante térmico entre el portamuestras y la tapa inferior.

Referencia	Tamaño	Descripción
1	LF500	Tapa inferior de acero inoxidable 304. Brida de vacio tipo LF
2		Huecos del soporte mecánico del portamuestras
3	DN40CF	Pasamuros de la resistencia eléctrica del portamuestras
4	DN40CF	Pasamuros eléctricos, para control de la instrumentación situada en el portamuestras y para la monitorización de temperaturas a través de RTD, tipo Pt100.
5	DN40CF	Pasamuros criogénico para entrada/salida de Nitrogeno líquido del portamuestras.
6	DN40CF	Pasamuros tipo K, para el control y monitorización de la temperatura del portamuestras
7		Barra mecánica de accionamiento del husillo en vertical
8		Barra guía del movimiento en vertical de la tapa inferior.

Tabla 4.10: Relación de bridas de la figura 4.18

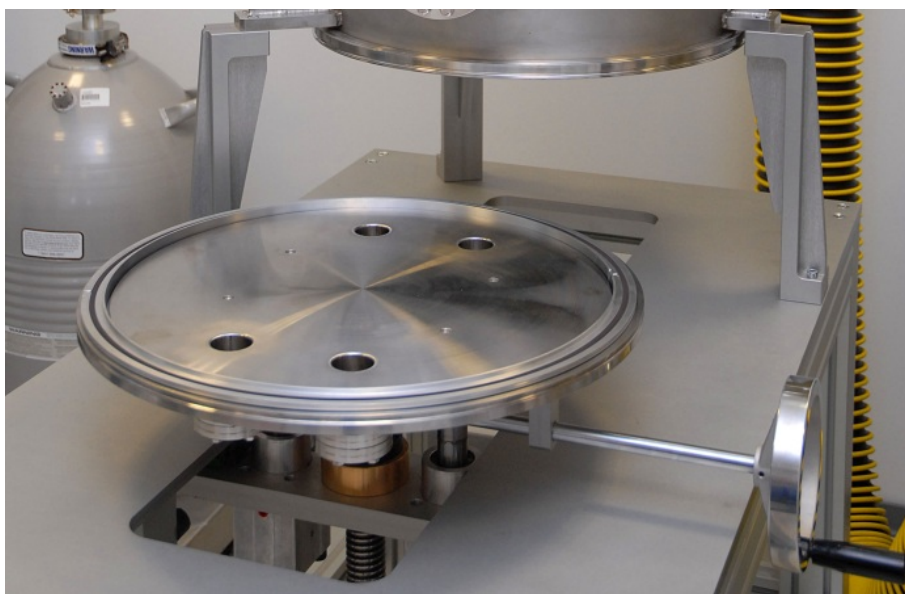


FIG 4.19: Fotografía de la tapa inferior de MARTE. Se aprecia la altura libre y el sistema de deslizamiento de la tapa.

4.3.2 Portamuestras

Es, junto con los anillos de refrigeración interior, el elemento diferenciador de la cámara de vacío en cuanto al control de la temperatura. Permite enfriar la muestra utilizando Nitrógeno líquido. En realidad podemos controlar la temperatura en el rango $[-170^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C}]$.

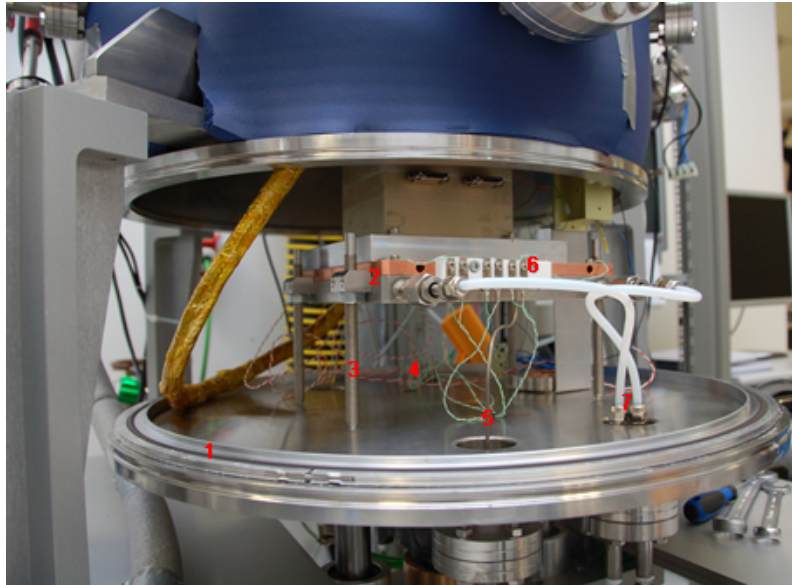


FIG 4.20: Interior de la cámara MARTE. Se ven los principales elementos del portamuestras.

Referencia	Descripción
1	Tapa inferior de acero inoxidable 304. Brida de vacío tipo LF
2	Portamuestras
3	Tornillo M12, soporte del portamuestras
4	Pasamuros tipo K, para el control y monitorización de la temperatura del portamuestras
5	Pasamuros del calentador resistivo del portamuestras, tipo Thermocoax®
6	Regleta de conexiones de los termopares tipo K
7	Pasamuros criogénico para entrada/salida de Nitrógeno líquido del portamuestras, a través de dos tubos de Teflón.

Tabla 4.11: Descriptores de la figura 4.20

El paso del Nitrógeno líquido desde el Dewar al portamuestras se realiza a través de un pasamuros criogénico, utilizando unos tubos flexibles de teflón (**figura 4.20**) que conducen el Nitrógeno líquido hasta el portamuestras, en cuyo interior se encuentra el serpentín interior del **bloque de acero** del portamuestras. Entre este bloque de acero y la superficie final de cobre se encuentra el circuito resistivo formado por una resistencia de 280W (**figura 4.21** y **4.22**). El circuito resistivo se encuentra en la interfase que hay entre los dos elementos. Este circuito resistivo está formado por una única resistencia de tipo Thermocoax®. La parte superior de la **placa de cobre** (205mm x 205mm x 10mm) se encuentra taladrada por orificios M4 separados 25mm entre sí, similar a la geometría de las mesas ópticas.

Todo este bloque de dimensiones cuadradas de 205mm de lado por 29mm de espesor, se encuentra suspendido mediante cuatro tornillos en M12, que permiten ajustar la altura de todo el conjunto portamuestras.

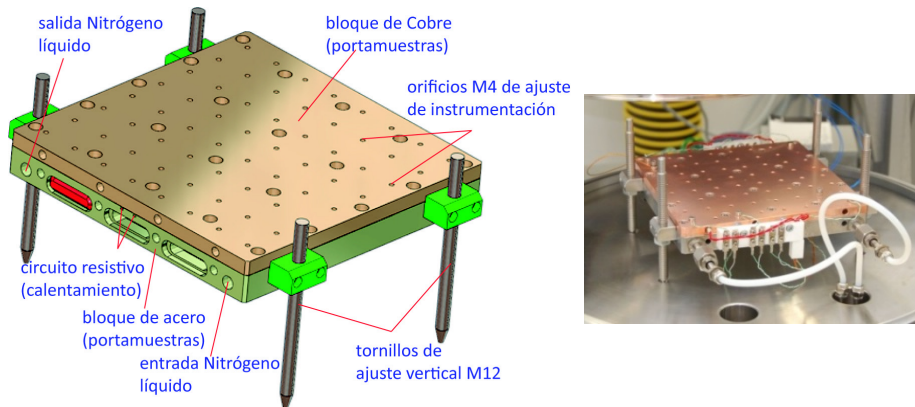


FIG 4.21: **Izquierda:** Esquema técnico del portamuestras de la cámara MARTE. **Derecha:** Fotografía del portamuestras en fase de pruebas térmicas. Se observa que el elemento resistivo, está formado por cuatro cilindros calefactores (conectores en rojo).

Situado en la superficie de cobre y pegados a la misma mediante tornillos, se encuentran situados tres tipos de sensores, cada uno para rangos de temperaturas y rapidez de respuesta distintos. Cinco termopares tipo K, Pt100 [-50°C, +200°C], Pt100 [-200°C, +800°C]. El control de la temperatura se efectúa por un controlador tipo PID de Watlow®, que permite enviar potencia de manera proporcional a la resistencia eléctrica y de abrir y/o cerrar la electroválvula de manera controlada en el tiempo, para permitir el paso de Nitrógeno líquido.

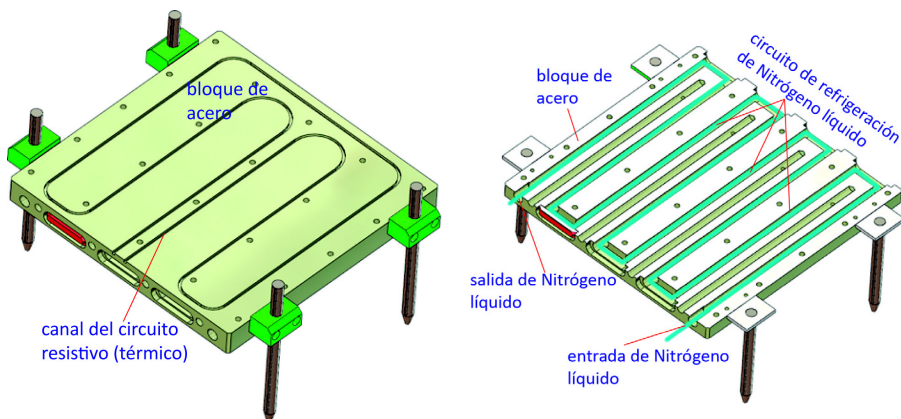


FIG 4.22: **Izquierda:** Bloque de acero del portamuestras. Detalle del circuito resistivo en la interfase entre el bloque de acero y el bloque de Cobre. **Derecha:** Sección del interior del bloque de acero del portamuestras. Detalle del circuito de refrigeración (intercambiador de calor) de Nitrógeno líquido.

4.3.3. Cuerpo fijo

Este primer anillo o cuerpo fijo de la CA, se encuentra soportado por tres escuadras que lo mantienen separado de la estructura 330mm en vertical (punto 17 en **figura 4.23**). En el primer anillo de 300mm de longitud y 500mm de diámetro, se encuentran dos bridas enfrentadas en DN100CF, seis bridas en DN40CF y una en DN16CF (**figura 4.23** y **4.24**). También encontramos en este anillo, uno de los pasamuros para la refrigeración interna de la cámara mediante Nitrógeno líquido. Este anillo de refrigeración es de acero inoxidable, al igual que toda la cámara de vacío, por lo que está unido mediante soldadura TIG [73] utilizando unas escuadras con el cuerpo de la cámara principal. El anillo tiene una anchura de 20mm y una profundidad de 50mm. La separación que hay entre el cuerpo interior de la CA y el anillo es de 5mm. Esta distancia es importante, ya que dependiendo del régimen de vacío en el que se encuentra la CA, podremos determinar si el intercambio de calor del anillo se efectúa no solo por radiación, sino también por convección.

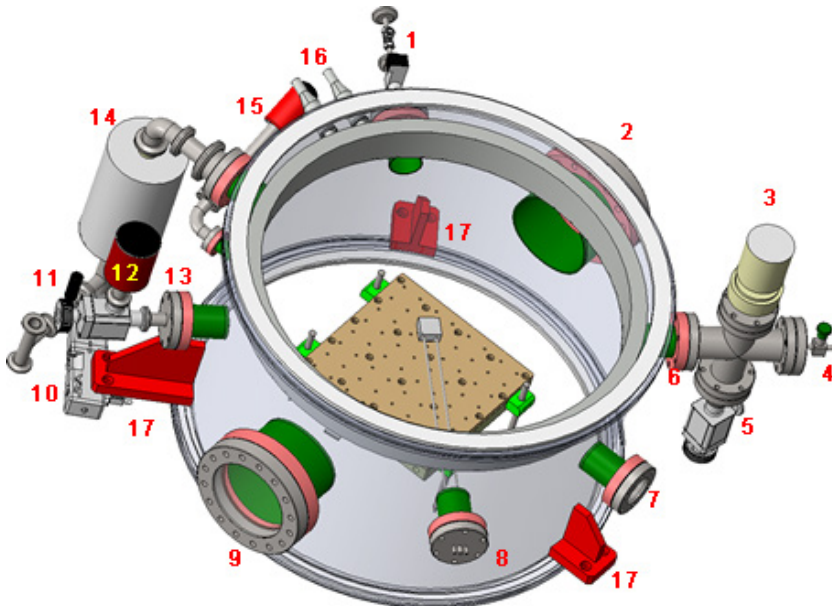


FIG 4.23: Esquema técnico del cuerpo fijo de la CA de MARTE.

En este anillo, contamos con un medidor de referencia capacitivo en temperatura compensada [10^{-2} mbar $> P > 110$ mbar], protegido por una válvula para mantenerlo en vacío en las operaciones de apertura de la cámara. De un medidor combinado Pirani-Penning [$5 \cdot 10^{-9}$ mbar $> P > 10^3$ mbar], de una válvula que hace de by-pass con el sistema de composición gaseosa RGA. También en este anillo se encuentra la entrada del sistema de gases, mediante una válvula automática de mariposa y la

salida al sistema de bombeo, en el que se adapta un filtro de partículas, para evitar que entre polvo al sistema de vacío.

Referencia	Descripción
1	Válvula automática de flujo RME 005A, para la entrada de gas, montada sobre un adaptador DN40CF a KF16.
2	DN100CF.
3	Medidor combinado Pirani-Penning
4	Válvula de fugas, para el venteo rápido de la cámara MARTE
5	Válvula de codo, montada sobre un adaptador DN40CF a KF25. Se utiliza como bypass del sistema de monitorización de gas, mediante un RGA en condiciones de alta presión. Medidas desde presión atmosférica.
6	DN40CF
7	DN40CF, ventana y pasamuros
8	DN40CF, ventana, balanza de cuarzo, para medidas de outgassing y deposición del polvo
9	DN100CF, Ventana, paramuros eléctrico tipo Subd-50.
10	Válvula de guillotina neumática en KF25, para el control grueso de la aspiración de la bomba de vacío rotativa
11	Válvula de aguja manual, en 1/4", adaptada a conectores en KF16, para control fino de la aspiración de la bomba de vacío rotativa
12	Medidor de vacío capacitivo con temperatura compensada, montada en vertical sobre una válvula de codo en KF16
13	Adaptador DN40CF a KF16, con filtro de polvo, para conexión de la válvula de codo del medidor capacitivo.
14	Filtro de polvo, del sistema de aspiración de la bomba de vacío rotativa.
15	Medidor de vacío Pirani, montado sobre brida DN16CF
16	Pasamuros criogénico del anillo de refrigeración interior de Nitrógeno líquido
17	Soportes (escuadras) del anillo del cuerpo fijo con la estructura de MARTE

Tabla 4.12: Descriptores de la figura 4.23

Las DN100CF se emplean como ventanas, así como pasamuros eléctricos de señales en conectores subd-50 (sensor de presión del REMS), y como brida para una bomba Turbo.

La DN16CF se emplea para introducir un medidor Pirani. [$10^3\text{mbar} < P < 5 \cdot 10^{-4}\text{mbar}$].

Los puertos en DN40CF, los utilizamos como ventanas y como pasamuros de entrada y salida de señales eléctricas del instrumental que se encuentra en el interior de la cámara, como es el caso de una balanza de cuarzo, para las medidas de outgassing y de deposición del polvo.

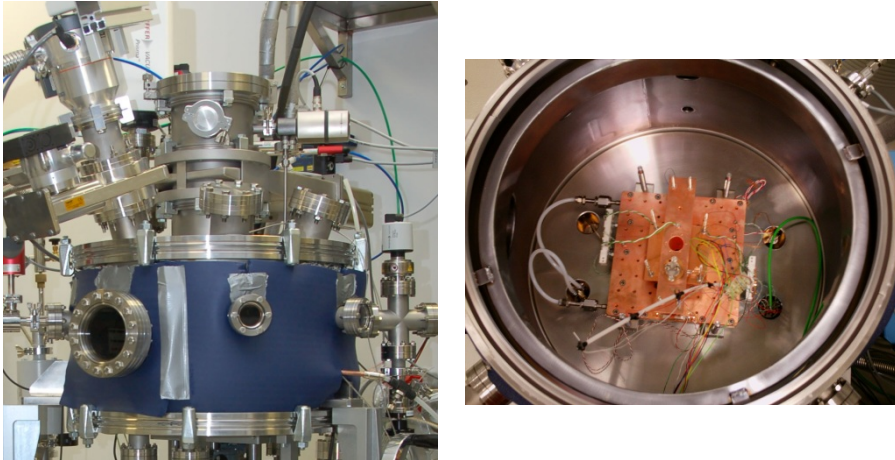


FIG 4.24: **Izquierda:** Fotografía de la cámara MARTE en configuración de volumen mínimo (tapas y cuerpo fijo de la CA). **Derecha:** Interior de anillo fijo de la CA para el protocolo DHMR (Dry Heat Microbiological Reduction).

4.3.4. Cuerpo móvil

El cuerpo móvil de la CA de MARTE (**figura 4.25**) puede ser una pieza intercambiable en función de las necesidades experimentales. En su configuración para MARTE, el anillo o cuerpo móvil, es un cilindro de 300mm de longitud y 500mm de diámetro, con bridas LF500, lo que facilita el cierre rápido y posibilita la colocación relativa del anillo móvil sobre el fijo en cualquier posición. En el anillo contamos con siete bridas DN40CF y tres DN63CF.

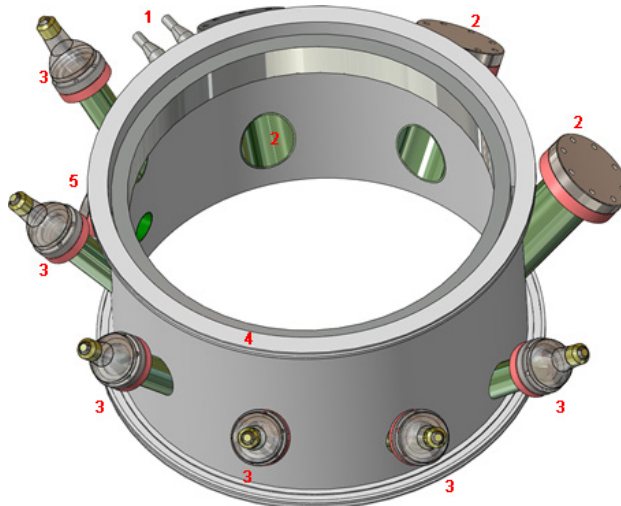


FIG 4.25: Esquema técnico del cuerpo móvil de la CA de MARTE.

Seis bridas en DN40CF, los empleamos como ventanas (se acoplan lámparas halógenas), ya que están orientados para simular la posición del Sol a distintas horas del día marciano sobre la superficie de este planeta.

Referencia	Descripción
1	Pasamuros criogénico del anillo de refrigeración interior de Nitrógeno líquido
2	DN63CF
3	DN40CF, Ventana con adaptación de una lámpara halógena de 50W, a 220V
4	LF500
5	DN40CF, con brida de adaptación a KF16, para medidor de vacío tipo piezoresistivo.

Tabla 4.13: Descriptores de la figura 4.25

Los puertos DN63CF, los utilizamos para la posible incorporación de instrumentación, como fuentes de radiación.

El anillo cuenta con otra brida en DN40CF, que es utilizada normalmente como pasamuros, ventana o como adaptación a un medidor de vacío piezoresistivo [$10^3\text{mbar} < P < 1\text{mbar}$], a través de un adaptador DN40CF a KF16.

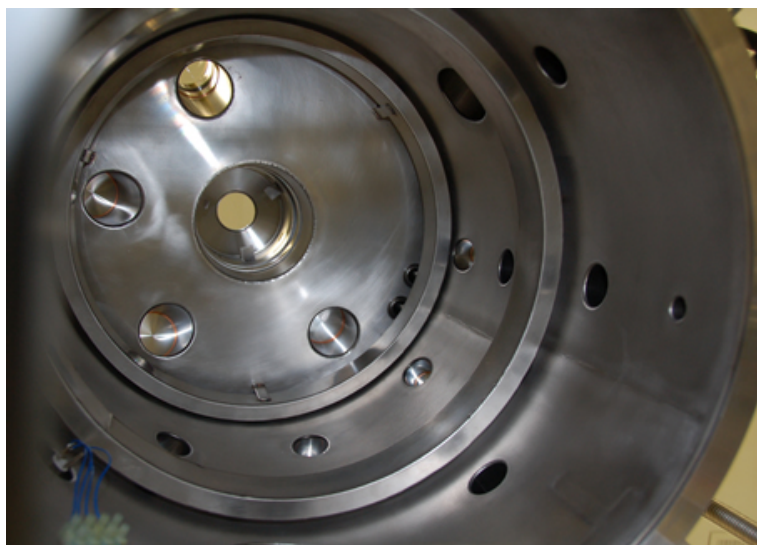


FIG 4.26: Fotografía del Interior de MARTE. Se ve la CA y la CP (válvula electropneumática abierta). También se ven los anillos interiores de refrigeración con Nitrógeno líquido de la CA.

En esta parte de la cámara de vacío CA, se encuentra el otro anillo de refrigeración o intercambiador de calor por Nitrógeno líquido (**figura 4.26**).

4.3.5. Tapa superior

La tapa superior constituye el cierre de la CA de MARTE, así como la comunicación con la CP (cámara del polvo) (**figura 4.27**).

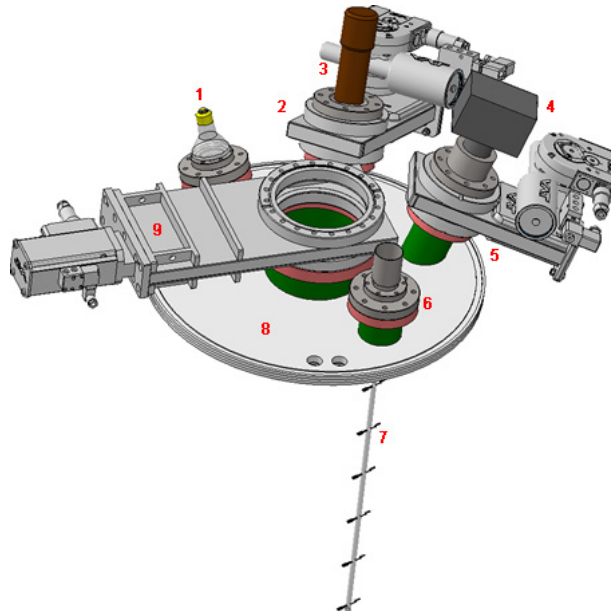


FIG 4.27: Esquema técnico de la tapa superior de MARTE.

La tapa superior está formada por un cilindro de acero 304 de 500mm de diámetro y 18mm de espesor, en el que se adapta una brida ISO500LF como elemento de cierre de vacío. En la tapa superior se encuentra una brida ISO150LF y cuatro DN63CF. La brida ISO150LF sirve para instalar la válvula neumática de guillotina y comunicar la CA con la cámara del polvo CP. Las bridas DN63CF sirven para acoplar a través de válvulas neumáticas una lámpara ultravioleta de Deuterio, y una cámara de video, así como para introducir por medio de una ventana luz con una lámpara halógena. En el otro puerto DN63CF, se adapta a una brida DN40CF, para poder introducir el sensor de temperatura y humedad relativa (THD).

Referencia	Descripción
1	Lámpara halógena de 50W a 220V a través de una ventana en DN40CF
2	Válvula neumática de guillotina DN63CF
3	Cámara de video
4	Fuente UV de Deuterio

5	Válvula neumática de guillotina DN63CF
6	Pasamuros en DN40CF del sensor de temperatura y humedad ambiental
7	Sensor de temperatura y humedad ambiental (THD)
8	Tapa superior de acero, con brida ISO500LF
9	Válvula neumática de guillotina ISO150LF, de comunicación entre la CA y la CP de MARTE.

Tabla 4.14: Descriptores de la figura 4.27

4.3.6. Cámara del polvo

La cámara del polvo o CP es una cámara cilíndrica formada por un único tubo de 150mm de diámetro y 125mm de altura con juntas ISO150LF. La unión con la cámara CA, se realiza mediante una válvula de guillotina neumática, y en el extremo opuesto se encuentra una ventana rápida (**figura 4.28 y 4.29**).

La cámara CP cuenta con tres bridas de tipo KF. Pasamuros eléctrico en las conexiones del motor del generador del polvo. Otra brida como sistema de introducción de gases, y la última como sistema de bombeo y medida de la presión total.

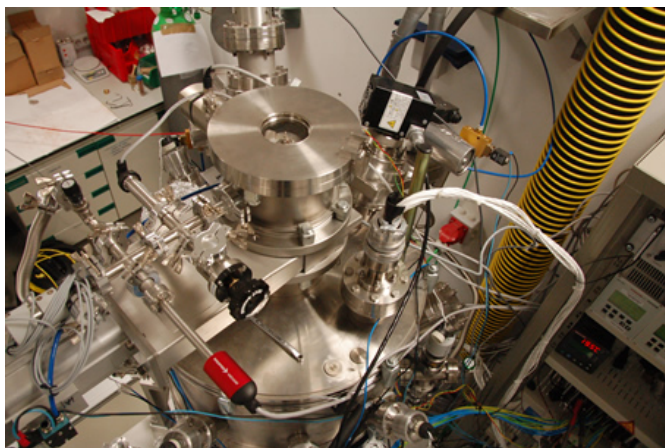


FIG 4.28: Fotografía de la CP y de la tapa superior en MARTE. Se aprecia el sensor de temperatura ambiental (conjunto de cables blancos), así como la fuente UV de Deuterio (caja negra).

La cámara del polvo, cuenta con tres tipos de medidores de vacío distintos, cada uno con un rango y tiempo de respuesta diferente. Los sensores de presión son los siguientes: Pirani. [$10^3\text{mbar} < P < 5 \cdot 10^{-4}\text{mbar}$], Piezoeléctrico [$10^3\text{mbar} < P < 1\text{mbar}$] y Capacitivo [$110\text{mbar} < P < 1 \cdot 10^{-2}\text{mbar}$].

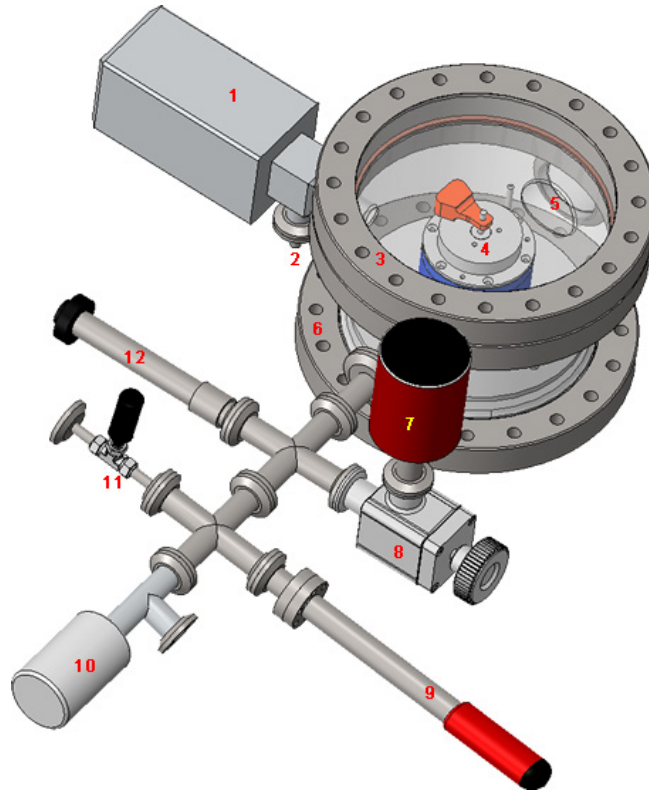


FIG 4.29: Esquema técnico de la CP de MARTE

Referencia	Descripción
1	Válvula de control de flujo EVR 116
2	Conexión al sistema de entrada de gases, mediante un adaptador ¼" a KF16
3	Ventana rápida
4	Sistema generador de polvo
5	Pasamuros eléctrico del generador de polvo
6	Cámara de vacío del polvo en ISO150LF
7	Medidor de vacío capacitivo CMR 251
8	Válvula de codo en KF16
9	Medidor de vacío Pirani en CF16
10	Válvula de aguja manual para control del venteo
11	Válvula manual de aguja con adaptadores en KF16. Conexión con el sistema de bombeo de MARTE.
12	Medidor de vacío piezoresistivo

Tabla 4.15: Descriptores de la figura 4.29

4.3.7. Configuraciones modulares de MARTE

Debido al hecho de que MARTE tiene un diseño modular, pueden substituirse unos módulos por otros para conseguir adaptar la máquina a experimentos distintos al REMS. Hemos diseñado dos módulos hasta la fecha (modulo móvil del REMS, presentado en esta tesis y otro modulo para pruebas de transmisión óptica (sin cables) en vacío). La cámara MARTE sin el anillo móvil del REMS se convierte en la PPC (Planetary Protection Chamber). La principal utilidad de esta configuración es permitir el estudio de la desgasificación en tiempo real de materiales candidatos para usos espaciales e instrumentación (**figura 4.30** y **4.31**).

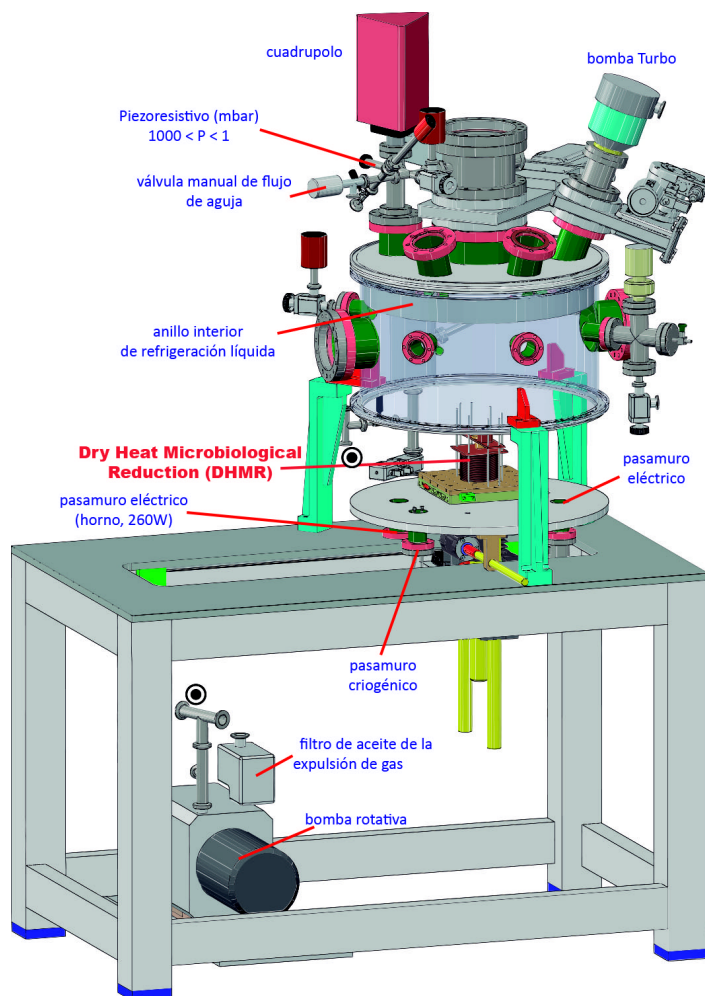


FIG 4.30: Esquema de la cámara PPC para los estudios de desgasificación y realización del protocolo DHMR. La cámara PPC es la cámara MARTE sin el cuerpo móvil. Se bombea con una TMP y el espectrómetro de masas mide directamente en la cámara de vacío.

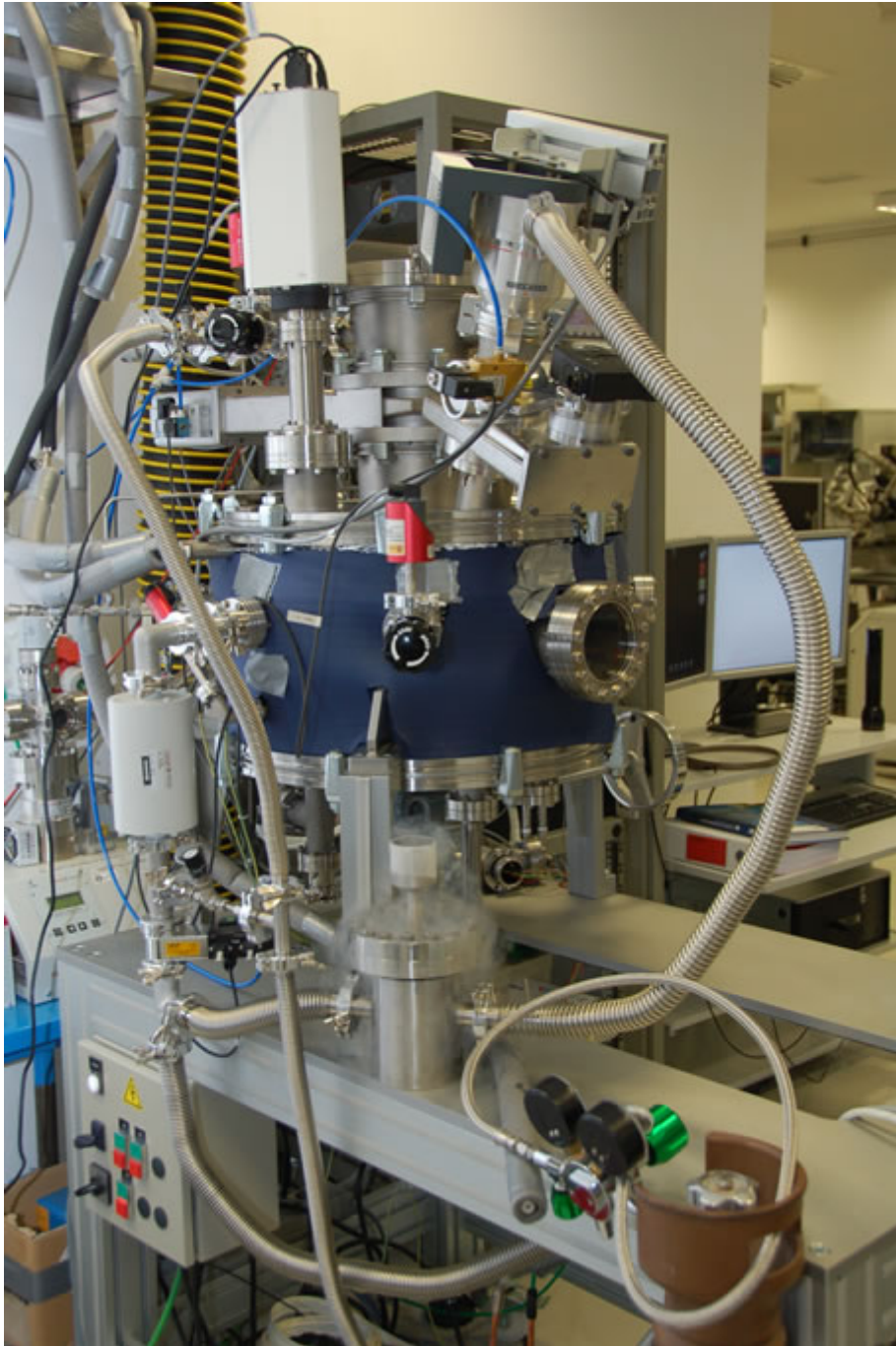


FIG 4.31: Fotografía de la cámara de vacío PPC (Planetary Protection Chamber). Es la cámara MARTE sin el cuerpo móvil, bombeándose con una TMP y el cuadrupolo directamente en la CA.

La adaptación para cumplir el protocolo de reducción microbiana por calor seco o **DHMR (Dry Heat Microbiological Reduction)**, dentro de la política de protección planetaria, es conocer cómo evoluciona frente al tiempo la carga microbiana en las superficies de dispositivos espaciales, destinados a la búsqueda de formas de vida en diferentes entornos planetarios [74]. El DHMR (Dry Heat Microbiological Reduction) o reducción microbiana por calor seco, elimina los microorganismos, destruye los componentes celulares y desnaturaliza sus proteínas y ácidos nucleicos, debido al proceso de horneado en vacío. (125°C durante 5h, en vacío).

En MARTE, hemos realizado las siguientes adaptaciones (**figura 4.30 y 4.31**):

- Presión base 10^{-6} mbar, con apoyo de una TMP.
- RGA directo, para las medidas cualitativas de desgasificación.
- Horno o celda de efusión en el interior de una cámara de vacío. En el horno, justo en la vertical del orificio de efusión, se acopla una balanza de cuarzo para determinar la pérdida de masa.

La cámara MARTE también ha servido para realizar ensayos de instrumentación espacial focalizada a la búsqueda de marcadores biológicos como es el SOLID [75].

Capítulo 5.

Inyección de disoluciones líquidas. Bio-Moléculas

5.1 Inyección de líquidos desde un entorno de UHV

En este capítulo vamos a estudiar la inyección de una gota de líquido o más bien una disolución normalmente acuosa aprovechando la gravedad y la diferencia de presión a través de un orificio o conducto de diámetro muy pequeño. La gravedad, la diferencia de presión entre la cámara de vacío y el repositorio del líquido (normalmente en torno a 1 atmósfera), el tiempo de inyección, la temperatura de la válvula, la concentración o molaridad de la disolución, la capilaridad y la tensión superficial son algunos de los factores experimentales más importantes que determinan como va a ser el proceso de inyección.

Una vez que la disolución ha entrado en vacío, desde la salida de la válvula a la muestra, influye el nivel de vacío inicial de la cámara, la velocidad efectiva de la bomba y el tipo de bomba utilizada, así como la distancia entre válvula y muestra. Por último, cuando el material inyectado llega al sustrato, el tipo de superficie y su coeficiente de pegado para las distintas disoluciones juega un papel importante.

Para caracterizar físicamente todo el proceso, es necesaria la utilización de distintos instrumentos, así como de un sistema de captura de datos en tiempo real. Básicamente lo que necesitamos medir es el cambio de presión total, así como el de los distintos iones formados, durante la evaporación de la disolución a medida que esta viaja por la cámara de inyección.

Al tratarse de un proceso muy rápido y en el que la presión puede experimentar un incremento de nueve órdenes de magnitud, es muy importante la utilización de un sensor adecuado que cumpla con las siguientes características:

1. Rango de presión desde 1000mbar hasta $5 \cdot 10^{-9}$ mbar.
2. Tiempo de respuesta para la máxima resolución de 200ms.
3. Minimice o perturbe lo mínimo las condiciones de temperatura y presión del experimento (es decir posea una velocidad efectiva de bombeo mínima).
4. Permita experimentos repetibles sin peligros de ruptura de la propia instrumentación.

Estas características sólo las cumple el medidor combinado, Pirani-Penning (**sección 3.2.4.2**). La inyección será medida al principio cuando sale de la válvula mediante el Penning, y llegara hasta su máxima presión con la evaporación total de la gota o disolución acuosa con el Pirani. A medida que la gota se evapore, o sublime si se forman micro cristales de hielo, volverá a

realizar una medida con el Penning. Solo con un medidor de este tipo es posible caracterizar la presión de manera continuada en este proceso. (Nota: No se puede emplear un medidor de vacío directo, como un Bayard-Alpert, ya que el proceso de inyección, hace que el filamento se apague bruscamente por aumento de la corriente de emisión, entrañando además un peligro de combustión del filamento, así como una oxidación extrema del mismo debido a la naturaleza acuosa de la disolución).

La principal desventaja de un sensor Pirani-Penning es que no es directo, ya que la celda de medida se encuentra dentro de una brida en un puerto de la cámara de vacío. Es por tanto una medida de la presión relativa al orden de magnitud, que debemos de corregir en función de la conductancia del tubo, dependiendo del régimen de vacío en el que nos encontremos y de la diferencia de temperaturas entre el sensor y la cámara de vacío.

Para realizar medidas más precisas, hemos utilizado un espectrómetro de masas cuadrupolar limitando su uso hasta valores en los que la presión no sea mayor de 10^{-4} mbar. Para inyecciones en geometría vertical hemos podido medir incrementos de corriente de iones con registro de 10ms, para inyecciones hasta 20ms. A partir de 20ms de tiempo de inyección, la presión debida a la evaporación del líquido, hace que el filamento del cuadrupolo se apague súbitamente, poniendo en riesgo la propia supervivencia del mismo para futuros experimentos.

5.1.1 Descripción del sistema experimental

El sistema experimental se ha instalado en la cámara INTRO de SMS y en la cámara IE3C. En la cámara INTRO la inyección ha sido siempre en vertical aprovechando la gravedad. En esta cámara hemos realizado la inyección de bio-moléculas. En IE3C, hemos realizado inyección en horizontal, para investigar la formación de iones a partir de una disolución salina en UHV y en vertical con la misma disposición que en INTRO como paso previo para el estudio dinámico de la inyección de líquidos en condiciones de UHV.

En la **figura 5.1**, se muestra la disposición instrumental para la inyección en vertical, que es la más representativa para esta tesis doctoral.

El procedimiento para la inyección comienza con la preparación de la disolución. Determinamos la concentración o molaridad adecuada a temperatura ambiente para que la disolución al encontrarse en el interior del cuerpo de la válvula no precipite sobre la misma. El volumen máximo que cabe en el repositorio (conducto de entrada), que se sitúa entre la válvula VDA y la válvula de mariposa V1 es de 1,2ml (**figura 5.1 y 5.2**).

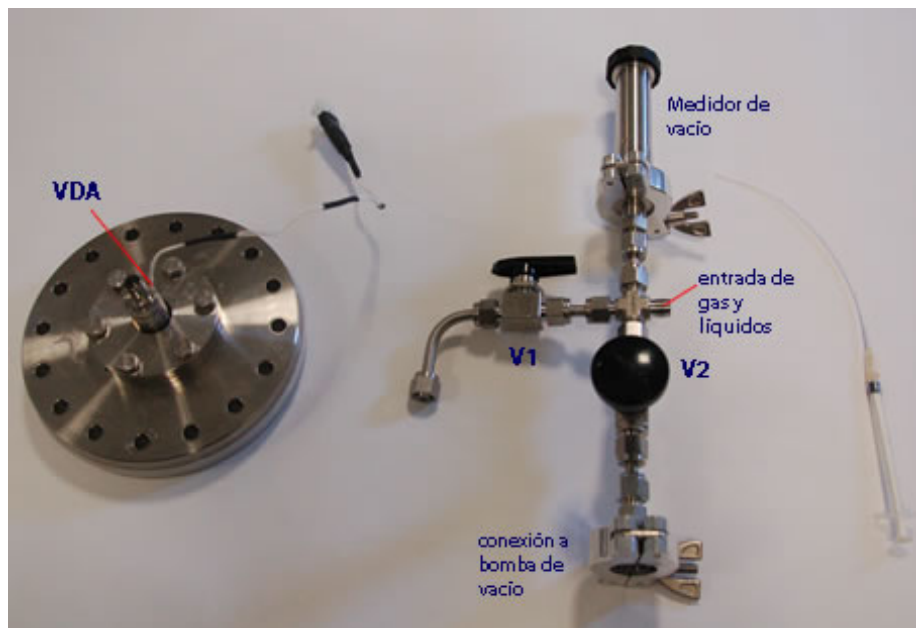


FIG 5.1: Elementos del sistema de inyección de líquidos en condiciones de UHV. De izquierda a derecha, se aprecia la válvula de pulsos soldada en una brida DN40CF y atornillada a una brida zero-length DN100CF-DN40CF, para poder ser instalada en la cámara INTRO de SMS. En el centro de la imagen, el sistema de inyección con las válvulas V1 de mariposa y V2 de aguja y el medidor de vacío. Por último a la derecha se encuentra la jeringuilla con el adaptador para poder introducir directamente la disolución en el cuerpo de la válvula VDA.

Inyectamos nuestra disolución con ayuda de una jeringa “tipo insulina de 1ml de volumen” y un conducto de teflón de 15,7cm de longitud y diámetro externo de 1,6mm, e interno de 0,55mm. Suavemente inyectamos la disolución evitando atrapar bolsas o burbujas de aire en el interior de la VDA. Este proceso debe de hacerse con sumo cuidado, ya que es de vital importancia en la inyección. Una vez que hemos llenado el conducto y el cuerpo de la válvula VDA con la disolución, cerramos la válvula de mariposa V1 y retiramos la jeringa de la unión bicono “swagelok”, por donde conectaremos nuestro latiguillo flexible que está unido a una botella de Argón. Una vez conectado, realizamos vacío con ayuda de una bomba primaria seca (Scroll o Membrana. El vapor de agua sería fatal para una bomba rotativa de aceite, sin el gas ballast). Una vez llegados a vacío o a una presión menor a 5mbar, vacío suficiente para purgar las uniones swagelok del sistema de inyección y el latiguillo flexible de Argón, cerramos la válvula V2. Introducimos Argón con ayuda del Manoreductor hasta el valor de presión deseado (normalmente entre 200mbar y 1000mbar) para la cual debemos de disponer de un medidor de ese rango y de tipo directo (Capacitivo o Piezoresistivo), en el que la lectura de la presión sea independiente del tipo de gas. Con la presión estable abrimos la válvula de mariposa V1. Si hemos llenado el conducto hasta la válvula con la

disolución, la presión se debe mantener en la presión seleccionada. En caso de no haber llenado completamente el repositorio para la disolución, la presión aumentara ligeramente hasta un valor promedio, que se situara en cualquiera de los casos por debajo de 1000mbar. De este modo tenemos nuestra disolución preparada para las inyecciones a temperatura ambiente y presión controlada mayoritariamente con Argón.

Una de las principales características de este desarrollo experimental es el uso de un gas de empuje.

Al operar con un gas noble de empuje pretendemos conseguir lo siguiente:

1. Mejor control de los pulsos, ya que conocemos la presión en la cámara de vacío (Pirani-Penning) y la presión en el sistema de inyección.
2. Mantenemos la presión constante en el sistema de inyección en todo momento. Con ayuda del manoreductor producimos pulsos idénticos a medida que disminuye la cantidad de disolución y aumenta el volumen disponible para el gas de empuje.
3. Evitamos la contaminación de la muestra y la oxidación.
4. Al tener una presión mayor de 22mbar y temperatura ambiente, nunca perderemos líquido por evaporación, debido a que la presión de vapor de agua a temperatura ambiente, es de 22mbar (**figura 5.3 derecha**).
5. Sabemos exactamente cuando hemos terminado con la disolución, ya que el cuadrupolo nos muestra un pico de masa 40 (en caso de Argón) que sobresaldría sobre el fondo del espectro analógico de gas residual.
6. Debemos de tener precaución con la inyección de Argón en el interior de la cámara INTRO, ya que el medidor de vacío podría dañarse como consecuencia del efecto del impacto de los iones de Argón, producidos por el campo eléctrico sobre la celda Penning.

Una vez que tenemos la válvula cargada con la disolución a estudiar estamos listos para comenzar el experimento de deposición. Para ello vamos a proceder a abrir y cerrar la válvula muy rápidamente mientras empujamos con el gas de arrastre. Para ello aplicamos un pulso de voltaje durante un tiempo τ , entre 1 y 100ms, que deja entrar la disolución dentro del sistema de UHV.

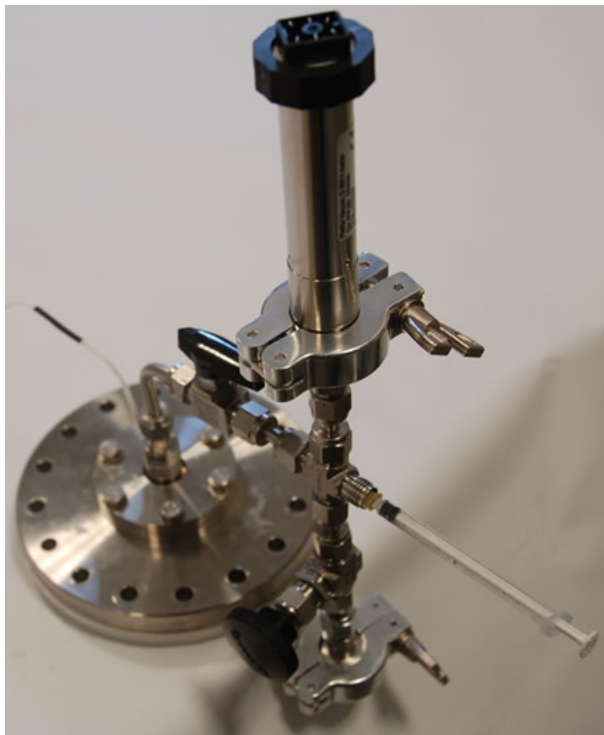


FIG 5.2: Sistema de inyección de disoluciones líquidas montado para ser instalado en la cámara INTRO y en IE3C en vertical. Se observa el proceso de carga de líquidos con ayuda de la jeringuilla, para lo cual la válvula de mariposa V1 debe estar abierta y la V2 cerrada.

5.1.2 Proceso típico de inyección en vacío

En vacío, sin influencia de la viscosidad del gas y la velocidad de bombeo, podemos realizar el cálculo del tiempo que tarda una gota en caer una distancia `d` en vertical. Este tiempo es el tiempo que tarda la gota en llegar desde la salida de la válvula hasta la superficie de la muestra en incidencia normal.

Si tratamos la gota como un cuerpo sólido en el instante inicial, similar a una esfera de masa inicial m y velocidad inicial cero, la trayectoria es como la que se representa en la **figura 5.3 izquierda** y está determinada por un movimiento linealmente acelerado, bajo la gravedad:

$$d = V_0 t + \frac{1}{2} g t^2$$

Estimamos bajo este supuesto que la gota necesita para llegar a la muestra 0,15s en la cámara INTRO ($d=110\text{mm}$) y 0,19s en la cámara IE3C ($d=191,3\text{mm}$).

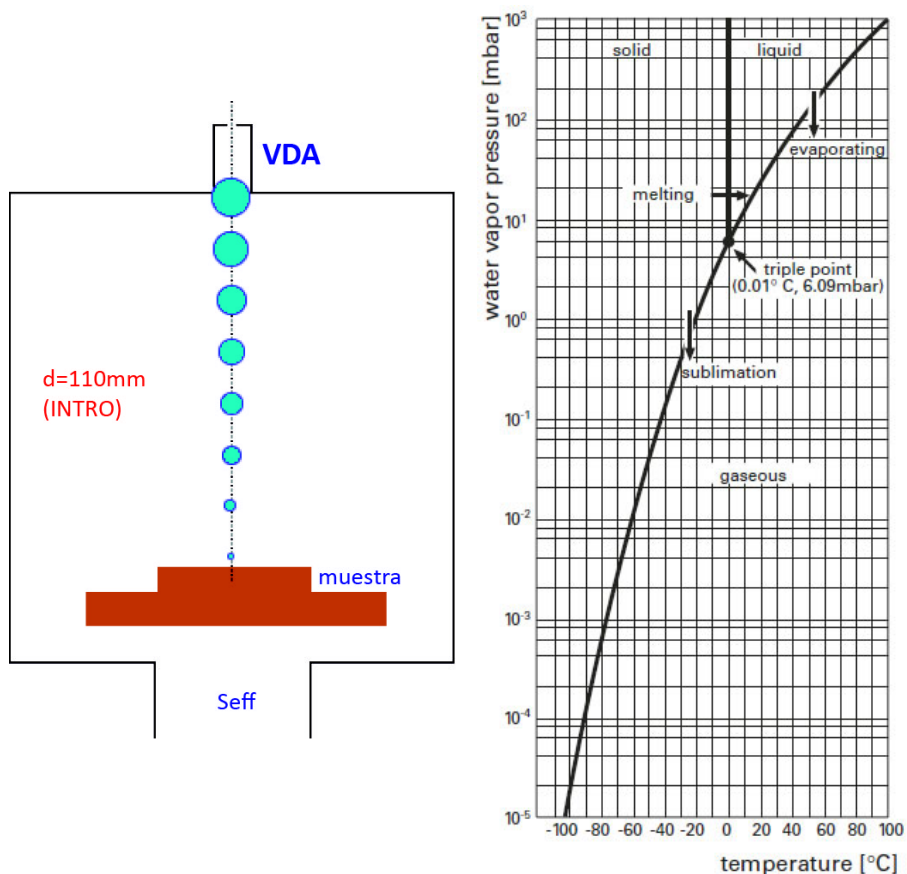


FIG 5.3: **Izquierda:** Evolución de la inyección en el interior del sistema de vacío (INTRO en SMS). Se representa la pérdida de masa de la gota de agua a medida que esta va viajando desde la salida de la válvula hacia la muestra. **Derecha:** (Créditos: Pfeiffer). Grafica de la presión de vapor de agua.

Sin embargo, este cálculo es demasiado `naif` ya que no tiene en cuenta parámetros importantes, que suceden al ser un sistema que no está en equilibrio. Realmente el tiempo de llegada desde la válvula a la muestra es menor al del primer cálculo, debido a que la gota se encuentra frente a un incremento de presión. La velocidad inicial, está dada por el incremento de presión entre el sistema de inyección y la cámara de vacío. En la mayoría de los experimentos, la diferencia de presión es 1000mbar y el tiempo de apertura de 0,1 segundo (100ms).

El fenómeno físico que le sucede a la gota en la inyección, es el de la expansión o fuga virtual [59] (nosotros la llamaremos fuga pulsada). Esta expansión produce un cambio en su temperatura. La gota se va evaporando (pierde masa líquida) y va perdiendo temperatura en un proceso adiabático (sin transferencia de calor con el entorno) (**figura 5.3 izquierda**), ya que

no se alcanza equilibrio térmico debido a que el tiempo en el que este proceso ocurre es muy rápido.

Una vez que la mayor parte de la gota se convierte en gas, la velocidad térmica de las partículas evaporadas viene dada por la siguiente expresión:

$$v = \left(\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{RT}{M} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \right]^{(\gamma-1)/\gamma} \right)^{1/2} ; [m \cdot s^{-1}]$$

Esta fórmula nos indica cual es la velocidad que experimenta un fluido en una expansión libre con velocidad inicial cero, desde p_1 a p_2 y temperatura T. La fórmula nos indica que la velocidad depende de la temperatura T y del ratio $\left(\frac{p_2}{p_1} \right)$. Donde $\gamma = C_p/C_v$. La **tabla 5.1** muestra una relación del factor gamma para distintos tipos de gases. p_2 es la presión en la cámara de inyección y p_1 la presión en VDA. Para el agua a 300K $v=105m/s$.

Gas Monoatómico	Gas Biatómico	Gas Triatómico
Ar, He	N ₂ , O ₂	CO ₂ , H ₂ O
1.66	1.4	1.33

Tabla 5.1: Factor gamma para distintos gases.

Como ya se ha dicho, la gota va perdiendo masa a medida que sale del orificio de la válvula, ya que ésta pasa a ser evaporada desde el mismo instante en que sale de la VDA. La pérdida de masa (evaporación) es proporcional a la velocidad de bombeo para cada valor de presión. Además la velocidad de bombeo de la bomba Turbo es dependiente del peso molecular de la especie química y de la presión en la que se encuentre.

La **figura 5.4**, nos indica que la velocidad de bombeo para la masa 18, se encuentra entre la del Metano y la del Nitrógeno. Utilizaremos la que nos da el fabricante para el Nitrógeno, que es la que más se parece al agua. Según el fabricante la velocidad de bombeo en la cámara INTRO de este gas a 56000rpm y a una presión mejor de 10^{-5} mbar es de 250l/s con un ratio de compresión de $7 \cdot 10^8$. Observamos en la **figura 5.4** como la velocidad de bombeo es dependiente de la presión de la cámara de vacío, esto es debido a la propia mecánica de producción de vacío en una bomba Turbo. Este parámetro es muy importante a la hora de determinar qué es lo que le sucede a la gota en todo el proceso durante su viaje hacia la muestra. En principio nos indica que dependiendo de la máxima presión a la que llegue la cámara de vacío, la gota tendrá una velocidad de evaporación, que en los casos en los que la presión sea alta, esta no será constante, además es posible que la gota se enfríe debido a esta evaporación a medida que pierde

masa, lo que favorece aún más el que el soluto llegue con garantías hasta la muestra con algo de disolución donde finalmente se producirá toda la pérdida de agua.

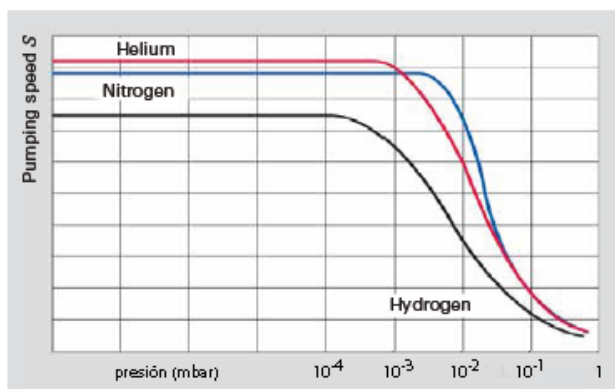
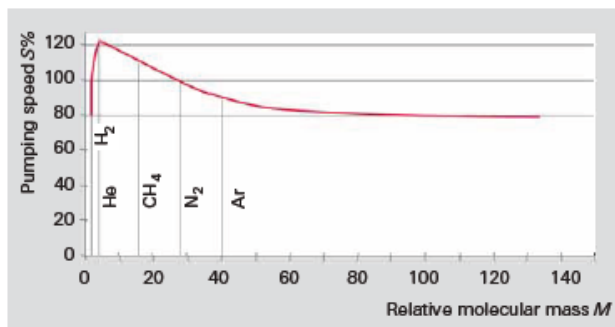


FIG 5.4: (Vacuum-Technology-Book-II-Part-2.pdf, de Pfeiffer). **Arriba:** Velocidad de bombeo en una Turbo como función de la masa molecular del gas. **Abajo:** Velocidad de bombeo en función de la presión de la cámara de vacío, para distintos gases.

Así, una vez que el líquido sale de la válvula, comienza a evaporarse y aumenta la presión en la cámara de vacío. Nos preguntamos que le sucede a nuestra disolución. Esperamos dos fenómenos posibles. El primero es que se forme una gota y el segundo es que se forme un espray (aerosol de microgotas).

La gota, al ser inyectada, cambia el régimen de flujo de vacío en el mismo instante del pulso. Pasamos de flujo molecular a flujo Knudsen o incluso viscoso (**sección 3.1**). Este cambio de presión aumenta la viscosidad del ambiente y debido al continuo funcionamiento de la bomba de vacío, se produce una fuerza de aspiración en el instante de la inyección, lo que ocasiona una ruptura de la gota en microgotas o espray, que se

reparte por toda la cámara de vacío. Si bien este proceso no es lineal. La gota se estira nada más entrar en la cámara de vacío, comienza a perder masa por evaporación y a romperse en multitud de microgotas que son dispersadas por el efecto de la aspiración que produce la bomba de vacío en régimen viscoso.

El tamaño (volumen) de la gota depende entonces de la presión de carga de gas de empuje en el repositorio de la válvula (en nuestro caso Argón) y del tiempo de inyección, para el mismo diámetro de salida de la válvula.

Nos preguntamos cómo se rompe la gota en vacío. Imaginemos una gota esférica de superficie:

$$S = 4\pi r^2 = \pi d^2$$

La Fuerza que experimenta la gota esférica de superficie S (considerando que el diámetro de la gota es el del orificio de entrada) con una presión de 1 atmósfera es:

$$F = P \cdot S = 101325 \text{ Pa} \times \pi \times (0,1 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 = 3,18 \cdot 10^{-3} \text{ Nw}$$

Si la fuerza de inyección es menor o del mismo orden de magnitud que la tensión superficial del agua, lo que tendremos será la formación de gotas, pero si la fuerza de inyección es superior a la tensión superficial tendremos un spray que el líquido inyectado reparte homogéneamente por el interior de la cámara de vacío.

La tensión superficial del agua a temperatura ambiente es de $72,75 \text{ Nw}\cdot\text{m}^{-1}$ [76, 77]. Las fuerzas de cohesión del agua son las que hacen que el agua tenga tensión superficial, y son debidas en este caso principalmente a las fuerzas de Van der Waals y a las interacciones de puente de Hidrógeno, que son de mayor intensidad que las fuerzas de Van der Waals.

Para la válvula con diámetro 0,1mm. La tensión superficial del agua es de $72,75 \cdot 10^{-4} \text{ Nw}\cdot\text{m}^{-1} = 7,72 \cdot 10^{-3} \text{ Nw}$, que es del mismo orden de la fuerza de inyección de la gota esférica. Luego si inyectamos hasta presión atmosférica **esperaremos** que entre inicialmente una gota en la cámara de vacío. A medida que la gota entra, desciende por gravedad y por la diferencia de presión. Comienza a evaporarse y cambia su superficie.

Finalmente se forma un **espray de microgotas** repartidas por toda la cámara de vacío. Así, para pasar con nuestro dispositivo experimental de gota a espray en el mismo instante de la inyección debemos aumentar la presión del gas de arrastre o reducir el orificio de entrada.

5.1.2.1 Evaporación

La pérdida de masa de la gota de agua desde el momento en que entra en el sistema, se puede evaluar cualitativamente en los casos en los que la presión no suba de 10^{-4} mbar a través del espectrómetro de masas para la masa 18. Los iones que corresponden a la relación q/m igual a 18, corresponden a la evaporación del agua. Sabemos que la presión de vapor del agua a temperatura ambiente está en torno a los 22 mbar (**figura 5.3 derecha**), por lo que la gota nada más salir de la VDA comienza a evaporarse. La rapidez de este proceso está determinada por el tamaño de la gota, la temperatura y la velocidad efectiva de bombeo de la bomba Turbo.

En un sistema en equilibrio líquido/vapor, el ratio de evaporación y el ratio de condensación son iguales para una presión de vapor, determinada por la presión y la temperatura. El ratio de evaporación por unidad de área ($j_{m,evap}$) tiene la siguiente expresión [78]:

$$j_{m,evap} = 4,38 \cdot 10^{-3} \sigma_{cond} p_{vapor} \sqrt{\frac{M}{T}}; [kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}]$$

Dónde:

σ_{cond} ; es el coeficiente de condensación

p_{vapor} ; es la presión de vapor

La ecuación anterior predice el flujo de masa a temperatura T. En muchos casos, la evaporación conduce a la disminución de la temperatura por debajo de la energía disponible para mantener condiciones isotérmicas. Es decir, es posible que se formen cristales de microgotas.

Vamos a ver ahora desde el punto de vista de la presión que es lo que se produce en el interior de la cámara de vacío.

La dinámica depende principalmente del tiempo de inyección. Para tiempos pequeños, del orden de pocos ms, es posible caracterizar la inyección con ayuda del cuadrupolo, ya que la presión en la cámara de vacío no sube hasta 10^{-4} mbar (detección mediante la copa de Faraday). Para tiempos de inyección más grandes o presiones de inyección mayores de 1000 mbar, es solo posible monitorizar el efecto de la presión con un medidor combinado Pirani-Penning.

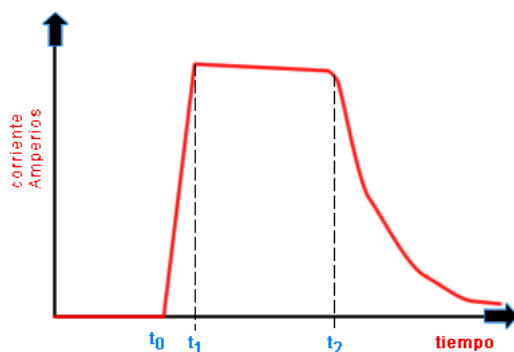


FIG 5.5: Gráfica tipo de evolución de la presión en la inyección de líquidos en UHV. Se representa la corriente de iones (masa 18), en función del tiempo.

En la **figura 5.5** se muestra el aspecto típico de una inyección de líquido en UHV, para tiempos de inyección entre 1ms y 100ms. La corriente base se sitúa en un nivel por debajo de $5 \cdot 10^{-9}$ Amperios, para un espectrómetro de masas con SEM (Channeltron), hasta el instante t_0 en el que se realiza la inyección. Esta corriente corresponde a un nivel de presión $\leq 5 \cdot 10^{-9}$ mbar.

La válvula se abre en el instante t_0 . Súbitamente aumenta la corriente hasta llegar a t_1 . (La pendiente de este incremento se ha disminuido en la gráfica, ya que en la realidad es prácticamente vertical). El tiempo de cierre de la válvula se sitúa entre t_0 y t_1 . Es decir, una vez que la válvula se ha cerrado la corriente continúa aumentando hasta t_1 . La tasa de evaporación del agua es igual al rendimiento PV de bombeo de la TMP. El valor de corriente correspondiente a t_1 es proporcional al tiempo de inyección o a la presión de inyección. A partir de t_1 , la presión disminuye gradualmente hasta t_2 , ya que la gota se está evaporando en la cámara de vacío. El tiempo que transcurre entre t_1 y t_2 , depende del volumen de la gota, así como de la velocidad de bombeo efectiva. La pendiente es ligeramente negativa, la bomba va extrayendo los gases y la cantidad de gas a expulsar disminuye (no hay aporte de líquido). Es como si se tratase para el gas o vapor de agua, de una fuga pulsada. La velocidad efectiva de bombeo es igual a la desorción equivalente en l/s. O lo que es lo mismo, el rendimiento (pV) de la bomba para extraer todo ese vapor de agua es el mismo que la tasa de desorción del agua en $\text{mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$. A partir de t_2 la presión disminuye de manera exponencial, ya no tenemos agua líquida y es todo vapor de agua, por lo que la corriente de iones baja hasta el valor inicial de corriente que le correspondería en t_0 .

Para tiempos de inyección muy cortos, prácticamente la curva se reduce a un pulso, en el que la distancia entre t_1 y t_2 se queda a cero. Para pulsos

muy largos, sería todo lo contrario, hasta el límite en el que la Turbo pueda seguir funcionando y no se pare por seguridad debido a sobrepresión.

En la **tabla 5.2** mostramos los tiempos característicos de inyección en los que el cuadrupolo es capaz de obtener medidas ($P < 10^{-4}$ mbar), realizados con agua mQ en la cámara **INTRO**.

Inyec (s)	$\Delta p = P_f - p_i$ (mbar)	$\Delta t = t_0 - t_1$ (s)	$t_1 - t_2$ (s)	q_L (mbar·l·s⁻¹)
0,0002	$3 \cdot 10^{-6}$	0,186	0	$7,86 \cdot 10^{-5}$
0,005	$1,41 \cdot 10^{-6}$	0,373	1,26	$9,50 \cdot 10^{-5}$
0,01	$4,63 \cdot 10^{-6}$	0,665	3,69	$6,04 \cdot 10^{-4}$
0,02	$4,65 \cdot 10^{-6}$	0,996	6,65	$6,45 \cdot 10^{-4}$

Tabla 5.2: Tiempos característicos de inyección, medidos con el cuadrupolo. El valor de fuga q_L ha sido calculado con la fórmula de la sección 5.1.2.2

Vemos en la **tabla 5.2** como el valor de fuga (q_L) aumenta a medida que el tiempo de inyección crece. Para valores de tiempo de inyección mayores, a partir de 50ms, el cuadrupolo no puede realizar una medida, por lo que el cálculo del valor de fuga solo se puede estimar a través del medidor de presión Pirani-Penning. Las medidas realizadas con este medidor son orientativas ya que el tiempo de captura de la medida de presión dependiendo del experimento oscila entre (200ms y 2s), que es muy superior al del cuadrupolo (2ms de tiempo de captura de datos para la inyección de 200 μ s y 5ms). Para las inyecciones de 10ms y 20ms, el tiempo de captura de datos fue de 10ms.

5.1.2.2 Fuga pulsada

Consideramos la inyección de líquidos como una fuga pulsada en el interior de la cámara de vacío.

La **figura 5.5** es una representación esquemática de los primeros segundos después de la inyección para tiempos hasta 5ms, pero el proceso es más complejo.

La **figura 5.6** representa la dinámica de un pulso de una disolución líquida monitorizada con un medidor (Pirani-Penning, con 200ms de tiempo de adquisición de presión).

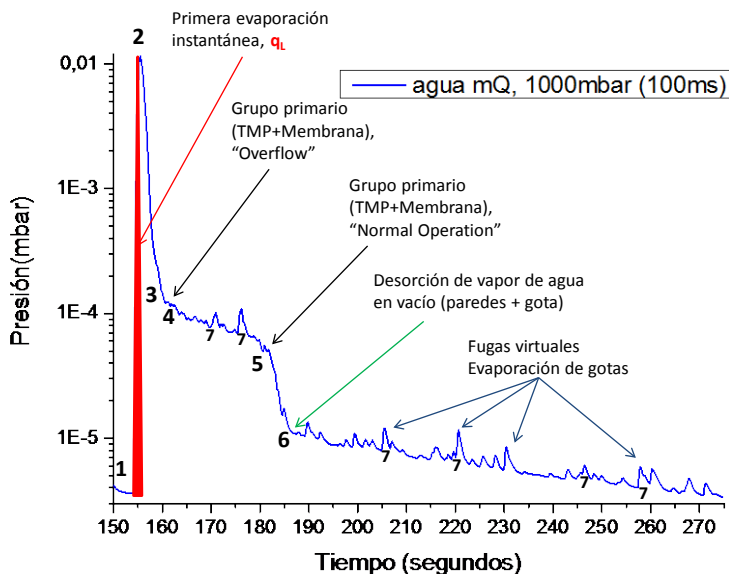


FIG 5.6: Evolución de un pulso de 100ms de agua mQ y 1000mbar de presión en la VDA, realizado en la cámara IE3C en vertical. El área del pico (en rojo) es proporcional a la masa de la gota evaporada, ($V/S_{efec}=0,02$).

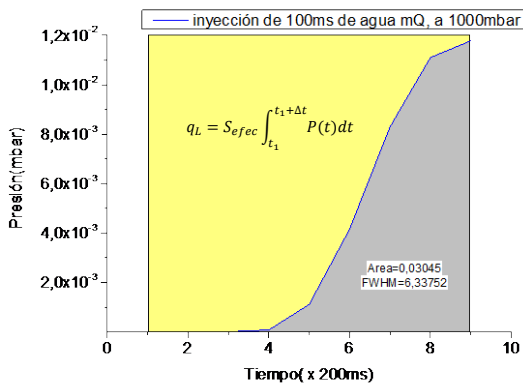
En la **figura 5.6**, se muestra en detalle la evolución de la presión frente al tiempo de un pulso de 100ms de agua mQ. En el punto **1**, comienza la inyección, con un tiempo de apertura de la VDA de 100ms. En ese instante IE3C, está siendo bombeada a través de una TMP de $500l \cdot s^{-1}$. La presión llega a su máximo en el punto **2**, (1,2s) después desde que se inició la inyección, o 1,1s desde que la VDA se cerró. Este máximo nos indica el flujo de moléculas de agua que se evaporan instantáneamente nada más comenzar la inyección. Este máximo de flujo es bombeado hasta el punto **3**, siendo el área de este pico, una gran parte de la masa de la gota inyectada. En el punto **4**, el grupo primario de bombeo (membrana + TMP) sufre un exceso de carga de vapor de agua y su velocidad de bombeo se ve frenada. Baján drásticamente las revoluciones de la TMP y aumenta el consumo de corriente y la temperatura. Hasta el punto **5**, le cuesta al sistema bombear con eficacia. Mientras, comienzan a aparecer pequeños picos asociados a fugas virtuales, como en el punto **7**, siendo cada uno de estos picos pequeñas evaporaciones. Entre el punto **5** y **6**, IE3C es bombeada muy eficazmente, la desorción del vapor de agua no juega un papel importante en estas presiones, si bien se observa un pequeño pico asociado a una evaporación virtual. A partir del punto **6**, entra en juego la desorción del

vapor de agua de todas las paredes de la cámara de vacío. Se observa como a medida que la presión disminuye lentamente, van apareciendo pequeñas fugas virtuales, como se reflejan en el punto 7. A medida que el sistema sigue bombeándose, la presión disminuye lentamente y van desapareciendo las fugas virtuales. Finalmente toda el agua inyectada se ha evaporado. El tiempo de respuesta de esta gráfica, o cómo evoluciona la presión frente al tiempo, está relacionado con el cociente ($V/S_{efec}=0,02$) de IE3C. Este cociente es una medida de la efectividad del proceso.

Los experimentos de inyección de bio-moléculas como el ATP se realizan en la cámara INTRO con una relación ($V/S_{efec}=0,01$), lo que quiere decir que en INTRO, nuestro sistema de bombeo es más eficiente y los procesos de evaporación son más rápidos, lo que nos indicara la cantidad de inyecciones que necesitamos para "recubrir" nuestra muestra. Además al ser más eficiente el bombeo, el tiempo que permanece la disolución en estado líquido sobre la muestra es mínimo, que es uno de nuestros principales requisitos, ya que queremos minimizar la interacción del disolvente con la muestra.

Podemos calcular el rendimiento o valor equivalente de la fuga para nuestro sistema de vacío:

La **figura 5.7** muestra el comienzo de la gráfica de presión (evolución frente al tiempo) cuando se produce la inyección, hasta el primer máximo. El área que se encuentra bajo la curva de aumento de presión, representa la expansión que se produce en el interior de la cámara de vacío, mientras la TMP sigue funcionando. El valor efectivo de fuga, es por tanto el área bajo la gráfica de presión, multiplicado por el valor efectivo de la velocidad de bombeo, entre los rangos de presión máxima y mínima.



$$q_L = S_{efec} \int_{t_1}^{t_1+\Delta t} P(t) dt$$

q_L ; es el valor de fuga
 S_{efec} ; velocidad efectiva de TMP
 $P(t)$; es la curva de presión

FIG 5.7: Gráfica tipo de evolución de la presión en la inyección de líquidos en UHV. Se representa la presión en mbar (medido con el PKR) en función del tiempo. El área gris corresponde al valor de fuga virtual o flujo de entrada de gas en la inyección.

A partir de la gráfica de presión para las inyecciones de agua mQ (incremento de presión e incremento de tiempo de inyección), podemos calcular la masa de vapor de agua evaporada, asociada a cada uno de los máximos en el momento de la inyección. Utilizamos la siguiente relación:

$$Q_L = \frac{\Delta(p \cdot V)}{\Delta t} = S_{efec} \int_{t_1}^{t_1+\Delta t} P(t) dt = \frac{R \cdot T}{M} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t}$$

$$\Delta m = \frac{Q_L \cdot M \cdot \Delta t}{R \cdot T}$$

Dónde:

$[\Delta m] = gr$; $[Q_L] = mbar \cdot l \cdot s^{-1}$; $[M] = gr \cdot mol^{-1}$; $[\Delta t] = s$;
 $[R] = 83.14 mbar \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; $[T] = K$

5.1.3 ¿Gota o spray?

La entrada de líquido en la cámara de inyección se puede producir de dos maneras diferentes. Podemos controlar la diferencia de presión entre la cámara de vacío y la válvula, así como el tiempo de inyección, de este modo seleccionamos en principio el tipo de inyección más adecuado.

Una vez dentro de la cámara de inyección, queremos comprobar experimentalmente si a bajas presiones (<1000mbar), la entrada de líquido se convierte en un spray de microgotas por efecto del cambio de flujo en el instante de la inyección.

Hemos realizado cuatro tipos de experimentos en la cámara IE3C para poder determinar cómo viaja la disolución en vacío, y medir la masa de la disolución y del soluto que se deposita sobre la muestra.

Los experimentos son los siguientes:

1. **Cálculo de la masa y volumen inyectado a distintas presiones y tiempos de inyección.**
2. **Cálculo de la masa de agua evaporada en el portamuestras, a través del incremento (negativo) de temperatura en el proceso de evaporación.**
3. **Cálculo del soluto depositado sobre el crisol de una balanza de cuarzo.**
4. **Cálculo de la dispersión de las gotas con ayuda de un coloide de nanopartículas de Oro.**

5.1.3.1 Cálculo del tamaño de la gota en la inyección

Hemos realizado en IE3C inyecciones de **100ms** de agua mQ y medido el volumen de agua consumido a través de la propia jeringuilla. La carga inicial de la jeringuilla es de 1ml. Para presiones pequeñas del gas de arrastre (200 y 500)mbar se han realizado con series de 20 y 40 inyecciones. El cuadro resultante es el siguiente:

Presión (mbar)	Nº inyecc.	Volumen (ml)	Ratio(V/N) (ml)	Radio equivalente (mm)
200	40	0,1±0,01	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,084
500	20	0,11±0,01	$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,109
500	40	0,18±0,01	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,102
1000	10	0,09±0,01	$9 \cdot 10^{-3}$	0,129
1000	20	0,18±0,01	$9 \cdot 10^{-3}$	0,129
2000	10	0,1±0,01	0,01	0,133
3000	10	0,14±0,01	0,014	0,149
3000	20	0,21±0,01	0,0105	0,136

Tabla 5.3: Presión: Presión en mbar de la válvula de inyección (disolución más gas de arrastre). Nº inyecciones: Es el número de inyecciones que se realizan para una determinada presión. Volumen (ml): Es el volumen de la disolución inyectada, medido con la jeringuilla (Método directo de medida). Ratio (V/N): es el volumen de una inyección a una presión determinada. Radio equivalente (mm): Es el cálculo del radio de la gota de agua inyectada por pulso.

Según los resultados de la **tabla 5.3** el volumen de una gota o ratio (V/N) depende, para un mismo tiempo de inyección, de la diferencia de presión entre el líquido en la válvula y la cámara de vacío. En todos los casos el radio de la gota inyectada es mayor al radio del orificio de la válvula que es 0,05mm.

Para la inyección de 1000mbar nos encontramos en el límite de resolución del medidor de vacío APR (1mbar - 1000mbar) de Pfeiffer, en el que el error en el fondo de escala es superior al 2%.

Es importante indicar que debido a la naturaleza de las inyecciones acuosas, hemos tenido que variar la frecuencia de inyección para cada experimento. Esto se debe a que el sistema de bombeo de IE3C, con dos Turbos en serie y una bomba de membrana pequeña, no puede hacer frente sin sobrecalentamiento (en la Turbo primaria) al incremento de presión ocasionado por los pulsos para presiones elevadas o tiempos largos de inyección (>100ms). Este efecto es menos importante en sistemas con una bomba primaria seca con gas-ballast y una gran velocidad de bombeo, como

en la cámara INTRO en SMS, que es el régimen en el que la bomba primaria actúa sobre la presión en el momento de iniciarse la evaporación del disolvente en un pulso.

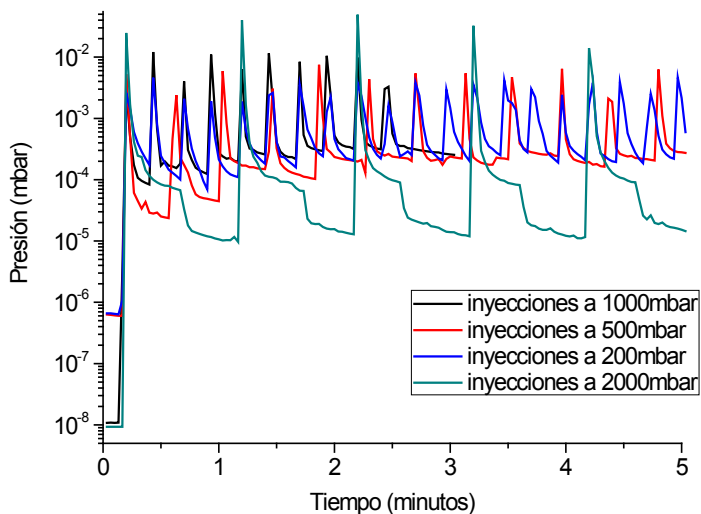


FIG 5.8: Gráfica de pulsos en escala logarítmica (PKR con 0,5Hz), correspondientes a los valores de la tabla 5.3

Para visualizar lo que le sucede a la presión para distintas inyecciones, hemos representado los primeros pulsos de las más representativas en la **figura 5.8**. El tiempo de captura de la presión en este experimento es de 2s. Este tiempo es extremadamente grande comparado con el de inyección y con la escala de tiempos de la física que sucede en el interior de la cámara de vacío.

En la **figura 5.8**, se observa en detalle el valor de fuga (q_l), para los pulsos representados. La frecuencia de medida es de 0,5Hz y fue realizada con un medidor combinado Pirani-Penning. En el lapso de tiempo de la inyección, el sensor debe cambiar el modo de lectura de Penning a Pirani y debe dar una lectura de la presión a través de la conductancia del tubo del medidor. En esos instantes la carga de gas es muy grande y la bomba Turbomolecular sufre un importante desgaste.

Los valores de consumo de corriente, se aproximan a los límites del arranque, y las palas (rotor-estator) pueden llegar a los 120°C, dando como resultado que disminuya hasta un 25% la frecuencia de giro de la Turbo. En esos instantes la carga de gas es extraída sobre todo con la bomba primaria (Turbo + membrana en IE3C). En algunas inyecciones, puede llegar a

pararse la bomba TMP por seguridad, por lo que solo en casos de inyecciones grandes es imprescindible contar con una buena bomba primaria (en IE3C es de membrana) y espaciar en el tiempo la frecuencia de las inyecciones. En nuestro caso para incrementos de presión superiores a 1000mbar, espaciamos las inyecciones entre 1 y 2 minutos. Para inyecciones entre 200 y 500mbar pueden estar en 15s (para inyecciones de 100ms).

Podemos representar el tamaño relativo de las gotas (inyecciones) a distintas presiones del gas de arrastre, como el área que hay debajo de la gráfica de presión desde el instante de la inyección, hasta el máximo (Pulsos de 100ms y frecuencia de captura de presión de 5Hz o 200ms). Ver **figura 5.6** parte roja. La relación de las áreas de las gráficas de presión, nos indican el tamaño de la inyección, como el flujo de moléculas en $\text{mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$, para una misma velocidad de bombeo efectiva. Para vapor de agua ($m=18$), la TMP tiene una velocidad de bombeo algo mayor que para Nitrógeno ($m=28$). Para nuestros cálculos S_{efec} del Nitrógeno en IE3C es de $510\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ y para Agua de $500\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$. Este fenómeno se observa en la pendiente una vez que la presión ha llegado a su máximo.

El valor de fuga virtual q_L es el parámetro que nos dice como se ha realizado el proceso de evaporación. Por tanto, vamos a estimar cuál es su valor para distintos fluidos. Calculamos q_L para inyecciones en las que modificamos la presión del gas de arrastre y el tiempo de apertura.

El objetivo es saber cómo se comporta dinámicamente la válvula frente a una disolución líquida. Es decir, como cambia el flujo dependiendo de si cambiamos el tiempo de inyección a una presión, o si cambiamos la presión para un tiempo constante

5.1.3.1.1 Cálculo del valor de fuga para distintos fluidos en función de la presión del gas de arrastre

Hemos realizado experimentos a varias presiones de inyección (200, 500, 1000 y 2000)mbar. Utilizando agua mQ, Nitrógeno, y Coloide de nanopartículas de Oro de 20nm de diámetro.

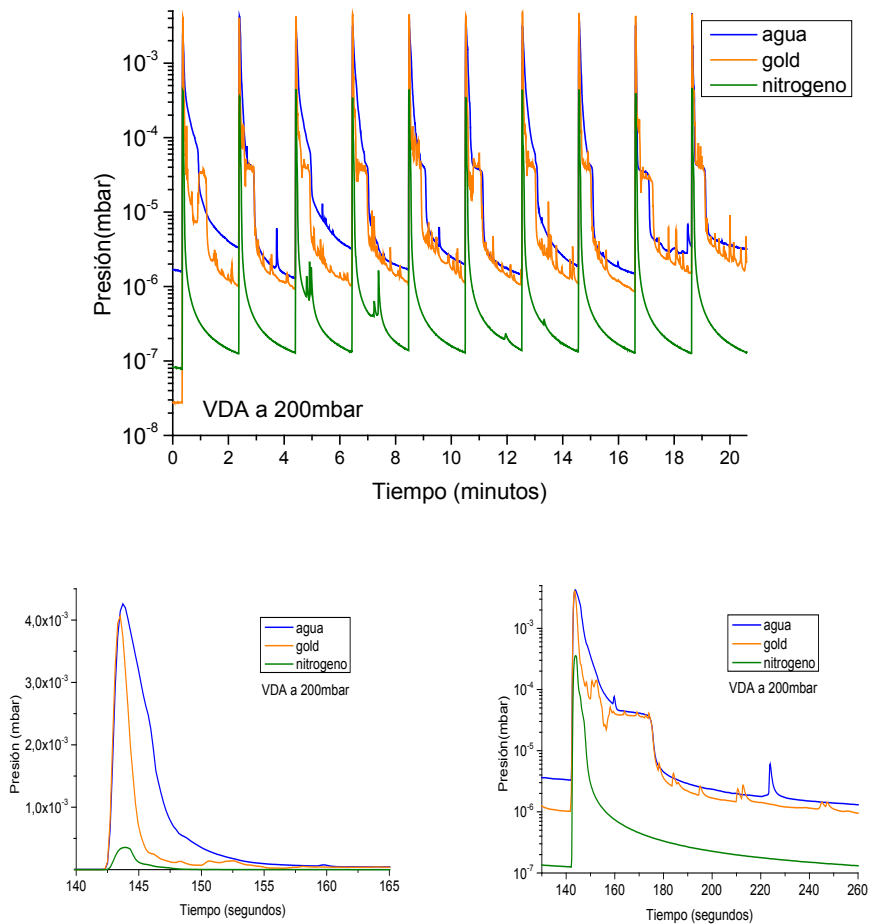


FIG 5.9: **Arriba:** Gráfica de pulsos con 200mbar de presión en la válvula y 100ms de tiempo de inyección. Los pulsos están equidistanciados 2 minutos. **Abajo:** Ampliación del pulso número 2 en escala lineal y logarítmica.

La **figura 5.9** muestra las inyecciones a 200mbar. Se observa como cuando se inyecta un gas puro esperamos una dependencia exponencial ($t_1-t_2=0$), como se puede ver en la figura 5.9 abajo derecha. Algunas veces, sin embargo, cuando no se ha limpiado correctamente la válvula, aparecen algunos picos (o fugas virtuales), como las que se aprecian en la tercera y cuarta inyección de la **figura 5.9**.

La forma de la evolución de la presión en el sistema depende del tipo de fluido inyectado. En cuanto al agua y al coloide, se comportan como se ha descrito anteriormente en la **figura 5.6**.

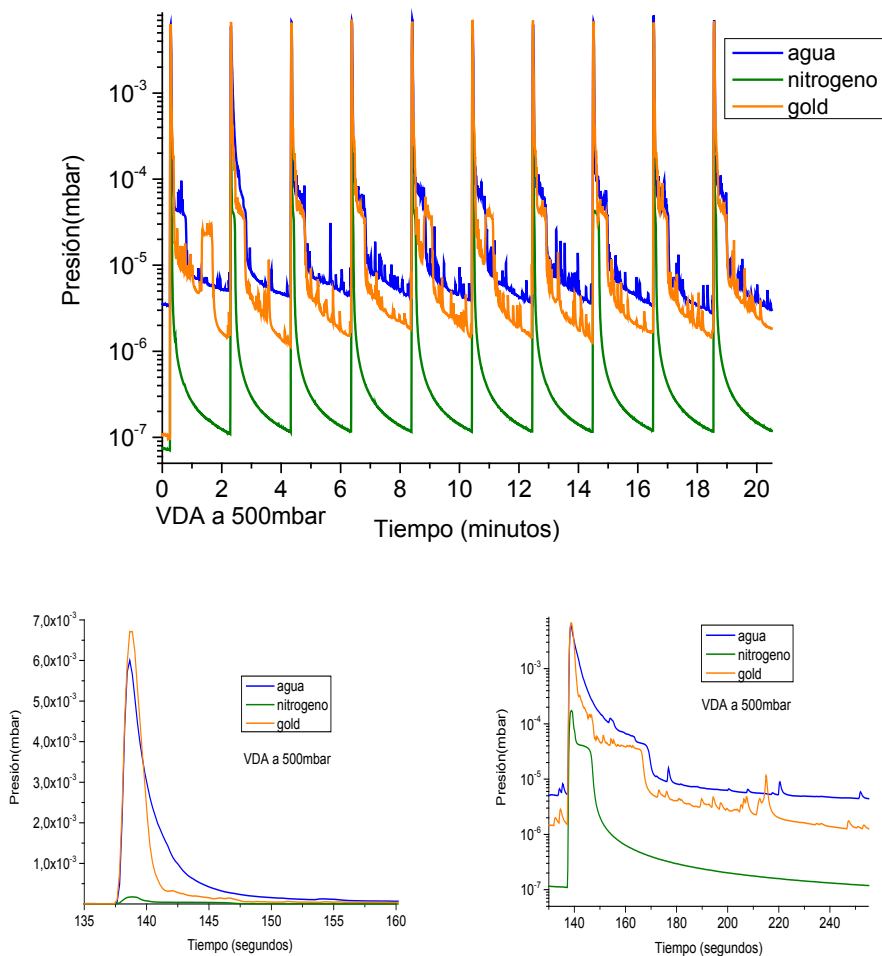


FIG 5.10: **Arriba:** Gráfica de pulsos con 500mbar de presión en la válvula y 100ms de tiempo de inyección. Los pulsos están equidistanciados 2 minutos. **Abajo:** Ampliación del pulso número 2 en escala lineal y logarítmica.

La **figura 5.10** muestra las inyecciones a 500mbar. En estas curvas se aprecia que el tiempo necesario para bombear el agua y el coloide es aproximadamente 5 veces mayor que para el gas. Y entre los dos líquidos el coloide, se bombea más rápido que el agua.

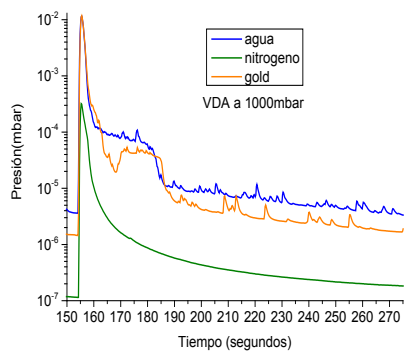
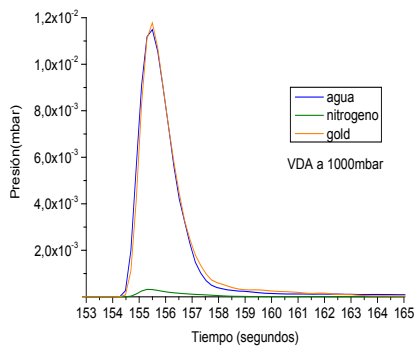
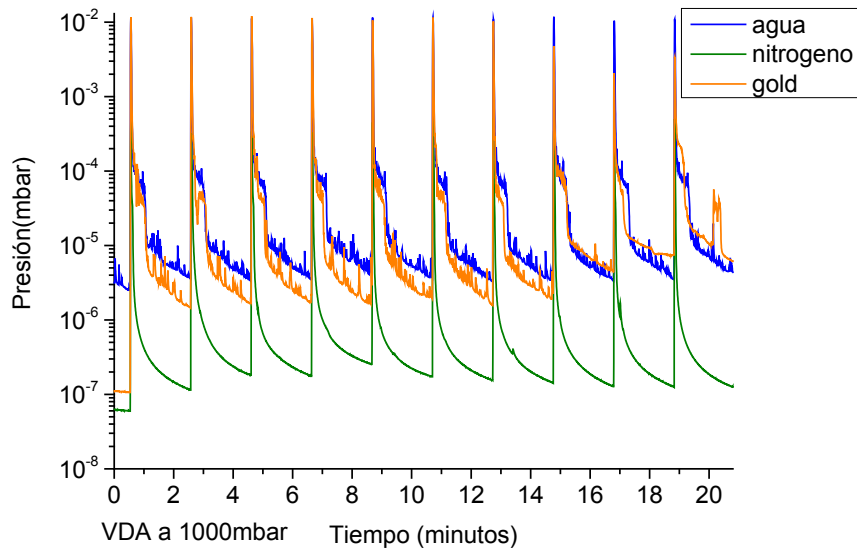


FIG 5.11: **Arriba:** Gráfica de pulsos con 1000mbar de presión en la válvula y 100ms de tiempo de inyección. Los pulsos están equidistanciados 2 minutos. **Abajo:** Ampliación del pulso número 2 en escala lineal y logarítmica.

La **figura 5.11** muestra inyecciones a 1000mbar. Se observa como el coloide de Oro a partir de la sexta inyección comienza a decrecer la intensidad del máximo, lo que nos indica que se acaba la carga del coloide y entra una cantidad más alta del gas de arrastre. El máximo se atenúa y no se producen los fenómenos evaporación de microgotas y de sublimación de microcristales.

Comparando las **figuras 5.9, 5.10 y 5.11**, se observa como el número de fugas virtuales aumenta con la presión de arrastre. Estas fugas están relacionadas con la formación de microgotas.

A partir de los resultados obtenidos, representamos en la **figura 5.12** el valor de fuga q_L para agua mQ en función de la presión de arrastre para pulsos de 100ms. Los valores de la **figura 5.12** han sido obtenidos integrando todos los valores de los pulsos de las figuras anteriores.

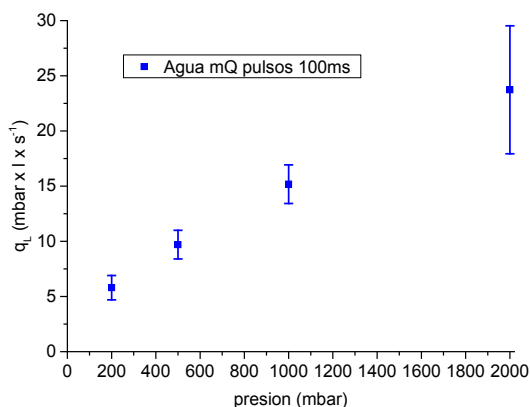


FIG 5.12: Valor de fuga equivalente para agua MQ en función de la presión de inyección para pulsos de 100ms.

Se observa, curiosamente, una progresión lineal en el valor de fuga equivalente (medida de la gota evaporada en el instante de la inyección) con la presión de arrastre.

5.1.3.1.2 Cálculo del valor de fuga para distintos fluidos en función del tiempo de apertura de la válvula

Realizamos inyecciones de agua mQ y de Nitrógeno para distintos tiempos de apertura de la válvula o inyección. La presión de arrastre es 1000mbar.

La **figura 5.13**, muestra en escala logarítmica y lineal los pulsos de [1, 25, 50, 75, 100]ms de agua mQ y Nitrógeno realizados utilizando una presión constante de gas de arrastre de 1000mbar. Calculando el área del pulso (inicio del pulso hasta el máximo) y multiplicándolo por la velocidad efectiva de bombeo, podremos calcular el valor de fuga o flujo de partículas gaseosas que introducimos en el instante del pulso.

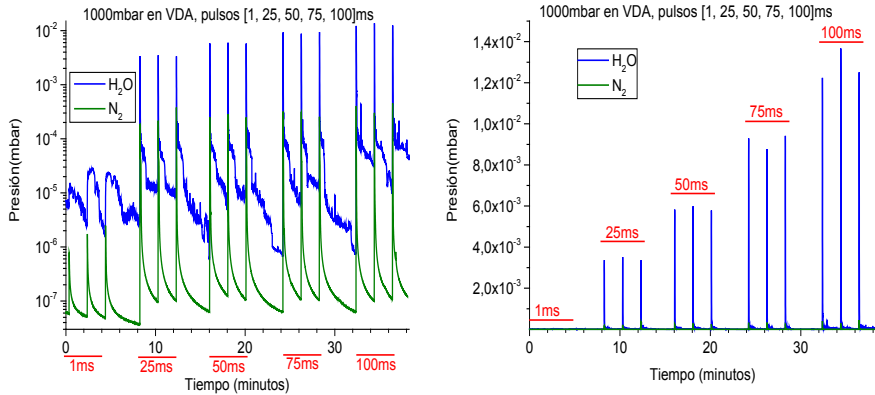


FIG 5.13: **Izquierda:** Gráfica de pulsos para agua y Nitrógeno en escala logarítmica. Inyección con 1000mbar de presión en la válvula y distintos tiempos de pulsos [1, 25, 50, 75, 100]ms. Los pulsos están equidistanciados 2 minutos. **Derecha:** Misma gráfica en escala lineal.

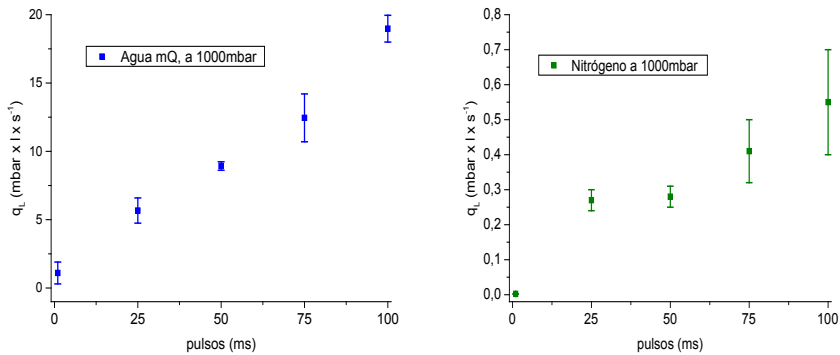


FIG 5.14: **Izquierda:** Gráfica de q_L para agua con 1000mbar de presión en la válvula y distintos tiempos de pulsos [1, 25, 50, 75, 100]ms. **Derecha:** Gráfica de q_L para Nitrógeno con 1000mbar de presión en la válvula y distintos tiempos de pulsos [1, 25, 50, 75, 100]ms

La **figura 5.14**, representa el valor de fuga equivalente q_L asociado para cada tipo de pulso. Los valores de la **figura 5.14** han sido obtenidos integrando todos los valores de los pulsos de la **figura 5.13**. Se observa como el incremento es lineal y como para la misma presión de gas de arrastre, el valor equivalente de fuga es mayor en el líquido que en el gas. En el caso del Nitrógeno (derecha), la inyección de 25ms se desvía de este comportamiento. (Accidente de control de la presión en el gas de arrastre. En un momento del experimento se produjo una ligera sobrepresión en el circuito de gas).

En la **figura 5.15** mostramos una comparación del valor equivalente de fuga q_L para agua en los experimentos de la dinámica de inyección (tiempo de apertura de válvula y presión de arrastre).

La **figura 5.15** muestra esta comparativa de la dinámica de inyección. La relación para el rendimiento (pV) o flujo de moléculas es lineal si se controla la presión o el tiempo. Es decir, para conseguir el mismo valor de flujo a presión menor, el tiempo de pulsos o inyección debe de ser mayor. La válvula ofrece un mejor rendimiento o control a través de los pulsos para frecuencias entre 1000Hz y 10Hz.

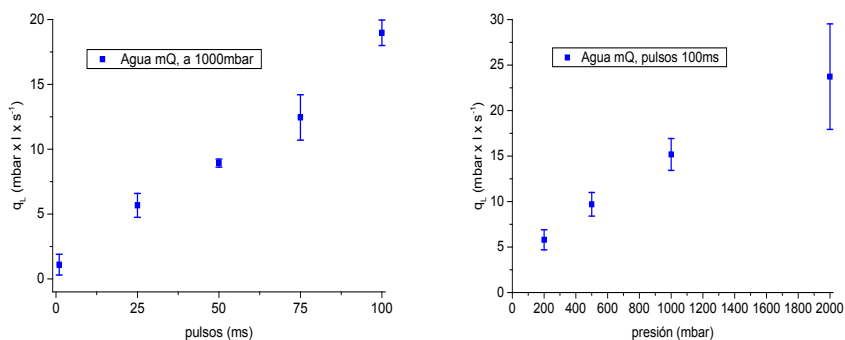


FIG 5.15: **Izquierda:** Gráfica de pulsos para agua con 1000mbar de presión en la válvula y distintos tiempos de pulsos [1, 25, 50, 75, 100]ms. **Derecha:** Gráfica de pulsos constantes de 100ms, para distintas presiones de inyección de agua [200, 500, 1000, 2000]mbar.

A partir de la definición de fuga virtual de la **sección 5.1.2.2**, podemos calcular el valor de la masa evaporada, asociada al valor q_L . En la **figura 5.16**, mostramos la masa de vapor de agua, correspondientes a las inyecciones con distintos pulsos para 1000mbar de presión en la VDA (izquierda) y con pulsos constantes de 100ms para distintas presiones de inyección (derecha).

$$\Delta m = \frac{Q_L \cdot M \cdot \Delta t}{R \cdot T}$$

Δt , es el tiempo que hay entre el comienzo de la inyección y el primer máximo. Para tiempos de pocos ms, el pico tiene forma de 'altiplanicie', haciendo que sean picos anchos (**figura 5.5** y **5.13 izquierda**), en estos casos Δt es del orden de varios segundos, siendo la relación entre la intensidad del pico y el ancho del mismo no proporcional comparado con las inyecciones a partir de 100ms. Para tiempos pequeños el líquido que entra en la cámara de vacío en el momento del pulso, se queda en el orificio de la válvula. En este caso no se produce una gran evaporación instantánea. Se

produce una evaporación constante (meseta en la curva de presión). Para el nivel de presión en el que se produce la inyección ($1 \cdot 10^{-4}$ mbar), el rendimiento de la Turbo es muy bajo y le cuesta bombear vapor de agua. En resumen entra poco líquido, pero es más difícil bombearlo.

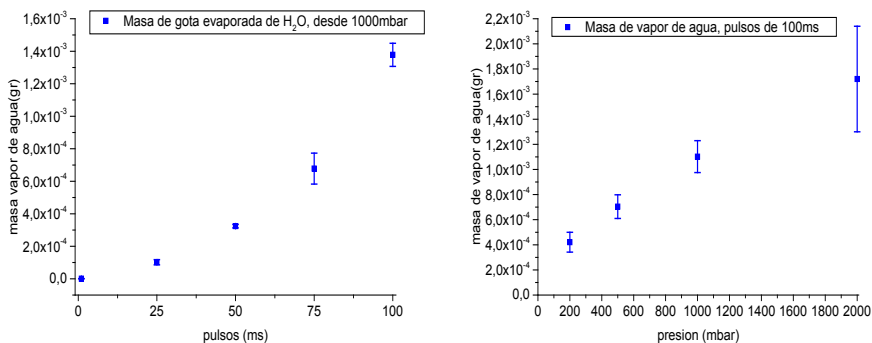


FIG 5.16: **Izquierda:** Gráfica de la masa de vapor de agua evaporada con 1000mbar de presión en la válvula y distintos tiempos de pulsos [1, 25, 50, 75, 100]ms. **Derecha:** Gráfica de la masa de vapor de agua evaporada con pulsos constantes de 100ms, para distintas presiones de inyección [200, 500, 1000, 2000]mbar.

Se observa en la **figura 5.16**, como para una presión constante (izquierda) la evolución con el tiempo de inyección o pulso es una variación exponencial. Mientras que la variación debida a cambios de presión con pulsos constantes es lineal. Esta diferencia la encontramos como consecuencia de lo que sucede para tiempos de pocos ms con líquido.

Establecemos para nuestras inyecciones de biomoléculas, realizarlas a partir de 1000mbar de presión, ya que las disoluciones orgánicas parten como condiciones estables con esa presión (presión atmosférica) y a temperatura ambiente.

5.1.3.3 Variación de la temperatura de la muestra

Una manera de realizar un cálculo de la masa del líquido que llega a la muestra, es medir el incremento de temperatura debido a la evaporación. La medida de la temperatura de un sistema que no está en equilibrio, como le sucede a un líquido en una cámara de vacío mientras se bombea constantemente, es un problema muy complejo [79]. Las medidas deben de realizarse en la interfase liquido/vapor de la gota. Nosotros hemos realizado una aproximación. Hemos colocado un termopar tipo K en el portamuestras, fijandolo mediante un tornillo (**figura 5.17**).

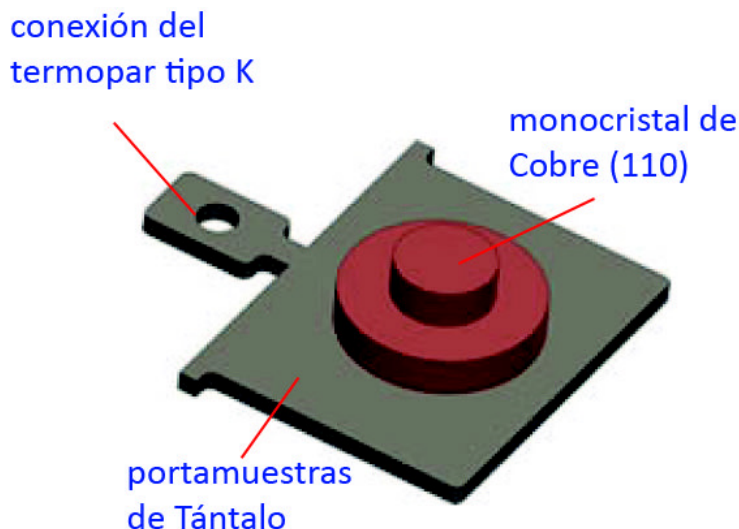


FIG 5.17: Placa portamuestras de Tántalo. Configuración para la medida de la temperatura por efecto de la evaporación del disolvente.

Cuando un líquido se evapora en la superficie de un cuerpo, baja su temperatura. Queremos medir el incremento (negativo) de la temperatura de la muestra para distintos valores de inyección.

Hemos realizado inyecciones usando una disolución de ATP 1mM, con la válvula VDA a presiones de: [200, 300, 400, 500, 600, 800, 900, 1100 y 2000]mbar de presión, utilizando gas de arrastre Argón a temperatura ambiente. El tiempo de inyección ha sido de 10 pulsos de 100ms con una frecuencia entre pulsos de 15s. La presión inicial en la cámara de vacío ha sido de 10^{-8} mbar. Hemos desarrollado un software con Labview, que registra con una frecuencia de **0.5Hz**, la presión en la cámara de vacío IE3C, la presión en la válvula VDA (hasta 1100mbar. Para 2000mbar, utilizamos el manómetro del manorreductor de la botella de Argón) y la temperatura en el portamuestras.

En este experimento tenemos que relacionar el ΔT que se produce en el portamuestras con el Δt de los pulsos. Si llega disolvente a la muestra en el momento de la evaporación la temperatura disminuirá. Si no hay cambio apreciable de temperatura, puede que sea porque solo le llega soluto a la muestra. En este caso también se puede decir que la cantidad de líquido es mínima.

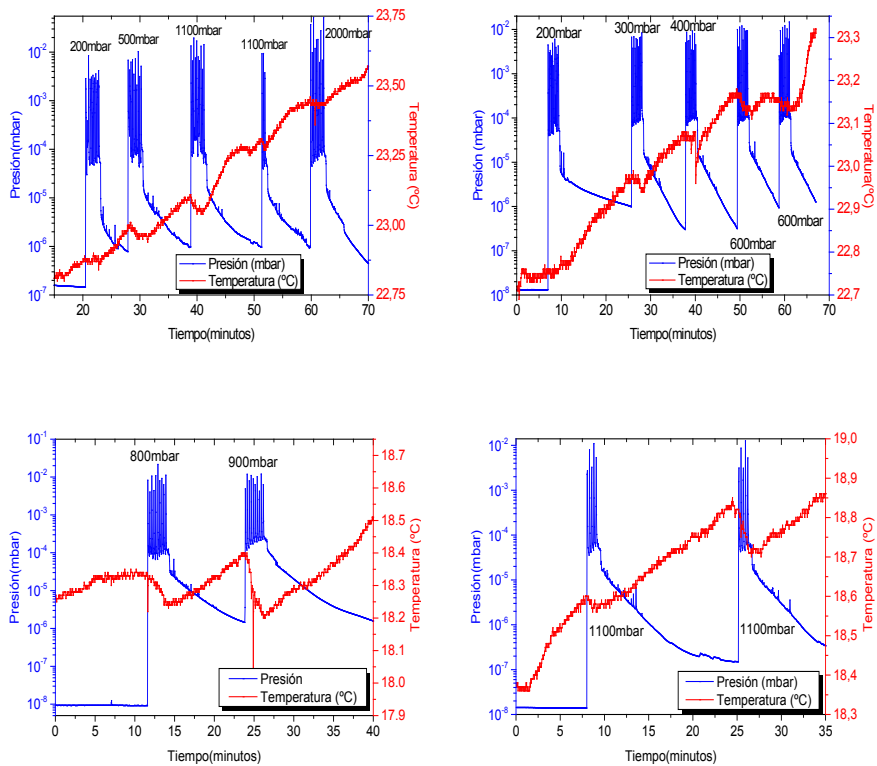


FIG 5.18: Gráficas de pulsos de 100ms de ATP 1mM a distintas presiones [200, 300, 400, 500, 600, 800, 900, 1100, 2000]mbar (azul), frente a la temperatura del portamuestras en rojo. La frecuencia de medida de la presión y la temperatura es de 0,5Hz.

Lo primero que se observa en la **figura 5.18** es que la temperatura (energía del sistema), no se encuentra en equilibrio termodinámico. La temperatura (en rojo) tiene una pendiente ascendente. El ratio aproximado varía entre 0,7°C/hora y 0,5°C/hora. El portamuestras está unido a la barra de transferencias, que posee una gran masa. La transferencia de calor del portamuestras se hace principalmente por conducción a través de la barra de transferencias. Por otra parte los fenómenos compresión del gas en el momento de la inyección y la expansión que produce la bomba de vacío de manera continua, causan también un desequilibrio termodinámico.

La **figura 5.18** muestra las gráficas de las inyecciones de ATP sobre Cobre para pulsos a distintas presiones en la válvula VDA. Se observa como las inyecciones causan una disminución de la temperatura del portamuestras, lo que nos indica que parte de la disolución llega en estado líquido hasta la muestra, y de que se evapora en la misma. De las observaciones, se puede concluir que para presiones bajas (200mbar) no se observa una pendiente

negativa de la temperatura. A altas presiones (2000mbar), la incidencia de microgotas en la superficie del portamuestras es mínima, la pendiente es ligeramente negativa. Si bien llegan gotitas a la superficie, no poseen la masa suficiente para que el termopar pueda realizar una medida de la evaporación.

El periodo de tiempo entre cada batería de inyecciones es siempre el mismo. Realizamos **10 inyecciones de 100ms espaciadas 15s entre inyecciones. Luego el tiempo de medida de la temperatura es de 150s.**

Para calcular la masa de la gota evaporada en la superficie de la muestra, suponemos que las pérdidas de calor obedecen la ley de enfriamiento de Newton

$$dQ = P \cdot dt$$

$$P = \frac{dQ}{dt} = mC_e \frac{dT}{dt} + \alpha S(T - T_a)$$

En nuestro caso, el calor suministrado por la bomba TMP es ($dQ = P \cdot dt$), representa el flujo máximo o rendimiento de la bomba, es decir (PV) en vatios ($1W = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 0,1 \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$), donde P es la potencia de la bomba de vacío en Vatios. Este flujo de bombeo por la TMP en el intervalo entre t y dt (150s, que es el tiempo transcurrido entre la primera inyección y la última), se invierte en evaporar las gotas de agua ($mC_e dT$), y en transferir a la atmósfera y al conjunto del portamuestras y barra de transferencia mecánica, el calor robado al agua en el proceso de evaporación ($\alpha S(T - T_a)$).

Si en el instante $t=0$. Suponemos como condiciones iniciales que la temperatura del agua es la temperatura ambiente, que es la temperatura del portamuestras. Integrando la ecuación, obtenemos:

$$\int_{T_a}^T \frac{dT}{\frac{P}{mC_e} - \frac{\alpha S}{mC_e}(T - T_a)} = \int_0^t dt$$

$$-\frac{mC_e}{\alpha S} \ln \left(\frac{P}{mC_e} - \frac{\alpha S}{mC_e}(T - T_a) \right) + \frac{mC_e}{\alpha S} \ln \left(\frac{P}{mC_e} \right) = t$$

$$T = T_a - \frac{P}{\alpha S} \left(1 - \exp \left(-\frac{\alpha S}{mC_e} t \right) \right)$$

En la **figura 5.19**, se representa la pérdida de calor exponencial, para una inyección tipo (1100mbar). Mediante el ajuste exponencial de esta gráfica calculamos el valor α , que es el coeficiente de intercambio de calor entre el agua y el portamuestras, que depende de la forma y tamaño de la muestra y el contacto entre la muestra y el medio que la rodea.

El portamuestras de acero inoxidable tiene una masa (m) (con muestra incluida de 4416,7mgr) y Calor específico (C_e) a 23°C de, $502 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ [80].

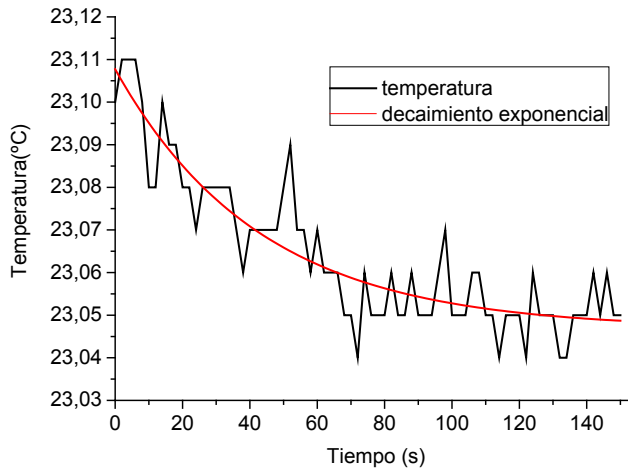


FIG 5.19: Gráfica de pérdida de temperatura de la placa Tántalo del portamuestras (con muestra), durante la inyección de disolución líquida desde una presión de 1100mbar.

El ajuste exponencial de la temperatura, para la inyección de 1100mbar es el siguiente (**figura 5.19**):

$$T = (23,107 \pm 0,004) - 0,0609(1 - \exp(-0,02325t))$$

Calculamos los coeficientes para el resto de inyecciones:

$P_{\text{inyección}}$ (mbar)	T_a (°C)	$\frac{P}{\alpha S} \sim T_a - T_f$	$\frac{\alpha S}{mC_e}$
300	22,979±0,002	0,03983±0,002	0,03777
500	23,005±0,004	0,05354	0,01603
600	23,170±0,002	0,04224±0,003	0,02517
900	18,421±0,019	0,2693±0,0166	0,01117
1100	23,107±0,004	0,0609	0,02325

Tabla 5.4: Coeficientes del ajuste exponencial de la temperatura, para las distintas presiones de inyección.

El coeficiente de intercambio α entre la disolución y la muestra, varía con cada inyección. Se producen gotas distintas en cuanto a tamaño y dispersión. También sabemos por la TMP, que el flujo máximo o rendimiento (pV), es dependiente de la presión de trabajo. En nuestro caso el rendimiento máximo de la TMP es de 1,2W para 0,1mbar (instante de la inyección). Luego para cada batería de inyección, el coeficiente de intercambio de calor y el rendimiento de la TMP van cambiando con el tiempo (**sección 3.2.5**).

En un sistema sin pérdidas de calor, es decir $\alpha S = 0$, la masa de la gota evaporada es:

$$m_e = \frac{P(t - t_1)}{L_v}$$

Donde $L_v = 2260 \cdot 10^3 \text{ J/Kg}$, es el calor de evaporación del agua [80].

En un sistema con pérdidas:

$$m_e = \frac{1}{L_v} (P - \alpha S(|T_v| - T_a))(t - t_1)$$

$P_{\text{inyección}}$ (mbar)	αS ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$)	$P \cdot 10^{-3}$ (w)	p (mbar)
300	0,0837	3,33	$6,66 \cdot 10^{-6}$
500	0,0355	1,902	$3,804 \cdot 10^{-6}$
600	0,1558	2,357	$4,714 \cdot 10^{-6}$
900	0,0247	6,668	$1,333 \cdot 10^{-5}$
1100	0,0515	3,139	$6,27 \cdot 10^{-6}$

Tabla 5.5: Cálculo del coeficiente αS para las presiones de inyección. P es la potencia en W de la TMP. (Corresponde al flujo máximo que es capaz de bombar la TMP, para la presión base en mbar).

Realizamos la siguiente aproximación. Suponemos despreciables las pérdidas de calor $\alpha S = 0$, ya que el portamuestras se encuentra aislado y en vacío.

Calculamos el valor eficaz de la potencia de evaporación, que corresponde al rendimiento de la TMP (**tabla 5.5**).

$P_{\text{inyección}}$ (mbar)	m_e (kg)	$P \cdot 10^{-3}$ (w)	p (mbar)
300	$2,21 \cdot 10^{-7}$	3,33	$6,66 \cdot 10^{-6}$
500	$1,26 \cdot 10^{-7}$	1,902	$3,804 \cdot 10^{-6}$

600	$1,56 \cdot 10^{-7}$	2,357	$4,714 \cdot 10^{-6}$
900	$4,42 \cdot 10^{-7}$	6,668	$1,333 \cdot 10^{-5}$
1100	$2,08 \cdot 10^{-7}$	3,139	$6,27 \cdot 10^{-6}$

Tabla 5.6: Cálculo la masa de agua evaporada para cada inyección en la superficie de la muestra.

Como la densidad de la disolución es aproximadamente 1gr/ml. Hemos calculado la masa de disolución evaporada en la superficie de la muestra, en incidencia normal, para una batería de inyecciones (**tabla 5.6**).

El volumen de disolución de 10 inyecciones a 500 y 1000mbar, junto con la masa de agua evaporada en la muestra, se encuentra en la **tabla 5.7**.

Presión (mbar)	m_e (gr)	Nº inyecc.	Volumen (ml)	Ratio(V/N) (ml)
500	$1,26 \cdot 10^{-4}$	10	0,05±0,01	$5 \cdot 10^{-3}$
1000	$2,08 \cdot 10^{-4}$	10	0,09±0,01	$9 \cdot 10^{-3}$

Tabla 5.7: Masa de la gota evaporada en la superficie de la muestra, para una batería de inyecciones. El ratio (V/N), muestra el volumen de agua inyectada en un único pulso a la presión indicada.

Para los pulsos que corresponden a las presiones de arrastre de 200 y 1000mbar, el volumen total inyectado es 0,05ml y 0,09ml respectivamente. La densidad de la disolución es aproximadamente es 1gr/ml y hemos calculado la masa de la gota evaporada m_e (gr). Podemos hacer una estimación del tanto por ciento de disolución inyectada que llega a la superficie de la muestra en incidencia normal. Solo llegan en fase líquida (se evapora en el portamuestras) en incidencia normal entre el **0,23%** y el **0,25%** de la disolución inyectada (10 pulsos). El resto hasta completar el 100% del volumen inyectado, se pierde en evaporación fuera de la superficie de la muestra. La mayor parte de esta evaporación, ocurre en el mismo instante de la inyección, y el resto como fugas virtuales de microgotas que se evaporan mientras la TMP sigue bombeando.

5.1.3.4 Masa del soluto depositada

Deseamos calcular la masa del soluto que se deposita sobre la muestra, en la superficie. Utilizamos para ello una balanza de cuarzo [81] y una disolución de 1mM de ATP. La QMC (Quartz Microbalance Crystal), se encuentra geoméricamente en IE3C en el mismo plano que el portamuestras (**figura 4.3**). La QMC está refrigerada con agua en flujo constante, manteniendo una temperatura de 16°C. No obstante hay que tener en cuenta que durante las inyecciones debido al cambio de flujo, la

QMC sufre variaciones de temperatura, al igual que le sucede a la muestra (ver **sección 5.1.3.3**). Parte de la evaporación se produce en el crisol de la QMC y esto afecta al cambio de frecuencia que experimenta la QMC durante todo el proceso. Es difícil obtener una medida precisa de la masa depositada con este método debido a la propia dinámica de las inyecciones. La relación para poder determinar la masa del recubrimiento o inyección es la siguiente:

$$\frac{M_f}{M_q} = \frac{\Delta F}{F_q}$$

M_f , es la masa del recubrimiento, en nuestro caso la masa de ATP depositada a partir de una disolución 1mM.

M_q , es la masa del crisol de cuarzo, anterior al recubrimiento. $F_{q,}$ es la frecuencia de la QMC, anterior al recubrimiento.

A partir del incremento de frecuencia ΔF , es posible determinar el espesor del recubrimiento (D_f).

$$D_f = K \frac{\Delta F}{\rho_f}$$

$$K = \frac{N_{AT} \cdot \rho_q}{F_q^2}$$

Donde N_{AT} es una frecuencia constante (166100Hz·cm) y ρ_q es la densidad del cuarzo (2,649gr/cm³).

A partir del espesor D_f , podremos determinar la masa que hay depositada sobre el crisol de la QMC:

$$M_f = D_f \cdot \rho_f \cdot A$$

Donde A, es la superficie efectiva del crisol en la QMC (0,5cm²).

Según los resultados experimentales (**figura 5.20**), es realmente difícil obtener una medida cuantitativa del recubrimiento y por tanto de la masa depositada. Suponemos que finalmente toda el agua se evapora y solo permanece en el crisol de la QMC el ATP. En nuestro caso realizamos los cálculos para una densidad del ATP de 1,04gr/cm³.

Conseguir una estabilidad adecuada para la QMC es nuestro principal problema, sobre todo por la dinámica de las inyecciones (cambio de flujo y de temperatura ambiental), así como la propia evaporación, que repercute en la estabilidad y precisión de las medidas.

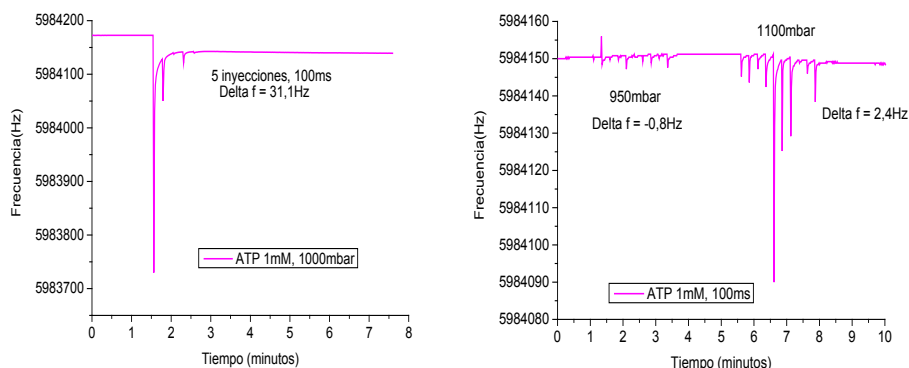


FIG 5.20: Gráficas de frecuencias para distintas inyecciones registradas con la QMC desde incidencia normal. Inyección de ATP 1mM a temperatura ambiente.

Otro fenómeno destacable es el que se produce en relación con los pulsos asociados a las microgotas, cuando impactan con el crisol de la QMC (**figura 5.20**). Este fenómeno se observa claramente en la variación de frecuencia que coincide con los pulsos. La frecuencia de medida en la QMC es 1,1Hz.

Esta frecuencia es muy baja y no nos da toda la información que nos gustaría para entender cómo evolucionan las microgotas en la superficie del crisol. Los pulsos no son regulares ya que estos pueden o no coincidir con el máximo de la inyección en el instante de apertura de la válvula. Una mejora sería aumentar la frecuencia de muestreo de la QMC.

A partir de la **figura 5.20** sabemos que parte de la disolución inyectada impacta claramente contra la QMC.

Presión/ pulsos	$K(\text{gr}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Hz}^{-1})$	ΔF (Hz)	D_f (Å)	M_f (ngr)	F_q (Hz)
1000/5	$1,22\cdot 10^{-8}$	31,1	36,84	191,56	5984172,7
1100/10	$1,22\cdot 10^{-8}$	2,4	2,83	14,74	5984151,2

Tabla 5.8: Coeficientes de la QMC, obtenidos en las distintas inyecciones de ATP 1mM.

Con la QMC, hemos realizado una estimación del soluto que se queda adherido en el crisol midiendo la diferencia de la frecuencia entre el valor estable antes de la inyección y después como el indicado en la **figura 5.20**. En la **tabla 5.8**, se muestra el recubrimiento (D_f) y la masa de ATP (M_f) que queda adherida en la superficie.

En nuestra disolución inicial de 1mM, inyectamos un volumen de 0,09ml para 10 inyecciones con 1000mbar de presión de gas de arrastre. En este volumen efectivo de inyección hay 49,6µgr de ATP.

Presión/ pulsos	Masa ATP (gr)	Volumen (ml)	M _f (ngr)	%
1000/10	49,6·10 ⁻⁶	0,09±0,01	383,12 - 14,74	0,77- 0,03

Tabla 5.9: Relación de masa inyectada y masa depositada (M_f).

Este método nos ha servido para comprobar que efectivamente parte del soluto, entre el (0,77 -0,03)% llega a la muestra y se queda pegado a ella.

5.1.3.5 Determinación mediante el uso de nanopartículas

Queremos medir de manera directa la dispersión de las partículas en el spray. Para ello lo que hacemos es preparar una disolución de 1ml, con nanopartículas de Oro de 20nm de diámetro (Sigma-Aldrich, G1652-25ml). Esta disolución la inyectamos a través de la válvula VDA, desde temperatura ambiente y para cuatro valores de presión (200, 500, 1000 y 2000)mbar. Todas las inyecciones son de 10 pulsos de 100ms equiespaciados 2 minutos.

La composición del coloide de Oro es: 0,01% de ácido Tánico (C₆₀H₅₂O₄₆), un 0,04% de Citrato Sódico (Na₂H₂(C₃H₅O(COO)₃)) y 0.01% de H₂AuCl₄.

La idea perseguida es que si hay gotas solo observaremos las nanopartículas agrupadas en la muestra 1 (incidencia normal), y si es spray veremos las gotas y las nanopartículas dispersas en las distintas muestras que se encuentran en ángulo.

Para medir el ángulo crítico del cono del spray formado, utilizamos el portamuestras múltiple (**figura 5.21**), en cuyos lados hemos puesto 5 muestras de Silicio amorfo, provenientes de una oblea de microelectrónica. En cada cara tenemos sujetas mediante cinta adhesiva de carbono, 5 muestras cuadradas de 8mm de lado. Cada una de las muestras está equidistante 15.5mm, estando una muestra centrada justo en la vertical de la válvula VDA (**figura 5.22**). Utilizamos los cuatro lados del portamuestras, para cuatro inyecciones distintas. Estas son de [200, 500, 1000 y 2000]mbar de presión en la VDA.

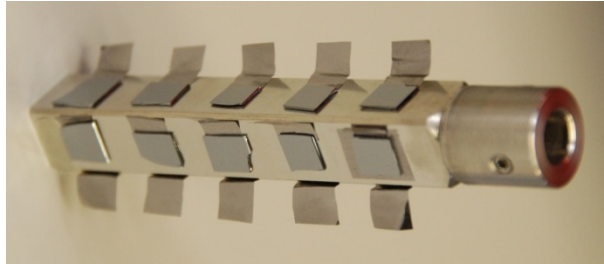


FIG 5.21: Portamuestras múltiple de acero inoxidable con las muestras de Silicio amorfo. La cara brillante del Silicio es la situada hacia arriba. Se observa en la imagen las pestañas de Tántalo que minimizan recubrimientos por choques de las nanopartículas con las paredes de IE3C.

Posteriormente y mediante imágenes provenientes de un microscopio metalográfico (Nikon Eclipse E600pol - Un microscopio metalográfico utiliza la luz reflejada desde la superficie de la muestra) y de un SEM, comprobamos el ángulo de formación del espray.

Como sabemos la posición de cada muestra, con respecto al ángulo en el cono del espray formado a partir de la VDA (**figura 5.22**), podremos determinar para los distintos valores de presión, cual es el ángulo sólido máximo del espray.

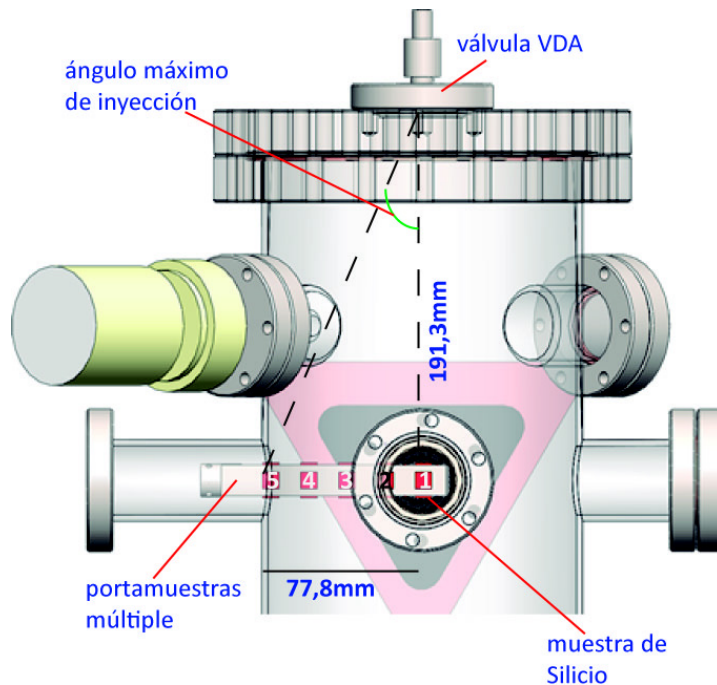


Figura 5.22: Esquema de IE3C para el cálculo del ángulo de inyección con nanopartículas de Oro sobre Silicio amorfo.

El ángulo sólido mínimo que recubre la primera muestra, es decir la que corresponde a incidencia normal es de $2,4^\circ$ ($2^\circ 23'$). Y el ángulo sólido máximo que recubre las cinco muestras es de $44,26^\circ$ ($44^\circ 15'$).

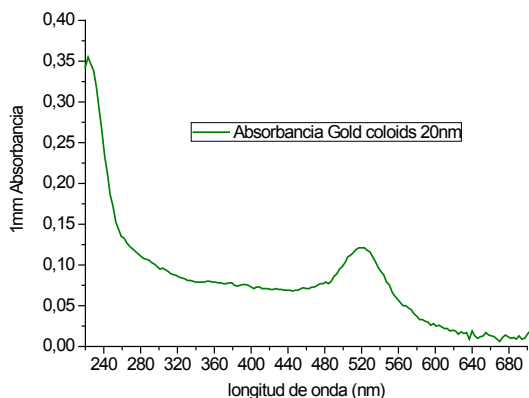
En la **tabla 5.10** mostramos el ángulo sólido necesario para recubrir cada una de las muestras con las nanopartículas de Oro.

También hay que tener en cuenta la distancia que hay entre cada muestra (extremos más próximos de cada muestra), que es de 7,5mm (las muestras miden 8mm de lado), lo que nos dirá el incremento del ángulo que puede ocurrir en las inyecciones para poder determinar el ángulo máximo. El ángulo máximo es el que recubre una muestra sin llegar a la siguiente.

muestra	1	2	3	4	5
Ω (ángulo sólido)	$2,4^\circ$	$11,6^\circ$	$20,73^\circ$	$38,06^\circ$	$44,26^\circ$
Ω_{\max}	$6,88^\circ$	$16,06^\circ$	$25,05^\circ$	$42,03^\circ$	

Tabla 5.10: Ángulo sólido para cada una de las muestras.

Para calcular la densidad de nanopartículas de Oro [82] presentes en la disolución, utilizamos la ley empírica de Lambert-Beer, que relaciona la intensidad de luz entrante y saliente después de que se produzca la absorción.



$$\frac{I_i}{I_o} = 10^{-A}$$

$$A = \alpha \cdot l \cdot C$$

Figura 5.23: Espectro de absorción molecular del coloide de Oro (partículas de 20nm).

A = Absorbancia

α = coeficiente de absorción

l = longitud atravesada por la luz en el medio

C = Concentración del absorbente en el medio

Mediante la utilización de un espectrofotómetro de absorción molecular en el rango UV-visible (Thermo Nanodrop 1000), hemos calculado el espectro de absorción del coloide de nanopartículas (**figura 5.23**):

Longitud de onda	absorbancia
520nm	0,121

Con el coeficiente de extinción molar del Oro (parámetro equivalente a la absorptividad molar, definida como unidad de absorbancia por unidad de concentración por unidad de longitud de la trayectoria de la luz) a 520nm, podemos calcular fácilmente la concentración en moles de nanopartículas de Oro en nuestra disolución. En la bibliografía se ha estimado un valor de $4,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 520nm. Aplicando este dato, podemos calcular la concentración molar de las partículas que inyectamos.

$$C = \frac{A}{l \times \text{Coef. Ext. Molar}} = \frac{0.121}{0,1 \times 4,2 \cdot 10^8} = 2.88nM$$

$$C = 2.88nM \times N_A = 1,73 \cdot 10^{15} \frac{\text{partículas}}{\text{litro}} = 1,73 \cdot 10^{12} \text{ partículas/ml}$$

Podemos considerar que tenemos por tanto en nuestro coloide para inyectar una concentración de $1,73 \cdot 10^{12}$ partículas/ml. Al inyectar las nanopartículas queremos ver como se distribuyen en el interior de las gotas una vez que estas impactan contra la muestra.

Mostramos a continuación las imágenes más representativas de las series de inyección, que corresponden a la de inyección de 200mbar (serie 1) y 1000mbar (serie 3) de presión.

Serie 1: 200mbar de presión del Coloide de Oro. 10 pulsos de 100ms espaciados 2 minutos.

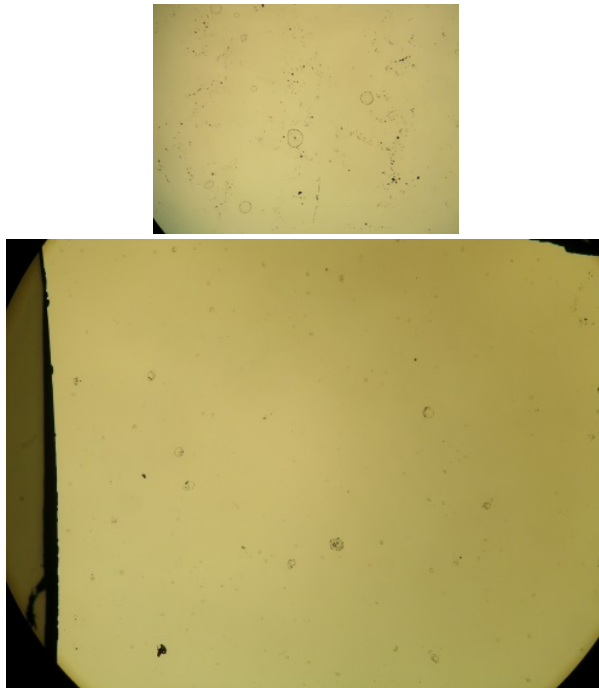


FIG 5.24: Imágenes con microscopio óptico con 10 y 2 aumentos. Se muestran imágenes de las muestras 1 (arriba) y 5 (abajo) para la serie 1 de 200mbar de presión de inyección. En todas las muestras se observan los residuos dejados por los bordes de las gotas del coloide que se han evaporado en su superficie. Se observan como las gotas más gruesas aparecen en la muestra 1 y hay una mayor dispersión en la muestra 5.

De la observación de las imágenes se deduce que para esta presión del gas de arrastre, las gotas impactan contra todas las superficies, tanto la que corresponde a incidencia normal (muestra 1), como las que se encuentran más alejadas (muestra 5). En la **figura 5.24**, se observa como hay un gran número de gotitas en la muestra 5.

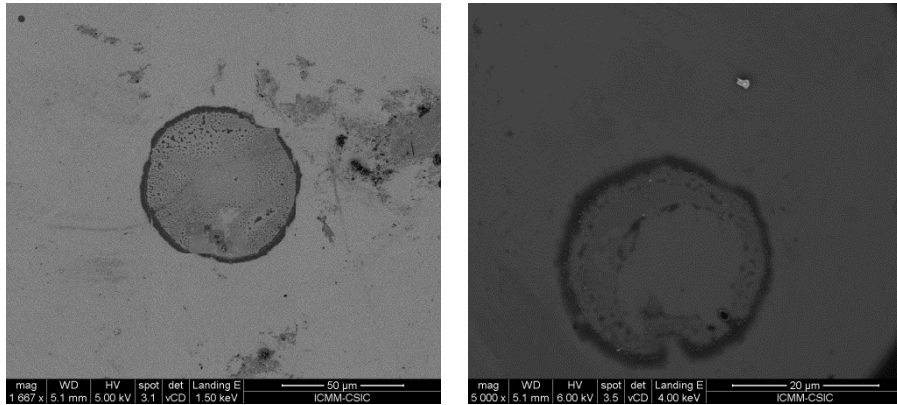


FIG 5.25: Imágenes con SEM. La imagen de la **izquierda** corresponde a la muestra 1 y la de la **derecha** a la muestra 5. Se observa como en la imagen de la derecha las nanopartículas se quedan en los bordes de las gotas.

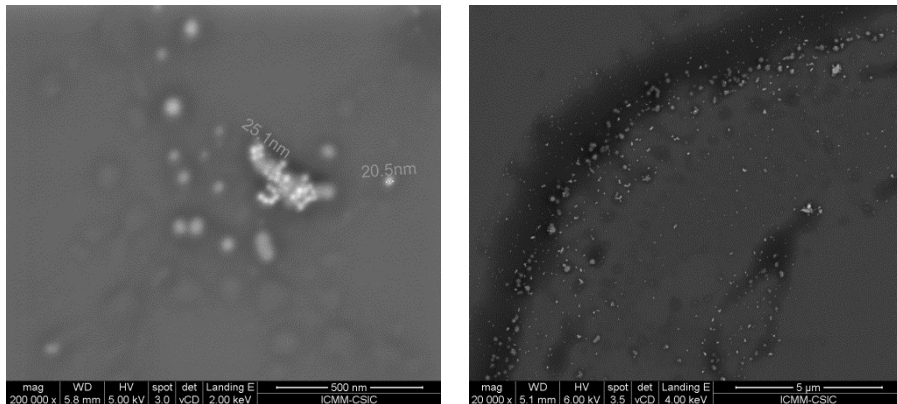


FIG 5.26: Imágenes con SEM. La imagen de la **izquierda** corresponde a la muestra 1 y la de la **derecha** a la muestra 5. Los puntos brillantes son las nanopartículas de Oro de diámetro medio 20nm.

De la observación de las imágenes con el SEM (**figuras 5.25, 5.26 y 5.27**), se aprecia como las nanopartículas se quedan acumuladas en los bordes del residuo de las gotas. A medida que nos alejamos del borde hacia el interior de la sombra de las gotas, disminuye la concentración de nanopartículas. Es evidente por la observación de estas imágenes que el recubrimiento no es homogéneo. Se ven un gran número de nanopartículas de diámetro medio 20nm (**figura 5.26**). Siendo la densidad del coloide muy alta (10^{12} partículas/ml), no se ven nanopartículas en todo el área del impacto de las gotas y tampoco se han encontrado nanopartículas fuera de las gotas. A esta presión (200mbar), las nanopartículas no se encuentran muy agregadas, se ven en núcleos de pocas unidades.

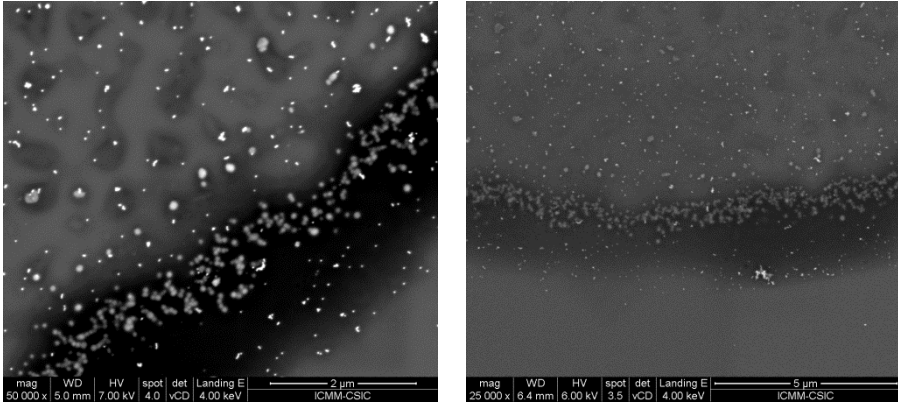


FIG 5.27: Imágenes con SEM. Las imágenes corresponden a la muestra 1. Los puntos brillantes son las nanopartículas de Oro de diámetro medio 20nm. Fuera de las gotas es difícil encontrarse con las nanopartículas dispersas sobre toda la superficie.

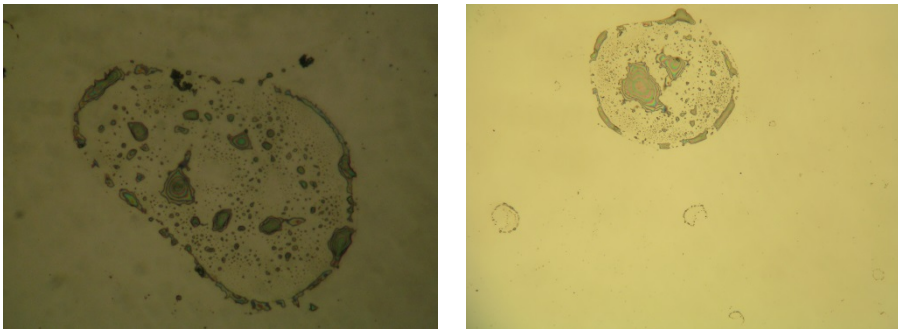


FIG 5.28: Imágenes con microscopio óptico a 50 aumentos. La imagen de la **izquierda** corresponde a la muestra 1 y la de la **derecha** a la muestra 5.

En la **figura 5.28**, se observa el residuo de una gota en la muestra 1 y en la muestra 5. Se ve la huella dejada por el impacto y la evaporación, así como el tamaño relativo, siendo mayor el de la muestra 1, que es incidencia normal.

Serie 3: 1000mbar de presión del Coloide de Oro. 10 pulsos de 100ms espaciados 2 minutos.

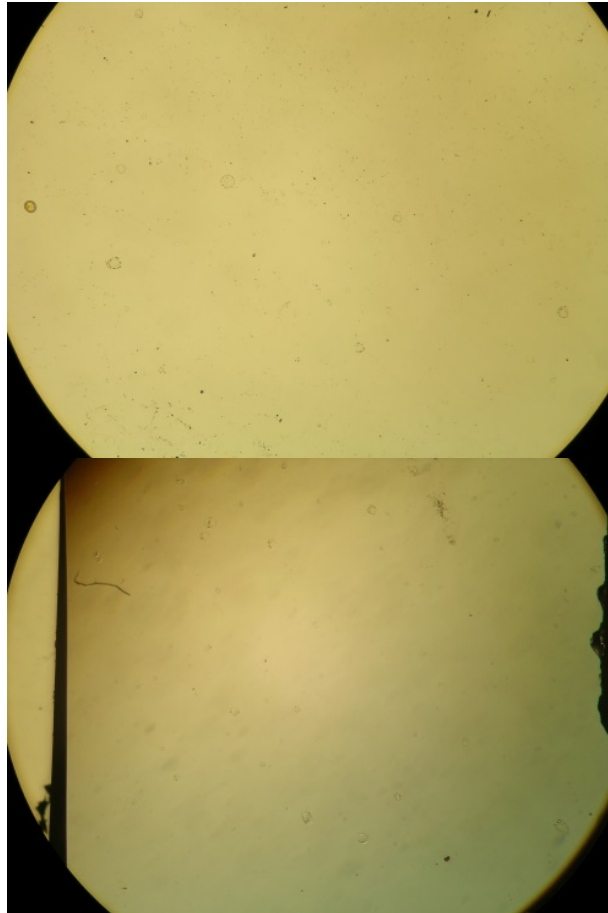


FIG 5.29: Imágenes con microscopio óptico con 2 aumentos. Se muestran imágenes de las muestras 1 (arriba) y 5 (abajo) para la serie 3 de 1000mbar. Se observan los residuos dejados por los bordes de las gotas del coloide que se han evaporado en su superficie. Las gotas más grandes aparecen en la muestra 1 y hay una mayor dispersión en la muestra 5.

Se ven restos de gotas en todas las muestras, para todas las inyecciones (**figura 5.29**). Se encuentran un mayor número de estas en la muestra 5 que es la más alejada, aunque son más pequeñas y las gotas más grandes se encuentran en la muestra 1, que equivale a incidencia normal.

En el momento de la inyección, sobre la disolución que no se evapora instantáneamente, se producen microgotas que se dispersan por todo el volumen de la cámara de vacío, impactando contra la superficie antes de que se produzca la evaporación de las mismas.

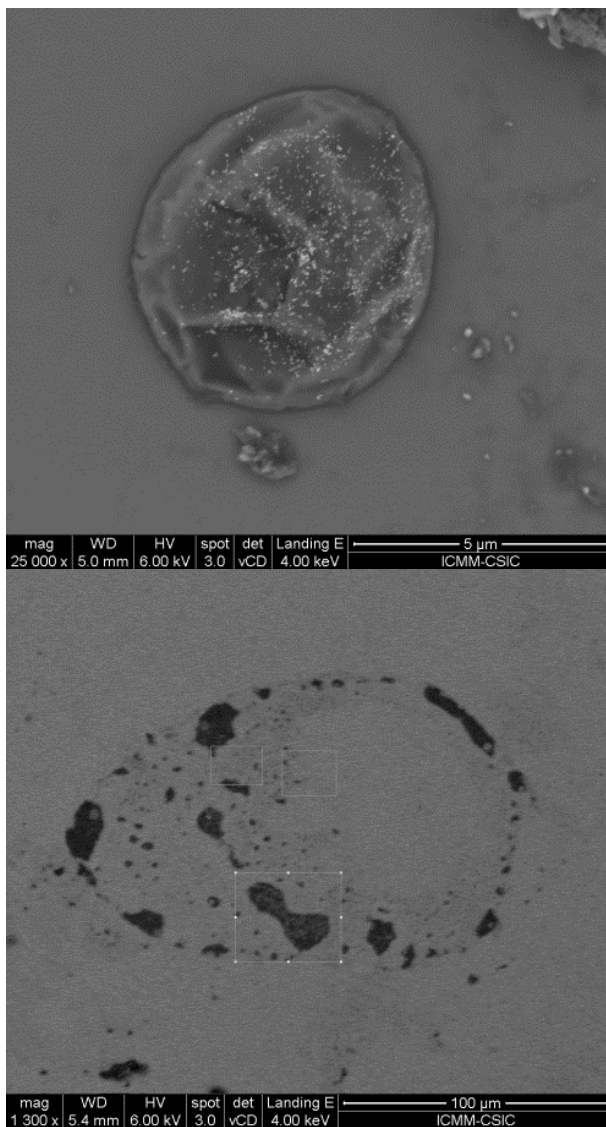


FIG 5.30: Imágenes con SEM. Se muestran imágenes de gotas de las muestras 1 y 4.

Después de analizar las imágenes del SEM (**figura 5.30, 5.31 y 5.32**). La mayor parte de las nanopartículas así como el residuo de la disolución, se encuentra en el interior de las gotas. Se observa como las nanopartículas se autoagregan fácilmente. Se observa que a mayor presión de inyección las nanopartículas se autoagregan más fácilmente (**figura 5.31**), es decir aumenta la densidad de nanopartículas por volumen de microgota evaporada.

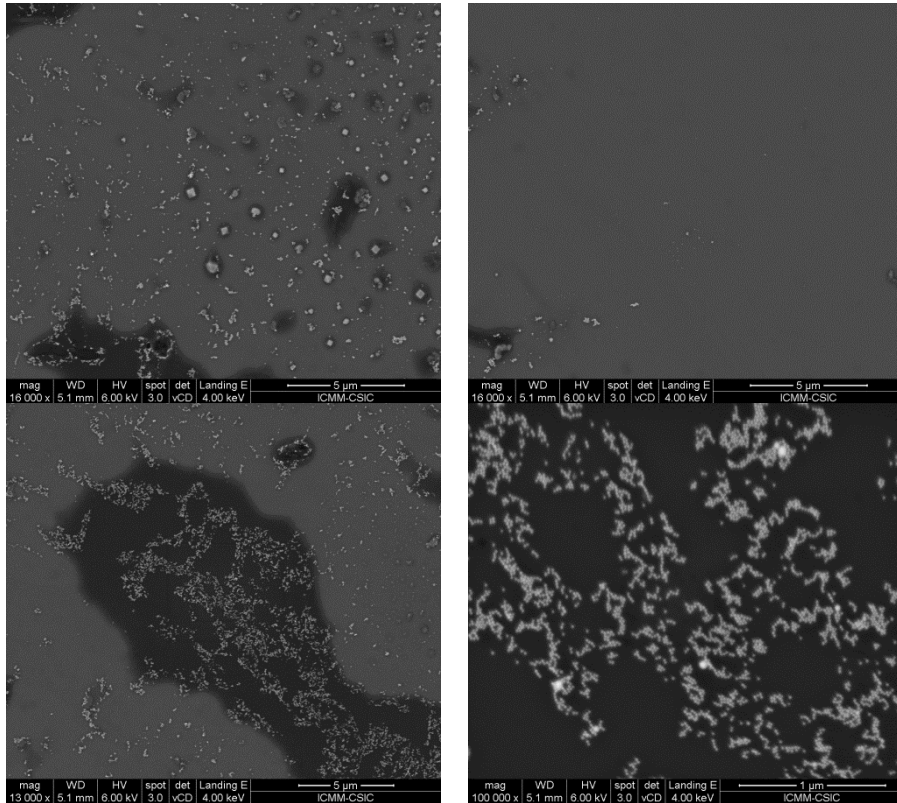


FIG 5.31: Imágenes con SEM. Las imágenes corresponden a la muestra 4. Las imágenes corresponden a cada uno de los cuadrados en detalle de la figura 5.31. La última imagen (abajo a la derecha), es una ampliación de la imagen 3 de esta serie. Se observan en detalle las nanopartículas de Oro. En la imagen superior izquierda se observan cuadrados que corresponden a la formación de cristales de ClNa formados a partir de la disolución del Coloide.

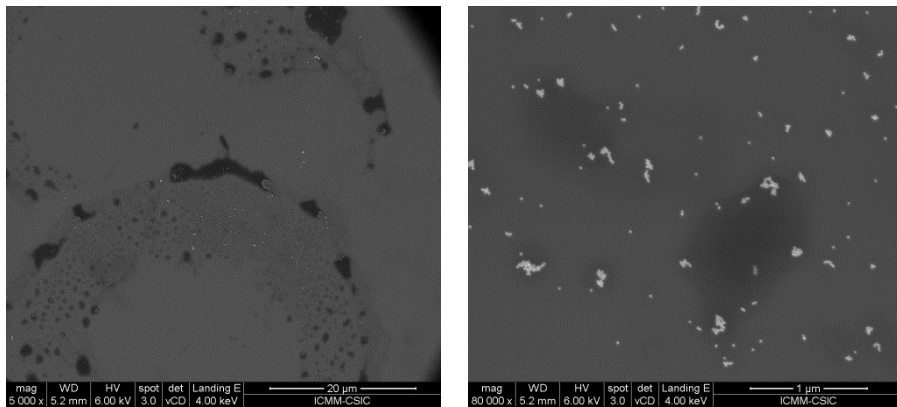


FIG 5.32: Imágenes con SEM. Las imágenes corresponden a la muestra 5.

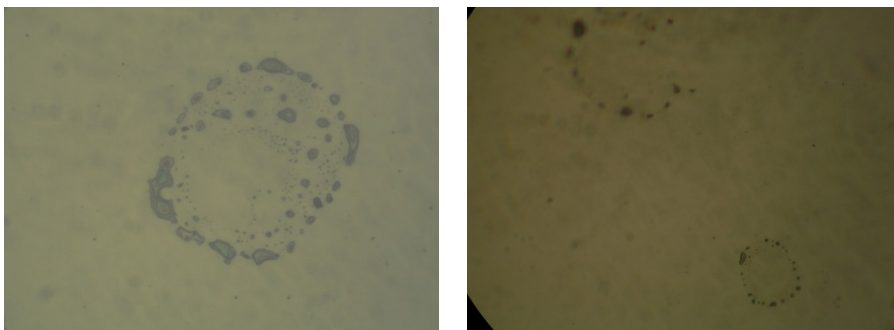


FIG 5.33: Imágenes con microscopio óptico a 50 aumentos. La imagen de la **izquierda** corresponde a la muestra 1 y la de la **derecha** a la muestra 5.

En resumen, podemos concluir que la forma de las gotas no es simétrica (**figura 5.33**), es decir impactan con ángulo y se rompen o se evaporan de manera no uniforme. Pensamos que puede ser debido a la concentración en los bordes. Se observa que las gotas de la muestra 1 son mayores que las de la muestra 5.

La mayor concentración del soluto se encuentra en los bordes, así como todos los contaminantes (cristales de NaCl de la **figura 5.31 arriba, izquierda**). En algunos casos, sobre todo para presiones más elevadas, se forman fenómenos de cavitación en el interior de las gotas, ya que hay evidentes huecos limpios dentro de la sombra que procede de las gotas. Es difícil encontrarse nanopartículas fuera de las gotas, si bien hemos encontrado algunas, aunque lo que sí está claro es que la concentración en la superficie no es homogénea.

Este efecto de falta de homogeneidad en el recubrimiento lo podremos verificar cuando hagamos XPS sobre la superficie. En vista de estos resultados, sabemos que con este método no vamos a poder realizar un recubrimiento totalmente homogéneo, aunque garantizamos que una parte de la solución llega de forma estable a la superficie de la muestra.

5.2 Evaporación de disolución salina en UHV

Hemos iniciado el estudio de la inyección de líquidos, a partir de distintas concentraciones de Sal común o Cloruro Sódico en agua a temperatura ambiente. Hemos decidido estudiar las inyecciones con Sal común, debido a que biológicamente está presente en la mayoría de los seres vivos. De los dos compuestos de la sal, Cl y Na, es este último el sexto elemento más abundante en la Tierra, y debido a su facilidad para atomizarse y reaccionar con otros elementos es difícil encontrarlo en estado puro. Es por ello que el

Na sea un elemento vital en el desarrollo de ciertas reacciones químicas biológicas que en algunos casos dan soporte a la vida.

La inyección de Sal se realizó en la cámara IE3C, utilizando una geometría horizontal (**figura 5.34**), ya que queríamos ver la influencia del espray formado y de los iones en el interior de la cámara de vacío en función de la concentración de la Sal.

La inyección en horizontal, fue posible ya que la distancia del tubo en la brida DN40CF sobre la que se encuentra la válvula VDA, hace que el espray formado llegue de manera directa a la cabeza de ionización del cuadrupolo. En este caso la distancia entre la VDA y la cabeza de ionización del cuadrupolo es de 165mm, y el ancho visible a esa distancia, es de 63,8mm, esto es 31,9mm a cada lado, lo que equivale a decir que esta distancia cubre prácticamente toda la cabeza de ionización del cuadrupolo.

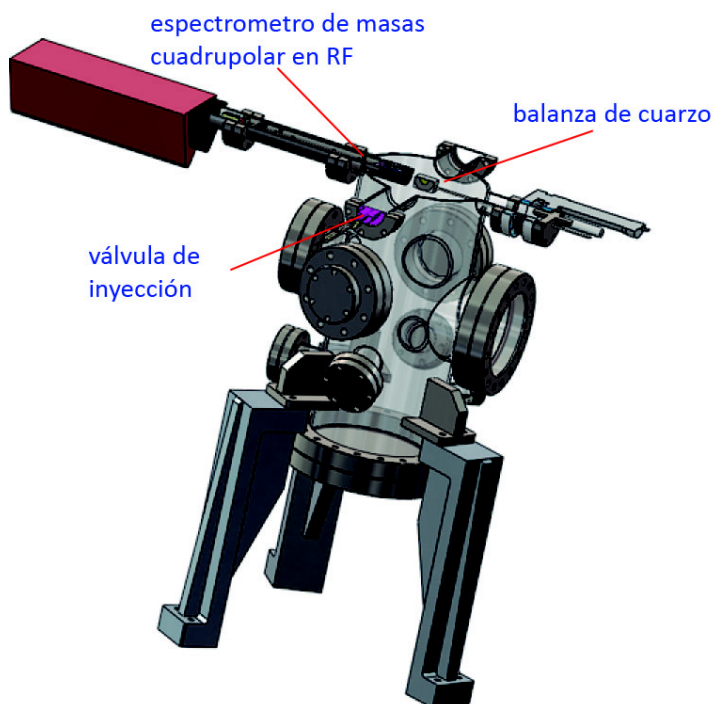


FIG 5.34: Sección de la cámara IE3C. Se ven los principales instrumentos (válvula, cuadrupolo, QMC) en el mismo plano. Inyección en horizontal.

Se utilizó Argón como gas de arrastre a 2bar. Esta sobrepresión creó el efecto de inyecciones tipo espray sobre el interior de la cámara de vacío. Este tipo de inyección fue posible visualizarlo por medio del espectrómetro de masas cuadrupolar, realizando medidas tipo MID (Multiple Ion Detector) en tiempo real.

Las principales masas identificadas, que nos permitieron comprobar de manera cualitativa el origen de la disolución, y estudiar su evolución en el tiempo mediante un MID en el momento de la inyección, fueron las siguientes:

m/q	ión	m/q	ión
2	H ₂ ⁺	28	N ₂ ⁺ ;CO ⁺
11,5	Na ⁺⁺	32	O ₂ ⁺
17,75	Cl ⁺⁺	35,5	Cl ⁺
18	H ₂ O ⁺	40	Ar ⁺
20	Ar ⁺⁺	41	Na(H ₂ O)
23	Na ⁺	46	Na ₂ ⁺ ; NO ₂ ⁺

Tabla 5.11: Principales iones asociados a la relación q/m en el experimento de la Sal.

Los experimentos se realizaron para disoluciones con distinta molaridad, desde un valor menor a mayor. Esto reduce el error debido a una inadecuada limpieza de la válvula, y no aumenta significativamente la concentración de la disolución siguiente.

Experiencias de incrementos de presión entre la disolución y la cámara de vacío realizadas únicamente con agua mQ, nos indicaron que para las características de la cámara IE3C (volumen, velocidad de bombeo) los resultados que permiten realizar un seguimiento en tiempo real con el cuadrupolo, para la identificación de distintas masas son las de la **tabla 5.11**:

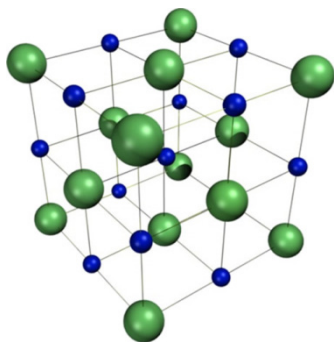
Δp	Gas	Tiempo de inyección	Pi (mbar)	Pf (mbar)
2bar	Argón	≤1 segundo	<5·10 ⁻⁹	≤1·10 ⁻⁴

Tabla 5.12: Parámetros de inyección en la Sal.

Al aumentar la presión del gas de arrastre entre el sistema de inyección y la cámara de vacío, es necesario disminuir casi hasta el mínimo el tiempo de inyección de la válvula. Esta inyección, es del mismo orden que el tiempo de captura de datos con el cuadrupolo, por lo que el error cometido en las medidas del espectro MID asociado a las masas de los iones formados, no nos ofrecía información del proceso de inyección. Lo único que nos indica es que se forma un spray en la salida de la válvula de inyección, que hace que la presión en un instante llegue hasta casi unidades de mbar, provocando bien la rotura de los filamentos de la cabeza de ionización del cuadrupolo, o una gran contaminación debida a la disolución.

5.2.1 Estructura de la Sal

La Sal es un compuesto iónico formado por los iones de Cl^- y Na^+ , formando una estructura cristalina en el sistema cúbico (**figura 5.35**). La sal posee el mismo número de iones de Cloro que de Sodio. Cuando se disuelve en agua se separan el Sodio y el Cloro, formándose distintos tipos de hidróxidos sódicos. Hemos utilizado sal de alta pureza proporcionada por Sigma Aldrich con product number 71386. En el cuadro inferior presentamos las principales propiedades del NaCl:



Sal	NaCl
Peso Molecular	58,44 gr/mol
Solubilidad en agua	357 mg/ml a 25°C
PH	5,0-8,0 (1M en H ₂ O a 25°C)
Densidad	1,186 gr/ml (5M en H ₂ O)

Tabla 5.13: Propiedades del ClNa.

FIG 5.35: (Créditos: Wikipedia). Sistema cúbico de la sal, ClNa.

La sal y otros compuestos salinos son muy difíciles de estudiar utilizando técnicas de UHV. Trabajos previos del grupo de Salmerón en EEUU [83, 84] muestran utilizando radiación sincrotrón para la realización de XPS a temperatura ambiente y alta presión (cerca de presión atmosférica), que en la interfase entre liquido/vapor la formación de los iones depende de la humedad relativa, cambiando la concentración en cada caso para el anión y para el catión, siendo este fenómeno muy importante en las reacciones de aerosoles en la atmósfera.

5.2.2 Evaporación de la sal

Las concentraciones que hemos utilizado han sido las siguientes: [0,1; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5] Molar. Todas las disoluciones se inyectan desde temperatura ambiente y cuentan con el mismo volumen de 1ml, que es el que forma parte del repositorio de la válvula VDA.

Hemos comprobado cómo la geometría horizontal de inyección hace posible que aumente el tiempo de residencia de la especie química en la cámara de vacío. Todas las inyecciones de Sal se han realizado con un tiempo de inyección de 1s y una frecuencia entre pulsos de 30s. El tiempo de captura

del MID se ha optimizado para buscar la mejor relación señal-ruido, y poder realizar un estudio de la formación de iones con distintas concentraciones de la disolución.

Mediante el cuadrupolo hemos podido comprobar que a concentraciones bajas como [0,1M] (**figura 5.36**) es posible identificar los iones asociados al Sodio (23) y al Cloro (35,5). Además no se producen precipitados salinos en la salida de la válvula, por lo que no se modifica la proporción de iones formados en el interior de la cámara de vacío.

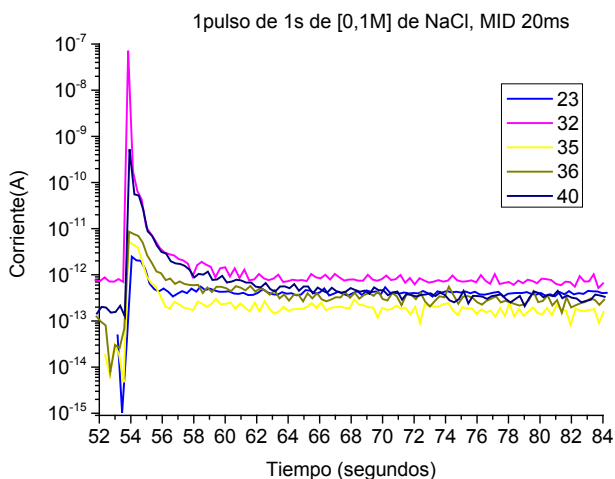


FIG 5.36: MID de la inyección [0,1M] de NaCl. Detalle de la evolución temporal de un pulso.

En esta serie de inyecciones, la evolución temporal de todos los iones, sigue un patrón exponencial una vez que se ha producido la evaporación. La concentración de Sal es mínima y no se observan fenómenos de retardo en la evaporación. El nivel de ruido con 20ms de medida en el cuadrupolo se sitúa en 10^{-13} A. Por lo que las masas detectadas con ese nivel de corriente no pueden medirse. El ion correspondiente al Sodio (masa 23), es mayoritario sobre el de Cloro (masa 35 y 36).

A partir de la concentración [0,5M] (**figura 5.37**), los pulsos comienzan a ser irregulares. La evolución de las masas no decae totalmente exponencial debido a la formación de precipitados. Este precipitado desgasifica (perdiendo el agua) dentro de la cámara de vacío. También se observa como en la disposición en horizontal de la válvula, es fácil que se formen burbujas de gas (aire y Argón) en el conducto de la disolución, y que una vez que se produce la inyección, se observe que unas veces el máximo corresponde al agua (masa 18) y otras al Argón (masa 40 y 20).

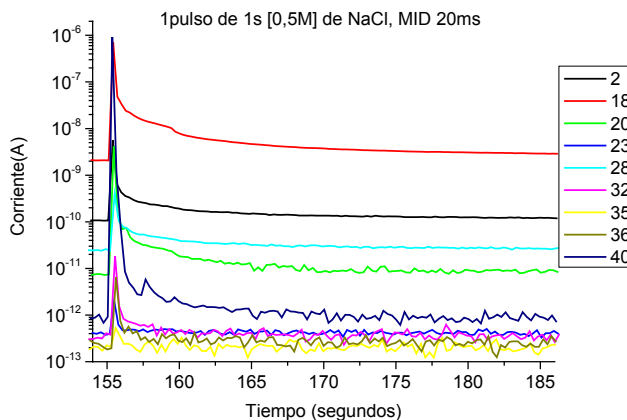


FIG 5.37: Detalle de la evolución temporal de un pulso.

Finalmente en el caso de una alta concentración [4M] (**figura 5.38**), la precipitación se hace evidente. La evolución temporal del MID se ve muy influenciada por este fenómeno. Se producen evaporaciones constantes en el tiempo, debido a que los cristales de Sal atrapan agua en su interior que tiene que ser evaporada. El nivel de corriente del cuadrupolo, llega casi hasta 10^{-5} mbar (límite de medida con el Channeltron). Juegan un papel muy importante los iones de hidróxidos.

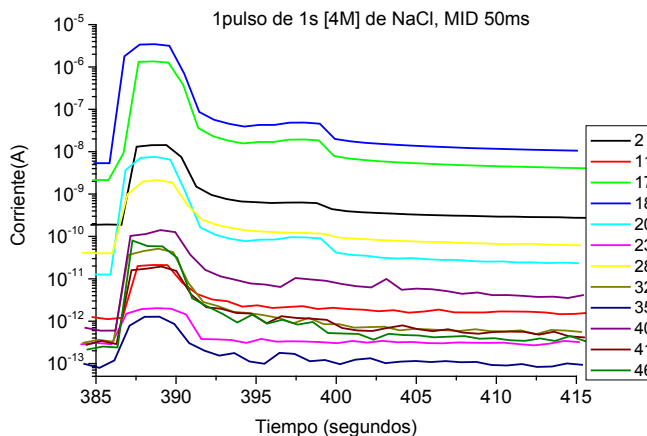


FIG 5.38: Detalle de la evolución temporal de un pulso.

Estos experimentos han permitido comprobar que esta metodología es válida para la deposición de sales en UHV, siendo las concentraciones bajas de la misma [$\sim 0,1$ M] ideales para este tipo de estudios, ya que evitan problemas derivados de la precipitación de las sales.

5.3 Deposición de ATP sobre superficies metálicas en UHV

El dispositivo experimental se instala en la máquina SMS (**figura 5.39**) del Centro de Astrobiología. Esta máquina está formada por tres cámaras de vacío, pudiendo estar cada una bombeada de manera independiente. La primera o cámara INTRO, es utilizada habitualmente como cámara de introducción de muestras desde presión atmosférica, así como en nuestro caso, como sistema de inyección de disoluciones líquidas en condiciones de UHV. La segunda cámara de vacío es donde se realizan los procesos de limpieza de las muestras por bombardeo de iones de Argón y calentamiento. También se realizan técnicas espectroscópicas como XPS y TPD. Finalmente en la tercera cámara de vacío se realizan LEED y STM.

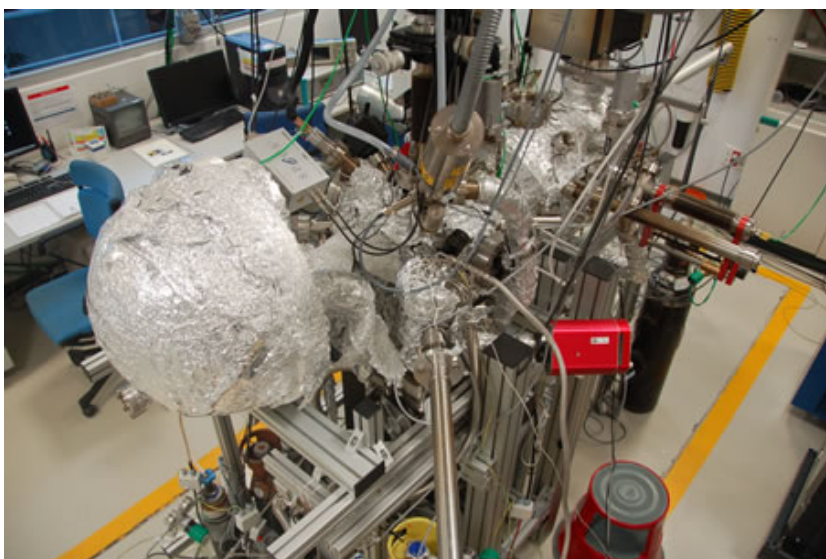


FIG 5.39: Vista superior de la cámara SMS con el sistema de inyección de disoluciones líquidas en INTRO. La máquina está lista con una presión base de 10^{-10} mbar, después del proceso de horneado.

5.3.1 Protocolo experimental

La secuencia experimental para los experimentos de inyección desde disoluciones líquidas en INTRO es el siguiente:

1. Proceso de horneado y desgasificación. Máquina SMS en UHV con presión base de 10^{-10} mbar.

El experimento comienza con la preparación de la máquina SMS en vacío dejando la muestra en el horno-portamuestras de la cámara XPS de SMS. EL

proceso de vacío con bombas mecánicas (Scroll y Turbo), le sigue un proceso de horneado durante 48h a unos 150°C, aunque hay instrumentación sensible a la temperatura que no debe superar este valor. Posteriormente desgasificamos los filamentos de toda la instrumentación a 80°C, así como la bomba NEG. Después se encienden las bombas iónicas y se programa la TSP cada 12 horas. Pasadas 24h desde la finalización de la desgasificación, tenemos una presión base de 10^{-10} mbar, monitorizada a través de dos medidores Bayard-Alpert. El espectrómetro de masas nos da una composición en la que la masa mayoritaria corresponde al Hidrógeno (masa 2).

2. Instalación del sistema de inyección en la cámara INTRO de SMS. Cámara en vacío con presión base en 10^{-9} mbar.

La cámara INTRO le sigue un proceso de preparación en UHV posterior al de SMS. En la **sección 4.2.1.2.** se detalla el proceso de horneado con la válvula instalada y la presión base adecuada para comenzar las inyecciones.

3. Limpieza de la muestra, mediante calentamiento y bombardeo por iones de Argón. Toma de espectro XPS (overview y regiones de interés en función de la disolución inyectada)

El objetivo de este punto es el de asegurarnos una superficie totalmente limpia antes de comenzar la inyección. El proceso de limpieza se detalla en la **sección 5.3.2.1.**

En el caso del Cobre (110) (muestra elegida para la inyección de ATP) y dependiendo de la disolución a inyectar, podemos realizar nuestro espectro XPS con dos energías (longitud de onda) bien distintas, una proviene del ánodo de Magnesio y la otra del ánodo de Aluminio.

Las condiciones de toma de espectros XPS han sido las siguientes:

Ánodo	Aluminio (1486,61eV)
Potencia	200W
Método	FAT (Fixed Analyzer Transmission)
Lente	Large Area
Ventana de Aluminio	1,8µm
Distancia Ánodo-Muestra	2cm
Detector Channeltrons	2400V (plateau)
Energy pass, overview	100-50
Energy step, overview	0,5
Dwell Time, overview	0,1
Energy pass, regiones	30
Energy step, regiones	0,1
Dwell Time, regiones	0,1
Presión	10^{-10} mbar

Tabla 5.14: Parámetros de la técnica XPS.

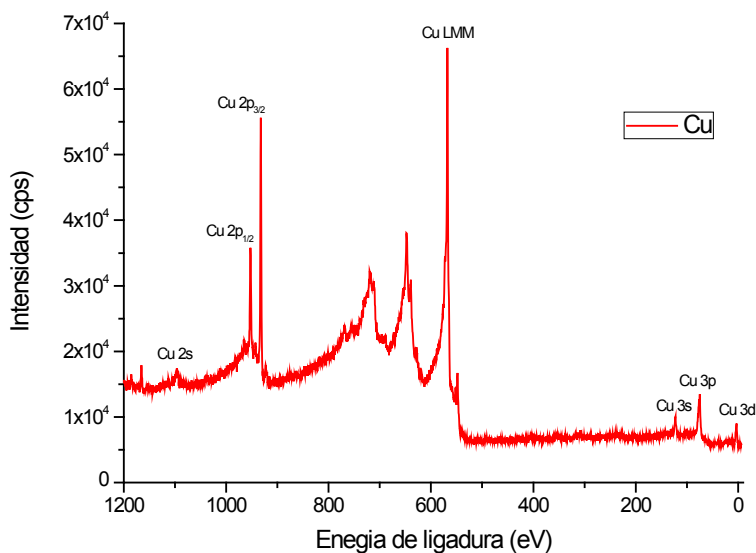


FIG 5.40: Espectro XPS (picos de fotoemisión y Auger) del Cobre después de tres ciclos de limpieza mediante calentamiento y bombardeo por iones de Argón. La región que corresponde al C_{1s} , N_{1s} y O_{1s} , no tiene ningún pico, por lo que la muestra se encuentra limpia para poder comenzar los experimentos.

La **figura 5.40**, muestra el espectro de XPS del Cobre (110). Lo más importante en este espectro, es asegurarse de que la muestra está perfectamente limpia, es decir no hay picos a las energías de ligadura del C_{1s} , N_{1s} y O_{1s} .

4. Inyección de la disolución sobre el sustrato (concentración conocida), en la cámara INTRO

Se realizan N inyecciones consecutivas cambiando el tiempo de inyección hasta conseguir el recubrimiento deseado.

5. Toma de espectro XPS para el estudio del recubrimiento superficial.

Posteriormente a cada inyección o grupo de inyecciones, realizamos una transferencia a la cámara de medida de XPS de la máquina SMS. La adquisición de estos espectros nos da la información cuantitativa sobre nuestro recubrimiento.

6. STM de la superficie.

Dependiendo del recubrimiento alcanzado intentamos la adquisición de imágenes STM, para lo cual realizamos una transferencia de la muestra desde la cámara del XPS hasta la cámara del STM.

7. TPD del sustrato.

Hemos realizado la técnica de TPD en dos casos. El primero en el momento de limpiar la muestra mediante desorción flash. El segundo caso cuando hemos intentado quitar las bases Nitrogenadas de la superficie. En ambos casos hemos utilizado el portamuestras de bombardeo electrónico de la cámara SMS (**figura 3.9**).

El paso 4 y 5 se repiten sucesivamente para una misma disolución y concentración, cambiando únicamente el tiempo de inyección hasta conseguir el recubrimiento deseado.

En el momento de cambiar el tipo de disolución, es decir cambiar de moléculas, es necesario limpiar la válvula VDA, para lo cual se repiten los pasos a partir del segundo.

5.3.2 El sustrato: Preparación de la superficie

Los experimentos de inyección de ATP se realizan sobre la superficie de un monocristal de Cobre (110) cúbico centrado en las caras, de la compañía Mateck GmbH. El monocristal presenta forma cilíndrica simulando un sombrero (**figura 5.41**). La parte más ancha es de 10mm de diámetro, y la parte pulida y con orientación cristalográfica tiene un diámetro de 5mm. El sombrero sobresale 2mm sobre el sustrato de cobre.

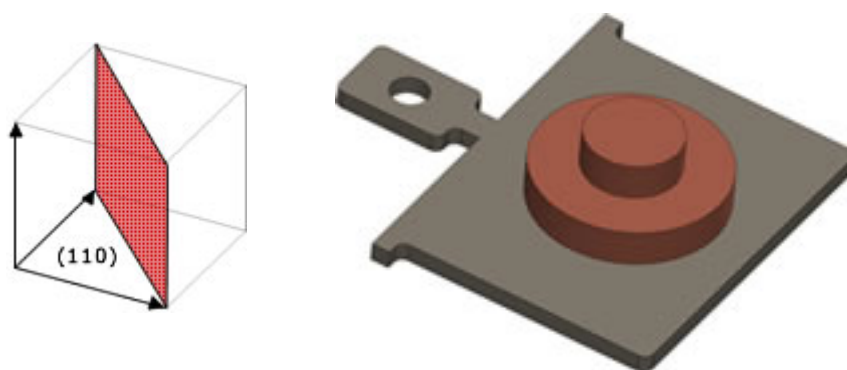


FIG 5.41: **Izquierda:** Índices de Miller para un monocristal fcc (110), cúbico centrado en las caras. **Derecha:** Monocristal de cobre (110) montado sobre una placa portamuestras de Tántalo tipo "Omicron".

El monocristal lo sujetamos a un portamuestras tipo "Omicron" de Tántalo, mediante dos hilos de Tántalo, que hacen de soporte. Los hilos están

soldados al portamuestras con puntos. El sistema así formado es estable mecánica y térmicamente. También de este modo al minimizar la superficie de Tántalo no aparece en el espectro XPS la contribución de éste.

Parámetros de red	Cu(110)
Parámetro de red (Å)	3.6149
Distancia de primeros vecinos (Å)	2.5561
Distancia entre planos atómicos (Å)	2.5561

5.3.2.1 Limpieza del monocristal. Bombardeo y calentamiento.

El monocristal de Cobre se introduce en la máquina SMS, a través de la cámara de introducción (cámara INTRO). Una vez en 10^{-8} mbar se realiza la transferencia al horno-portamuestras de la cámara de análisis de superficies.

El procedimiento de limpieza del monocristal para el Cobre consiste en la combinación de dos fases. La primera es el calentamiento de la muestra y la segunda es el bombardeo mediante iones de Argón (**figura 5.42**). Esta combinación de calentamiento y bombardeo se repite tres veces, hasta visualizar por medio de un espectro XPS la muestra limpia de contaminantes (C, O, N) (**figura 5.40**).

	1er ciclo	2º ciclo	3er ciclo
calentamiento	15´ a 450°C	15´ a 450°C	15´ a 450°C
bombardeo	15´ a 1500eV 25µA	15´ a 1000eV 15µA	15´ a 1000eV 15µA

Tabla 5.15: Valores de tiempo, energía y corriente en el proceso de limpieza del Cobre.

El calentamiento de la muestra se realiza exclusivamente por radiación. En nuestro horno-portamuestras (**figura 3.9**) preparado para calentamiento por bombardeo electrónico, solo es necesario encender el filamento de W hasta una corriente de 3A (10V), suficiente para mantener constante la temperatura en la superficie del monocristal a 450°C. El filamento se encuentra a una distancia de 2mm de la cara externa del portamuestras de Omicron y por radiación es suficiente para alcanzar esa temperatura sin necesidad de someter el monocristal a un voltaje positivo. El control de la temperatura se realiza con ayuda de un Pirómetro infrarrojo (IRCON), con rango desde 250°C hasta 600°C.

El siguiente proceso es el de bombardeo o sputtering de la muestra (**figura 5.42**). En este caso utilizamos Argón como gas para producir iones Ar^+ ,

debido a que posee una gran masa y su poder de erosión es elevado, y a la vez al tratarse de un gas noble no contamina la muestra. La única precaución a tener en cuenta con el Argón en un sistema de UHV, es la necesidad de cerrar mediante válvulas o apagar las bombas iónicas y los medidores de vacío Penning mientras se realiza este proceso. El Argón al ser acelerado en el interior de las celdas Penning de las bombas iónicas puede erosionar fatalmente las placas de Ta/Ti del cuerpo de las bombas, quitando material 'getter' necesario para la absorción química de estas bombas de vacío. En el proceso de bombardeo, dependiendo de la energía de aceleración, se suele alcanzar presiones del orden de 10^{-5} mbar, que podrían deteriorar irremediablemente este tipo de bombas de vacío.



FIG 5.42: **Izquierda:** Esquema del proceso de bombardeo de una superficie mediante iones de Argón en un sistema de UHV. **Derecha:** Detalle del proceso de bombardeo (scattering). M1, E1 y E2 corresponden al Argón y M2 al Cobre y contaminantes.

El proceso de limpieza del cristal se realiza con la cámara en 10^{-10} mbar, para conseguir tener la muestra limpia el máximo tiempo posible, ya que el tiempo típico de formación de una monocapa desde el gas residual a esa presión se encuentra entre 1,11h ($p=9 \cdot 10^{-10}$ mbar) y 10h ($p=1 \cdot 10^{-10}$ mbar).

5.3.3 El ATP

El ATP o Trifosfato de Adenosina, es un nucleótido con tres fosfatos (**figura 5.43**), que se utiliza en las células como moneda energética durante el metabolismo. Cuando los enlaces fosfato son hidrolizados gracias a un aporte de energía (proceso que en las células está catalizado por enzimas), se genera energía libre que usada para realizar cualquier tipo de trabajo en la célula. Cuando se hidroliza el tercer enlace fosfoanhídrido del ATP, se

produce ADP (Difosfato de Adenosina) y un grupo fosfato, liberándose energía libre [85].

Un interés adicional del ATP en el contexto de la Astrobiología, es que su polimerización junto con los demás ribonucleótidos trifosfato produce ácido ribonucleico (ARN), molécula polimérica que actúa como mediador en el flujo de información genética, y se considera macromolécula fundamental en el origen de la vida [86]. Por tanto, el estudio de la adsorción y eventual polimerización de ribonucleótidos fosfato sobre superficies, puede abrir vías novedosas de investigación sobre el origen del ARN en el mundo precelular.

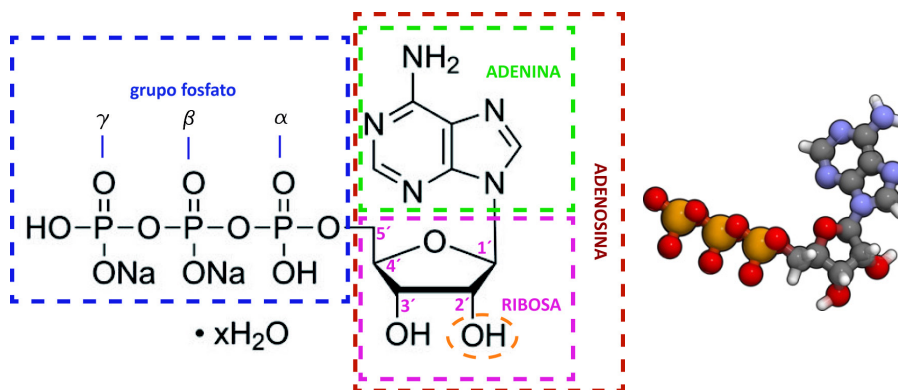


FIG 5.43: **Izquierda:** ATP disodium salt. En azul se encuentra el grupo fosfato, con la denominación de cada fósforo. En verde la Adenina. En rosa la Ribosa, con los nombres de los 5 Carbonos. En naranja el grupo OH, qué diferencia la estructura del `backbone` del ARN con respecto del ADN. En rojo la Adenosina, que es la Adenina más la Ribosa. **Derecha:** (Créditos WWW). ATP en 3D. Las esferas naranjas son Fosforo, las rojas Oxígeno y las azules Nitrógeno.

El ATP se obtiene a través de tejido muscular, precipitado sobre etanol y producido finalmente vía fermentación. Comercialmente se adquiere en una concentración salina en forma sólida con una pureza de casi el 100%, preparada para su uso en laboratorio. Nosotros hemos utilizado el ATP proporcionado por Sigma Aldrich "Adenosine 5-triphosphate disodium salt", con product number A 2383. Las principales propiedades están en la siguiente tabla:

ATP (disodium salt)	$C_{10}H_{14}N_5Na_2O_{13}P_3$
Peso Molecular	551.1 gr/mol (anhidro)
Densidad	1,04gr/cm ³
Solubilidad en agua	50 mg/ml
PH	3.5
Temperatura de conservación	-20°C
Tiempo de estabilidad	<ul style="list-style-type: none"> • -20°C, 2 años • -15°C, meses • 0°C, Una semana

Tabla 5.16: Propiedades del ATP.

Siendo una molécula tan importante es muy difícil evaporarla en vacío de manera intacta, ya que la evaporación térmica destruye la molécula en el crisol. Por eso nos propusimos evaporarla desde solución mediante esta técnica.

Hemos realizado inyecciones de ATP con distintas concentraciones sobre el monocristal de Cobre 110. En todos los casos el volumen de disolución fue de 1ml a dos concentraciones: [1mM y 32,6mM]. Las disoluciones fueron preparadas con agua destilada mQ libre de nucleasas y estéril con ph neutro. Fueron almacenadas en un congelador a -20°C, hasta 30 minutos antes de ser inyectadas en la cámara INTRO, tiempo necesario para descongelarse.

Pensamos que la mayor parte de la disolución a temperatura ambiente con ph neutro, se encuentra la molécula de ATP y una parte mínima la molécula de AMP más fosfatos.

5.3.4 Deposición de ATP sobre Cobre (110)

Hemos realizado dos experimentos partiendo desde dos concentraciones distintas de 1mM y 32,6mM de ATP. En esta serie de experimentos hemos realizado las inyecciones a 1000mbar en la cámara INTRO con Argón como gas de arrastre. Hemos realizado XPS posterior a cada inyección o paquete de inyecciones. Por último en algún caso de ha podido realizar un TPD al final del experimento, cuando la muestra estaba finalmente recubierta con la disolución.

5.3.4.1 ATP 1mM

Para realizar este estudio, hemos ido controlando la cantidad de material depositado aumentando progresivamente el número de pulsos y el recubrimiento.

El cuadro de inyecciones con la concentración de ATP 1mM se muestra en la tabla 5.23. El número de inyección indica secuencialmente el primer grupo de pulsos. De este modo la primera inyección son 10 pulsos de 10ms equiespaciados 15 segundos. En esta primera inyección, la presión base en INTRO es $\leq 5 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Nº inyección	pulsos	Tiempo (ms)	Frecuencia entre pulsos (s)
1	10	10	15
2	10	20	15

3	8	50	15
4	8	100	15
5	16	50	15
6	8	100	15

Tabla 5.17: Cuadro resumen de las inyecciones secuenciales de ATP 1mM sobre una muestra de Cobre.

Hemos calculado el recubrimiento a partir de la cuarta inyección, haciendo uso de los factores de sensibilidad S a 54,7° respecto al espectrómetro o detector de electrones con los rayos X para Al. Conociendo la intensidad de los picos de fotoemisión obtenidos en los espectros XPS, posteriores a cada inyección:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i}$$

	S	I ₄	I ₅	I ₆	I ₄ /S	I ₅ /S	I ₆ /S
O_{1s}	0.711	1166.4	1255	1343	1640.5	1765.1	1888.9
C_{1s}	0.296	452.7	473.4	450.4	1529.4	1599.3	1521.6
N_{1s}	0.477	407.8	449.5	457.3	854.9	942.3	958.7
Na_{1s}	1.685	845.2	858.7	973.5	501.6	509.6	577.7
P_{2p}	0.486	195.7	241.1	285.4	402.7	496.1	587.2

Tabla 5.18: Valores de la Sensibilidad S y la Intensidad en cps de los principales picos de fotoemisión de la molécula de ATP.

Calculamos cuantitativamente si el recubrimiento originado por la inyección se corresponde a la molécula del ATP. Comparando la intensidad de los niveles profundos con los esperados para la estequiometría de la molécula de ATP (disodium salt): **C₁₀H₁₄N₅Na₂O₁₃P₃**.

	C _{1s}	N _{1s}	Na _{1s}	O _{1s}	P _{2p}	Total
ATP	0.30	0.15	0.06	0.39	0.09	0.99
C4	0.31	0.17	0.1	0.33	0.08	0.99
C5	0.30	0.17	0.09	0.33	0.09	0.98
C6	0.27	0.17	0.1	0.34	0.1	0.98

Tabla 5.19: Concentración de los elementos químicos de la molécula ATP, a partir de la cuarta inyección.

Según observamos de la **tabla 5.19**, comprobamos de manera cuantitativa que nuestro recubrimiento se corresponde aproximadamente al de la molécula de ATP, a partir de la cuarta inyección (C4). Experimentalmente (**figura 5.44** y **5.45**) hemos comprobado que no conseguimos detectar picos identificativos de la molécula hasta esa inyección, excepto Oxígeno. La atenuación progresiva del Cobre nos indica que el material se deposita,

aunque no tengamos sensibilidad para detectarlo. A medida que aumentamos las inyecciones aumenta la concentración del Sodio y Fosforo en la superficie de Cobre, tapando Carbono de la superficie. El Oxígeno no se corresponde con la estequiometría, debido a que en la disolución acuosa se forman compuestos en la superficie de Cobre, de Sodio y Fosforo.

A partir de la concentración, calculamos el ratio entre el Nitrógeno y el Fosforo (**tabla 5.20**), y estimar así si el ATP está o no fraccionado.

	N_{1s}	P_{2p}	Ratio
ATP	0.15	0.09	1,66
C4	0.17	0.08	2,125
C5	0.17	0.09	1,88
C6	0.17	0.1	1,7

Tabla 5.20: Concentración de los elementos químicos de la molécula ATP, a partir de la cuarta inyección.

Pensamos que la molécula de ATP se encuentra íntegra sobre la superficie. Debido a la dinámica de la inyección es necesario esperar una hora para poder realizar XPS. La presión en INTRO debe bajar a niveles de 10^{-9} mbar. A ese nivel de vacío la formación de monocapas sobre la muestra modifica la estequiometría de la superficie, aumentando la concentración de Carbono y Oxígeno sobre la muestra.

En la **figura 5.44** se observa como a partir de la cuarta inyección (8 pulsos de 100ms, espaciados 15 segundos), donde vemos mediante XPS que el ATP se encuentra en la superficie del monocristal.

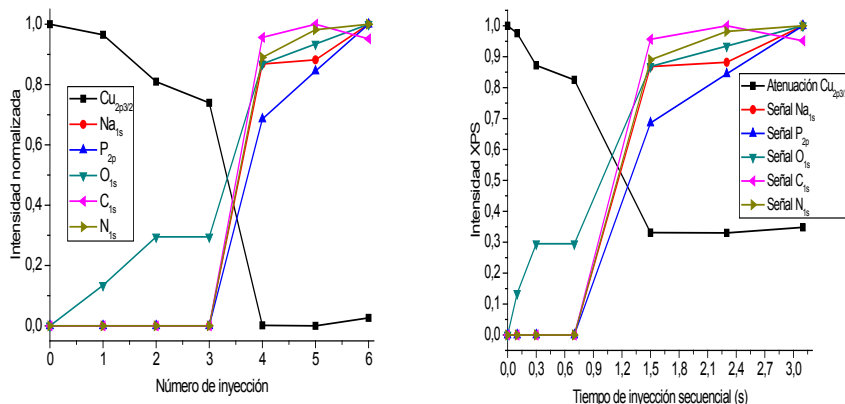
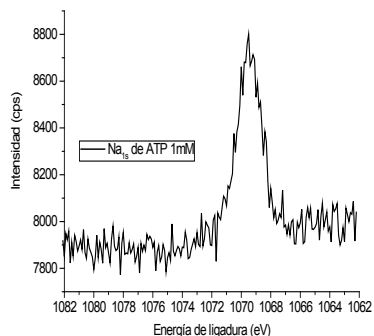
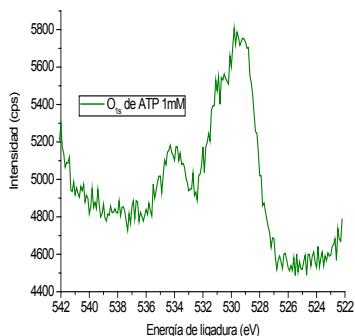
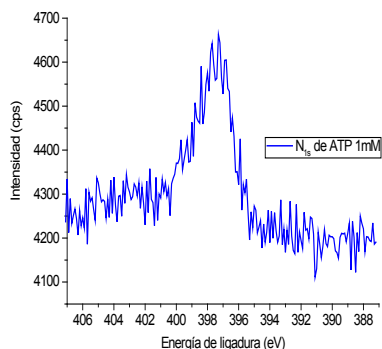
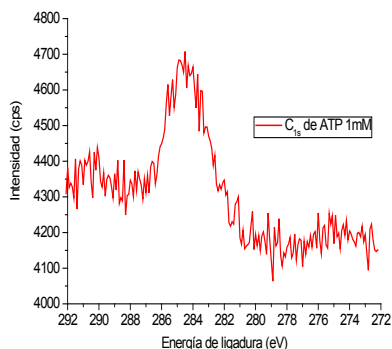


FIG 5.44: **Izquierda:** Intensidad normalizada sobre el máximo de cada uno de los picos de fotoemisión (Cu_{2p}, Na_{1s}, O_{1s}, C_{1s}, N_{1s}). **Derecha:** Grafica de atenuación del Cobre y recubrimiento de la molécula de ATP.

La **figura 5.44** representa el decremento de la intensidad o atenuación del pico de Cobre de mayor sección eficaz ($\text{Cu}_{2p_{3/2}}$) en la técnica XPS. Experimentalmente este valor no llega a cero, ya que hay cierta parte del Cobre que no es recubierto con la molécula de ATP. Sabemos por la dinámica de la inyección que formamos un spray de multitud de microgotas, que en principio no recubren homogéneamente la superficie del sustrato, en nuestro caso Cobre. Además estas microgotas, cuando explotan-implosionan en la superficie, hacen que el soluto se concentre mayoritariamente en el borde de la gota, como vimos con las nanopartículas de Oro. Esto explicaría realmente que la muestra no está recubierta de una manera totalmente homogénea, de tal forma que a medida que vamos inyectando, aumentamos la cantidad de ATP, pero siempre dejaremos una parte del soluto sin moléculas en su superficie.

De los cinco elementos químicos detectables por XPS, el Na es el que posee una mayor sensibilidad, por lo que es el principal marcador de la evidencia de que la molécula está depositada sobre la muestra. A pesar de contar con sólo dos átomos por molécula es más fácil de detectar que el Fósforo con tres átomos.



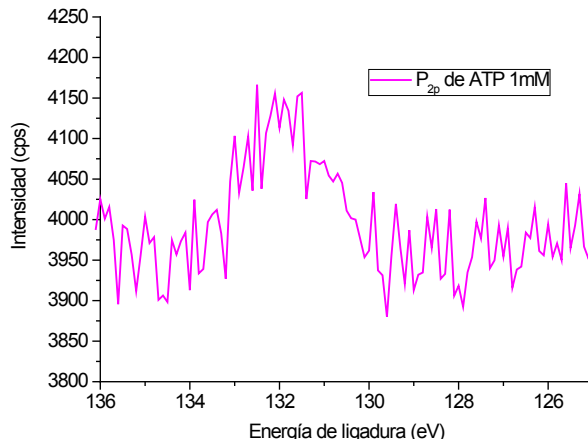


FIG 5.45: Espectros de fotoemisión (XPS) de los elementos químicos de la molécula de ATP (excluido el Hidrógeno). Espectros obtenidos después de la cuarta inyección (8 pulsos de 100ms, equiespaciados 15s), con una presión de 1000mbar de Argón a temperatura ambiente. Las figuras muestran los picos en intensidad frente a la energía de ligadura para el C_{1s} , N_{1s} , O_{1s} , Na_{1s} y P_{2p} .

A partir de los resultados de XPS, que nos indican que hemos podido depositar con éxito ATP sobre Cu(110) (**figura 5.45**), queremos ver como se ordenan las moléculas sobre la superficie de Cobre. La manera de intentar ver las moléculas en la superficie es a través del STM.

Las **figuras 5.46 y 5.47** corresponden a imágenes adquiridas por STM, después de haber realizado inyecciones de ATP sobre Cobre limpio.

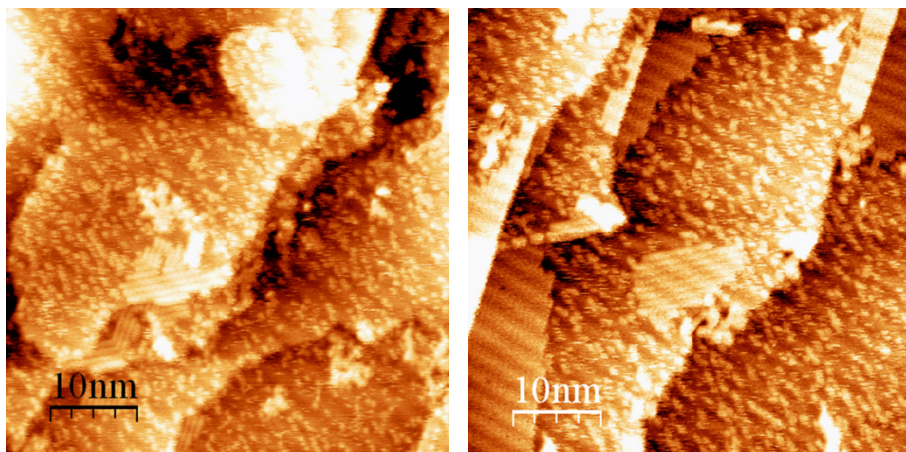


FIG 5.46: Imágenes topográficas de STM del ATP 1mM sobre Cu(110); (-1,8V); (50nmx50nm). Se observan con detalle la formación de islas de moléculas ordenadas sobre terrazas del Cobre, así como la presencia de agregados dispersos.

A través de las imágenes de STM, hemos comprobado la formación de islas de moléculas ordenadas sobre distintos planos o terrazas del Cobre (**figura 5.47**), con orientaciones distintas. Sabemos por el estudio previo de la dinámica de la inyección y por XPS, que el recubrimiento no es homogéneo y que además de las moléculas ordenadas, vemos puntos blancos y negros, que pudieran corresponder a contaminación, efectos del disolvente sobre la superficie como óxidos, así como compuestos adicionales debido a la hidrolización de la disolución.

Recordemos que. **El objetivo del método de inyección de disoluciones líquidas es, conseguir un recubrimiento selectivo de moléculas como combinación de la técnica de inyección y la desorción térmica de masas.**

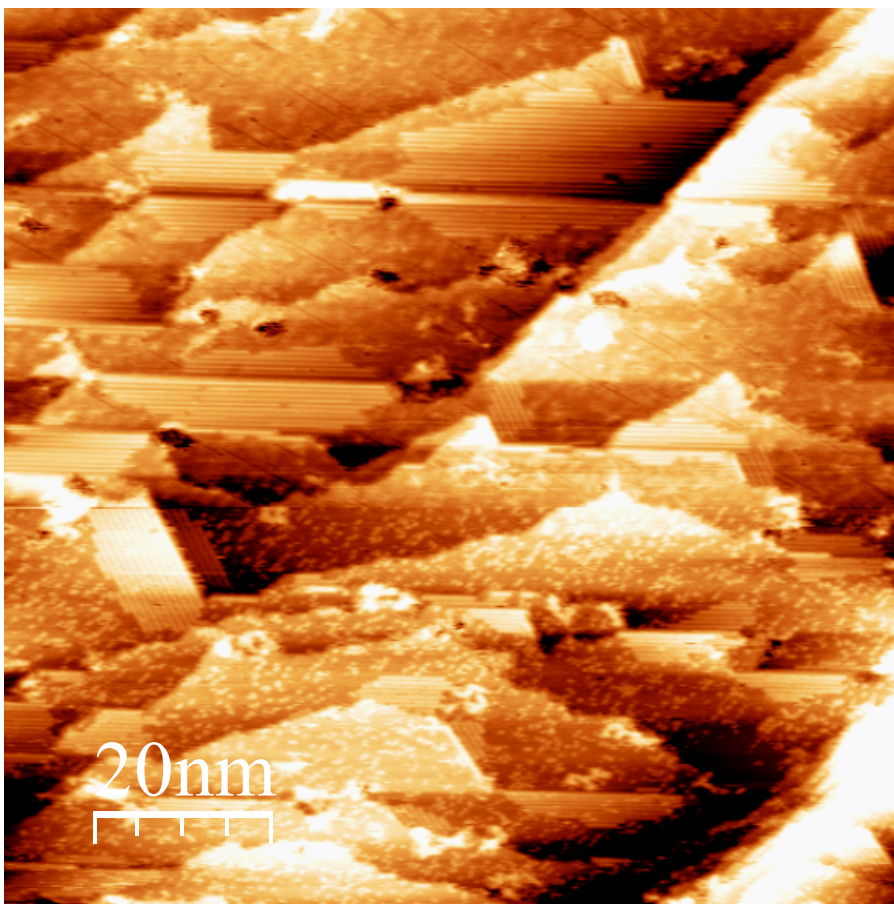


FIG 5.47: Imagen topográfica de STM del ATP 1mM sobre Cu(110); (-2,1V); (100nmx100nm). Se observan como hay muchas islas de moléculas y se ordenan en distintas direcciones

Para ello, hemos realizado una deposición de ATP sobre Cobre limpio, y hemos ido calentándolo, para ir homogeneizando el depósito de manera que este cubra toda la superficie. Este proceso lo hemos podido caracterizar mediante XPS, para los principales elementos del ATP [C, N, O, P].

En INTRO, hemos optimizado el número de deposiciones para conseguir un recubrimiento óptimo. Finalmente hemos inyectado 15 pulsos de 100ms espaciados 15 segundos con una presión de 1000mbar de Argón. Sobre esta deposición de ATP, hemos realizado desorciones térmicas 'flash' con el horno de bombardeo electrónico, con una corriente de 3,5 Amperios, que corresponde en temperatura entre 550°C y 600°C (medido con el Pirómetro). Hemos medido por XPS la muestra en sus tres estados (**figura 5.48, 5.49, 5.50**): limpia, después de la inyección con ATP y después de cada desorción.

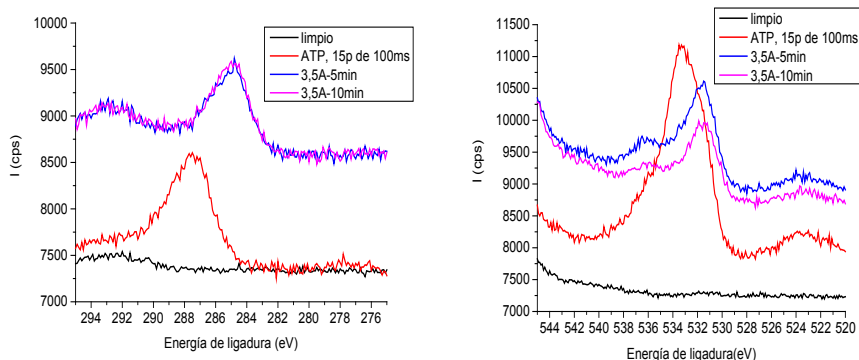


FIG 5.48: XPS de ATP sobre Cobre (110). **Izquierda:** Pico del Carbono 1s; **Derecha:** Oxígeno 1s. En ambos espectros se muestra en negro el espectro del Cobre limpio, en rojo después de haber realizado la inyección (15 pulsos de 100ms espaciados 15s, con una presión 1000mbar). En azul, después de haber calentado mediante 'flash' 5 minutos a 3,5A y en morado, lo mismo durante 10 minutos.

En el caso del Carbono, la inyección de ATP, produce un pico de fotoemisión, en 287,5eV (**figura 5.48 izquierda**), que corresponde mayoritariamente a compuestos de Carbono con Nitrógeno y Carbonos con Oxígeno [67]. Cuando calentamos la muestra, el pico de fotoemisión se desplaza hacia Carbono (284,5eV), lo que nos indica que el compuesto de Carbono con Nitrógeno ha desaparecido de la superficie de Cobre.

En el caso del Oxígeno (**figura 5.48 derecha**), la deposición de ATP genera un pico de fotoemisión en 533,2eV, que corresponde mayoritariamente a Nitratos (532,5-533,5)eV, y Fosfatos (530,5-532,5)eV [67]. Se observa que es un pico muy ancho y con mucha intensidad. Cuando calentamos la muestra, se observa como el pico del Oxígeno disminuye

notablemente en intensidad y como se desplaza hacia 531eV, que corresponde a óxido metálico. El pico morado (10 minutos de desorción), es aún menor que el de 5 minutos de desorción, y se observa como el pico de Oxígeno, tiene la principal componente en 531eV y otra componente minoritaria en 536,1eV.

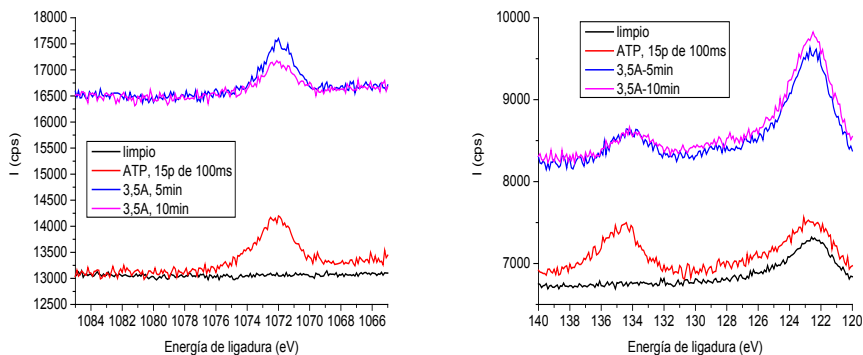
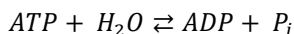


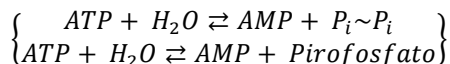
FIG 5.49: XPS de ATP sobre Cobre (110). **Izquierda:** Pico del Sodio 1s; **Derecha:** Fosforo 2p. En ambos espectros se muestra en negro el espectro del Cobre limpio, en rojo después de haber realizado la inyección (15 pulsos de 100ms espaciados 15s, con una presión 1000mbar). En azul, después de haber calentado mediante 'flash' 5 minutos a 3,5A y en morado, lo mismo durante 10 minutos.

El pico del Sodio (**figura 5.49 izquierda**), no sufre una variación significativa en desplazamiento a medida que realizamos la desorción, lo que nos indica que no sufre una fragmentación a medida que desorbemos por temperatura. Se aprecia una disminución en intensidad con la temperatura. En la muestra se encuentran finalmente el mismo tipo de compuesto (Óxidos de Sodio; 1072,1eV) [67], desde el mismo momento en que el ATP queda depositado sobre el Cobre (110).

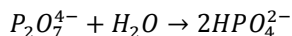
El pico de Fosforo ($P_{2p_{3/2}} = 129,9\text{eV}$ con $\delta = 0,84\text{eV}$) (**figura 5.49 derecha**), es el marcador principal de la molécula de ATP sobre Cobre. Vemos que el pico de fotoemisión se encuentra sobre los 134,4eV, que corresponde a Metafosfatos o Pirofosfatos [67]. El pico se ha desplazado levemente con la temperatura y lo que es más importante, no desaparece, lo que nos indica que el Fósforo sigue formando parte de la estructura molecular que se encuentra en la superficie después de la desorción, aunque su intensidad ha disminuido, indicando la pérdida de material.

En la disolución puede que la molécula de ATP se hidrolice:





Los Pirofosfatos, son sales que se forman por la hidrólisis del ATP para formar AMP. Esta hidrólisis se conoce como pirofosforolisis. El anión pirofosfato tiene una estructura $P_2O_7^{4-}$, y es un ácido anhídrido del fosfato. Es inestable en disolución acuosa y se hidroliza rápidamente formando fosfato inorgánico:



Es posible que en la superficie de Cobre tengamos cadenas de Fósforos, similares a las que forman parte de la estructura del ARN.

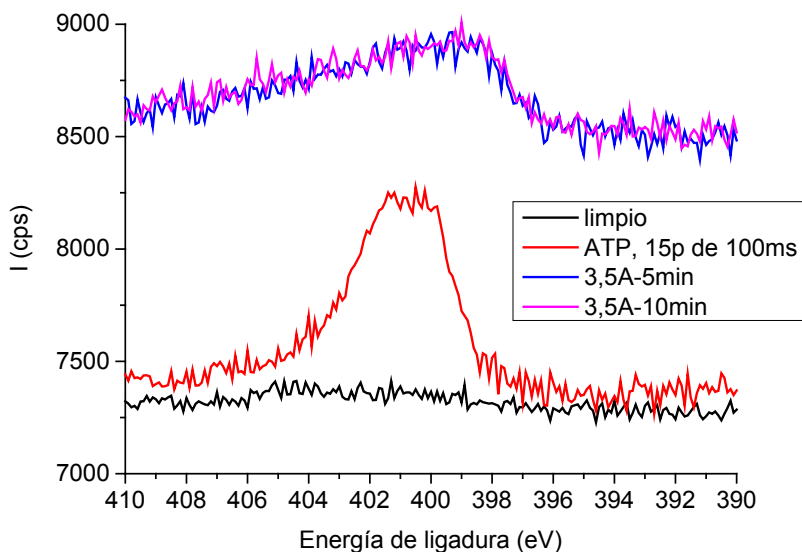


FIG 5.50: XPS de ATP sobre Cobre (110). Pico del Nitrógeno 1s. En negro el espectro del Cobre limpio, en rojo después de haber realizado la inyección (15 pulsos de 100ms espaciados 15s, con una presión 1000mbar). En azul, después de haber calentado mediante 'flash' 5 minutos a 3,5A y en morado, lo mismo durante 10 minutos.

El pico de Nitrógeno (**figura 5.50**), es el marcador principal de las bases Nitrogenadas (adenina) de la molécula de ATP. Su desaparición del espectro XPS, nos indica la posibilidad de que solamente tengamos en la superficie de Cobre (110) el esqueleto del ARN (grupo fosfato más ribosa). En el espectro de fotoemisión, se aprecia un pico con dos componentes; Una en 401,2eV y otra en 400,3eV, que corresponden a materia orgánica o bases Nitrogenadas (398,1-401)eV [67].

Con la desorción de la muestra, se observa como desaparece prácticamente el Nitrógeno de la superficie, si bien existe un contraste con el espectro del Cobre limpio, debido a que existe contaminación de la propia disolución.

Posteriormente, después de la desorción de 10 minutos y con la muestra a temperatura ambiente, adquirimos mediante STM algunas imágenes (**figuras 5.51, 5.53**). Esto nos hace pensar que las siguientes imágenes formen parte del esqueleto del ATP sobre el Cu(110).

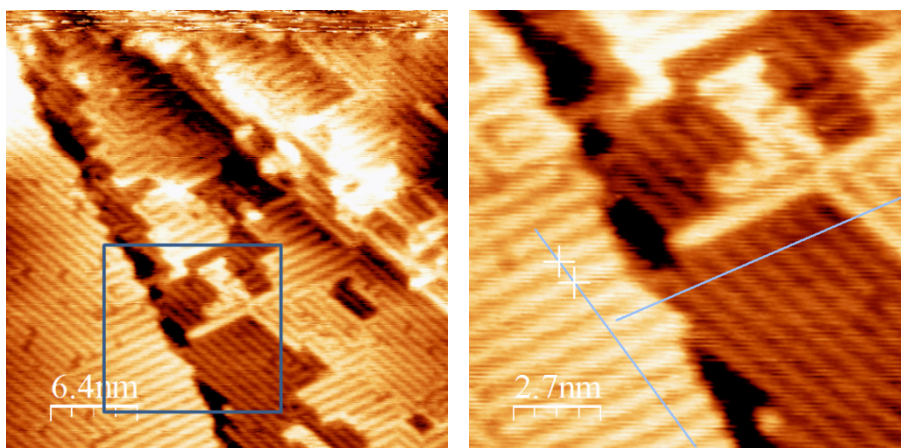


FIG 5.51: **Izquierda:** Imagen topográfica de STM del ATP 1mM sobre Cu(110); (-2,1V); (32nmx32nm). Se observan con detalle la formación de laberintos. Moléculas ordenadas siguiendo una estructura en ángulos perpendiculares. **Derecha:** Ampliación del recuadro de la imagen derecha.

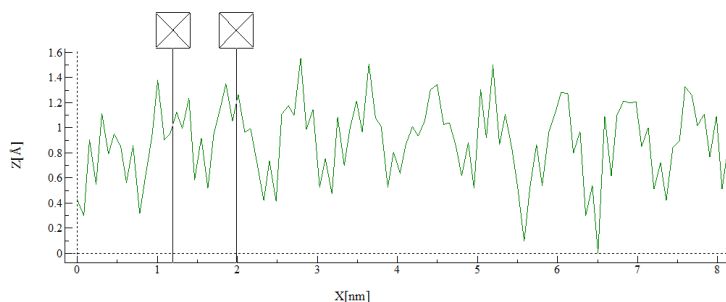


FIG 5.52: Distancia entre las filas ordenadas de moléculas

La **figura 5.51 y 5.53**, así como el estudio de XPS, nos indican que el calentamiento más la acción catalítica del sustrato pueden producir la formación de cadenas de ARN. Si las estructuras de la **figura 5.51 y 5.52** separadas 1nm corresponden a estas cadenas o a una red del Cobre que involucran al Oxígeno no podemos saberlo con exactitud y debe ser tenido en cuenta en los siguientes trabajos.

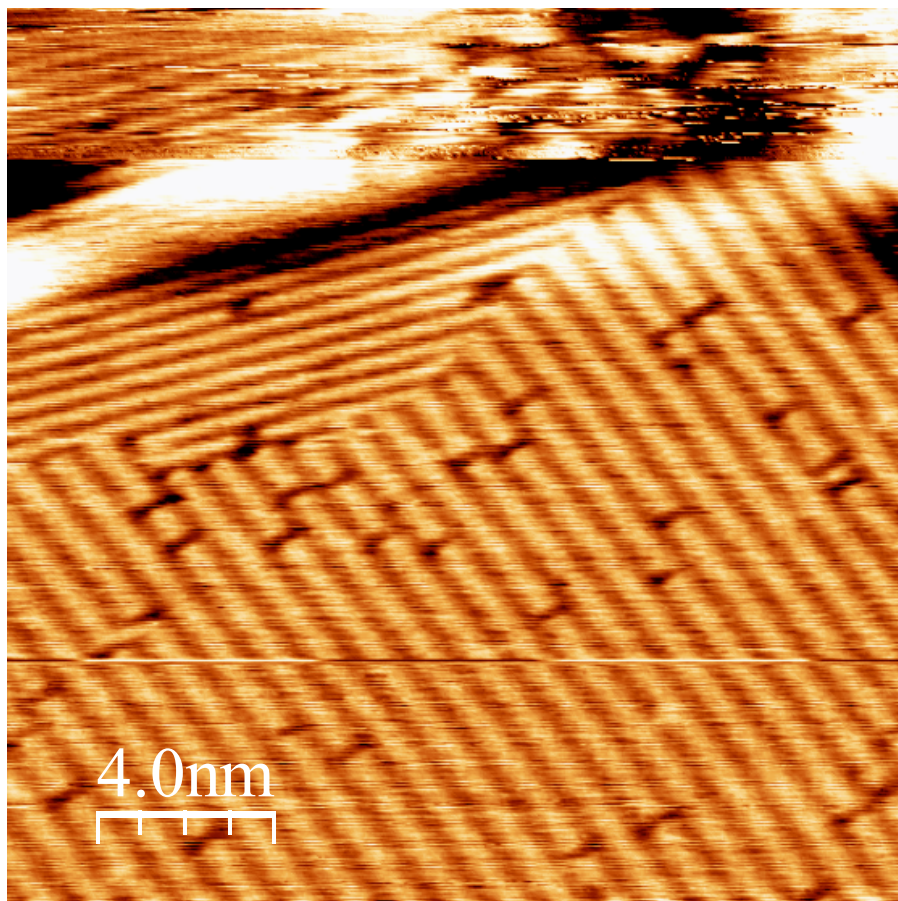


FIG 5.53: Imagen topográfica de STM del ATP 1mM sobre Cu(110); (-2,1V); (20nmx20nm). Se observa en detalle la ordenación de las moléculas formando laberintos.

A la vista de los resultados, la acción catalítica que se produce en la superficie de Cobre hace que pensemos que es posible tener cadenas de grupos fosfatos con ribosa en la superficie. La unión de estos fosfatos en algunos casos da lugar a giros en las cadenas de las moléculas como los que se ven en la **figura 5.53**. La no desaparición del Fosforo en el XPS nos alienta de que es posible que la fracción parcial del grupo fosfato sea la causante de la estructura geométrica de los laberintos.

La obtención de las imágenes de STM, ha ayudado a entender cómo se ordenan las moléculas de ATP sobre el Cobre (110), pudiendo validar con las restricciones comentadas en cuanto a la falta de homogeneidad del recubrimiento y la adhesión de contaminantes debido a la propia disolución en la superficie, un método válido para depositar disoluciones orgánicas desde presión atmosférica en UHV.

Finalmente hemos realizado TPD. En SMS el cuadrupolo se encuentra alejado 15cm de la muestra. Mantenemos un control indirecto de la temperatura por medio de la corriente del filamento y una monitorización a través del pirómetro. Únicamente hemos podido realizar desorción flash, ya que no tenemos un buen control de la temperatura en este portamuestras.

Las masas (q/m), más representativas para la realización del TPD en este experimento son las siguientes:

q/m	ión	q/m	ión
2	H_2^+	18	H_2O^+
8	O^{++}	20	Ar^{++}
14	N^+	39	NaO^+
16	$NH_2^+; O^+$	40	POH^+, Ar^+
17	OH^+	41	$Na(H_2O)^+$

Con una inyección de 15 pulsos de 100ms con 1000mbar de presión en la válvula, realizamos desorción flash. El tiempo de captura del cuadrupolo es de 1s (**figura 5.54**).

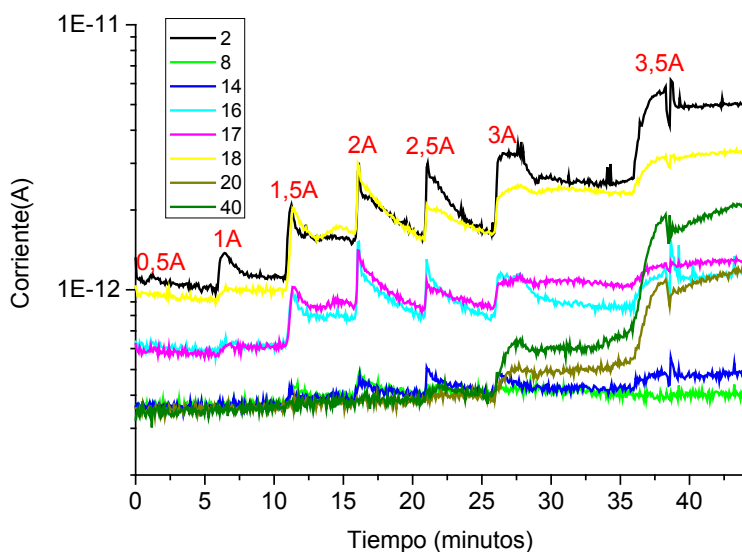


FIG 5.54: TPD del ATP 1mM. Desorción flash con distintos incrementos de corriente del filamento del horno. Representamos la corriente del cuadrupolo en función del tiempo (MID).

°C (Pirómetro)	100	250	290	380	487	500	550
Corriente (A)	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5

En la desorción flash (**figura 5.54**), se observan claramente los incrementos de corriente de los iones, con el aumento de la corriente del filamento del horno. El Carbono y el Nitrógeno comienzan a desorberse a partir de 1,5A, y para una corriente de 3,5A, la desorción del Nitrógeno es prácticamente total. También se observa como las masas que se desorben a partir de 3A son la masa 20 y la 40. Las masas 2, 16, 17 y 18, se desorben en cada incremento de temperatura.

En el siguiente experimento, inyectamos nuestra concentración de ATP 1mM con el mismo volumen de 15 pulsos de 100ms con 1000mbar de presión en la válvula. **Realizamos desorción flash a un valor de corriente constante** en el filamento del horno de bombardeo electrónico, como instrumento o técnica para entender que masas son las que primero se desorben. Encendido del filamento hasta 3A en 5 minutos. El tiempo de captura del cuadrupolo es de 1s (**figura 5.55**).

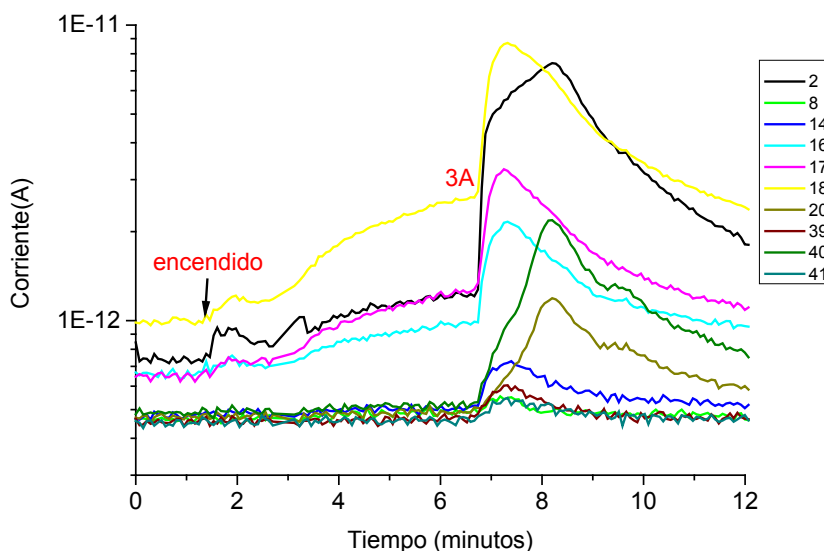


FIG 5.55: TPD del ATP 1mM. Encendido del filamento del horno hasta 3A en un intervalo de 5 minutos. Representamos la corriente del cuadrupolo en función del tiempo (MID).

En este experimento se observa (**figura 5.55**) una desorción prácticamente instantánea para 3A de corriente. Junto con la masa 18 se desorben las masas 8, 14, 16, 17, 39 y 41. Posteriormente, se desorben la masa 2, junto

con la masa 20 y 40. Según la **figura 5.55** con la desorción flash hacemos que desorba primero el Nitrógeno, desapareciendo rápidamente. Sin embargo los iones del Fosforo y del Sodio, no se desorben totalmente. Esto lo hemos podido comprobar con el XPS. El Nitrógeno prácticamente desaparece y tanto el Fosforo como el Sodio bajan en intensidad, por lo que permanecen en la superficie.

5.3.4.2 ATP 32,6mM

Cuando la inyección se realiza a alta concentración pueden aparecer problemas derivados de la precipitación del soluto en la válvula.

El cuadro de inyecciones con la concentración de ATP 32,6mM es el siguiente:

Nº inyección	pulsos	Tiempo (ms)	Frecuencia entre pulsos (s)
1	1	100	--
2	2	100	15
3	4	100	15
4	8	100	15
5	2x8	100	15
6	2x(2x8)	100	15 (2 minutos entre bloques)

Tabla 5.21: Cuadro resumen de las inyecciones secuenciales de ATP 32,6mM sobre una muestra de Cobre.

En la última inyección del bloque de ATP a 32,6mM, hemos intentado realizar el máximo recubrimiento posible en el monocristal de Cobre 110. Finalmente se precipita el soluto, y hace de tapón sobre la salida del siguiente pulso de inyección (**figura 5.57**).

Al tener el soluto precipitado sobre el orificio de salida (**figura 5.56**), hace que en cada inyección cambien las condiciones de concentración, así como la posibilidad de que disolución y soluto viajen hasta la superficie de la muestra. Este problema no lo hemos tenido en la concentración de 1mM de ATP.

Prueba de los cambios apreciados en las inyecciones con la concentración de 32,6mM, se ven en las intensidades de los picos mediante XPS (**figura 5.57**). Al normalizar las intensidades (sobre el máximo de cada uno de los picos de fotoemisión) de los picos más representativos de la molécula ATP y del Cobre, se aprecia como el recubrimiento no es homogéneo hasta la quinta inyección, ya que la formación del soluto en la salida de la válvula cambia las condiciones de deposición de la molécula, así como la posibilidad de que lleguen microgotas en espray hasta la superficie.

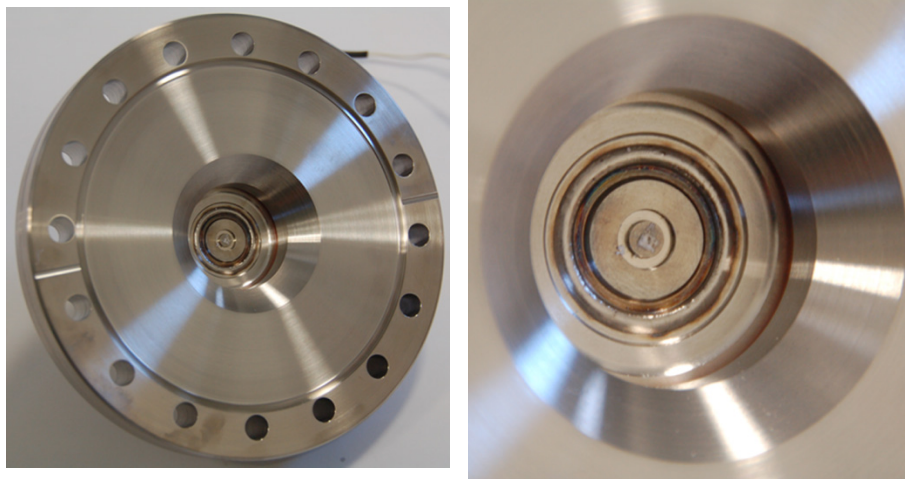


FIG 5.56: Fotografías de la brida DN100CF de la cámara INTRO. **Derecha:** En el orificio de salida de la VDA se encuentra precipitado el soluto (ATP 32,6mM).

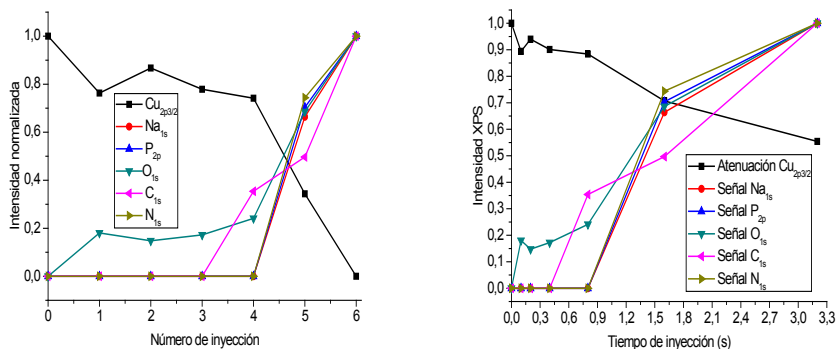


FIG 5.57: **Izquierda:** Intensidad normalizada sobre el máximo de cada uno de los picos de fotoemisión (Cu_{2p}, Na_{1s}, O_{1s}, C_{1s}, N_{1s}). **Derecha:** Grafica de atenuación del Cobre y recubrimiento de la molécula de ATP.

Hemos comprobado el recubrimiento a partir de la quinta inyección, haciendo uso de los factores de sensibilidad S a $54,7^\circ$ respecto al espectrómetro o detector de electrones con los rayos-X, sabiendo la intensidad de los picos de fotoemisión obtenidos en los espectros XPS, posteriores a cada inyección:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i}$$

	S	I ₅	I ₆	I ₅ /S	I ₆ /S
O_{1s}	0.711	637,7	827,8	896,9	1164,27
C_{1s}	0.296	186,6	375,6	630,4	1268,91
N_{1s}	0.477	215,9	290,3	452,62	608,59
Na_{1s}	1.685	258,3	389,1	153,29	230,91
P_{2p}	0.486	150,4	213,7	309,46	439,71

Tabla 5.22: Valores de la Sensitividad S y la Intensidad en cps de los principales picos de fotoemisión de la molécula de ATP.

Sabiendo la fórmula del ATP (disodium salt): C₁₀H₁₄N₅Na₂O₁₃P₃, quitando el hidrógeno que no puede detectar XPS, podemos calcular cuantitativamente si el recubrimiento originado por la inyección se corresponde a la molécula del ATP.

	C _{1s}	N _{1s}	Na _{1s}	O _{1s}	P _{2p}	Total
ATP	0.30	0.15	0.06	0.39	0.09	0.99
C5	0,25	0,18	0,06	0,36	0,12	0,97
C6	0,34	0,16	0,06	0,31	0,12	0,99

Tabla 5.23: Concentración de los elementos químicos de la molécula ATP, a partir de la quinta inyección.

En la inyección de 32,6mM, vemos como la concentración del ATP no sigue un patrón de recubrimiento proporcional con el número de inyecciones, debido al cambio de concentración que se produce justo en la salida de la válvula de pulsos.

Si comparamos la **figura 5.57** de atenuación con la **figura 5.44** de 1mM, sabemos que el recubrimiento es visible en el Cobre a partir de 1,5s de tiempo de inyección, con las mismas condiciones de incremento de presión, velocidad de bombeo y temperatura. El recubrimiento del Cobre, se mide por la atenuación de la señal del pico de XPS de cobre Cu_{2p}. Debido a los problemas de precipitación en el orificio de salida de la válvula (**figura 5.56**), hemos conseguido un recubrimiento no homogéneo de ATP en cuanto a la estequiometría.

Después de tener la muestra recubierta con ATP, hemos podido realizar un **TPD** (desorción flash) que nos ha servido para realizar el primer ciclo de limpieza del monocristal de Cobre. El MID del cuadrupolo nos va a permitir realizar un estudio cualitativo para entender la dinámica de desorción de las masas que se han depositado sobre la muestra. Según vemos en la **tabla 5.23**, tenemos una gran cantidad de Fosforo. Podemos estudiar cómo se desorben las distintos compuestos del Fosforo sobre la muestra de Cobre (110).

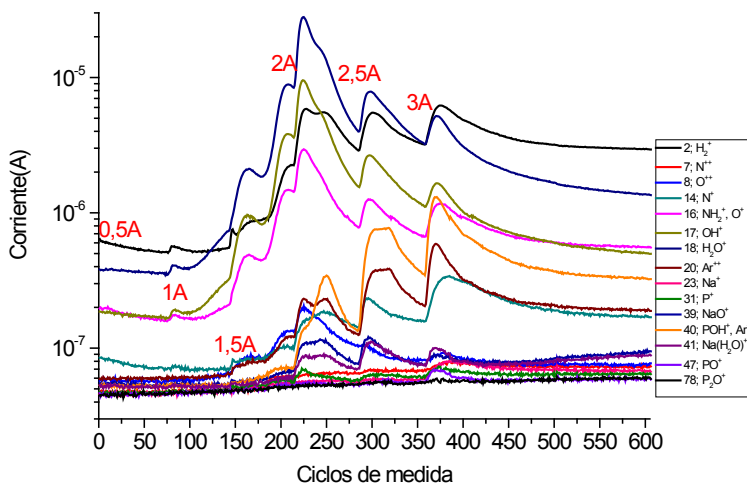


FIG 5.58: TPD del Cu con ATP 32,6mM. MID frente a los ciclos de medida del cuadrupolo.

El método de calentamiento de la muestra es el siguiente: Con pasos de 0,5A en el filamento del portamuestras de bombardeo electrónico durante 5 minutos, hasta la máxima corriente del filamento de 3A. Posteriormente 20 minutos a esa corriente, y su posterior apagado. El valor de la temperatura se ha medido con un pirómetro.

Ciclo	Corriente (A)	Voltaje (V)	Tem (°C)	Presión (mbar)
	0,5	0,7	<240	$2,6 \cdot 10^{-10}$
80	1	2,1	<240	$3 \cdot 10^{-10}$
145	1,5	3,8	250	$1,1 \cdot 10^{-9}$
216	2	5,8	290	$1 \cdot 10^{-8}$
287	2,5	7,9	380	$4,2 \cdot 10^{-9}$
359	3	10,2	487	$6,4 \cdot 10^{-9}$
608	3	10,2	500	$6 \cdot 10^{-9}$
716	0	0	<300	$7,5 \cdot 10^{-10}$

En la **figura 5.58** se observa como es el agua el principal componente de la desorción. La cámara SMS no posee agua antes del encendido del filamento, ya que se encuentra a una presión base de $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Toda el agua que se ve en el espectro forma parte de la disolución que ha sido inyectada sobre la superficie de Cobre. Se observa la primera desorción debida íntegramente a la muestra cuando el filamento está a 1,5A y la temperatura está subiendo lentamente por encima de los 250°C. Entre 1,5A y 2A se observa un escalón asociado al agua y a las masas de óxidos de Sodio y

Fosforo. A partir de 2A es cuando realmente se produce la desorción de las moléculas adheridas a la superficie del Cobre.

En cuanto al Fosforo, que sabemos que no desaparece (XPS de las inyecciones de 1mM), se observa en la **figura 5.59** el MID de las masas asociadas a los iones de Fósforo: P^+ , PO^+ , P_2O^+ .

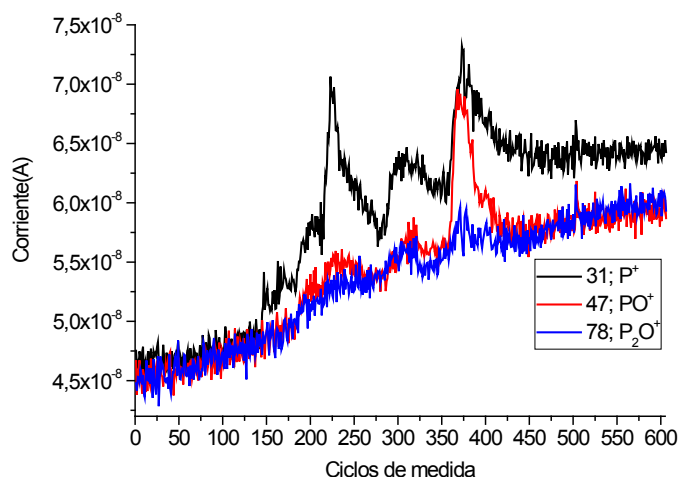


FIG 5.59: TPD del Cu recubierto de ATP 32,6mM. MID de las masas asociadas al P^+ , PO , P_2O .

En la **figura 5.59** se observa una gran desorción asociada al P^+ y al PO^+ cuando la muestra alcanza los $487^\circ C$, asociados a los 3A de corriente del filamento. La corriente de iones asociada al P^+ se mantiene hasta que disminuye a la curva base en el momento en que el filamento se apaga.

Con el método de desorción flash, es difícil calcular la Energía de desorción por medio de la ecuación de Wigner-Polanyi, ya que el factor de frecuencia no es lineal y la curva no se puede ajustar a una exponencial, debido al flash de aumento de corriente. Este modo de realizar TPD, nos sirve para realizar una estimación de las temperaturas de desorción para un recubrimiento, y para aprender sobre la cinética de los compuestos en la superficie de Cobre.

Finalmente, con este método rápido y no agresivo con las soluciones líquidas (inyección y desorción selectiva), es posible estudiar multitud de compuestos orgánicos que no pueden ser sublimados mediante métodos térmicos como sucede con los evaporadores moleculares.

5.4 Conclusiones

La inyección de disoluciones líquidas en un entorno de ultra alto vacío constituye una alternativa válida para la deposición de capas orgánicas en vacío. Es una buena técnica en los casos en los que se desea conservar la estructura molecular, como sucede en las muestras biológicas.

Existen multitud de factores que intervienen en el momento de la inyección y que determinan el éxito del mismo como método de deposición de capa fina.

- Presión de vapor del disolvente.
- Temperatura.
- Concentración o molaridad de la disolución. La molaridad de la disolución es un factor importante a la hora de prevenir la formación de precipitados en la salida de la válvula.
- Tipo de bomba de vacío usada en el proceso y velocidad efectiva de la bomba a distintas presiones.
- La mayor parte de la disolución se evapora en el mismo instante de la inyección, si bien esto se puede controlar con las bombas de vacío.
- Geometría de inyección (vertical y horizontal). Diámetro de salida de la válvula. Distancia entre válvula y muestra.
- Presión en la cámara de inyección y presión diferencial entre la cámara de vacío y la disolución. Tipo de gas de arrastre y presión de arrastre.
- Tiempo de inyección y frecuencia entre pulsos.

Teniendo en cuenta todos estos aspectos, la inyección de disoluciones líquidas en vacío permite:

- Depositar moléculas (orgánicas, inorgánicas, nanopartículas) desde disoluciones líquidas en un ambiente limpio y controlado de ultra alto vacío.
- Constituye una alternativa válida y tecnológicamente fiable y simple, comparable con otros métodos similares como es 'electrospray'.
- El recubrimiento sin llegar a ser homogéneo es controlado fácilmente con el tiempo de inyección para una presión de trabajo conocida. En el caso de muestras biológicas la presión siempre será la atmosférica.
- El mecanismo de inyección mediante spray se puede controlar a través del gas de arrastre de la inyección.

Las ventajas de la técnica son las siguientes:

- Método de inyección simple, rápido y eficiente.
- Preparación experimental estándar en un equipo de vacío (horneo y desgasificación de todo el sistema experimental).

- Económicamente barato, con un equipamiento mínimo (válvula de pulsos y electrónica de control).
- Deposición de disoluciones líquidas desde un ambiente de UHV (muestras limpias y cristalográficamente ordenadas).
- La limpieza de la válvula es sencilla. Purga con agua mQ, Nitrógeno gas o aire comprimido, desde presión atmosférica.
- Inyección de muestras biológicas de interés general (aminoácidos, proteínas, etc,...), desde presión atmosférica y temperatura ambiente, garantizando la supervivencia natural de la especie.
- Cualquier tipo de disolución es posible inyectarla (inorgánica, nanopartículas, etc,..), siempre que no ponga en riesgo la válvula y la cámara de vacío.

Las desventajas de la técnica son las siguientes:

- La concentración de la disolución puede obturar el orificio de salida de la válvula, dando lugar a fenómenos de evaporación desde los propios cristales formados en la salida, así como una obturación total de todo el sistema. Se recomienda para minimizar este efecto realizar las inyecciones en vertical.
- El soluto `viaja` en el interior de las gotas del disolvente, si bien este se reparte por toda la cámara de vacío. El recubrimiento no es homogéneo. Las gotitas dentro del espray impactan contra la muestra depositando el soluto en su superficie.
- El soluto se reparte sobre la superficie externa de las gotitas del espray. Al evaporarse se quedan pequeñas zonas de la superficie de la muestra sin recubrir. (Como le sucede al Cobre con el ATP).
- La inyección causa un abrupto incremento de la presión. Los medidores de vacío no deben ser de cátodo caliente (Bayard-Alpert). Lo mismo sucede para el espectrómetro de masas cuadrupolar, que no debe conectarse durante las inyecciones por peligro de combustión del filamento.
- El aumento de presión obliga a realizar las inyecciones en una cámara aneja a la cámara de análisis para minimizar la contaminación. Es determinante minimizar el tiempo de recuperación de vacío, para que las muestras se encuentren lo menos contaminadas posibles.
- La interacción finalmente ocurre entre la muestra y la disolución (soluto más disolvente), por lo que en la superficie de la muestra queda el soluto y los contaminantes que contenga la disolución (fotografías SEM). Es vital utilizar disoluciones muy puras y cuidar al máximo el canal de inyección (jeringuilla, conductos de teflón, tuberías de acero inoxidable del sistema de inyección y el cuerpo interior de la válvula de pulsos).
- Para superficies metálicas como es el caso del Cobre, la inyección de una disolución acuosa no afecta posteriormente a la interacción del soluto sobre la superficie.

Capítulo 6.

Simulación de Atmósferas Planetarias. Marte

6.1 El planeta Marte y su atmósfera

Marte es, hasta la fecha, el planeta del Sistema Solar donde hay más probabilidades de encontrar indicios de vida. Es un planeta telúrico o rocoso, con varias similitudes con la Tierra. En la actualidad es frío y seco, con una temperatura media de -46°C , mucho contraste entre estaciones (-60 a -5°C) y una atmósfera tenue de 7 milibares, dominada principalmente por dióxido de carbono.

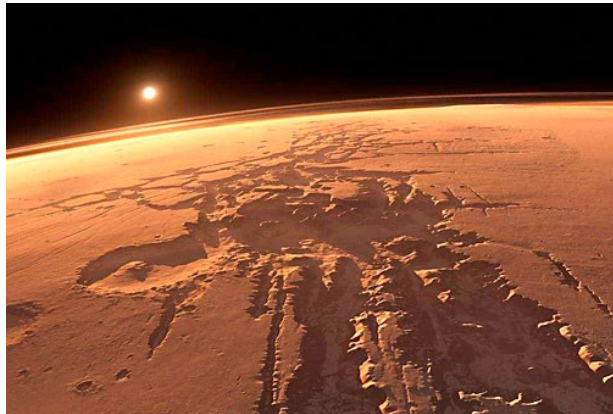


FIG 6.1: (Créditos: NASA/MRO) Superficie de Marte.

Las misiones espaciales que lo han explorado (**figura 6.1**) han observado huellas en superficie de un pasado en el que la morfología del planeta era diferente. Dichas huellas se encuentran tanto en el paisaje marciano como en las rocas. La presencia de un fluido, posiblemente agua, queda de manifiesto en la presencia de cauces secos de ríos, depósitos sedimentarios y extensas cuencas. En el hemisferio norte destaca una gran depresión llana que se ha interpretado como el lecho de un antiguo océano, el Océano Boreal. El análisis de la topografía ha revelado la presencia de dos posibles líneas de costa, formadas por la erosión del agua a medida que el océano iba desapareciendo. Las rocas marcianas contienen minerales que debieron formarse en presencia de agua, como sales hidratadas de magnesio y hierro, o arcillas de alteración de minerales de rocas volcánicas. A partir del análisis de estos minerales se pueden averiguar ciertas condiciones ambientales. Los óxidos como hematites, que le dan ese aspecto rojizo a la superficie y los sulfatos de hierro, indican que el agua de donde se originaron debía ser ácida.

Tras el período húmedo, Marte debió sufrir un grave cambio climático que le hizo perder la mayor parte del agua superficial. En la actualidad se

encuentra en forma de hielo en el interior de cráteres, entre las capas de los polos, en el permafrost o como parte de la estructura de minerales como las sales anteriormente mencionadas. Aunque el hielo no es un elemento que indique habitabilidad, se ha discutido que se pueda producir hoy en día la descongelación en el subsuelo, debido a gradientes térmicos locales, para formar acuíferos potencialmente habitables. Esta es una de las razones por las que las próximas misiones al planeta contemplan la posibilidad de perforar y analizar el subsuelo (misión Insight [87]). Por otro lado, los sensores de las recientes misiones han detectado en superficie la formación erosiva de torrenteras en los taludes de algunos cráteres y valles, así como de las denominadas "arañas" (cuencas de cientos de metros que tienen hendiduras radiales y que parecen evolucionar estacionalmente) que aparecen a latitudes altas y podrían deberse al paso estacionario del agua por el estado líquido.

Uno de los recientes descubrimientos de mayor interés para la Astrobiología es la detección de metano asociado a vapor de agua en la atmósfera marciana (a través de las sondas Mars Global Surveyor y Mars Express). El origen de ese metano está en discusión, pudiendo ser biológico a través de microbios, o por desgasificación volcánica y también por la alteración de algunas rocas. Al margen del origen, lo que se ha confirmado es que la fuente tiene de ser actual, ya que las radiaciones que llegan a la atmósfera de Marte destruyen el metano en tiempos relativamente cortos. Una posibilidad es que, el gas se haya originado en el pasado, pero se conserve en el subsuelo, dentro de algunos minerales como los denominados clatratos [88]. Estos minerales son hielos de agua con una cavidad interior en donde se pueden almacenar gases. Los cambios de presión y temperatura afectan a su estabilidad, y al destruirse liberan el metano.

La atmósfera Marciana, como hemos dicho está compuesta principalmente por CO₂ (dióxido de carbono) y tiene una presión superficial media de 600 pascales (6mbar).

A 6mbar de presión la densidad atmosférica es menor que en la tierra a 1000mbar, por lo que la temperatura de la superficie de Marte está controlada principalmente por el calentamiento solar y por el posterior enfriamiento infrarrojo radiado hacia la atmósfera y el espacio. Durante el día los kilómetros más bajos de la atmósfera, y durante la noche las últimas decenas/cientas de metros, son los que se ven afectados por intercambio de calor con la superficie y por la absorción de radiación infrarroja del Sol y la superficie y la re-emisión de radiación a la superficie, el espacio y el resto de la atmósfera. Comparado con La Tierra, para las mismas condiciones (de velocidad de viento, cielos claros, etc.) la atmósfera de la Tierra intercambia más calor con su superficie que la tenue atmósfera marciana.

En el caso de Marte el efecto invernadero causado por el CO_2 hace subir sólo 3K la temperatura del planeta. La temperatura de la superficie puede alcanzar valores por encima del punto de congelación de la Tierra (0°C), sin embargo el agua líquida es inestable en el planeta debido a que la presión atmosférica está por debajo del punto triple del agua, por lo cual el hielo de agua sublima directamente en forma de vapor.

A pesar de que Marte es más pequeño (tiene un 11% de la masa de la Tierra) y está un 50% más alejado del Sol que la Tierra, el clima de Marte tiene importantes similitudes con el caso de la Tierra. Por ejemplo, existen casquetes polares, eras glaciares, cambios estacionales y patrones meteorológicos. La posición de Marte con respecto al Sol, hace que se encuentre dentro de la llamada zona de habitabilidad [89]. Marte es motivo de interés para planetólogos y climatólogos. Sin embargo, se constata que también existen diferencias importantes con La Tierra, tales como la ausencia de agua líquida en forma estable y una inercia térmica mucho más baja.

Dentro del ciclo meteorológico de Marte, es muy importante el polvo que hay en su atmósfera [90]. El polvo, que es elevado de la superficie por los vientos, sirve como núcleo para inducir la formación de nubes (**figura 6.2**). Estas nubes se pueden formar hasta 90km sobre la superficie del planeta. Son nubes tenues que, en general, solo se distinguen en el reflejo del sol por la noche.

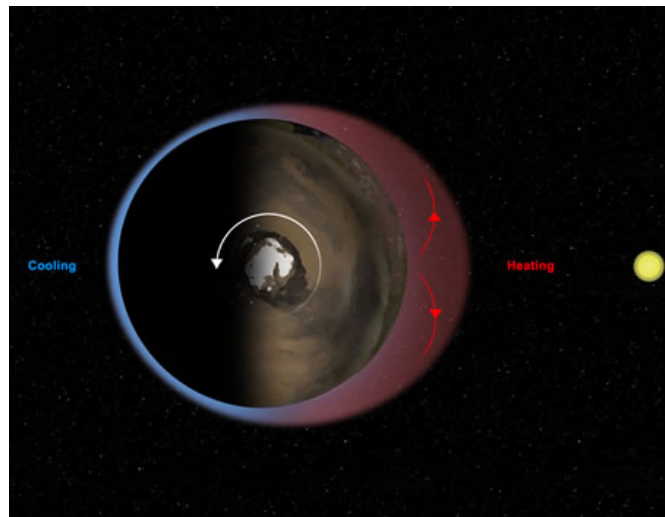


FIG 6.2: (Créditos: NASA/JPL-Caltech/Ashima Research/SWRI). Representación del ciclo térmico de Marte que favorece las tormentas de polvo.

Los aerosoles atmosféricos (partículas minerales del tamaño de micras, como hematites), que dotan a la atmósfera Marciana de ese color rojizo

característico, son elevados del suelo a la atmósfera a través de vientos, circulaciones ascendentes convectivas, torbellinos o *dust-devils*; plumas de polvo y tormentas globales que pueden cubrir el planeta por completo de polvo [91]. Debido a su pequeño tamaño quedan en suspensión un tiempo hasta que, poco a poco, por acción de la gravedad, se van depositando lentamente aclarando la opacidad de la atmósfera. Este ciclo está todavía pobremente caracterizado, y las propiedades apantalladoras del polvo frente a radiación son todavía desconocidas [92]. (La cámara MARTE es capaz de depositar polvo en vacío de manera similar a como sucede en el planeta y por tanto, sirve para realizar una estimación de la capacidad de apantallamiento del polvo, frente a la radiación UV).

El proyecto REMS trata de determinar las principales variables meteorológicas en la superficie de Marte mediante una estación meteorológica robotizada. El 'Curiosity', transporta esta estación meteorológica, para aportar los datos climáticos, del cráter Gale [93] (lugar donde amartizó el vehículo).

6.2 MARTE

Con el regreso de misiones espaciales a Marte con el objetivo de explorar la atmósfera y el suelo para estudiar la habitabilidad del planeta rojo, la NASA ha vuelto a mostrar interés por este planeta desde que fueron enviadas las primeras misiones Viking's [3]. En este sentido se ha hecho imprescindible el desarrollo de nueva instrumentación capaz de detectar con mejor resolución y precisión las principales variables que determinan la meteorología en la superficie del planeta [7]. Estas variables son la presión, la temperatura del aire y del suelo, la dirección del viento, la humedad relativa y la radiación ultravioleta. Las ventajas que aportan los experimentos en un sistema de simulación son muchas y variadas, empezando por la minimización del coste de la misión ya que permite ser probado con garantías de éxito antes de ser lanzado al espacio cualquier dispositivo, y recreando ambientes que permitan cruzar multitud de variables en las que finalmente el aparato se vea afectado cuando se encuentre en la superficie del planeta obteniendo datos. Por tanto la simulación espacial y más concretamente la planetaria, permite recrear distintos ambientes mediante el uso de entornos de vacío.

La principal ventaja y diferencia de la maquina MARTE con respecto a otros sistemas de simulación de ambientes planetarios, es la modularidad que se traduce en poder aumentar y disminuir el volumen, y con ello la posibilidad de realizar distintos tipos de simulaciones, incluyendo la deposición de polvo. Otros sistemas de vacío han sido específicamente desarrollados para el estudio de muestras biológicas en condiciones ambientales de distintos

objetos planetarios como PASC [21], o específicos en Marte como MESCH [30]. Otros fueron diseñados como grandes sistemas, en los que se deseaba estudiar el comportamiento de instrumentación y sensores en condiciones de tormentas de viento y polvo en la superficie del planeta, como MARSWIT (Martian Surface Wind Tunnel) [28], o el túnel de viento de la universidad de Oxford [25], y el de la universidad de Aarhus [29]. Por último se encuentran los sistemas comerciales de cámaras climáticas, pensadas para estudiar el comportamiento térmico de instrumentación y de validar expresamente el protocolo DHMR.

En la cámara MARTE, hemos intentado aproximarnos a las condiciones ambientales de la atmósfera del planeta Marte, tanto en los Polos como en el Ecuador. Las características de la cámara de vacío están basadas por tanto en las condiciones climatológicas de Marte.

- Composición gaseosa: Fundamentalmente dióxido de Carbono (95,3%) con un (2,7%) de Nitrógeno, (1,6%) de Argón y trazas de Oxígeno (0,15%), monóxido de Carbono (0,07%) y vapor de agua (0,03%)
- Presión total: Entre 1 y 7mbar
- Temperatura: Entre 150K y 280K (La temperatura en la superficie del planeta depende de la latitud y presenta variaciones estacionales. La temperatura media superficial es de unos 209K (-46°C). La variación diurna de las temperaturas es muy elevada como corresponde a una atmósfera tan tenue. Las máximas diurnas, en el ecuador y en verano, pueden alcanzar los 20°C o más, mientras las máximas nocturnas pueden alcanzar fácilmente -80°C. En los casquetes polares, en invierno las temperaturas pueden bajar hasta -130°C.)
- Polvo Marciano: Deposición de polvo compuesto por partículas de hierro magnético y no magnético y otros metales
- Radiación Solar UV

Todo este conjunto de cambios ambientales es registrado mediante software desarrollado ad-hoc con LabView® (ver **anexo**), en el que recogemos las señales de los sensores, que nos permiten observar en tiempo real, fenómenos de absorción y desorción que ocurren en la superficie interna de la cámara de vacío, como en las muestras a estudiar.

6.2.1 Presión

Debido a la complejidad de los fenómenos atmosféricos que aparecen en Marte, se ha diseñado un sistema integral que permite controlar y monitorizar la presión, así como la composición residual de gases para adecuarla a las variables conocidas. Para controlar la presión y la temperatura hemos utilizado un sistema de PID como el descrito en la **sección 3.2.7**.

La cámara MARTE, está formada por dos cámaras de vacío, unidas mediante una válvula electro neumática.

Para controlar la presión, hay que tener en cuenta las principales variables que aparecen en la ecuación de estado de los gases perfectos o ideales:

$$PV = nRT$$

Para recrear la atmósfera Marciana en MARTE, tenemos la complejidad adicional de diferentes gradientes de temperatura que existen en la campana. Es decir, el portamuestras se encuentra a una temperatura que simula el suelo de Marte, en torno a los 200K, los anillos de refrigeración interior se encuentran a 77K y la pared externa de la cámara de vacío está a temperatura ambiente, unos 300K.

En la cámara MARTE, necesitamos contar con un controlador automático de presión que nos ayude a introducir o quitar 'gas', de la mejor manera. Cuando se utiliza este controlador (RVC 300 de Pfeiffer), realizamos el control de dos modos diferentes. El primer modo, **ajustando la presión** con respecto a un sensor de referencia, y el segundo modo controlando el flujo de gas.

En el primer modo, el de ajuste de la presión con respecto a un sensor de referencia, se puede realizar de dos maneras. En ambos casos el sensor de presión, nos da un valor de referencia que es comparado con el valor nominal y efectúa una acción sobre la válvula, para compensar la pérdida o ganancia de presión. Esas maneras són:

- **STD:** Control de presión con flujo variable de entrada de gas (**figura 6.3**). El controlador programa una acción para cerrar la válvula a una determinada presión y abrirla a otra. La válvula de control regula la entrada de gas al sistema de vacío para una velocidad de bombeo determinada, que puede variar en el tiempo. Este sistema es el habitual en las cámaras de vacío, en las que la bomba está continuamente en funcionamiento, y se modifica la entrada de los gases mediante una válvula automática de control. La válvula puede ser de mariposa para grandes volúmenes (RME005 de Pfeiffer), como en la CA, o de aguja para pequeños volúmenes y cambios mínimos de temperatura, como en la CP (EVR116 de Pfeiffer).
- **INV:** Se realiza el control ajustando la conductancia o velocidad de bombeo.

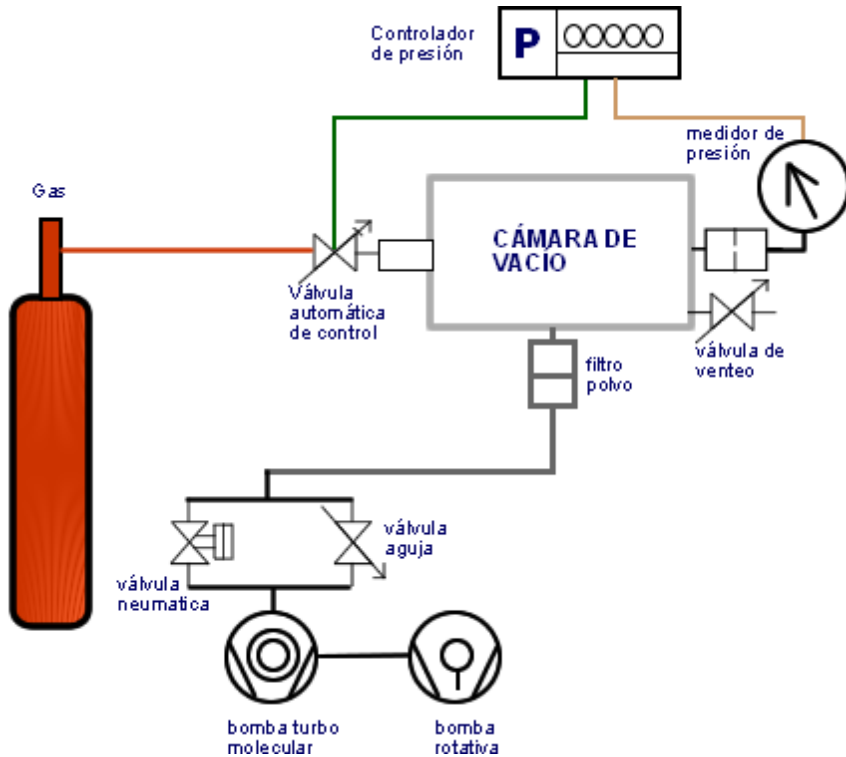


FIG 6.3: Esquema STD del control de presión. Se mantiene fija la conductancia de la bomba a través de una válvula de aguja, y se controla la entrada de gas a través de la válvula automática de control.

La **figura 6.4** representa un diagrama de bloques del sistema de vacío de MARTE (bombas, medidores, controladores de presión, válvulas y gases). Se muestran los principales componentes para el control de la presión en la CA y en la CP, y el control de la composición de gases de la atmósfera. En la cámara CA y CP se controla la presión en modo STD. Debido a la relación entre el volumen de CA y la velocidad efectiva de la bomba, tenemos garantías de poder realizar cambios rápidos de presión, cuando los cambios de temperatura nos obliguen a modificar los caudales de entrada de gas.

En cuanto a la CP, que se encuentra situada encima de la CA (**figura 6.4**) y separada por una válvula, se regula normalmente de la siguiente manera. Con la válvula cerrada, el control de la CP, se realiza del mismo modo que en la CA, es decir por un sistema automático de tipo STD, aunque la válvula de regulación es de aguja (EVR 116). Esta válvula permite ajustes más precisos en la entrada de gas.

En algunos experimentos es necesario abrir la válvula entre CA y CP. En ese caso, el control de presión lo podemos efectuar a través de la válvula de

control que queramos. Es decir a través de la válvula RME005 de CA o la EVR116 de CP. La elección depende de las condiciones ambientales.

En experimentos a temperatura ambiente, a veces es mejor controlar la presión mediante la válvula de ajuste fino de la cámara CP ya que tiene un tiempo de respuesta más lento, debido a que no puede trabajar con grandes caudales. Para condiciones con gradientes de temperatura, actuaremos con la válvula de la CA, ya que es en el interior de esta cámara donde se encuentra el portamuestras y los anillos de refrigeración interiores.

Una excepción notable se produce cuando se trabaja en la composición atmosférica de Marte, y se quiere simular la temperatura de los casquetes polares. En este caso, todo el CO₂ que podemos introducir desde la botella, se condensa en las superficies frías, y la composición de gas residual medido con el espectrómetro de masas es N₂ y Ar, por lo que aumentamos notablemente el consumo de gas debido a que las superficies frías ejercen de bombas criogénicas sobre el CO₂ y el H₂O. Este efecto se invierte cuando se calienta rápidamente las superficies, y en ese caso, debemos de poder actuar rápidamente sobre la válvula que estrangula la conductancia de la bomba de vacío, para poder mantener la presión constante.

Otro aspecto a tener en cuenta en el control de la presión cuando se trabaja con atmósferas singulares, es la elección de los sensores de presión. Cuando queremos un control rápido, necesitamos un sensor cuyo tiempo de respuesta sea muy rápido, como ocurre en el caso del Pirani. Pero este sensor, da una lectura de la presión en función del tipo de gas que se encuentre en la cámara de vacío. Esta observación es muy importante, ya que podemos tener un grave accidente si nos olvidamos del tipo de gas con el que trabajamos. En la CA, además del Pirani, hay un capacitivo [110mbar – 10⁻²mbar], un piezoresistivo [1mbar-1000mbar], y uno combinado Pirani-Penning [atm – 5·10⁻⁹mbar]. La elección del capacitivo y del piezoresistivo es fundamental, ya que su lectura es independiente del tipo de gas, al tratarse de un medidor directo. En cuanto al otro medidor, es bueno tenerlo en otra posición, (altura) para tener una referencia de los cambios de presión, cuando el proceso cambia su temperatura de manera brusca. En la CP, hemos instalado otro sensor capacitivo, un piezoresistivo y un Pirani.

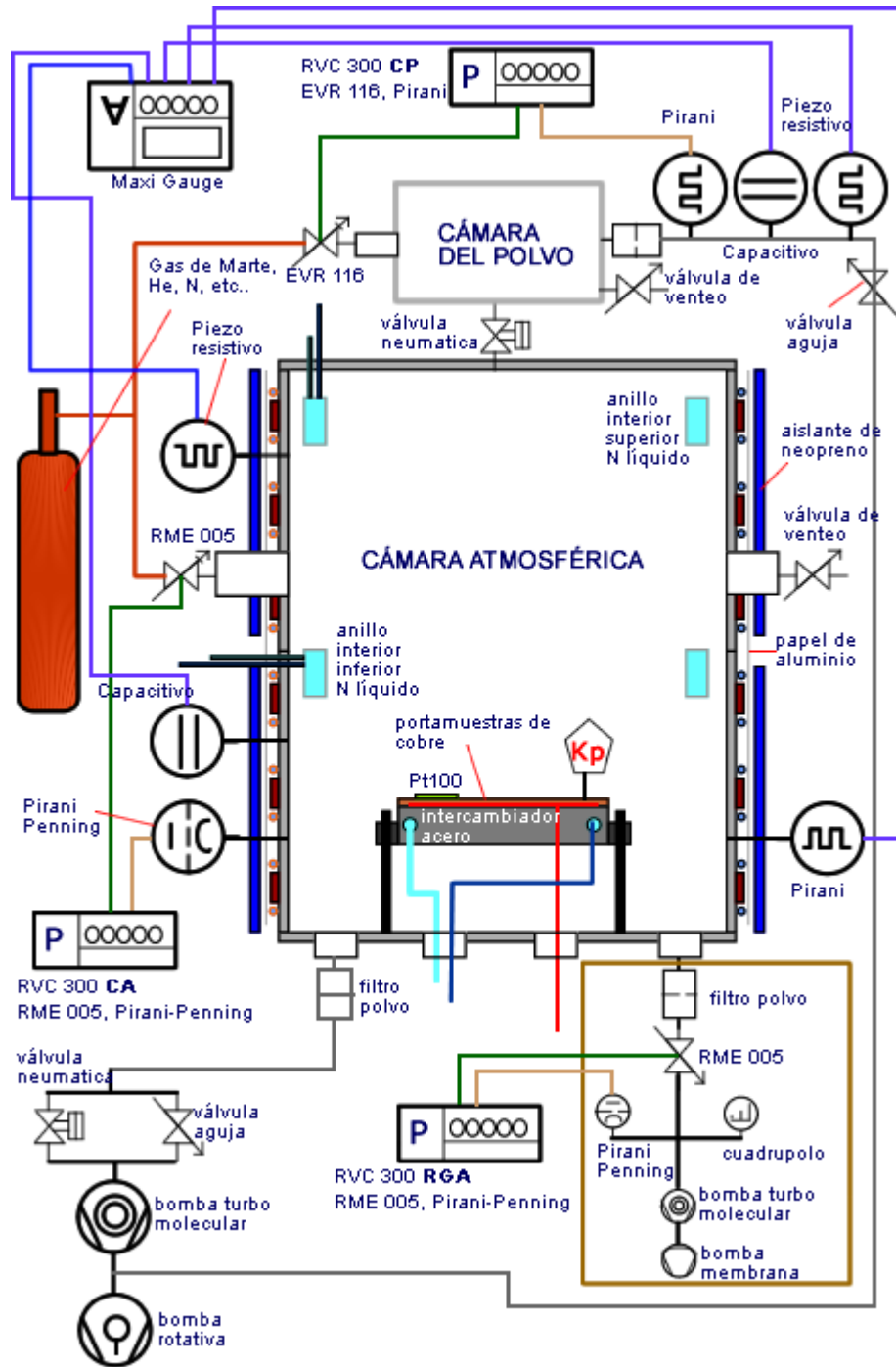


FIG 6.4: Esquema de control de presión y composición de gases de la cámara de vacío MARTE.

6.2.2 Composición de gases

La medida de la composición de los gases en el interior de la CA se efectúa de dos maneras diferentes, utilizando siempre un espectrómetro de masas cuadrupoloar [56], dependiendo del valor de presión en la que se encuentre la misma. Normalmente para experimentos con alta presión (atm hasta 10^{-5} mbar) como es el caso de Marte a 7mbar es necesario realizar un by-pass, y de este modo obtener el espectro analógico de la composición de gases mediante bombeo diferencial. El cuadrupolo o espectrómetro de masas se encuentra en un sistema aparte, que es bombeado directamente con una Turbo y que permite dejar pasar gas con una presión máxima de 10^{-5} mbar (**figura 3.8** y **3.10**). De esta manera podemos medir y caracterizar la composición de gases de nuestra cámara principal. En el caso de que la CA se encuentre a una presión $<10^{-5}$ mbar, podremos introducir el cuadrupolo en el interior de la cámara (**figura 4.29** y **4.30**) [94].

En los experimentos realizados con la atmósfera de Marte hemos utilizado dos tipos de gases, que han sido introducidos directamente en el sistema de entrada desde una botella suministrada. Esto nos garantiza fiabilidad y reproducibilidad de todos los experimentos.

- Mezcla de Marte, Utilizando como balance CO_2 . La mezcla tiene un 2,7% en volumen de Nitrógeno y un 1,6% en volumen de Argón. (experimentos con cambio de temperatura).
- Botella de CO_2 . (Experimentos sin cambios de temperatura, como la deposición de polvo UV).

6.2.3 Temperatura

Para controlar la temperatura en un sistema de vacío son necesarios tres elementos (**figura 6.5**) [65]: Un **sensor** que mida la temperatura y determine el estado del sistema, bien directamente, al estar en contacto con el cuerpo, como puede ser un termopar, o indirectamente, como un pirómetro. Un **controlador** que genere una señal que gobierne sobre el **actuador**, que es el que modifica el sistema de manera controlada, como puede ser una resistencia eléctrica o nitrógeno líquido, según queramos calentar o enfriar.

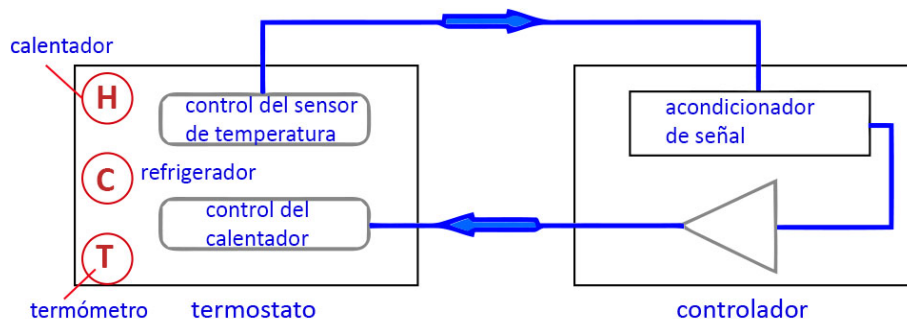


FIG 6.5: Esquema del controlador de temperatura del portamuestras de la cámara MARTE.

En la cámara MARTE es necesario controlar y monitorizar la temperatura en el portamuestras (superficie de cobre, **figura 4.20**) así como la temperatura ambiental en su interior.

La cámara de simulación MARTE, posee tres sistemas de cambio de temperatura independientes (**figura 6.6**). Dos de estos sistemas se encuentran en el interior de la cámara de vacío y el tercero en el exterior.

Los sistemas que se encuentran en el **interior** son (Hablaemos en detalle en las siguientes secciones):

- Los anillos de refrigeración ambiental de la CA (**figura 4.25**).
- Portamuestras

El sistema que se encuentra en el **exterior** es:

- Cintas térmicas de horneado, junto a un intercambiador de Cobre (**figura 6.6 y 6.7**).

6.2.3.1. Temperatura ambiental

La temperatura ambiental de la cámara MARTE es la variable física más difícil de controlar y monitorizar, ya que está influenciada principalmente por la temperatura del propio portamuestras que es un emisor de calor. También por la superficie interna de la cámara de vacío, incluyendo los anillos de refrigeración, así como la temperatura ambiental del laboratorio, ya que esta fluctúa dependiendo de la estación del año, 21°C en invierno y 24°C en verano. Por último las corrientes convectivas y de climatización que influyen en la temperatura exterior de la cámara de vacío.

Con el fin de aminorar los efectos de la temperatura del laboratorio, la cámara MARTE cuenta con un intercambiador de calor exterior (**figura 6.7**).

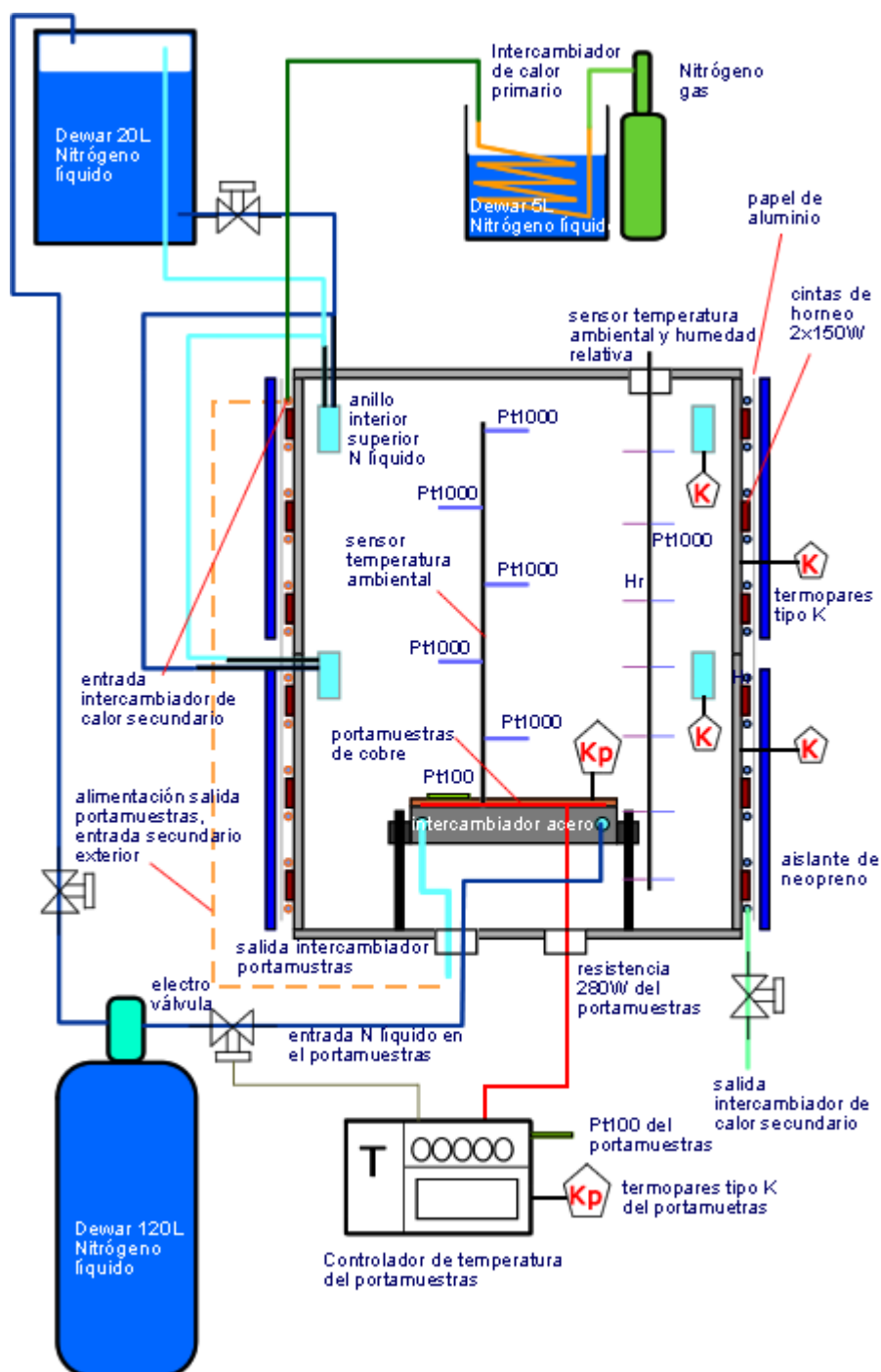


FIG 6.6: Esquema del sistema de control y monitorización de la temperatura en la cámara MARTE.

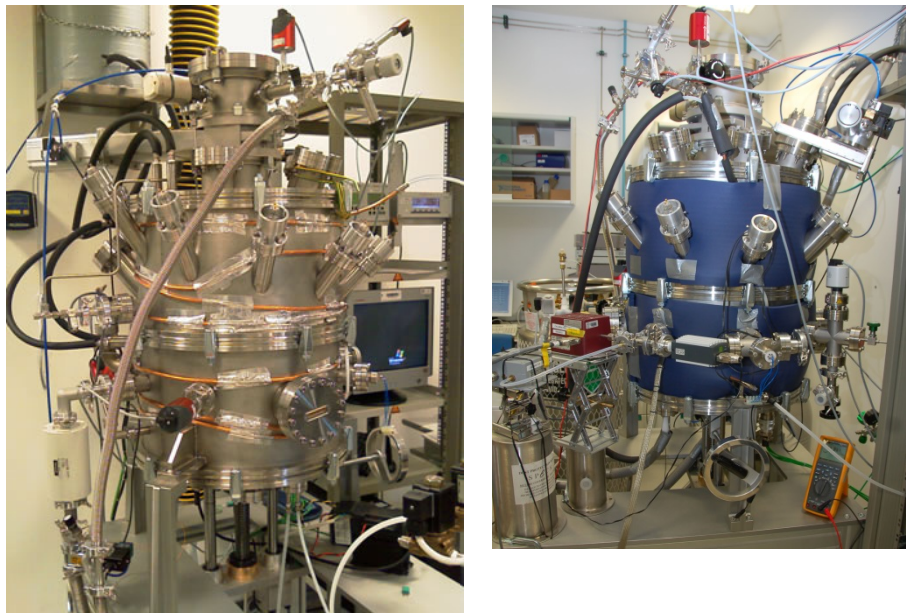


FIG 6.7: **Izquierda:** MARTE con la instalación del intercambiador de calor externo de tubo de Cobre. **Derecha:** MARTE con las cintas térmicas y el recubrimiento de Neopreno exterior.

El Intercambiador de calor exterior se encuentra en la pared externa de la CA. Lo forma una tubería de cobre de 8mm de diámetro interior (**figura 6.7**). Esta tubería se conecta a dos posibles configuraciones:

- La primera configuración posible, permite que la parte superior del intercambiador de calor exterior, se conecte con la salida de Nitrógeno líquido del portamuestras (**figura 6.6**). Esta conexión tiene sentido cuando se está bajando la temperatura del portamuestras. Es decir se reutiliza la expulsión de gas desde el portamuestras, para conseguir bajar la temperatura exterior de toda la cámara de vacío.
- La segunda configuración es similar al intercambio de calor mediante gas. En este caso se conecta con un intercambiador de calor externo, que permite circular un flujo de 1.2bar de Nitrógeno enfriado por Nitrógeno líquido a través de todo el intercambiador.

Sobre la superficie externa de la CA (**figura 6.6**) tenemos instalados dos termopares tipo K, y un circuito calefactor formado por dos resistencias de horno, cuya longitud final es de 6 metros (3m en cada cuerpo de la cámara CA) y cuya potencia es de 300W. Este circuito calefactor está controlado en potencia por un transformador variable ($0V < V_{ac} < 220V$). Controlando el flujo de Nitrógeno en salida del intercambiador de calor y el voltaje de las cintas calentadoras podemos controlar la temperatura de la superficie exterior de la CA. Este sistema se completa con un aislamiento de neopreno de 1cm de espesor, que evita la formación de escarcha en la superficie fría de la cámara de vacío, y mantiene en mejores condiciones el intercambio

térmico, entre la superficie externa de la cámara de vacío y el exterior (**figura 6.7**).

En cuanto al **interior de la cámara de vacío**, la transferencia de calor se realiza principalmente por radiación, si se considera una presión de 7mbar. En el planeta Marte, la energía en forma de radiación que llega desde el Sol y desde el suelo Marciano, se realiza mayoritariamente por radiación, ya que la atmosfera es muy tenue y está formada en su mayor parte por CO₂ a una presión de unos pocos milibares como ya se ha dicho.

Para intentar bajar la temperatura interior de CA, esta cuenta con unos anillos de refrigeración ambiental (**figura 4.25 y 6.6**). Se trata de dos anillos de acero inoxidable con un volumen interior de 2,5 litros cada uno. Cada anillo se encuentra conectado con el exterior mediante unos pasamuros que permiten inundar de nitrógeno líquido el volumen interior. Los anillos se encuentran separados 5mm del interior de la cámara de vacío, para atenuar la conducción térmica desde la pared de la cámara de vacío. El método de llenado y control se realiza a través de un dewar que está situado a 1m sobre la tapa superior de la cámara de vacío CA y por tanto actúa mediante presión gravitatoria (**figura 4.16**). A la salida de este dewar, después de una válvula de bola, se encuentra una 'T', que permite llenar en paralelo los dos anillos refrigeradores. La salida de ambos anillos se encuentra unida, y es conducida de retorno al dewar del repositorio principal. El control de llenado del dewar se realiza mediante el paso programado de una electroválvula, que está conectada a otro dewar autopresurizable de almacenamiento general de 120l (**figura 6.6**). En este sistema la principal ventaja es la de poder dejar el sistema de manera auto-controlada, siendo el gasto de Nitrógeno líquido mínimo si se mantiene la cámara en vacío y los conductos que unen el dewar con los pasamuros perfectamente aislados. Una vez que los anillos están completamente llenos de Nitrógeno el gasto es mínimo, además de asegurar un homogéneo llenado de Nitrógeno sin la formación de burbujas de Oxígeno en el interior de los mismos, ya que estas escapan por el circuito de retorno, llegando a la retroalimentación del dewar principal y escapando por la ranura que deja la tapa con el cuerpo del dewar. La monitorización de la temperatura de los anillos interiores se realiza mediante dos termopares tipo K, cada uno situado en un anillo de refrigeración.

Con el sistema descrito, es difícil controlar la temperatura ambiental, ya que existen varios gradientes térmicos que dificultan la homogeneidad de la temperatura. En algún caso han sido beneficiosos estos gradientes térmicos, que han permitido la generación de celdas convectivas, que han sido beneficiosas para los experimentos de polvo.

Por otro lado, en cuanto a la composición de gases, no ayuda el hecho de que el CO₂ es un mal conductor del calor. (Los poderes emisivos y absorbentes en un gas son función de la temperatura).

6.2.3.2. Temperatura superficial en el Portamuestras

En la cámara MARTE, el controlador de temperatura (Watlow 4FS) regula el portamuestras. En todo controlador se debe generar una señal, que gobierne sobre el actuador (calentar o refrigerar) dependiendo de la señal de entrada de nuestro termómetro. Para ver esto con más detalle nos fijamos en la **figura 6.8**, que representa el caso de control de temperatura en el portamuestras de la cámara MARTE.

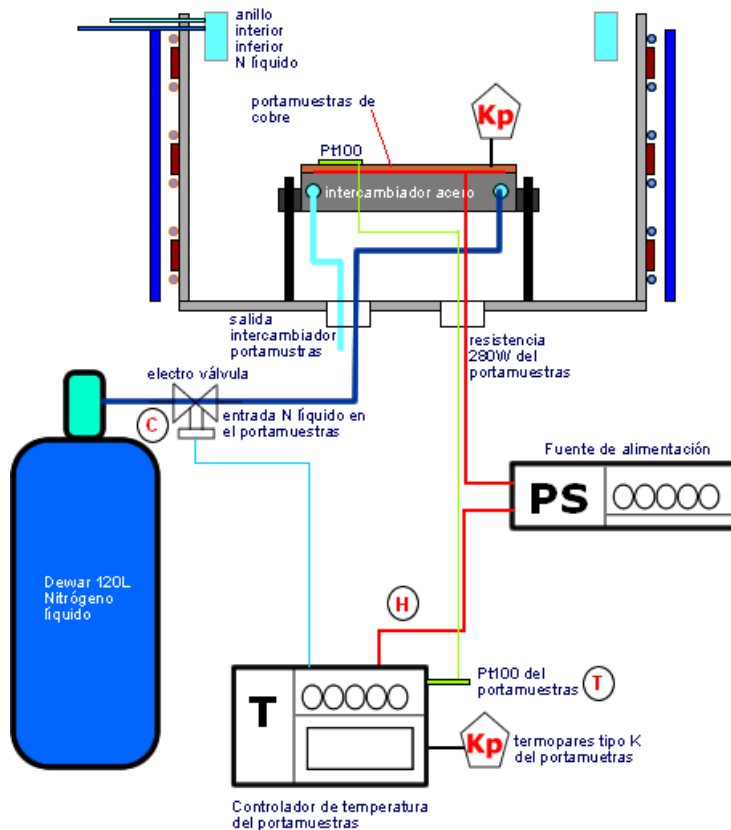


FIG 6.8: Esquema del sistema de control de temperatura del portamuestras en la cámara MARTE.

En la superficie de Cobre del portamuestras se sitúa el sensor de temperatura. El controlador de temperatura posee una entrada analógica

que proviene del sensor Pt100 y dos salidas, también analógicas. Una da una señal proporcional entre 0V y 10V, que corresponde a la salida de la fuente de alimentación, que actúa sobre la resistencia eléctrica que es el elemento calefactor del portamuestras. La otra salida da un pulso en el tiempo a dos voltajes distintos, 0V y 24V. Esta señal, sirve para que un relé actúe sobre una electroválvula y permita la salida de Nitrógeno que proviene de un dewar.

Con este sistema se puede controlar y monitorizar la temperatura del portamuestras en el rango: $[-170^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C}]$. El sistema de control se realiza mediante PID, teniendo en cuenta la masa del portamuestras y la inercia térmica del mismo.

6.2.4 Generación de polvo

El Sistema de Generación de Polvo, se encuentra en el interior de la cámara de polvo (**figura 4.15**). Consiste en un receptáculo donde se introduce el polvo, al cual se le hace vibrar, por medio de un motor dotado de un contrapeso desplazado del eje de giro (**figura 6.9**). El motor genera una vibración, sobre un sistema de tamices en serie para conseguir que el polvo salga por la parte inferior aprovechando la gravedad.

Las distintas partes se pueden ver en la **figura 6.9**.

- Sistema de anclaje a la cámara del polvo, a través de tres tornillos largos (6).
- Sistema de vibración (5).
 - Motor (2) con la masa del eje de giro desplazada (1).
 - Habitáculo para depositar polvo (3).
 - Dos tamices para filtrado de polvo (4). Con diámetros nominales de 64 micras.

El modo de funcionamiento es el siguiente:

Se soporta la parte fija al interior de la cámara del polvo a través de tres tornillos (6). Se introduce el sistema de vibración (5), con el polvo insertado previamente en (3). Este sistema apoya sobre amortiguadores y no está fijo a ningún punto de la cámara del polvo.

Cuando el sistema está montado se genera la rotación del motor (2) cuya masa del eje se ha desplazado (1), con esto se consigue que todo este sistema vibre. Lo cual hace que el polvo depositado en el habitáculo caiga a través de los tamices (4). Consiguiendo así tener una *lluvia* de polvo en la cámara atmosférica generada por la fuerza de la gravedad.

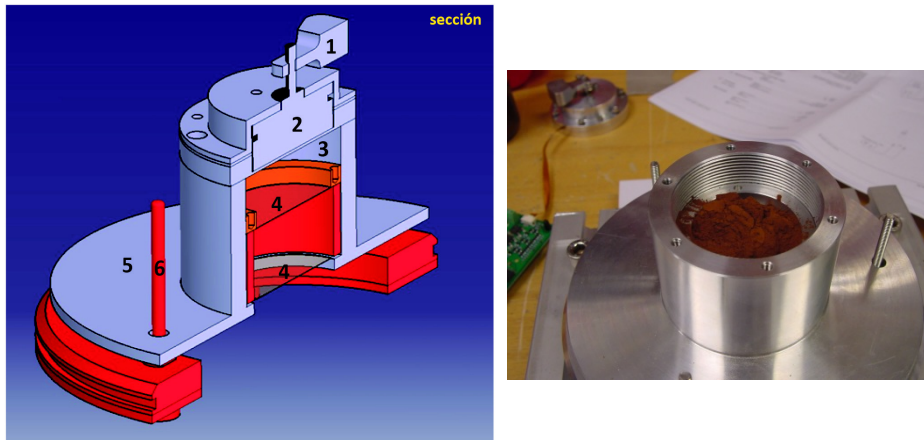


FIG 6.9: **Izquierda.** Créditos: (Javier Martín Soler, Ricardo Ferrándiz). Sección del sistema generador de polvo. **Derecha:** Fotografía del sistema generador de polvo. A la izquierda de la imagen se observa el controlador del motor. Arriba se encuentra el motor con el contrapeso. A la derecha se ve claramente el análogo de polvo Marciano sobre el habitáculo que hay entre el tamiz1 y el motor.

6.2.4.1 Análogo de polvo Marciano

El polvo en Marte tiene un origen basáltico [95], y es muy difícil contar con un material análogo en la Tierra [96]. El tipo de polvo utilizado posee muchos aspectos análogos entre los que se encuentra el magnetismo (óxido de hierro magnético) y el tamaño medio del mismo. El polvo en cámaras de simulación ha formado parte fundamental en instalaciones de túnel de viento [25, 97] con objeto de desarrollar sensores de viento (módulo y dirección) para el planeta rojo.

Hemos utilizado un tipo de polvo similar al de la Universidad de Aarhus, del departamento de Ciencias de la Tierra. El polvo se conoce como Salten Skov I [98]. Las dimensiones de los granos de polvo son inferiores a $63\mu\text{m}$, lo que determina que puedan pasar a través de nuestros tamices en el generador de polvo. Básicamente se trata de material formado por óxidos de hierro magnético y no magnético y otros compuestos con concentraciones menores. La principal diferencia con respecto al polvo de Salten Skov I es que la densidad ($1,1\text{gr}/\text{cm}^3$) es algo más del doble y por tanto cambia la composición del mismo. Nuestro análogo del polvo cuenta además con óxidos de Plomo y Uranio y no tiene óxidos de Silicio. El procedimiento para calcular la densidad del polvo es la de hacer una pastilla de 13mm de diámetro y utilizar aproximadamente 500mgr de material, en un ambiente desecado. En el proceso de realización de la pastilla, prensamos todo el material hasta 10Tm, durante 5 minutos. Sacamos la

pastilla de la prensa, la introducimos posteriormente en un horno de vacío a 5mbar de presión durante 2h y 110°C para desecarla. Posteriormente, medimos su espesor y la pesamos. De este modo obtenemos el valor de la densidad de la pastilla. Hemos fabricado dos pastillas, que nos servirán además para calcular la composición química por medio de XPS.

	Pastilla 1	Pastilla 2
masa	478,2mgr	478,8mgr

El valor de la masa es prácticamente el mismo para las dos pastillas. Ambas tienen unas dimensiones de 13mm de diámetro y 1,54mm de espesor.

$$\rho_p = \frac{M_p}{V} = \frac{2,34gr}{cm^3} = 2341Kg/m^3$$

Una vez construida la pastilla, tenemos la posibilidad de introducirla en SMS para poder realizar la técnica de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) (**figura 6.10**).

Para la realización de espectros XPS fijamos la pastilla de polvo al portamuestras de Tántalo mediante una cinta conductora de doble capa adhesiva de carbono, similar a la que se utiliza para fijar muestras en un SEM. Además, para garantizar la conductividad de la muestra en la superficie hemos fijado una pestaña de Tántalo, que nos sirve para asegurar la pastilla en su recorrido desde la cámara de introducción de muestras hasta la cámara de medida de XPS.

La composición química del polvo es fundamental a la hora de poder estimar cómo se comporta el polvo en vacío y el efecto de las corrientes o celdas convectivas que aparecen en el interior de la cámara de vacío [99]. También es importante estimar el magnetismo de las partículas [100] o bien determinar el tanto por ciento de las mismas ya que afecta de manera muy importante al recubrimiento del sensor UV, a la hora de desplazar las partículas y evitar que obturen el camino óptico del fotodiodo.

Conociendo la Sensitividad **S** de los principales picos asociados al espectro de XPS (**figura 6.10**), podemos calcular de manera aproximada la concentración atómica de cada uno de los principales elementos:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i}$$

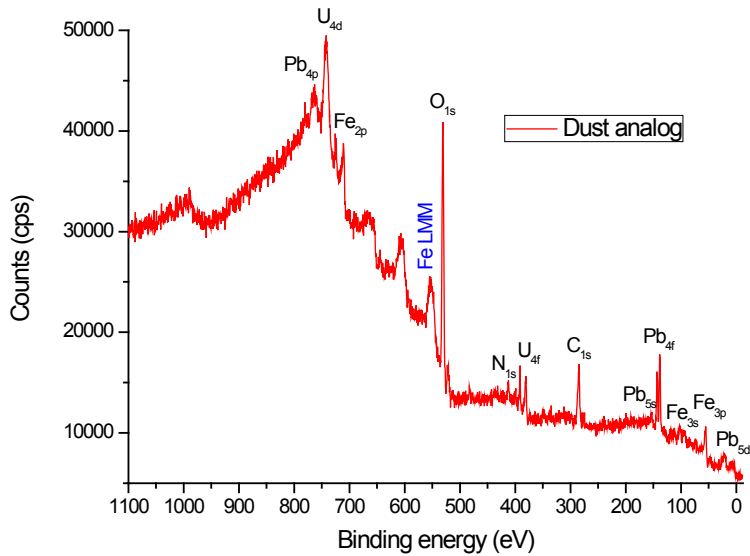


FIG 6.10: Espectro XPS del polvo utilizado en los experimentos de recubrimiento del sensor UV del REMS.

	C_{1s}	N_{1s}	O_{1s}	Fe_{2p}	Pb_{4f}	U_{4f}
S	0,296	0,477	0,711	2,957	8,329	10,315
I (XPS)	5915,8	1772,8	25119,6	5071,6	7391,7	4178,6
I/S	19985,81	3716,56	35329,95	1715,11	887,46	405,09
C%	32	5,9	56	2,7	1,4	0,7

La estequiometría según el espectro XPS, muestra una composición fundamental de Carbono y Oxígeno y elementos metálicos como Hierro, Plomo y Uranio. Casi el 60% son óxidos, principalmente de Hierro. Debido a esto, el polvo presenta un aspecto rojizo. El elemento minoritario es el Uranio, hay el doble de Plomo que de Uranio, y el doble de Hierro que de Plomo.

La **figura 6.11 izquierda**, muestra el pico XPS del Oxígeno 1s del análogo de polvo utilizado. Hemos analizado y deconvolucionado el espectro obtenido del Oxígeno y hemos obtenido tres componentes principales. Un análisis de la energía de estos componentes [67], indican que pueden ser debidos a: PbO (verde, $E_B=532,3\text{eV}$); Fe_3O_4 (azul, $E_B=529,3\text{eV}$); $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{UO}_3$ (rojo, $E_B=530,9\text{eV}$). Nuestro polvo se compone principalmente de

óxidos metálicos de Hierro, Plomo y Uranio. El principal componente es Hierro, y en el que tenemos una gran cantidad de magnetita (Fe_3O_4).

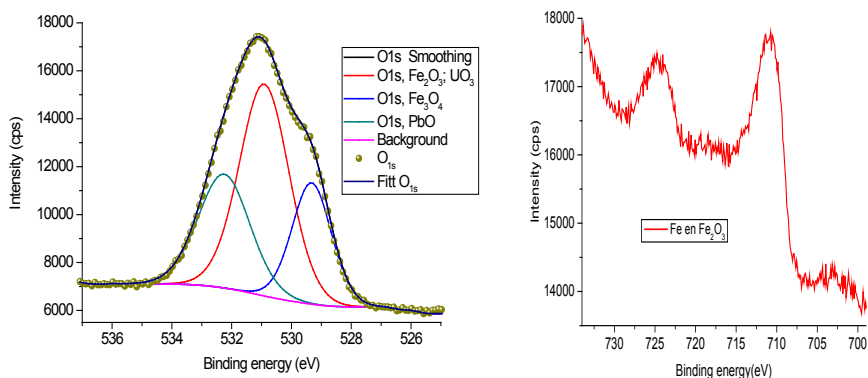


FIG 6.11: **Izquierda:** Espectro XPS del Oxígeno 1s, tomando con energía de paso 20eV. **Derecha:** Pico del Fe (Fe_2O_3), $2p_{3/2}$ con $\Delta=13,6\text{eV}$

En la **figura 6.11 derecha**, tenemos el pico del Hierro. El máximo corresponde al doblete $2p_{3/2}$ con una energía de 710,87eV e $\Delta=13,6\text{eV}$ ($2p_{1/2}$) que puede asociarse con Fe_2O_3 [67], que es el elemento principal del análogo de polvo Marciano.

Comparando con la composición del planeta Marte [95], nuestro análogo carece principalmente de óxidos de Silicio, Calcio, Magnesio, Sodio y Aluminio, y Titanio. Siendo el nivel de Magnetita comparable en tanto por ciento con el del análogo Marciano con el que se encuentra en la superficie de Marte. Por esto aseguramos que sirve para su utilización en la simulación del recubrimiento con polvo del sensor UV.

El análogo presenta un aspecto razonablemente bueno como análogo de color, magnético y de densidad para las simulaciones de deposición de polvo.

6.2.4.2 Dinámica del polvo en MARTE

En esta sección, vamos a describir los dos movimientos posibles del polvo dentro de la cámara MARTE. El polvo cae sobre la muestra dentro de la cámara MARTE, debido a la gravedad y en algunos experimentos ayudado también por la diferencia de presión. La velocidad de salida del polvo desde la CP a la CA se hace en principio y si las dos cámaras están a la misma P y T con la única acción de la fuerza de la gravedad.

Teniendo en cuenta los efectos de la densidad, viscosidad y convección del fluido en la deposición de polvo en la cámara MARTE, las condiciones de deposición se ven modificadas.

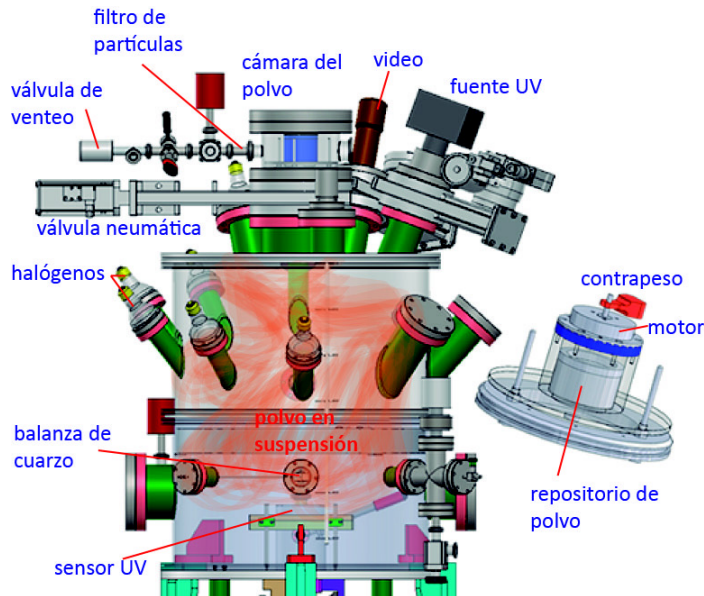


FIG 6.12: Recreación de la deposición de polvo. Movimiento browniano del polvo dentro de la cámara MARTE.

Dependiendo de la presión (densidad y viscosidad dinámica del gas) y de la temperatura, las partículas describen dos tipos de movimientos. Estos movimientos son identificados como diferenciales en el caso del polvo y en el caso de arena. La arena describe trayectorias balísticas y el polvo es capaz de mantenerse en suspensión, debido a las interacciones que mantiene con el gas de fondo, es decir se comporta con un movimiento browniano.

Al realizar las pruebas de deposición de polvo, hemos detectado que este no se comporta igual dependiendo de la presión en la que se encuentre la atmósfera. En condiciones de presión atmosférica, independientemente del gas de fondo (aire o Marte), los granos de polvo después de pasar o atravesar el tamiz se dispersan de manera homogénea sobre todo el portamuestras de la cámara de vacío, y por tanto recubren de manera homogénea el sensor UV. En este caso las partículas describen un movimiento browniano, ya que interactúan con el gas de fondo [101] (**figura 6.12**). Sin embargo el efecto de dispersión de los granos de polvo en vacío es muy distinto. Estos caen de manera vertical desde el tamiz sin sufrir ninguna interacción con el fluido de transporte. La consecuencia de esto es que al no repartirse homogéneamente sobre toda la superficie de la

cámara (cilindro de 50cm de diámetro y 60cm de longitud), cae en bloque hasta el sensor, creando una capa muy gruesa y no dando lugar al efecto de una niebla de polvo en la atmósfera. Este efecto se produce igualmente a 7mbar. En este caso las partículas describen trayectorias balísticas.

En este punto debemos tener en cuenta la diferencia de gravedad entre Marte y La Tierra.

Considerando este problema, a la hora de simular las condiciones que se producen en una tormenta de polvo en Marte, hemos de calcular el valor mínimo de presión en la cámara de vacío que nos asegure unas condiciones de dispersión lo más parecidas a las que se producen en la superficie de Marte. Calculamos el tamaño de las partículas para que se comporten de manera browniana a una presión de 7mbar en una atmósfera mayoritaria de CO₂.

Para conseguir calcular esta presión, vamos en primer lugar a calcular la velocidad límite de una partícula de polvo en el planeta Marte. Con este valor de velocidad de caída libre de la partícula, calcularemos para la cámara MARTE, cual debe de ser la densidad del fluido de CO₂ (componente principal de la atmosfera en Marte), para obtener el mismo valor de velocidad límite. Con el valor de la densidad del fluido, calcularemos el valor de presión que estamos buscando. Para realizar estos cálculos de manera sencilla pero ajustada a la realidad, adoptamos las siguientes aproximaciones:

1. La composición de la atmósfera para simular Marte es un 100% de CO₂.
2. A presiones entre 1mbar y presión atmosférica, la viscosidad dinámica del gas es independiente de la presión, por lo que es válido igualmente para aire que para CO₂.
3. Consideramos **flujo laminar** (ver **sección 2.1**) [45], el número de Reynolds < 2300 y el número de Knudsen << 0,1, debido principalmente al pequeño diámetro de las partículas de polvo y a la presión en la cámara de vacío.

	g (m/s ²)	RGA	Presión (mbar)	Temperatura K
Marte	3.7	95% CO ₂ , 2.6% N ₂ , 1.6% Ar, 0.6% H ₂ O	7	150 < T < 280
MARTE	9.8	100% CO ₂	200	300

Tabla 6.1: Diferencia de valores medios de gravedad (g), composición gaseosa (RGA), Presión y temperatura, entre el planeta Marte y la cámara de vacío MARTE.

En **Flujo laminar** la fuerza de rozamiento que limita la velocidad de una partícula esférica en caída libre viene dado por la fuerza de Stokes:

$$F_r = 6\pi R\eta v_L$$

Donde R es el radio de las partículas, v_L es la velocidad límite y η es la viscosidad del fluido.

Calculamos la velocidad límite, aplicando la Ley de Stokes, en régimen laminar [102]. Con esta velocidad límite en las condiciones de la cámara MARTE, tendremos que calcular el radio de las partículas equivalentes para conseguir la misma velocidad, o bien conseguir aumentar la viscosidad del gas, para que las partículas se comporten de manera parecida en la superficie de Marte y en MARTE.

El CO_2 , posee una viscosidad η , de $1,48 \cdot 10^{-5} \text{ Kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$ y una densidad ρ_f , (depende de la temperatura y de la presión de $1,87 \text{ kg}/\text{m}^3$, a temperatura ambiente y una atmósfera de presión) [80]. En la atmósfera de Marte a 7mbar y 280K, la densidad es:

$$\rho_f = \frac{P p_M}{RT}$$

$$\rho_f = \frac{7\text{mbar} \times 0.044 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{83.14 \cdot 10^{-3} \text{mbar} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 280\text{K}}$$

$$\rho_f = 0.0132 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Donde P , es la presión en mbar. p_M , es el peso molecular del gas de la atmósfera (hemos supuesto 100% de CO_2). R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura.

Calculamos primero la velocidad límite en Marte a partir de la Ley de Stokes:

$$V_l = \frac{2 r^2 g (\rho_p - \rho_f)}{9 \eta}$$

$$V_l = \frac{2 (32 \cdot 10^{-6} \text{m})^2 \times 3.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} (2341 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} - 0.0132 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})}{1.4 \cdot 10^{-5} \text{ Kg} / (\text{m} \cdot \text{s})}$$

$$V_l = 0.1331 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Donde g , es la aceleración de la gravedad. ρ_p , es la densidad de las partículas de polvo. ρ_f , es la densidad del fluido (atmósfera).

La velocidad límite de nuestra partícula en el planeta Marte (asumiendo un radio normalizado de $32 \mu\text{m}$ en flujo laminar) sería 13,3 centímetros por segundo, siendo esta velocidad bastante razonable.

En el caso de que queramos conseguir partículas que se muevan a esta misma velocidad en MARTE, necesitamos unas partículas más pequeñas, ya que la aceleración de la gravedad en la Tierra es 2,64 veces mayor que en Marte.

Vamos a calcular cual es el tamaño (radio) que tendrían que tener nuestras partículas, para conseguir la misma velocidad límite de manera ideal en MARTE:

$$r = \sqrt{\frac{V_l \eta}{2g(\rho_p - \rho_f)}}$$

$$r = \sqrt{\frac{0.1331 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 9 \times 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ Kg} / (\text{m} \cdot \text{s})}{2 \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} (2341 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} - 0.0132 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})}}$$

$$r = 1.965 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Necesitamos por tanto utilizar partículas de polvo de casi 40 micras de diámetro, para obtener la misma velocidad límite en la cámara de vacío MARTE y en el planeta.

En nuestro caso, puesto que el tamaño de las partículas es el correcto, solo podemos actuar sobre la viscosidad. Es imposible aumentar la densidad del gas del fluido, ya que el factor determinante es la viscosidad (denominador).

Vamos a calcular cual debe de ser la viscosidad dinámica del gas de la atmósfera, para conseguir la misma velocidad límite que en Marte.

$$\eta = \frac{2r^2g(\rho_p - \rho_f)}{V_l}$$

$$\eta = \frac{2(32 \cdot 10^{-6} \text{ m})^2 \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} (2341 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} - 0.0132 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})}{0.1331 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$\eta = 3.92 \cdot 10^{-5} \text{ Kg} / (\text{m} \cdot \text{s})$$

Tendríamos que utilizar un gas como Xenón o Neón [80], que son los que más se acercan a este valor de viscosidad.

Para presiones elevadas (a partir de 1mbar), la viscosidad dinámica es independiente de la presión. El factor más importante es la presión o densidad del fluido y la temperatura. Luego el único parámetro que

podemos cambiar es la densidad del fluido, es decir la presión, si queremos mantener una composición gaseosa lo más similar a Marte (95% de CO₂).

Por tanto, resumiendo lo anterior, tenemos dos posibilidades para simular la velocidad límite en caída libre en similares condiciones a Marte. Bien disminuir el radio de las partículas o bien aumentar la presión.

Experimentalmente hemos observado que la presión mínima para que el polvo se comporte de manera browniana en el interior de MARTE es 200mbar. A esa presión y suponiendo que nuestras partículas de análogo de polvo fueran iguales (radio medio de 32 micras y misma densidad), la velocidad límite en MARTE sería de 37,28 cm/s. Este valor es casi tres veces más grande que la velocidad límite teórica calculada antes.

El fenómeno que explica cómo se comporta el polvo en el interior de MARTE es la convección natural. La **convección**, es el fenómeno que aparece con un gradiente de temperatura entre la superficie, la atmosfera y el objeto a depositar, en nuestro caso entre las paredes (tapas) superior e inferior de la cámara de vacío [103]. Es este fenómeno el causante de que las partículas de polvo se comporten de forma Browniana, al desplazarse por caída libre, a partir de una presión de 200mbar. En la cámara MARTE, el valor de presión del fluido es importante, ya que se genera un ligero flujo convectivo que es el que produce la interacción con las partículas de polvo, y por tanto produce la suspensión de las mismas y su dispersión, hasta que finalmente caen en la superficie por efecto de la gravedad.

Conseguir recrear la atmosfera de Marte con polvo en suspensión dentro de una cámara de vacío es complejo. Hemos tenido que realizar aproximaciones en cuanto al nivel de presión para conseguir el efecto de niebla y dispersión y alcanzar un recubrimiento homogéneo en la base de la cámara de vacío. A 200mbar la diferencia de temperaturas en el interior de la cámara de vacío, entre la parte inferior y la superior hacen que se generen celdas convectivas que favorecen la interacción del polvo con la atmósfera. Este fenómeno es el principal causante de la dispersión del polvo.

6.2.5 Radiación Solar ultravioleta

MARTE cuenta para generar la radiación solar con una lámpara ultravioleta de Deuterio de 150W y 6 halógenos de 50W. La fuente UV, se encuentra en la tapa superior de la cámara de vacío y los halógenos en el cuerpo móvil de la CA (**figura 4.15**).

Generamos un tipo de radiación, válida para las necesidades experimentales del REMS. La elección de la fuente UV de Deuterio (Hamamatsu L10366),

sirve como fuente de excitación de los fotodiodos del sensor UV. Para otras simulaciones, se puede acoplar otro tipo de fuente de radiación, como una de Xenón, que es la que da un espectro más parecido al Solar [104].

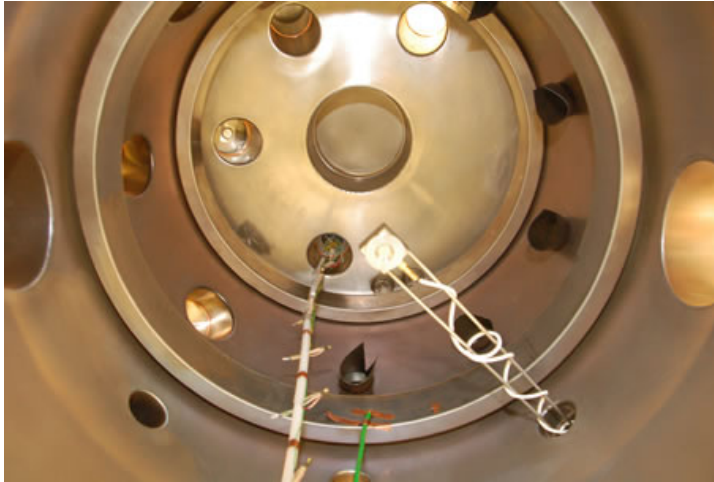


FIG 6.13: Interior de la cámara MARTE. Se ve el sensor ambiental, la balanza de cuarzo, (para las pruebas con el sensor UV). El cable verde (termopar K), para la medida de la temperatura del anillo de refrigeración interior. Las extensiones negras del acetato sobre los puertos de las bridas en DN40CF, para evitar la reflexión múltiple cuando se simulan las distintas posiciones de la luz solar. Se observa un tono anaranjado en la superficie de la cámara de vacío, debido al polvo en los experimentos del sensor UV. El polvo se queda adherido a la superficie.

Para simular la luz visible a distintos ángulos o azimuts, la CA en su anillo móvil, cuenta con seis bridas en DN40CF, sobre la que se ajustan seis lámparas halógenas comerciales de 50W a 220V y 50Hz. La posición de los puertos simula la trayectoria del Sol en un trópico de Marte. De este modo, podemos ir cambiando el ángulo de incidencia de la fuente de luz (**figura 6.13**). La incidencia de la luz es muy importante, ya que en algunos experimentos es necesario captar fotografías del interior de MARTE, para evaluar como un vehículo (como el Curiosity) vera por ejemplo los fotodiodos a distintas horas del día Marciano. La imagen así obtenida, determina el grado de recubrimiento de los fotodiodos de radiación ultravioleta. Del estudio de las imágenes a distintos ángulos, cuando los fotodiodos se encuentran recubiertos de polvo, podremos estimar de manera cualitativa el efecto del polvo sobre los sensores UV.

Para asegurar una correcta iluminación por parte de las lámparas halógenas, hemos recubierto el interior de los tubos que comunican la CA con las lámparas halógenas, con una lámina de acetato negro y opaco (**figura 6.13**). De este modo se impide la reflexión múltiple que se produce en el interior de los tubos que unen la brida DN40CF con la cámara de vacío. Hemos elegido acetato, debido a su baja presión de vapor, de este modo garantizamos unas óptimas condiciones de vacío.

6.3 Estación meteorológica REMS de la misión MSL de NASA

La misión MSL (Mars Science Laboratory) tiene como objetivo fundamental verificar la habitabilidad de Marte [72], focalizándose en cuatro aspectos principalmente:

- Determinar si se dispone de los elementos básicos para la vida, es decir su potencial biológico.
- Caracterizar la geología, a través del estudio de los minerales, composición elemental y morfología de la superficie y del subsuelo.
- Estudiar la historia geoquímica de Marte y determinar su posible influencia en la existencia de vida en el pasado, como, por ejemplo, la existencia de agua líquida.
- Determinar los niveles de radiación que llegan a la superficie.



FIG 6.14: **Izquierda:** (Créditos: NASA/JPL) Logotipo de la misión MSL. **Derecha:** (Créditos: CAB) Logotipo del proyecto REMS.

La instrumentación del *Curiosity*, (nombre del vehículo robótico), es la más completa enviada hasta la fecha a Marte (Agosto del 2012) y se compone de los siguientes instrumentos:

- APXS [105]. Espectrómetro de partículas alfa y rayos.
- ChemCam [106]. Un haz láser volatiliza el mineral, y el plasma resultante es analizado mediante un telescopio, que recoge la luz emitida, y un espectrómetro, que la descompone en sus componentes de frecuencia.
- CheMin [107]. Instrumento para el análisis y cuantificación de las muestras de minerales que recogerá y triturará el brazo robótico.

- DAN [108]. Su misión es detectar moléculas de agua en el suelo (hasta 50cm de profundidad), para lo cual `dispara´ neutrones contra él y analiza los que vuelven al instrumento, al rebotar contra las moléculas de los compuestos que se encuentran en su camino.
- **MAHLI** [109]. Cámara situada en el brazo robótico y dispone de una lente para macro-fotografía y un sistema de auto-foco. Permitirá tomar detalles de las rocas que inspeccione el vehículo. Esta cámara **es la encargada de capturar fotografías del sensor UV, para evaluar el efecto del polvo sobre dicho sensor.**
- MARDI. Cámara que recogerá 4 imágenes por segundo desde el momento en el que se libere el escudo térmico hasta el aterrizaje.
- MASCAM. Dos cámaras situadas en el punto más alto del vehículo. La derecha tiene un teleobjetivo que le permitirá tomar imágenes con una resolución superior a todas las enviadas hasta la fecha a Marte. La izquierda se trata de un angular medio. La combinación de ambas cámaras proporcionará imágenes 3D.
- RAD [110]. Detector de partículas que mide la radiación de alta energía que llega a Marte desde el Sol y el medio interestelar.
- **REMS** [71]. Estación meteorológica, que mide la presión y humedad relativa, la temperatura del suelo y del aire, la velocidad y dirección del viento y la radiación ultravioleta que llega a la superficie de Marte.
- SAM [111]. Examina las muestras sólidas a la búsqueda de compuestos que contengan carbono y sean importantes para el desarrollo de la vida. Igualmente toma y analiza los gases que componen la atmósfera marciana.

La estación meteorológica **REMS** [71] se compone de cuatro módulos principales (**figura 6.15**). Los Boom 1 y 2 (Los boom son apéndices con instrumentación meteorológica, que sobresalen del mástil principal del vehículo) (**figura 6.16**). En la **figura 6.15**, se muestra en rojo uno de ellos. El sensor ultravioleta UV (círculo verde en la **figura 6.15**) y la Unidad de Control o Instrument Control Unit (ICU), que incluye el sensor de presión (círculo azul en la **figura 6.15**). El sensor UV se sitúa en la plataforma superior del vehículo y la ICU en el interior del mismo. Cada *boom* contiene un sensor de viento y un sensor de temperatura del aire. El sensor de temperatura de suelo está en el *boom* 1 y el de humedad en el *boom* 2.

El diseño del instrumento ha tenido que afrontar unos cuantos retos tecnológicos realmente importantes, como ha sido la limitación en el peso total a 1,3kg, el tener que utilizar la electrónica de preprocesado de los sensores de los *booms* sin ningún tipo de protección térmica, y el problema de la deposición de polvo sobre el sensor ultravioleta, que desarrollamos en esta tesis. El esfuerzo para reducir masa ha ido en el sentido de una integración máxima de la electrónica, la mecánica y los sensores mismos.

El instrumento REMS adquiere cada hora, durante 5 minutos, medidas de la velocidad del viento, la temperatura del aire y del suelo, la humedad, la presión y la radiación UV una vez por segundo.

Una vez en Tierra estos datos son procesados e integrados con el resto de información científica del entorno para detectar fenómenos locales de interés que condicionan la programación de actividades del día siguiente.

Por ejemplo, las oscilaciones térmicas diarias pueden condicionar el período óptimo de operación de otro instrumento, o bien la dirección e intensidad del viento pueden condicionar la operación del vehículo y sus instrumentos. La evaluación de la opacidad del cielo en el UV puede sugerir medidas simultáneas de la opacidad en el rango visible con las cámaras del vehículo, como MALHI.

En esta tesis hemos realizado pruebas funcionales en la cámara MARTE con el sensor de presión, el sensor de temperatura del aire y el sensor UV.

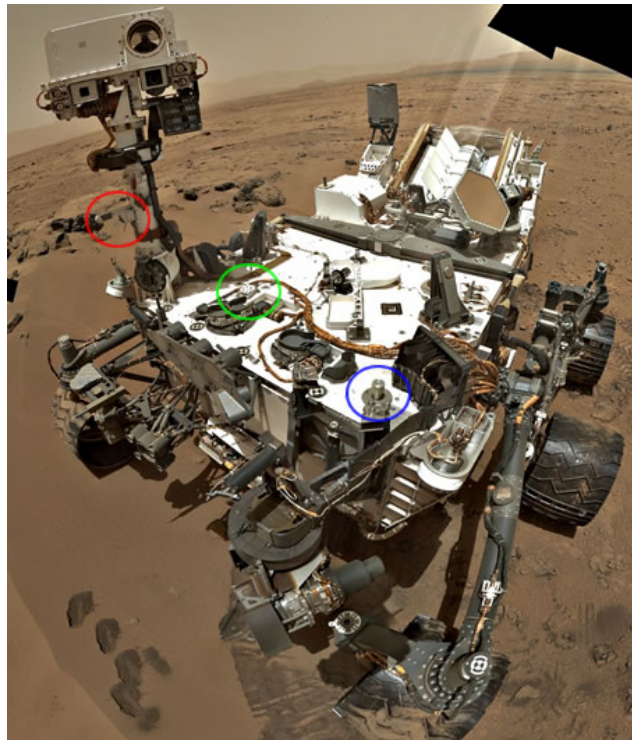


FIG 6.15: (Créditos: NASA/JPL) Autorretrato del Curiosity. Fotografía realizada con el brazo robótico en la superficie de Marte. Los círculos de colores indican la posición de los distintos sensores de la estación medioambiental REMS. En azul el sensor de presión. En verde el sensor UV y en rojo uno de los boom (temperatura del aire, humedad relativa y dirección del viento). El otro boom, es el que posee el sensor de temperatura del suelo, junto con temperatura del aire y dirección del viento.

- El sensor de **temperatura del suelo** recoge la radiación infrarroja que éste emite y, a partir de ella, se estima su temperatura.
- El sensor que mide la **temperatura del aire** lo hace a través de un termistor colocado de tal forma que se vea lo menos perturbado posible por el calor del cuerpo del boom y del vehículo.
- La **velocidad y dirección del viento** se obtienen a partir de la medida de la velocidad del aire sobre el cuerpo del boom y gracias a tres anemómetros de lámina caliente situados sobre su superficie.
- Seis fotodiodos son los que proporcionan las correspondientes bandas de **radiación ultravioleta**.
- La **presión** se mide a partir de la deformación de una membrana y la **humedad relativa** gracias a los cambios de capacidad que producen las variaciones de humedad en una lámina de un material sensible a tal efecto.

6.3.1 Sensor de temperatura del aire (ATS)

El sensor de temperatura del aire del REMS está formado por una varilla de FR4 (epoxy laminado, utilizado principalmente en la construcción de placas de circuitos integrados), sobre la que están colocados 3 sensores RTD tipo Pt1000. Un sensor en cada extremo de la varilla y el otro en el centro. En la **figura 6.16 derecha** se aprecia un modelo utilizado en las primeras pruebas del sensor de temperatura del aire.

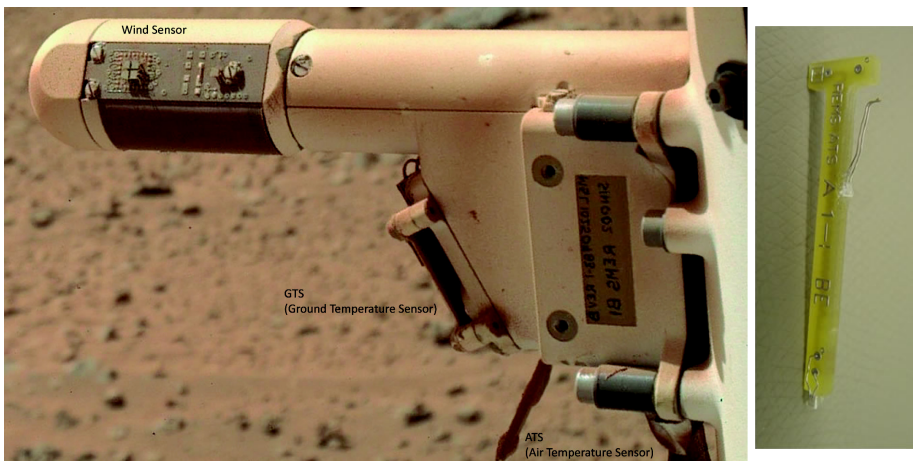


FIG 6.16: **Izquierda:** (Créditos: NASA/JPL-Caltech). Imagen de un boom en el Sol 526. Se aprecian los tres sensores (dispositivos) de uno de los boom (ATS, GTS y WS). **Derecha:** (Créditos: Crisa) Sensor de temperatura del aire, Air Temperature Sensor (ATS) del REMS. Se observan los dos RTD (Pt1000) exteriores.

En el modelo de ingeniería del ATS (Air Temperature Sensor), dos RTD se encuentran en la varilla exterior al aire, y otro RTD dentro de una caja metálica que simula el interior del boom en el REMS. El modelo de ingeniería precisa de una resistencia eléctrica, cuya potencia es similar a la de la electrónica del boom, con objeto de simular las mismas condiciones que en el modelo de vuelo.

Este diseño del sensor de ATS difiere del resto de misiones a Marte hasta la fecha [5], principalmente por el método de entrada del *Curiosity* en Marte, por lo que debía ser lo suficientemente robusto para aguantar la fase de descenso y aterrizaje. El ATS (**figura 6.16**), tiene unas dimensiones de 35mm de largo (varilla). Los RTD (Pt1000 clase A), tienen unas dimensiones de (1,2 x 1,6)mm. En la propia varilla en el lateral, se encuentran las trazas que conducen las señales eléctricas hasta la electrónica ASIC. Las trazas tienen unas dimensiones mínimas siguiendo un patrón en Zig-Zag para que la conducción del calor sea el mínimo posible a través de ellas. Mediante un algoritmo que relaciona las tres medidas de temperatura en la varilla, se trata de inferir cual es la temperatura del aire en el ambiente que rodea al sensor [112].

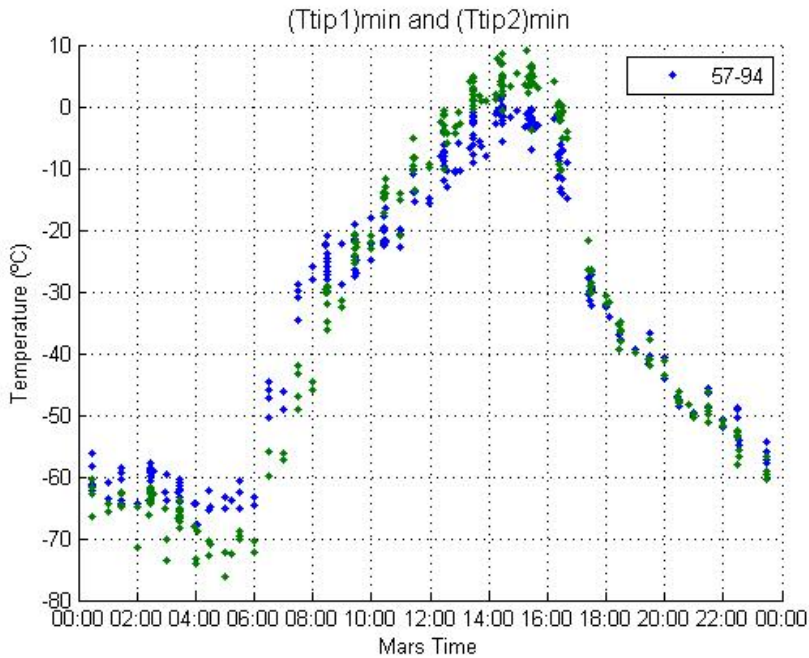


FIG 6.17: Temperatura medida por los RTD (Pt1000), localizados en los extremos de la varilla FR4 en el ATS1 (azul) y ATS2 (verde). Las temperaturas corresponden al SOL (día Marciano) entre el 57 y 94. En esos días el vehículo *Curiosity* se encontraba parado. Datos procesados por Alain Lepinette (CAB), a través del PDS (Planetary Data System) de la NASA.

La temperatura del aire depende de la conducción de la varilla FR4, de los conductores eléctricos, así como la convección natural y forzada que ocurre en la propia atmósfera de Marte como la que produce el propio vehículo, en el que es muy importante considerar la velocidad del viento, la presión del gas así como las temperaturas del entorno del sensor. También influye el intercambio radiativo infrarrojo con el aire que lo rodea, que depende de la diferencia de temperatura entre la varilla y la atmósfera. En el caso de Marte, influye la emisividad dependiendo de la deposición de polvo en el sensor y por último la influencia en la radiación solar, que depende de su posición relativa (aparición de sombras o incidencia directa) y de la estación en la que se encuentre el planeta Marte. Por tanto el valor de la temperatura del aire, depende de la calibración individual de cada RTD, así como de las condiciones de la ganancia de la electrónica y el offset de cada sensor, cuando es puesto en marcha por la electrónica en el vehículo.

La **figura 6.17**, muestra la temperatura del sensor RTD (Pt1000), en el extremo más alejado del ATS con respecto al mástil del vehículo. En verde corresponde al boom1 y en azul al boom2. La temperatura está en °C y muestra la oscilación horaria entre el día y la noche, durante un periodo de 37 días (Soles en Marte). Los valores obtenidos fueron muy similares. En esos días el vehículo estaba parado (siempre en la misma posición). El gradiente máximo de temperatura en ese sensor del ATS fue de 85°C. La estimación de la temperatura del aire se realiza mediante un algoritmo que relaciona los tres valores de temperatura del ATS, teniendo en cuenta principalmente la conducción de la varilla FR4 y la convección del aire [112].

6.3.1.1. Medida de la temperatura ambiental en la cámara MARTE

En la cámara MARTE, hemos diseñado dos tipos de dispositivos, para poder obtener una medida lo más directa posible de la temperatura ambiental (no contamos con los riesgos del Curiosity en Marte), de esta manera se ha podido obtener una relación directa y fiable de la temperatura del aire. En la sección 3.2.7, se detallan los dos tipos de dispositivos ambientales desarrollados para la cámara MARTE. El que determina la temperatura ambiental, (**ETD**) y el de temperatura ambiental y humedad relativa, (**THD**).

Con el **dispositivo ETD** hemos realizado las pruebas funcionales del sensor ATS. Estos ensayos se realizaron con distintos gases y presiones, siempre menor que la atmosférica (**figura 6.19** y **6.21**). La **figura 6.18** muestra la disposición de los instrumentos durante las medidas experimentales. Con todos los dispositivos en el interior de MARTE, comenzaron las medidas

asociadas a la temperatura ambiental. Se probaron los tres sistemas de enfriamiento de MARTE:

- Portamuestras.
- Anillos interiores.
- Intercambiador externo de temperatura.

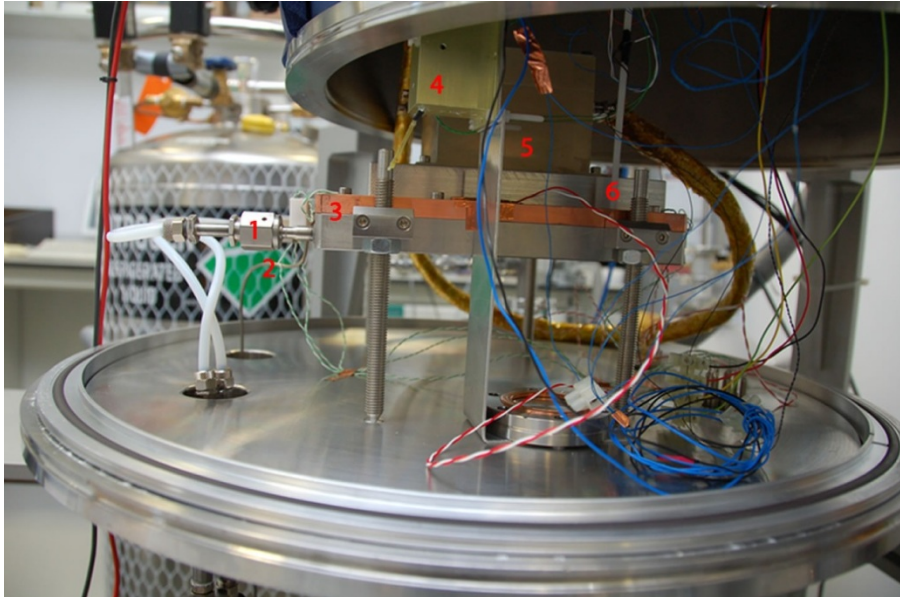


FIG 6.18: Interior de la cámara MARTE. Los números en rojo, muestran la siguiente instrumentación: **1** conector de Nitrógeno líquido entre el pasamuros criogénico y el portamuestras; **2** Resistencia eléctrica, tipo Thermocoax®, entre el bloque de acero inoxidable y el de Cobre del portamuestras; **3**, Portamuestras; **4**, Modelo de ingeniería del ATS (Se ve la varilla de FR4); **5**, Modelo de ingeniería del sensor de presión e ICU (Integrated Circuit Unit); **6**, Dispositivo de temperatura ambiental, ETD.

Las condiciones de la atmósfera para las pruebas del dispositivo de temperatura ambiental, fueron las siguientes:

- 1.** Mezcla de gas Marte a 7mbar con anillos interiores llenos de Nitrógeno líquido a 77K.
- 2.** Aire (vacío) a 10^{-3} mbar, (máximo rango de la bomba rotativa)
- 3.** Aire a 13mbar
- 4.** Helio a 4mbar
- 5.** Helio a 3mbar con anillos interiores llenos de Nitrógeno líquido a 77K.

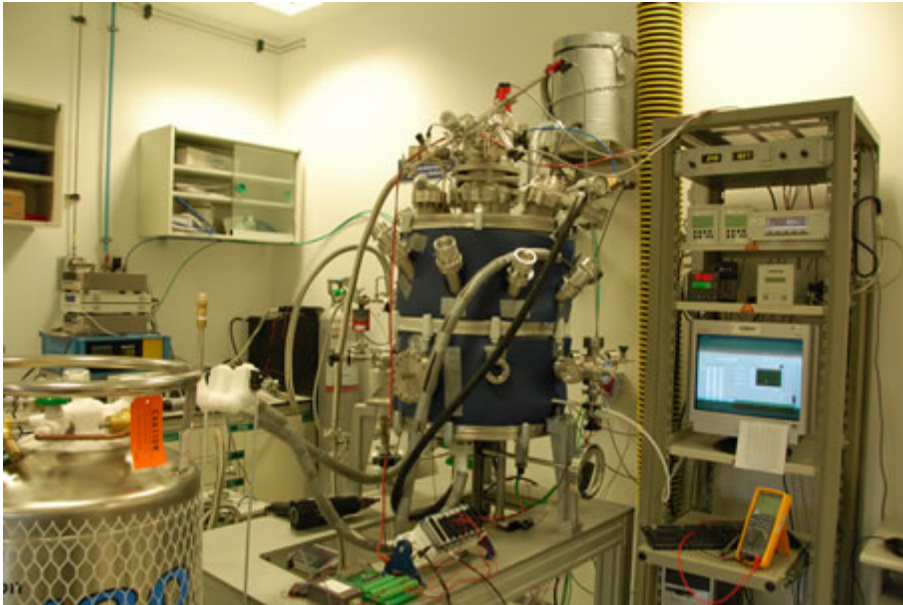


FIG 6.19: Cámara MARTE durante los ensayos de baja temperatura en distintas atmósferas con el modelo de ingeniería del ATS en su interior.

En todos los casos se refrigera el portamuestras, y el exterior de la cámara de vacío, con la expulsión de la refrigeración del portamuestras (**figura 6.6**). De este modo se intenta que toda la superficie de la cámara de vacío se encuentre a la temperatura más baja posible, con la reutilización del Nitrógeno, cuando este llega a su temperatura nominal de ebullición a presión atmosférica, es decir 77K (-196°C).

La prueba (1) es fundamental para los estudios de climatología de Marte, debido a que es la que simula las condiciones Marcianas más severas, como las que suceden en los casquetes polares del Planeta rojo. No obstante el problema de utilizar la atmosfera de Marte, refrigerando la cámara con Nitrógeno líquido, es que el CO₂ a pocos mbar condensa en las superficies frías.

El resto de pruebas sirvieron para evaluar las posibilidades ambientales de la cámara de vacío (2 y 3). Para alcanzar la temperatura más baja posible en el ambiente se optó por gas Helio (3 y 4), debido a que se trata de un gas inerte con una alta conductividad térmica, lo que favorece el intercambio térmico de todas las superficies frías y se consigue una mayor homogeneidad de la temperatura.

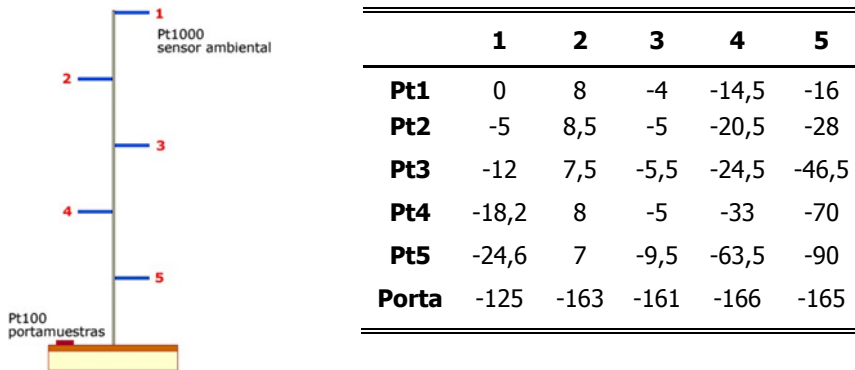


FIG 6.20: **Izquierda:** Esquema del dispositivo ETD. **Derecha:** Tabla con las temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) en el dispositivo de temperatura ambiental **ETD** en cinco condiciones atmosféricas distintas.

La **figura y tabla 6.20** muestra la estratificación de la temperatura en función de la distancia en los distintos sensores de temperatura (Pt1000), para distintas atmósferas en el ETD. En vacío (2), la transmisión del calor, se efectúa solamente por radiación. En los demás casos interviene además la convección, y la conducción, que se hace más patente dependiendo de la conductividad térmica del gas. El Helio, posee una mayor conductividad térmica, por lo que en los casos (4) y (5), se consigue bajar más la temperatura cerca del portamuestras (Pt5), que con cualquier otra atmósfera. Se determina de esta manera, la escasa influencia de los anillos interiores de refrigeración en la configuración de MARTE, con respecto al portamuestras, ya que a la distancia del Pt1 y Pt2, el diferencial de las temperaturas es mínimo, es decir cerca del portamuestras (Pt5), donde se encuentra el anillo inferior, las diferencias son más grandes, debido sobre todo a que este anillo está más lleno de Nitrógeno líquido, y por tanto la transmisión de calor es más homogénea con respecto a la base del portamuestras.

Curiosamente, la utilización de Helio como gas de intercambio térmico en la cámara MARTE, nos ha permitido obtener los valores de temperatura más adecuados a los que se va a encontrar el ATS del REMS (**figura 6.17**). La posición del Pt5, posee aproximadamente la misma altura que el sensor de temperatura del ATS.

Con los resultados mostrados en la **figura y tabla 6.20**, se visualiza la falta de homogeneidad de la temperatura ambiental, cuando se pretende enfriar la atmósfera, partiendo de superficies con distintas temperaturas y emisividades.

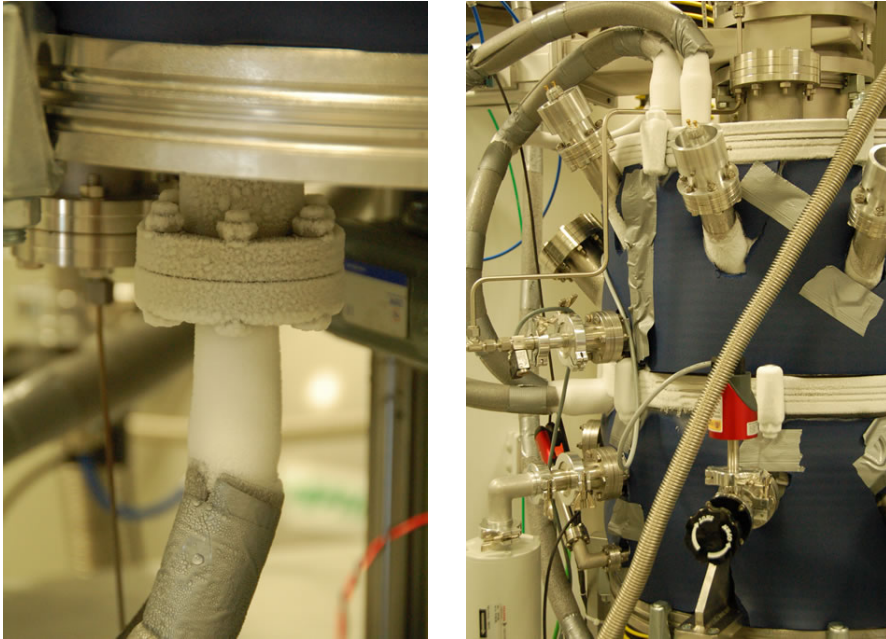


FIG 6.21: **Izquierda**, detalle del pasamuros de Nitrógeno líquido de refrigeración del portamuestras. **Derecha**. Pasamuros de los anillos interiores de refrigeración líquida.

Con esta configuración la temperatura ambiental es monitorizada, pero es casi imposible mantener un equilibrio homogéneo de la misma. La CA, debería tener otra configuración interior, partiendo desde un diseño de doble pared, con un intercambiador de calor en toda su superficie interna, tipo "shroud". Para la recreación de las temperaturas de Marte, como las registradas por el ATS, se hace por tanto imprescindible contar con un sistema que permita alcanzar y mantener al menos una temperatura de -75°C , en condiciones de presión y composición de gases similar a las del planeta rojo.

Con el dispositivo de **temperatura y humedad ambiental o THD**, se ha comprobado experimentalmente el incremento de temperatura que se produce en el bombeo o puesta en marcha del sistema y en el venteo. Se determina experimentalmente cual es el gradiente térmico que se produce en ambos casos para aire. Este resultado es fundamental a la hora de determinar la velocidad de bombeo o de venteo de la máquina, cuando en su interior existe instrumentación que puede ser sensible a cambios bruscos de temperatura.

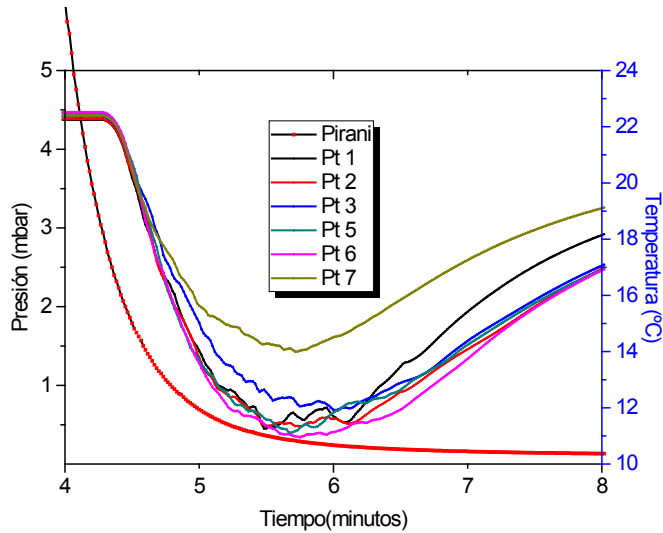


FIG 6.22: Expansión en la cámara de vacío MARTE. Efecto de la temperatura ambiental en la puesta en marcha en vacío.

En la **figura 6.22**, se representa la evolución con el tiempo de los sensores de temperatura al comenzar el vaciado de la cámara. En la escala de la izquierda, está representada la presión (línea roja) y en la de la derecha la lectura de las temperaturas de los diferentes sensores. Se observa como hay un gradiente de temperaturas, que depende de la altura relativa de cada sensor de temperatura. Excepto el sensor Pt7, que se encuentra cerca de la tapa superior de la cámara de vacío, la variación o incremento de temperatura se acerca a los 10°C.

En la **figura 6.23**, mostramos el cambio de humedad relativa en %, mientras se realiza vacío.

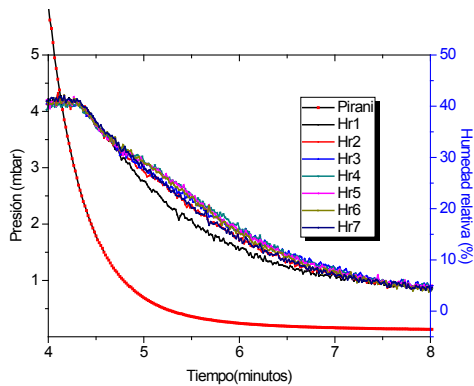


FIG 6.23: Grafica que muestra la evolución de la humedad relativa en la puesta en marcha del bombeo. **Derecha:** Ampliación de la humedad relativa.

En la siguiente prueba del dispositivo THD, realizamos una operación de **venteo** (apagado de la bomba de vacío y apertura a través de una válvula a presión atmosférica). La operación de venteo de MARTE, comienza desde una presión de $1,7 \cdot 10^{-3}$ mbar, a través de la válvula de venteo "vent-to-air". La **figura 6.24**, muestra como el gas contenido en la cámara MARTE es comprimido y aumenta considerablemente la temperatura en el interior, hasta que esta se estabiliza en el tiempo.

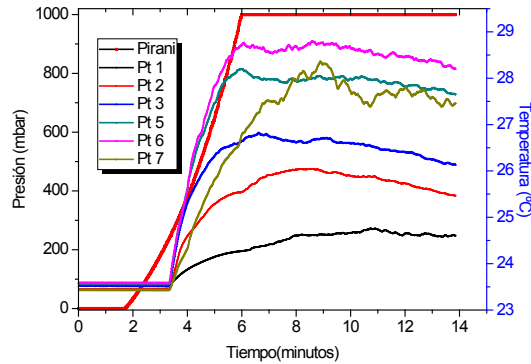


FIG 6.24: Ventdeo de MARTE. Evolución de la presión y de la temperatura ambiental en función del tiempo.

La medida de la temperatura en el interior de una cámara de vacío cuando esta se encuentra a pocos mbar de presión es muy compleja. Entran en juego los tres métodos de intercambio de calor (conducción, convección y radiación). Conducción de las paredes de la cámara de vacío, que mediante radiación transmiten la temperatura y por último la convección, que es la que produce una dinámica en el interior de la cámara de vacío como sucede con la dispersión del polvo. Únicamente mediante la disposición de sensores repartidos estratégicamente en el interior de la cámara de vacío y un aislamiento térmico adecuado, con la minimización de las superficies de los sensores, nos da una idea de la temperatura en el interior de la cámara de vacío. Es este sentido los dispositivos ETD y THD cumplen este objetivo ya que han permitido realizar un seguimiento de la temperatura en las pruebas del sensor ATS y en la dinámica del proceso de puesta en marcha en vacío y ventdeo, muy importante para controlar la supervivencia de la instrumentación en las pruebas en vacío.

6.3.2 Sensor de presión

El sensor de presión del REMS [71], es un sensor capacitivo, con temperatura compensada, debido principalmente a las condiciones

atmosféricas para las que está diseñado medir en Marte. Físicamente se encuentra en el interior de la ICU (Instrument Control Unit), que está instalada en el cuerpo del vehículo Curiosity (**figura 6.15 y 6.25**). La ICU aloja la electrónica de los sensores de la estación REMS así como el sensor de presión. Se ha tenido en cuenta también en su construcción la protección necesaria al estar alojado dentro de una caja de FR4, que le sirve como Jaula de Faraday (**figura 6.25**). El exterior de la caja ICU, cuenta en una de sus tapas con un capilar, que es el que une el exterior de la atmósfera con el cuerpo del sensor. El sensor realmente está formado por dos transceptores con tecnología BAROCAP® de Vaisala para la presión y Thermocap® para la temperatura. Uno es de alta estabilidad y el otro de alta resolución, por lo que cuando miden a la vez, proporcionan redundancia y aumenta la fiabilidad de las medidas. Esta tecnología dentro de la estación meteorológica REMS, es la que más veces se ha empleado, ya que dispositivos similares han formado parte de la misión Cassini [113] (Titan, que es una luna de Saturno) y de la Phoenix (Marte) [114].

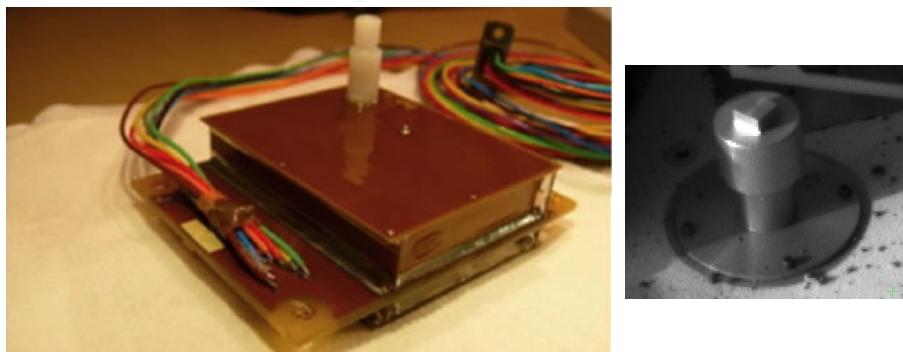


FIG 6.25: **Izquierda:** (Créditos: FMI) Sensor de presión dentro de la caja de FR4. El tubo blanco es el que une el exterior de la ICU con el sensor de presión. **Derecha:** (Créditos: NASA/JPL-Caltech). Imagen de la chimenea del sensor de presión en el Curiosity. La imagen corresponde al Sol 2 (8 de Agosto del 2012).

El sensor de presión capacitivo, es similar a un dispositivo comercial para el mismo rango de presión. Al ser de tipo directo mide directamente la presión del gas, independientemente de la composición del mismo. El principio de funcionamiento está descrito en la **sección 3.2.5.2**. En el caso de Marte la capacidad oscila entre 10 y 15pF, que traducido a presión oscila entre 0 y 14hPa (mbar). En la **figura 6.26**, se observan los datos de presión del Curiosity en Marte entre el Sol 10 y 13. Las fluctuaciones en esos días de la presión van desde los 6,9mbar a los 7,8mbar.

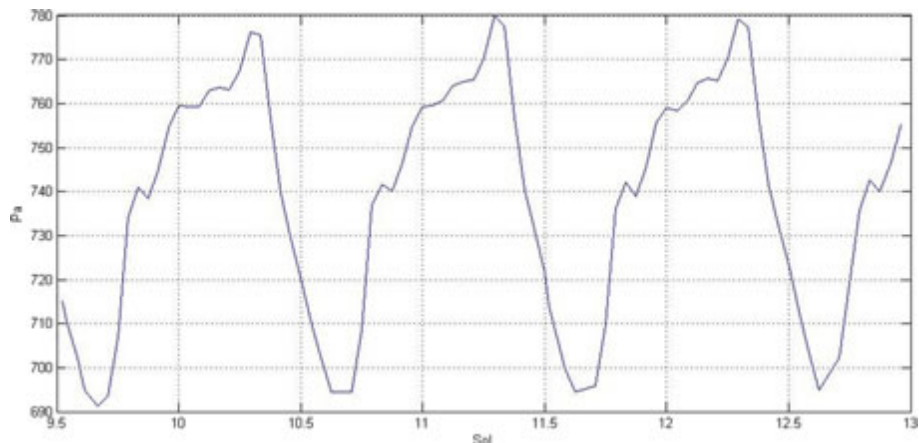


FIG 6.26: (Créditos: NASA/JPL-Caltech/CAB(CSIC-INTA)): La gráfica muestra la lectura del sensor de presión en el Cráter Gale (Lugar donde amartizo el Curiosity). Los datos mostrados son desde el 15 al 18 de Agosto del 2012. Las fluctuaciones a lo largo de este periodo van desde los 690Pa (6,9mbar) a los 780Pa (7,8mbar).

6.3.2.1. Medidas de presión en MARTE

En la cámara MARTE se han realizado dos tipos de ensayos respecto al sensor de presión (**figura 6.27**). El primer ensayo consistió en probar el sensor de presión a distintos rangos de presión y temperatura en una atmosfera similar a Marte. El segundo ensayo consistió en realizar cambios bruscos de presión. Este segundo tipo de ensayos sirve para verificar el tiempo de respuesta del sensor y la estabilidad frente a cambios bruscos en las condiciones ambientales que pueden darse en la superficie de Marte, en el momento de las tormentas de polvo.

El test realizado al sensor de presión del REMS, y por tanto también a la ICU, ha permitido comprobar la fiabilidad de todo el dispositivo. Las temperaturas para las cuales se han realizado las pruebas han sido las siguientes: [+25, +55, -5, -25, -45, +25]°C. En cada una de estas temperaturas, se han realizado medidas con las siguientes presiones, [12, 8, 4 y 0,5]hPa (mbar), partiendo desde una atmósfera de gases similar a la Marciana. Los resultados de los Test de calibración son propiedad de FMI, y se recogen en el documento interno (FMI-REMS-TRT-0127; Revisión: 1.0; Date: 11.3.2010).

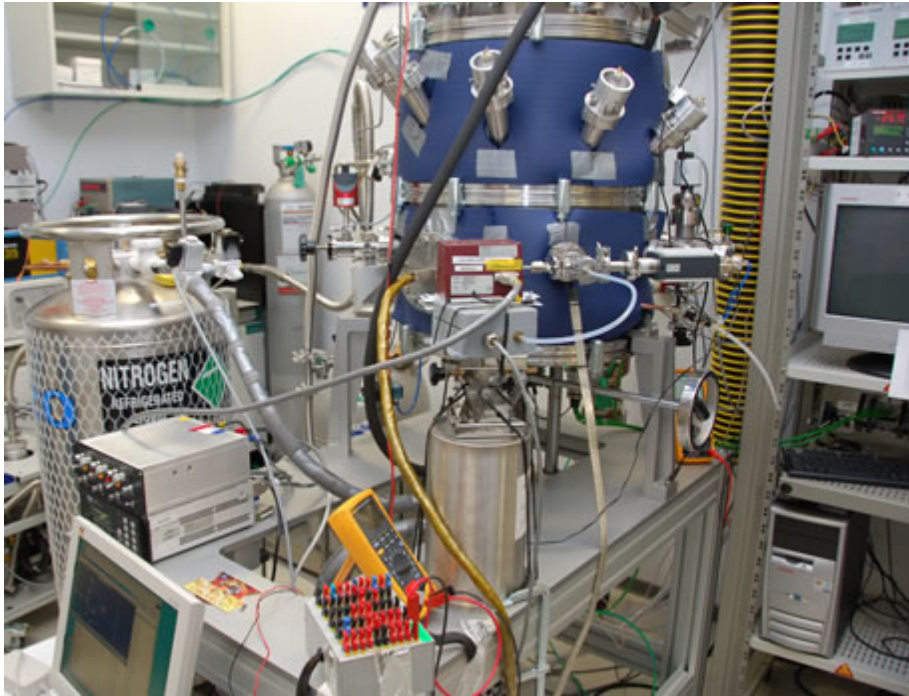


FIG 6.27: Cámara MARTE durante las medidas realizadas con el sensor de presión del REMS. La fotografía está realizada con el sensor (portamuestras) a -25°C . Todos los sensores se encuentran aproximadamente a la misma altura (CMR 232, referencia de la cámara de vacío, MKS y BARATRON de Vaisala, del FMI) para verificar la lectura del Oscilador del REMS dentro de la ICU.

El **procedimiento del primer ensayo** fue el siguiente:

1. Instalación de la ICU sin chimenea y ajuste a la placa de aluminio sobre el portamuestras que sirve para homogeneizar la temperatura en la superficie de contacto con la ICU (**figura 6.28 y 6.29**).
2. Conexión del pasamuros de MARTE con la ICU.
3. Comprobación de la electrónica y posterior apagado.
4. Vacío, hasta el rango de la bomba rotativa ($\leq 10^{-3}$ mbar).
5. Offset de los sensores de presión, CMR232 en la cámara MARTE, así como en MKS y Vaisala del FMI.
6. Desgasificación de la cámara de vacío mediante resistencias eléctricas exteriores, hasta una temperatura de $+55^{\circ}\text{C}$.
7. Desgasificación durante 2 horas
8. Tiempo de espera en temperatura ambiente, Pt1000 en el interior de MARTE hasta que el incremento de temperatura es estable, ($\Delta T \leq 1^{\circ}\text{C/h}$).
9. Encendido de la ICU
10. Medida de los transceptores del REMS Oscilador1 a temperatura ambiente.
11. Medida de los transceptores del REMS Oscilador2 a temperatura ambiente.

12. Apagado de la ICU
13. MARTE a 12mbar (Sensor de referencia de la CA: CMR 232)
14. Tiempo mínimo de espera de 10 minutos entre apagado y encendido de la ICU.
15. Encendido de la ICU
16. Medida de los transceptores del REMS Oscilador1 a temperatura ambiente y 12mbar.
17. Medida de los transceptores del REMS Oscilador2 a temperatura ambiente y 12mbar.
18. Apagado de la ICU
19. MARTE a 8mbar
20. Repetición de los pasos 14 al 18
21. MARTE a 4mbar
22. Repetición de los pasos 14 al 18
23. MARTE en vacío ($<10^{-3}$ mbar)
24. Portamuestras de MARTE a 25°C
25. Repetición de los pasos 8 al 23
26. Portamuestras de MARTE a -5°C
27. Repetición de los pasos 8 al 23
28. Portamuestras de MARTE a -25°C
29. Repetición de los pasos 8 al 23
30. Portamuestras de MARTE a -45°C
31. Repetición de los pasos 8 al 23

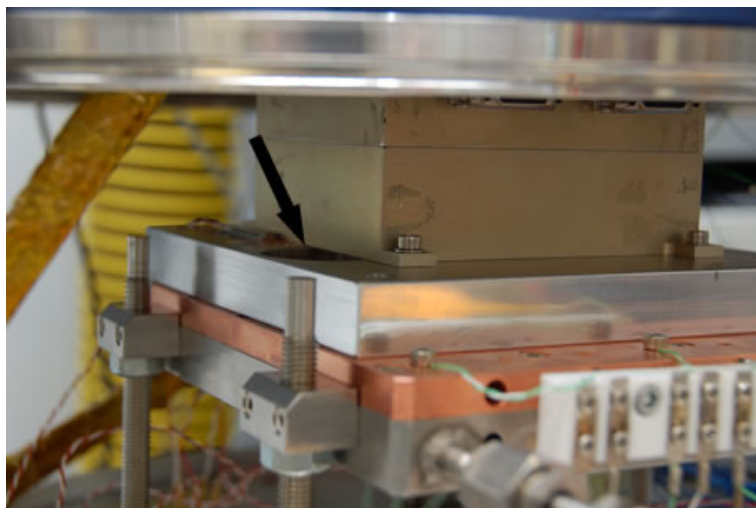


FIG 6.28: ICU fija sobre la placa de aluminio. La placa de Aluminio permite un buen contacto térmico entre el portamuestras y la electrónica, además de mantener una buena conductancia en la entrada de gas desde la atmósfera hacia el sensor de presión (flecha azul).

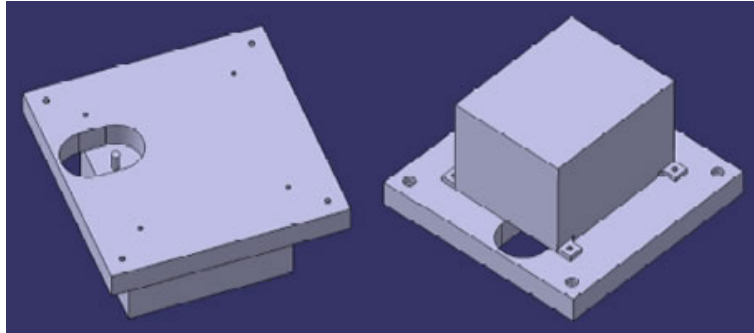


FIG 6.29: (Créditos: Ricardo Ferrándiz, CAB). Esquema técnico de adaptación de la placa de Aluminio sobre la ICU en las pruebas de presión con temperatura.

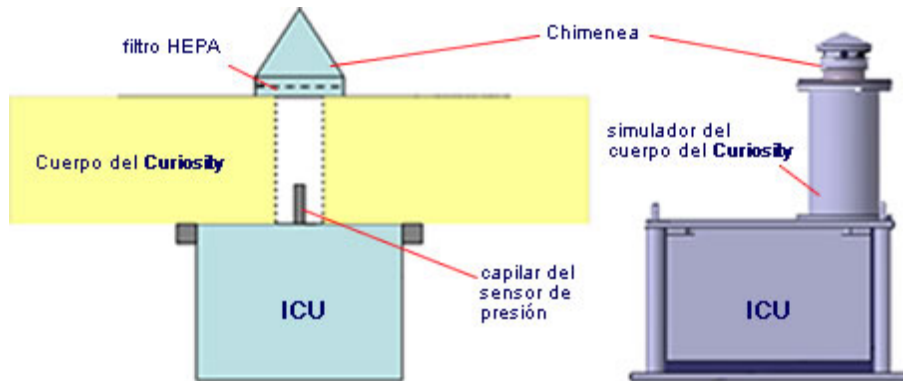


FIG 6.30: (Créditos: Ricardo Ferrándiz, CAB), **Izquierda:** Esquema de la ICU en el interior del cuerpo del Curiosity. **Derecha:** Estructura de Aluminio para simular el cuerpo del Curiosity en las pruebas de cambio de presión en MARTE.

La segunda prueba específica realizada en la cámara MARTE fue la de medir **cambios de presión**. Este tipo de test, junto con el de la simulación del polvo fue uno de los requisitos funcionales a la hora de diseñar la cámara MARTE.

Para este tipo de test, se realizó una caja de aluminio, en cuyo interior se aloja la ICU. En la tapa donde se encuentra el tubo del sensor de presión se instala una chimenea, cuyas dimensiones corresponden a la misma longitud y diámetro de las del vehículo Curiosity (**figura 6.30 y 6.31**).

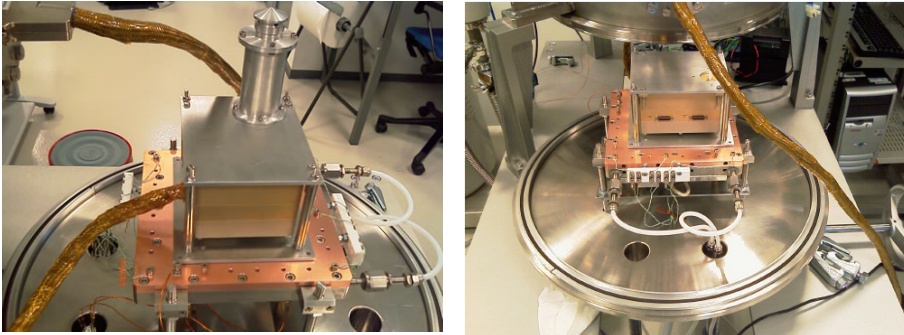


FIG 6.31: **Izquierda:** Simulador del cuerpo del Curiosity con chimenea y filtro HEPA en las medidas de presión. **Derecha:** Simulador del cuerpo del Curiosity sin chimenea y sin filtro HEPA en las medidas de presión.

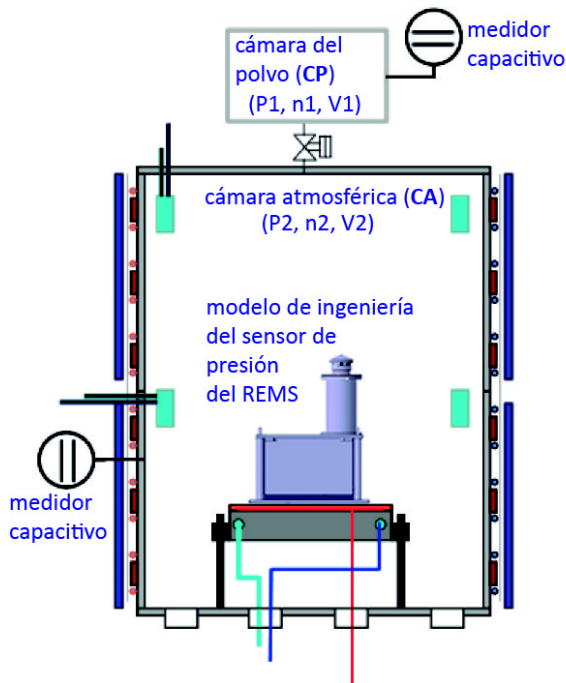


FIG 6.32: Esquema de MARS en el test de cambio de presión del REMS.

La **figura 6.32**, muestra la disposición de las dos cámaras de vacío de MARS, CA y CP.

Los requisitos para la realización de este ensayo fueron los siguientes:

1. CA en vacío ($\leq 10^{-3}$ mbar) al menos durante una hora. Esto se realiza para la desgasificación de vapor de agua y otros gases absorbidos en el sensor de presión y paredes de la cámara. La calibración del sensor de presión es válida sólo cuando se desgasifica el sensor. Si es posible el bombeo debe de comenzar a última hora de la tarde y el experimento

- de cambio de presión a la mañana siguiente, para de esta manera estar toda la noche haciendo vacío.
2. Temperatura del sensor de medida del oscilador debe ser estable ($\Delta T \leq 1^\circ\text{C/h}$) durante las medidas.
 3. La presión se debe mantener en el rango de presión de Marte ($< 11,5\text{mbar}$) durante los cambios de temperatura.
 4. La presión debe ser estable ($\Delta P < 0.02\text{mbar/min}$) durante las medidas.
 5. Resolución del sensor de presión en 1s para el cambio mínimo será 0.005mbar.
 6. La precisión en 1s para el cambio mínimo será 0.05mbar.
 7. Cambio brusco de presión será aproximadamente 0,04-0,2mbar en $\Delta t < 2\text{s}$ (Fenómeno físico asociado a los remolinos de polvo: 0,01-0,03mbar en 10s (0.001mbar por segundo)).

Para simular los cambios bruscos de presión se utilizó la estrategia de abrir 'rápidamente' la válvula que separa CA de CP, de manera que las presiones de las dos cámaras se igualasen.

Para poder realizar las pruebas de cambio de presión, es preciso conocer la relación 'r' de volúmenes que hay entre las dos cámaras de vacío. Para los cálculos, llamaremos a la CA, Cámara 2 y a la CP, Cámara 1 (**figura 6.32**). La relación 'r', es fundamental, ya que determina el incremento de presión que debemos introducir en la CP, para que cuando abra la válvula neumática se produzca el efecto deseado experimentalmente.

$$r = \frac{V_2}{V_1}$$

r, depende del volumen interno de ambas cámaras de vacío. El cálculo debe de realizarse con toda la instrumentación instalada en la CA. Mientras no se abra la cámara de vacío y no se cambie nada (sensores, cables, etc,...), la relación de volúmenes permanecerá constante.

En los test de cambio de presión se realizaron dos veces el cálculo de la relación e volúmenes, una para cada situación de la ICU (con chimenea y sin chimenea) (**figura 6.30**).

Calculo de la relación de volúmenes

CP o Cámara 1, a presión atmosférica con un volumen V_1 .

$$\begin{aligned} P_1 V_1 &= n_1 RT \\ P_1 &= atm \end{aligned}$$

CA o Cámara 2, tiene un volumen V_2 con las siguientes condiciones:

$$P_2 V_2 = n_2 RT$$

$$P_2 = 10^{-3} \text{ mbar} \approx 0$$

$$n_2 \approx 0$$

Después de abrir la válvula neumática entre cámaras, P_F es la presión final y V_F es el volumen final y n_F es el número de partículas final.

$$P_F V_F = n_F RT$$

$$V_F = V_1 + V_2$$

$$n_F = n_1 + n_2$$

Calculo de la relación r entre volúmenes:

$$P_F V_F = n_F RT$$

$$P_F (V_1 + V_2) = n_1 RT$$

$$P_1 V_1 = n_1 RT$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_F} - 1 = r \quad \text{Formula (1)}$$

La secuencia de operación en la calibración de 'r', en los dos casos experimentales es la siguiente:

1. El dispositivo experimental se introduce en la base del portamuestras. Se realizan las conexiones eléctricas a los pasamuros
2. Se realiza vacío en las dos cámaras (válvula abierta). Esto disminuye el tiempo en el que la cámara del polvo llega a régimen de vacío, debido a la alta conductancia de la válvula entre cámaras.
3. Se deja estanca MARTE y se cierra la válvula entre cámaras.
4. Se ajusta el valor de offset de los sensores capacitivos de referencia (CMR 232 con calibración ENAC 16/LC142), tanto en la CP o C_1 como en la CA o C_2 .
5. Se ventea la cámara del polvo hasta presión atmosférica.
6. Se dejan ambas cámaras estancas (sin bombeo en C_2 y cerrada a presión atmosférica en C_1).
7. Se abre la válvula neumática, dando los sensores de presión, el valor de la presión final.
8. Se obtiene el valor "r", que es la relación entre volúmenes.

Cálculo de la presión P_1 , (presión en la cámara del polvo), partiendo de una presión inicial conocida en P_2 en la cámara atmosférica, para obtener un **incremento de presión ΔP** .

La cámara 1 y la cámara 2 parten de la condición inicial:

$$P_1 V_1 = n_1 RT$$

$$P_2 V_2 = n_2 RT$$

$$V_2 = rV_1$$

Después de abrir la válvula neumática, la situación estará determinada por P_F , V_F y n_F .

$$P_F V_F = n_F RT$$

$$V_F = V_1 + V_2$$

$$n_F = n_1 + n_2$$

$$V_F = V_1 + V_2 = V_1 + rV_1 = (r + 1)V_1$$

$$n_F = n_1 + n_2 = \frac{P_1 V_1 + P_2 V_2}{RT}$$

$$P_F V_F = n_F RT$$

$$\Delta P = \frac{P_1 + P_2 r}{(r + 1)} - P_2 = \frac{P_1 + P_2 r}{(r + 1)} - \frac{P_2 (r + 1)}{(r + 1)} = \frac{P_1 + P_2 r - P_2 (r + 1)}{(r + 1)} = \frac{P_1 - P_2}{(r + 1)}$$

$$\Delta P (r + 1) = P_1 - P_2$$

$$\Delta P (r + 1) + P_2 = P_1 \quad \text{Formula (2)}$$

Partiendo del cálculo de la relación de volúmenes con la formula (1), y con ayuda de la formula (2), podemos calcular de manera teórica el valor de P_1 para obtener un incremento de presión deseado.

El **procedimiento** del test de **cambio brusco de presión** es el siguiente:

1. Se realiza el cálculo de "r".
2. Se cierra la válvula entre cámaras y se dejan la CA, Cámara2 (P_2) y la CP, cámara1 (P_1) con las presiones que se muestran en la siguiente tabla:

Ensayo	$r = V_2/V_1$	ΔP (mbar)	P_2 (mbar)	P_1 (mbar)
ICU sin chimenea	21,8	1,5	6	40,2
		0,1	6	8,28
		0,05	6	7,14
ICU con chimenea	21,97	1,5	6	40,46
		0,1	6	8,3
		0,05	6	7,15

3. Se deja estanca la cámara MARTE.

4. Se obtienen los valores de referencia de todos los sensores de presión (Propios de MARTE, Los osciladores de la ICU y los de referencia del FMI).
5. Se estabiliza la presión al menos durante un minuto.
6. Se abre la válvula entre cámaras.
7. Se adquieren medidas durante un minuto desde la apertura de la válvula.
8. Se paran las medidas de presión.
9. Se repiten los pasos desde el punto 4 al 8 para $\Delta P=0,1\text{mbar}$
10. Se repiten los pasos desde el punto 4 al 8 para $\Delta P=0,05\text{mbar}$

El objetivo de este ensayo es mostrar que la medida de los ensayos de presión (frecuencia en el caso de los osciladores de FMI), es similar en el caso de estar montada la chimenea como de no estar montada. Es decir la conductancia de la chimenea es muy alta y por tanto no debe suponer ninguna pérdida de resolución ni tiempo de espera en las medidas de cambios bruscos de presión. Los resultados de las medidas son propiedad del FMI (Finnish Meteorological Institute) y se recogen en el documento interno: "Pressure sensor time response check test report; CAB/REMS/TRT/0018; Issue 01; 08/03/2010".

Los resultados experimentales de los ensayos realizados para la ICU **sin** chimenea son los siguientes (T ambiente = 22°C):

Ensayo	ΔP (mbar)	P_1 (mbar)	P_2 (mbar)	P_F (mbar)	$r = V_2/V_1$
Cal. de r		915,4	0	40,08	21,8
$\Delta P1$	1,44	42,5	6,06	7,5	
$\Delta P2$	0,05	7,14	6	6,05	
$\Delta P3$	0,1	8,27	6,01	6,11	

Los resultados experimentales de los ensayos realizados para la ICU **con** chimenea son los siguientes (T ambiente = 22°C):

Ensayo	ΔP (mbar)	P_1 (mbar)	P_2 (mbar)	P_F (mbar)	$r = V_2/V_1$
Cal. de r		950,5	0	41,37	21,97
$\Delta P1$	1,43	39	6,01	7,44	
$\Delta P2$	0,1	8,3	5,99	6,09	
$\Delta P3$	0,06	7,15	5,99	6,05	

La **figura 6.33** muestra el cambio de presión en la CA y en la CP en el cálculo de r para la ICU sin chimenea. Para ambas imágenes, el eje vertical representa la presión en mbar y el eje horizontal el tiempo en segundos. La imagen de la izquierda muestra el cambio brusco de presión en la CA, desde vacío hasta 40mbar, en el instante de apertura de la válvula neumática. Se observa como el sensor capacitivo varía menos después de alcanzar la presión final. En la imagen derecha, se observa la variación de la presión en la CP en el mismo proceso. En este caso la presión inicial es de 915mbar y la final de 40mbar.

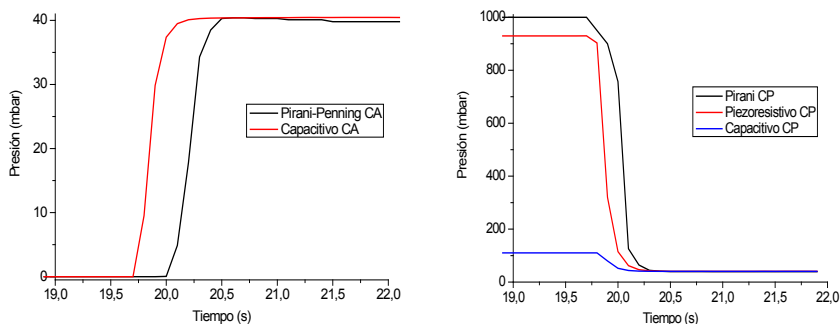


FIG 6.33: **Izquierda:** Curva de presión de los sensores de la CA para el cálculo del valor de " r ". **Derecha:** Curva de presión de los sensores de CP para el cálculo del valor de " r ".

Con el dispositivo de temperatura y humedad ambiental (THD), registramos el incremento de temperatura que se produce cuando los gases en CA se someten a la compresión para el cálculo de r (**figura 6.34**). El sensor se encuentra en la CA, que inicialmente está a una presión $\leq 10^{-3}$ mbar y la presión final está en torno a los 40mbar.

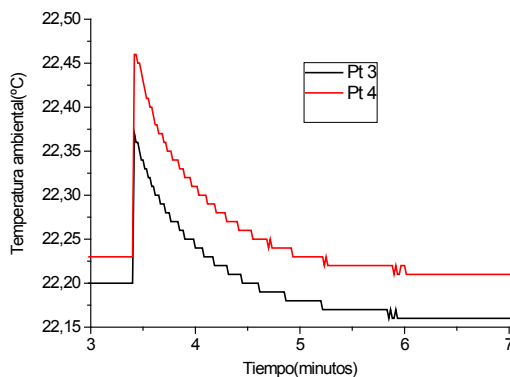


FIG 6.34: Evolución temporal de la temperatura en el cálculo de la relación de volúmenes " r ".

Los sensores de temperatura Pt3 y Pt4 (**figura 6.34**), se encuentran a una altura similar a la que está el sensor de presión del REMS. A este nivel el incremento de temperatura se encuentra entre 0,17°C y 0,23°C. Este incremento de temperatura se estabiliza, después de dos minutos y medio, que es el tiempo mínimo de estabilización para los sensores de temperatura Pt1000.

La incertidumbre de los sensores de presión del REMS decrece exponencialmente con el tiempo siguiendo los siguientes parámetros: 2 minutos para el sensor de alta estabilidad y 15s para el sensor de alta resolución. Este fenómeno del incremento de temperatura para la medida de la presión no suele tomarse en cuenta, pero es importante para poder determinar con precisión el incremento abrupto de presión. En el laboratorio es aconsejable disponer de un sensor capacitivo con temperatura regulada para minimizar este efecto, que se hace importante para bajas presiones (no en el caso de Marte).

Uno de los requisitos de MARTE es simular tormentas de viento o cambios bruscos de presión en un instante de tiempo menor a la incertidumbre del sensor de presión del Curiosity. La sencillez de la solución adoptada de disponer una pequeña cámara de vacío (CP) conectada mediante una válvula neumática de guillotina con una alta conductancia a la CA, ha servido con éxito para este propósito. Con ayuda de los dispositivos ambientales, se ha podido describir de manera cualitativa además el fenómeno de la compresión de un gas en un recinto cerrado, muy importante para el control de instrumentación espacial.

6.3.3. Sensor de radiación ultravioleta

El dispositivo para determinar la radiación ultravioleta del REMS se basa en la medida de corriente de seis fotodiodos UV diferentes [71]. Los fotodiodos UV tienen la ventaja de ser pequeños, ligeros y robustos para medir en condiciones atmosféricas extremas como las de Marte. El dispositivo Ultravioleta está situado en el cuerpo central del Curiosity, mirando hacia el cielo, en un lugar visible por el NavCam del rover (**figura 6.15**). El dispositivo cuenta con 6 tipos diferentes de sensores de Carburo de Silicio (SiC) y un sensor de temperatura RTD de referencia (**figura 6.35**). Los sensores tienen un área efectiva respecto a la normal de detección de 1mm² y un campo nominal de visión (FOV) de +/-30°.

Cada fotodiodo a su alrededor posee un anillo magnético de Samario-Cobalto (**figura 6.35**) (Este tipo de imán es el segundo con mayor coercividad, después del de Neodimio), para desviar la trayectoria de la caída del polvo magnético y reducir la deposición, que merma la lectura real

de la radiación solar incidente [92]. Un imán adicional se coloca en el centro de la caja del dispositivo, en medio de una gran área blanca. Esta zona se utiliza para calibrar las imágenes que se capturan durante la misión. Utilizando las imágenes de la cámara y analizando el contraste del polvo depositado sobre esta área blanca, es posible estudiar la degradación del sensor mediante imágenes ópticas (**figuras 6.36 y 6.39**).

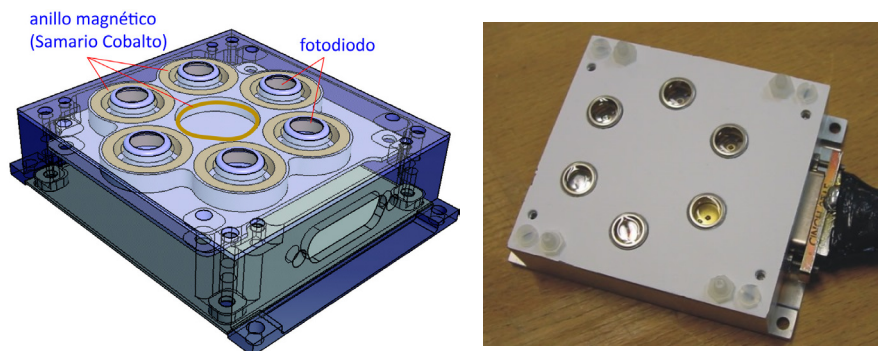


FIG 6.35: **Izquierda:** (Créditos: Javier Martin-Soler/Ricardo Ferrándiz, CAB). Dispositivo UV del REMS. **Derecha:** Fotografía del modelo de ingeniería del dispositivo UV del REMS, usado en las pruebas de deposición de polvo.

Los rangos espectrales de los seis fotodiodos (sensores) son:

- Fotodiodo ABC. Fotodiodo de SiC con capacidad de respuesta en el rango de 200-380nm. Este fotodiodo no posee filtro previo y es el utilizado para estimar la pérdida de señal de corriente debido al polvo.

Canal	Longitud de onda (nm)
ABC	200-380
A	320-380
B	280-320
C	200-280
D	230-290
E	300-350

- 5 fotodiodos filtrados denominados A, B, C, D y E. Cada fotodiodo de banda ancha proporciona una evaluación del flujo incidente dentro de su rango.
 - fotodiodo C proporciona una estimación de primer orden del nivel de radiación biológicamente dañina.
 - fotodiodos A y B sirven para comparar su lectura con irradiaciones terrestres.

- D y E están diseñados para que coincida con dos canales UV del instrumento MARCI a bordo de la Mars Reconnaissance Orbiter (MRO) [115], de modo que permita una comparación directa con las mediciones de reflectancia simultánea.

Cada fotodiodo individual proporciona información que puede ser comparada directamente con sus medidas equivalentes en La Tierra o en la parte superior de la atmósfera Marciana. Pero además, el uso combinado de la medición simultánea de los seis fotodiodos proporciona no sólo estimaciones mejores que la radiación incidente por canal, sino también una aproximación a la forma espectral del flujo descendente [116, 117].

Una de las principales aplicaciones o pruebas de ensayos de la cámara MARTE es la deposición de polvo en condiciones Marcianas, y estudiar el efecto sobre el sensor UV. En Marte debido a su leve atmósfera y ciclo meteorológico singular, hay siempre una gran cantidad de polvo en suspensión, que afecta a los instrumentos en mayor o menor medida. En el sensor UV, es de los que más afectados están, ya que el polvo se deposita sobre su superficie e impide una lectura real de la radiación que le llega del Sol. El diseño del sensor con los imanes alrededor de los fotodiodos y el imán central, trata de concentrar el polvo hacia ellos mismos, minimizando la deposición sobre el área efectiva de lectura de los fotodiodos. Una de las cámaras del Curiosity permite la realización de fotografías, que sirve para estimar cual es la deposición de polvo y calcular un offset a sumar sobre la lectura real de cada fotodiodo, para conocer cuál es la medida real de radiación en cada uno de los canales.



FIG 6.36: (Créditos: NASA/JPL-Caltech/MSSS). Fotografía del sensor UV del REMS. De izquierda a derecha y de arriba a abajo, imagen del Sol (día Marciano) 36, 81, 154, 282, 418 y 526. Se aprecia que la deposición del polvo es mayor a medida que aumentan los días del Curiosity en Marte.

En las fotografías de la **figura 6.36**, se aprecia visiblemente la acumulación de polvo sobre los imanes cilíndricos que rodean cada fotodiodo y sobre el imán central de calibración. Lógicamente las partículas de polvo no magnéticas quedan depositadas sobre todo el sensor y sobre la parte blanca central que es la que se utiliza como patrón de calibración.

Las imágenes obtenidas del Curiosity nos indican como es de importante la posición del vehículo, con respecto a la horizontal. Estas fotografías fueron obtenidas a distintas horas del día y con distintos ángulos de orientación, sobre el brazo robótico y sobre el plano horizontal del vehículo, ya que no siempre se encontraba totalmente horizontal. Las fotografías nos indican que el dato de corriente de los fotodiodos debería de referenciarse con la posición del dispositivo UV o del vehículo. Se aprecia en las fotografías como la imagen que corresponde al Sol 81 está en sombra y la que corresponde al Sol 154 está parcialmente en sombra.

6.3.3.1. Deposición de polvo en condiciones Marcianas. Aproximación de la cámara MARTE

La cámara MARTE constituye una plataforma singular, en la que se puede recrear la deposición de polvo, de manera similar al efecto que ocurre en la superficie del planeta Marte. Los experimentos de deposición de polvo, han permitido evaluar de manera directa la pérdida de señal de los fotodiodos a medida que se va depositando el polvo sobre la superficie del sensor.

La secuencia experimental es la siguiente:

1. Se introduce el sensor UV en la base del portamuestras de MARTE (**figura 6.37**), y se añade la plataforma colectora de polvo (**figura 6.38**). (La plataforma colectora de polvo es una base cilíndrica de Aluminio pintada de negro mate y con el hueco necesario para que el sensor UV permanezca siempre visible. Esta plataforma tiene por objeto facilitar la limpieza del polvo después de cada ensayo).
2. Se introducen los tapones vacíos y calibrados cerca del sensor UV del REMS, que servirán para realizar una estimación del polvo depositado.
3. Se deposita el polvo sobre la base del tamiz1 del sistema generador de polvo (**figura 6.9**).

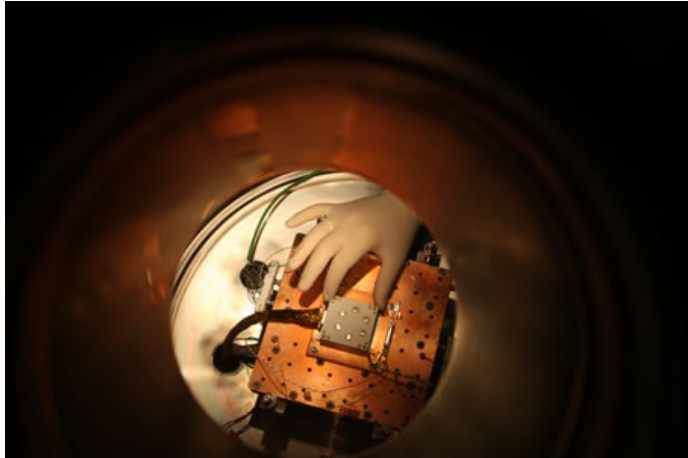


FIG 6.37: Interior de la cámara MARTE. Colocando el dispositivo UV sobre en el portamuestras para los experimentos de deposición de polvo.

4. Se cierran ambas cámaras, CA y CP y se realiza vacío hasta el máximo de la bomba rotativa (rango de 10^{-3} mbar), con el objetivo de eliminar la mayor cantidad de agua de la cámara de vacío.

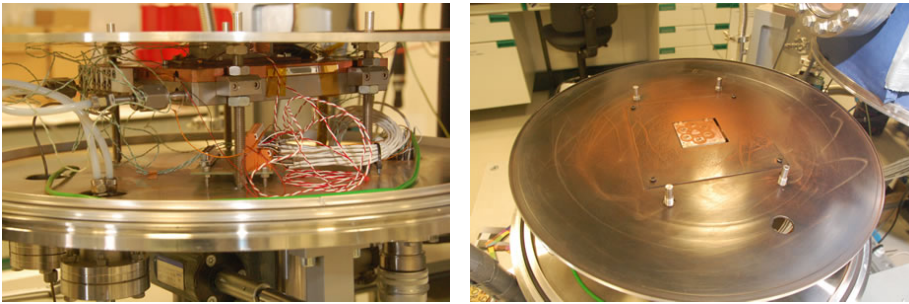


FIG 6.38: **Izquierda:** Vista lateral de MARTE preparada para los ensayos de polvo. **Derecha:** Fotografía superior del colector de polvo después de una batería de pruebas.

5. Se introduce la atmósfera de Marte hasta una presión de 200mbar. Mínima presión en la que el polvo en la cámara MARTE se comporta de manera browniana. (Se dispersa por igual sobre toda la base del portamuestras. A presiones menores el polvo describe trayectorias balísticas).
6. Se cierra la válvula entre cámaras y se dejan ambas cámaras de vacío estancas y a temperatura ambiente.
7. Se conecta el sistema de adquisición de datos (lectura de corriente de los fotodiodos, temperatura del dispositivo UV, THD, presión en CA y CP, frecuencia de la balanza de cuarzo y video).
8. Se enciende la fuente UV de Deuterio. Es necesario esperar 30 minutos para su estabilización, antes de comenzar las medidas.
9. Apertura de la válvula de la cámara de video.

10. Apertura de la válvula de la fuente UV.
11. Apertura de la válvula entre cámaras. Tiempo de espera de t_1 minutos.
12. Encendido del motor del sistema generador de polvo de la CP. Producción de polvo. Tiempo de t_2 segundos.
13. Cierre de la válvula entre cámaras. Tiempo de espera de t_1 minutos.
14. Encendido y apagado secuencial de los seis halógenos de la CA.
15. Se repite la secuencia desde el punto 12 al 14.

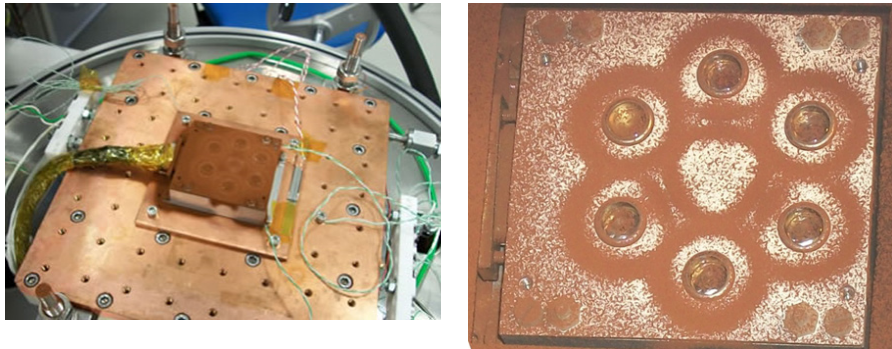


FIG 6.39: **Izquierda:** Fotografía del sensor UV después de finalizar los ensayos de deposición de polvo. Máximo recubrimiento posible. Lectura nula de los fotodiodos. **Derecha:** La zona de los imanes es más oscura y por tanto hay un mayor número de partículas de polvo en estas posiciones. El área de calibración es el área central del dispositivo UV.

16. Se ventea la cámara MARTE.
17. Se pesan los tapones.
18. Se limpia el polvo del interior de la cámara de vacío con ayuda de una aspiradora.

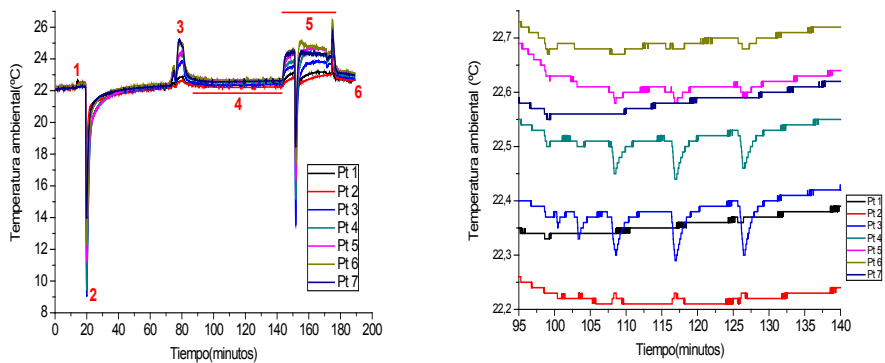


FIG 6.40: **Izquierda:** Gráfico de la temperatura ambiental durante el proceso de medidas de corriente de los fotodiodos con las deposiciones de polvo. **Derecha:** Detalle del cambio de temperatura ambiental durante las deposiciones de polvo.

Un fenómeno importante que sucede en los experimentos de deposición de polvo es registrado con el dispositivo ambiental THD (**figura 6.40 izquierda**). Se observa en primer lugar el descenso de temperatura en el momento de realizar vacío (2) y el aumento (3) debido a regular 200mbar de la atmosfera de Marte en la cámara de vacío. Una vez que la temperatura es estable se realizan las deposiciones (4). Finalmente se elimina el gas provocando una expansión y una compresión (venteando y vacío) (5), para finalmente abrirla a presión atmosférica con aire (6).

En la cámara MARTE se ha comprobado el efecto que causa el polvo durante los experimentos de deposición en el sensor UV (**figura 6.40**). El polvo cae de manera browniana por toda la cámara, debido a la interacción con el gas de la atmósfera, produciéndose un efecto de descenso de temperatura en los sensores Pt3, Pt4 y Pt5 de temperatura ambiental a medida que el polvo desciende por gravedad y un aumento de temperatura con el sensor Pt2 (El sensor Pt2, se encuentra en la misma altura que el colector de polvo (**figura 6.38**)). Es como si el gas desplazado en la cámara de vacío se comprimiase contra la superficie del colector y aumentase la temperatura. El sensor Pt1 que se encuentra muy pegado a la tapa inferior de la cámara MARTE por debajo del colector de polvo, no sufre prácticamente ninguna variación de temperatura. Los sensores Pt6 y Pt7, que se encuentran en la parte más alta de la CA no miden ninguna variación de temperatura. En la **figura 6.40 derecha** se observa como hay dos grupos de deposiciones. Las dos primeras pertenecen al primer grupo de 10 segundos de tiempo de motor (tiempo de deposición) y las tres últimas a un tiempo de motor de 30 segundos.

Con objeto de minimizar este problema, nuestras deposiciones de polvo se efectuaron con un **tiempo de actuación del motor de 3 segundos; $t_2=3s$** .

Realizamos pruebas con una balanza de cuarzo de 6MHz refrigerada por agua, con objeto de poder medir la masa depositada de polvo en el centro de la cámara MARTE a 15cm de altura del portamuestras. Las medidas de frecuencia de la balanza de cuarzo no nos ha aportado el dato que buscábamos [118].

Los problemas están relacionados con las variaciones de temperatura en MARTE. Variaciones de temperatura que producen los halógenos, para la captura de las fotografías. Variaciones de temperatura debido a la convección, al trabajar con una presión de 200mbar.

Por otra parte, la caracterización del polvo en tiempo real a través de una balanza de cuarzo de 6Mhz de frecuencia máxima, no nos ha dado información relevante, debido a la propia inestabilidad de la misma en

condiciones de alta presión (200mbar) y cambios bruscos de temperatura producida por el encendido de las lámparas halógenas. Para obtener una estimación en tiempo real del polvo depositado en deposiciones individuales, debe de realizarse con condiciones más controladas de temperatura (principal cambio detectado en la frecuencia de la balanza de cuarzo), así como la utilización de balanzas con frecuencias mucho mayores, del orden de 25MHz validadas para el estudio de outgassing y contaminación en entornos espaciales [119].

Como consecuencia de esta dificultad, hemos tenido que determinar la cantidad de polvo depositado pesando un repositorio, que hemos situado en la base del colector de polvo, muy cerca del dispositivo UV del REMS.

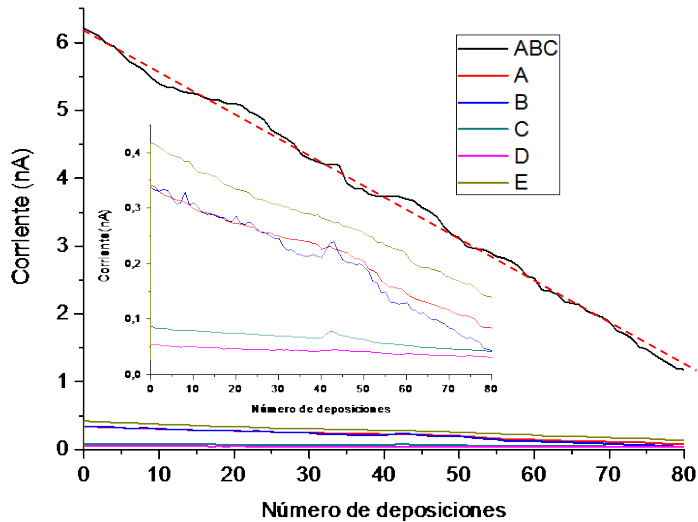


FIG 6.41: Evolución de la lectura de corriente de los distintos fotodiodos del sensor UV del REMS, en función del número de deposiciones. La imagen central es un zoom de los fotodiodos A, B, C, D y E.

En la **figura 6.41** mostramos la señal del dispositivo (fotodiodos) UV del REMS en el interior de MARTE. Hemos realizado los experimentos con un tiempo de actuación del motor de $t_2=3s$. El tiempo de espera para adquirir los datos es $t_1=10s$. El número de deposiciones es de 80.

En este experimento, se colocó finalmente un repositorio para el polvo (diámetro interno $20,4\pm 0,3mm$), a 1cm del dispositivo UV. Se pesó antes y después de la deposición. Esto nos sirve para calcular que cantidad de polvo

es la mínima necesaria para que la lectura de los fotodiodos sea <5% del valor inicial (sensor limpio).

	Sin polvo	Con polvo
Peso del repositorio	2,1374±0,0001gr.	2,1472±0,0001gr.
Peso del polvo	0,0098±0,0002gr.; (9,8±0,2 mgr.)	

El repositorio de polvo tiene un área efectiva de recolección de 3,4cm². Luego el polvo depositado sobre la superficie tiene una densidad de 2,88±0,2 mgr/cm².

A partir de los resultados obtenidos con las pastillas de polvo (medidas de XPS), y teniendo en cuenta el diámetro del tamiz del sistema de deposición de polvo, el número mínimo de partículas (32µm de diámetro) en una celda de 1cm² es de 25195. Sabiendo la densidad del polvo, calculamos la densidad por unidad de superficie para un recubrimiento de una capa de partículas.

Densidad de una capa es: 8,38mgr/cm²

Es decir, hemos recubierto el dispositivo UV para obtener una señal prácticamente nula de corriente con 0,34 capas de polvo de 32 µm de diámetro.

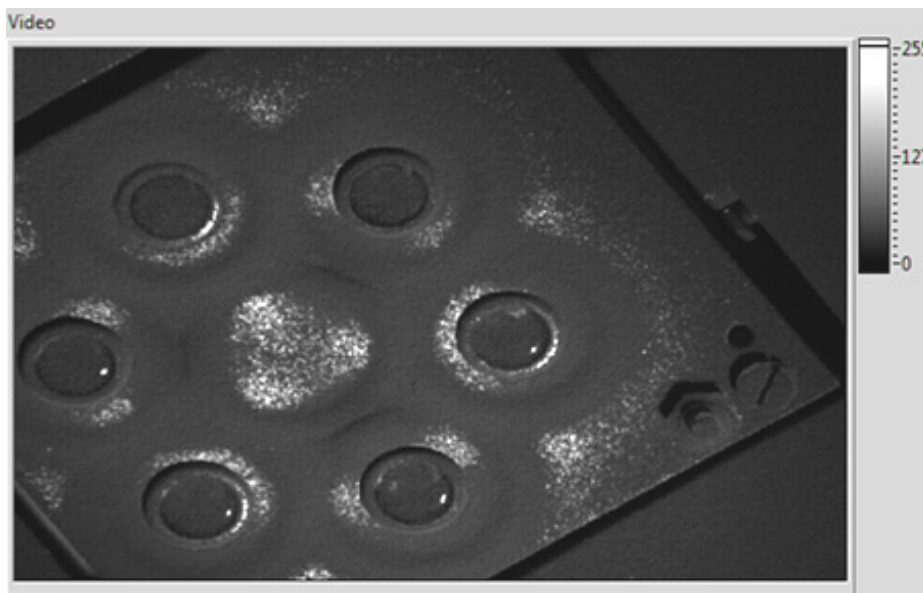


Figura 6.42: (Créditos: Javier Martín-Soler/CAB). Fotografía correspondiente a la deposición 80.

En nuestro experimento con 80 deposiciones (**figura 6.41**), no se consigue eliminar la señal del detector ABC, que es el único sin filtro (**figura 6.42**). Se ven claros evidentes sobre la superficie del sensor, por lo que el recubrimiento es menor a 1 capa de polvo, como evidencian los resultados.

En 80 deposiciones de 3s, el ratio por unidad de área es de 2,88mgr/cm². Para cada deposición, el polvo que finalmente cae sobre el dispositivo UV es de 36μgr/cm².

Realizando un ajuste lineal de mínimos cuadrados para la señal del fotodiodo ABC como aparece en la **figura 6.41**, podemos obtener el valor de corriente que perdemos por cada deposición, en la lectura del fotodiodo ABC.

$$\text{Corriente}(nA) = 6.198 - 0.061 \times \text{numero de deposición}$$

La lectura del fotodiodo ABC, pierde 0.061nA para una deposición de 36μgr/cm². Aproximadamente el fotodiodo pierde un 1% de resolución de la medida de corriente por cada 36μgr/cm² de deposición.

Según los cálculos en la balanza de cuarzo a bordo del vehículo Sojourner de la misión Pathfinder [4, 120], el recubrimiento por día fue del 0,4% para partículas de 20μm de diámetro y densidad ρ de 2,27gr/cm³. Nosotros hemos utilizado partículas con 44μm de diámetro más grandes y 0,07gr/cm³ más densas.

Según estos datos, con nuestras partículas el recubrimiento sería de 14,4μgr/cm² por día para un recubrimiento de 0,4%. El equipo científico del REMS estima que el recubrimiento máximo admisible para obtener resultados de radiación validos es del 10%. En nuestra simulación el tiempo mínimo para que el sistema capture datos validos de radiación UV de la atmósfera de Marte, sin influencia del polvo es aproximadamente un mes (25 días).

Si trasladamos nuestros resultados con los datos del polvo en Marte, es decir si tenemos en cuenta que hemos utilizado partículas 3 veces más grandes en cuanto al diámetro medio, con la misma densidad (aproximadamente), tendríamos entonces tres meses aproximadamente para que el recubrimiento del polvo sobre el sensor UV causara un decremento del 10% del valor de medida de la corriente en los fotodiodos, sobre el valor de lectura inicial.

Podemos dar por satisfactorio nuestro recubrimiento mínimo lineal en la cámara MARTE, que permitirá al equipo científico del REMS, realizar una

estimación del recubrimiento del sensor utilizando las fotografías como referencia (**figura 6.43**).

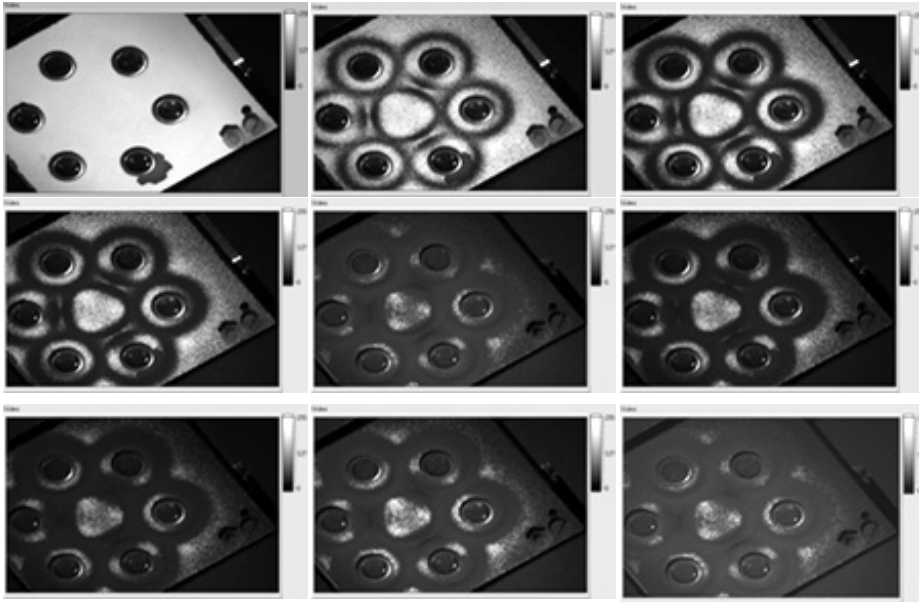


Figura 6.43: (Créditos: Javier Martín-Soler/CAB). Fotografías del dispositivo UV en el interior de la cámara MARTE. De izquierda a derecha y de arriba a abajo después de un incremento de 10 deposiciones. La primera fotografía es con el sensor limpio. Fotografías iluminadas con el mismo halógeno.

La validez del experimento de deposición de polvo y su estudio a través de fotografías, solo permite realizar una estimación del error de la medida, de cómo puede ser la degradación. En el Curiosity, al no contar con ningún método de calibración a bordo, se estima que las lecturas del sensor UV, serán válidas, hasta que la pérdida de señal con respecto al primer día sea del 10%. La deposición de polvo, dependiendo de la climatología de Marte podría tapar el camino óptico entre el fotodiodo y la atmósfera, así como limpiarlo por efecto de una tormenta. La combinación de una fotografía diaria del sensor en Marte a una determinada hora (posición del Sol), junto con las medidas del sensor UV, son fundamentales para comprender el ciclo meteorológico del planeta.

Lógicamente la cantidad de polvo depositado sobre el cristal del fotodiodo es menor que la depositada en el cacillo que sirve como repositorio. Tenemos que tener en cuenta el efecto de los imanes, que permite concentrar el polvo fuera del camino óptico del sensor, disminuyendo la contaminación del polvo en el sensor. Con esta última consideración, el sensor UV tarda más tiempo en degradarse un 10%, por lo que el valor del Sol (día Marciano)

mínimo de esa lectura se aproxima a los 154 Soles, reflejados en la **figura 6.36**.

Si comparamos la secuencia de la **figura 6.43**, con las reales del sensor en Marte **figura 6.36**, podemos dar por buenas nuestras aproximaciones, ya que se ve claramente el efecto de los imanes. No obstante en un futuro, si desea estudiar en profundidad la degradación del sensor, deberá de acoplarse en MARTE una cámara de fotos similar a la del Curiosity, con el objetivo de poder realizar una comparación más ajustada a la realidad.

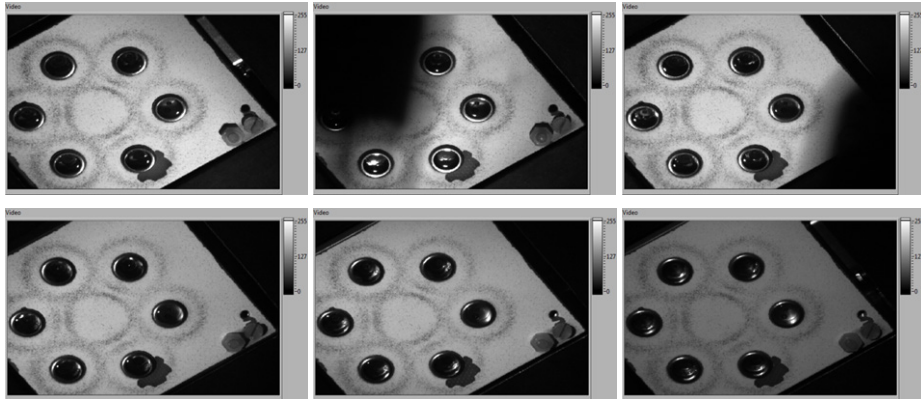


Figura 6.44: (Créditos: Javier Martín-Soler/CAB). Fotografías del sensor UV en el interior de la cámara MARTE. De izquierda a derecha y de arriba a abajo corresponden a la primera deposición de polvo ($36\mu\text{gr}/\text{cm}^2$). La secuencia muestra el dispositivo UV con iluminaciones diferentes.

Otro aspecto a tener en cuenta cuando se captura una fotografía, es la importancia de la incidencia de la luz y el efecto de las sombras en la imagen. En la secuencia de la **figura 6.44** se aprecian dos sombras, concretamente en la imagen 2 y 3 (de izquierda a derecha). Estas son debidas a las pruebas realizadas para el cálculo de la masa depositada, con la balanza de cuarzo en el interior de la CA.

Al igual que sucede al Curiosity (**figura 6.36**), el efecto de las sombras es importante si se desea hacer una estimación de la pérdida de señal de los fotodiodos mediante una fotografía.

6.4 Composición gaseosa en MARTE en función de la temperatura

Uno de los principales efectos que aparecen en la simulación de la atmósfera, es el cambio que se produce en la composición gaseosa y en la presión cuando se producen cambios de temperatura. En el caso de Marte,

el principal componente es el CO₂ en una proporción del 95%. Este gas nos limita entonces las condiciones de simulación en condiciones de baja temperatura, y en nuestro caso en concreto cuando utilizamos Nitrógeno líquido como elemento de intercambio de calor en el portamuestras y en los anillos refrigeradores. Los conductos que conducen el Nitrógeno líquido en el interior de la cámara de vacío hacen de bomba criogénica sobre el gas contenido en la atmósfera, con lo que cambia la concentración de los gases de la misma. Este efecto se hace visible con ayuda del cuadrupolo (**sección 3.2.2**), que mediante bombeo diferencial es capaz de analizar la composición de gases contenida en el interior de la cámara de vacío MARTE. De este modo es posible estudiar cambios en el interior de la cámara de vacío en las simulaciones atmosféricas que se realicen con CO₂, con presiones de pocos mbar y baja temperatura.

Para poner esto de manifiesto, hemos realizado tres experimentos en función de la presión y de la temperatura. Los dos primeros experimentos se han realizado controlando la presión en dinámico en modo STD. A partir de aquí, se han modificado las condiciones de temperatura. En primer lugar enfriando toda la cámara de vacío (portamuestras, anillos interiores) y en segundo lugar enfriando solamente el portamuestras. El último experimento se ha realizado en estático, es decir se deja la cámara MARTE a una presión de pocos mbar en la atmósfera de Marte y se baja la temperatura del portamuestras.

6.4.1 Atmósfera de MARTE con control dinámico de la presión

El modo de realizar cualquier experimento con una composición de gases distinta al del aire comienza siempre por los siguientes pasos:

1. Puesta en marcha en vacío hasta la presión base limitada por la velocidad de bombeo de nuestras bombas y por los coeficientes de desgasificación.
2. Introducción desde temperatura ambiente de la composición de gases de la atmósfera, a través del sistema de control de gases en modo STD.
3. Estabilización de la presión y temperatura en el interior de la cámara de vacío.
4. En procesos sin cambios de temperatura y sin monitorización de la composición de gases residual, se puede trabajar en estático. Para todos los demás procesos, se trabaja en dinámico con una presión de referencia o de consigna en los controladores de presión.
5. El valor de consigna en el RGA autónomo o cámara del cuadrupolo, siempre es 10⁻⁵mbar, por lo que la válvula de control de flujo, abre o cierra para dejar como mínimo el valor de presión dicho y evitar así la combustión del filamento de la cámara de ionización del cuadrupolo.

Experimentalmente con ayuda del cuadrupolo hemos calculado la concentración de gases en la cámara MARTE:

- **Dióxido de Carbono; 94,24%.**
- **Argón; 1,38%.**
- **Nitrógeno; 3,38%.**
- El resto (1%), es agua, Hidrógeno, Oxígeno y monóxido de Carbono. A partir de este resultado damos por válida la concentración de gases para simular la atmósfera de Marte a temperatura ambiente (22°C).

En la **figura 6.45**, se muestra un espectro analógico de composición de la atmósfera de Marte, con una presión de **17mbar** (sensor Capacitivo). Según observamos las masas representativas de mayor a menor corriente son las siguientes: 44, 28, 16, 12, 40, 32, 18 y 2.

A partir de esta composición de gases, **queremos estudiar el comportamiento de los gases en la cámara de MARTE, a medida que bajamos la temperatura hasta valores próximos a los de los polos en el planeta rojo.** Un estudio muy importante, es como afecta la temperatura sobre la composición gaseosa cuando se mantiene constante la presión. Del estudio de este comportamiento mediante el cuadrupolo, obtenemos resultados que nos ayudan a comprender fenómenos de condensación de los gases, que afectan a propiedades físicas como es la conductividad térmica del ambiente. Para las pruebas del ATS, había que bajar la temperatura ambiental en la CA hasta -80°C. Únicamente con Helio se pudo conseguir este objetivo, ya que este gas no se condensa en las zonas frías refrigeradas con Nitrógeno líquido. Además es un gas con una conductividad térmica muy alta, que permitió enfriar toda la CA por dentro.

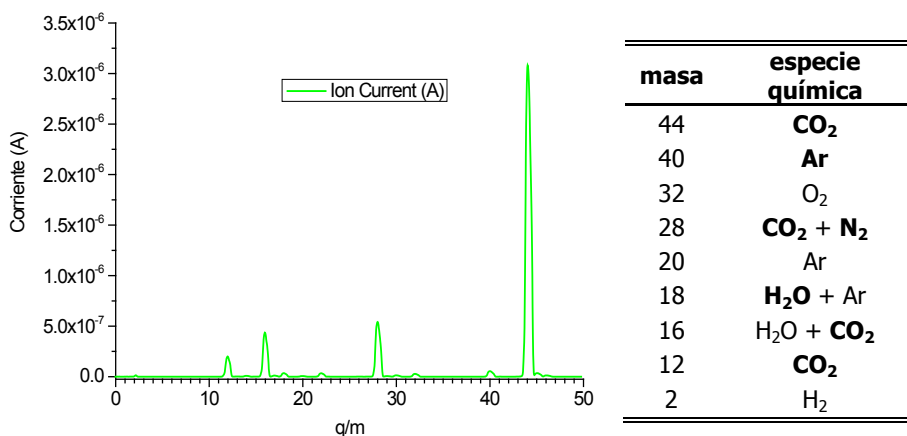


FIG 6.45: RGA de la CA con la atmosfera de Marte a **17mbar** y **temperatura ambiente**.

Para comprender como se comporta la cámara de vacío a baja temperatura en la atmosfera de Marte, hemos realizado el siguiente experimento. Hemos analizado las masas más relevantes de la atmósfera con ayuda del cuadrupolo. Es decir hemos creado un MID de las siguientes masas, (44, 40, 32, 28, 20, 18, 16). Con este MID, hemos realizado las operaciones de cambio de temperatura para ver cómo evolucionan frente al tiempo. Hemos suprimido las masas 22, 12 y 2, ya que son minoritarias en la ionización de la atmósfera y representan una doble ionización de un compuesto químico que ya está presente en otras masas con una simple ionización.

El MID muestra la evolución temporal de las masas seleccionadas a medida que cambiamos la temperatura, manteniendo la presión total constante medida con el sensor Capacitivo de la CA. Esta condición obliga a la válvula de mariposa RME005, a hacer constantes ajustes en modo STD para poder mantener la presión fija a medida que se van produciendo fenómenos de condensación en el interior de la cámara MARTE.

6.4.1.1. Refrigeración del portamuestras y anillos interiores

Nuestro objetivo inicial es refrigerar toda la cámara a 7mbar. Refrigeramos el portamuestras con una temperatura de consigna de -120°C (150K), que es del orden de las temperaturas más bajas en Marte (Polos) y llenamos los anillos interiores con Nitrógeno líquido. Reutilizamos el calor sobrante de refrigeración del portamuestras, para refrigerar el exterior de la CA.

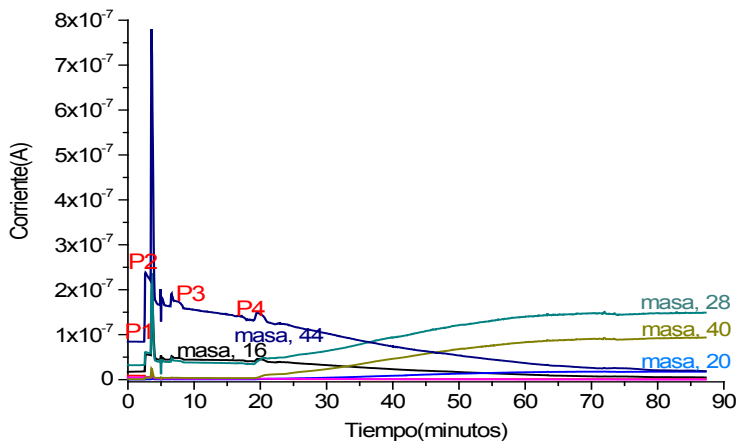


FIG 6.46: MID. Los números en rojo, son ajustes realizados con el regulador de presión en modo STD, hasta conseguir una presión estable P4 (10^{-5} mbar en el cuadrupolo y 7mbar en la cámara MARTE, antes de comenzar la refrigeración de todo el sistema).

En la **figura 6.46**, mostramos el MID con los procesos de operación en vacío. Los pasos P1, P2 y P3, son pasos intermedios de operación. P1 muestra la composición de gases en la cámara del cuadrupolo. P2 muestra la variación que se produce en las masas en el momento de comunicar MARTE con la cámara del cuadrupolo. P3 muestra el efecto de regulación de presión hasta la presión de consigna en la CA (7mbar). Una vez dejamos nuestro sistema estable regulando la entrada de gas y la velocidad de bombeo (conductancia fija a través de una válvula de aguja de ajuste fino), llegamos a P4 y es en ese momento cuando empezamos a refrigerar nuestro sistema.

Observamos como la masa 44 (azul) comienza a descender rápidamente y las masas 28 (verde) y 40 (marrón) aumentan su concentración, lo que significa que la masa 44 (CO_2), se condensa muy rápidamente dando paso en su lugar al Nitrógeno y al Argón. La contribución del agua es mínima, por lo que su condensación es despreciable frente al CO_2 .

A partir del minuto 80, momento en que se alcanza la temperatura de consigna (-120°C), se observa que la contribución de las distintas masas ha cambiado notablemente. De mayor a menor la contribución de presión parcial a la atmosfera en MARTE es la siguiente [28, 40, 20, 44, 16, 18, 32].

En el final del experimento, en las condiciones de temperatura más parecidas a las de Marte (Polos), cuando trabajamos en dinámico (regulando la presión total), vemos que la composición de gases final no se parece a la inicial en cuanto a su concentración de gases parcial. Detalle muy importante si queremos tener en cuenta fenómenos de conductividad térmica en la atmósfera y de emisividad en superficies.

Lo que ha sucedido es que el CO_2 , se ha condensado en las zonas frías de MARTE (tubos de teflón del portamuestras, base de acero del portamuestras y anillos refrigeradores). Esto ha hecho que el gas mayoritario en esas condiciones sea Nitrógeno y Argón.

El experimento continua en el momento que dejamos de enfriar MARTE. Una vez que llegamos a nuestro régimen estacionario (-120°C y 7mbar), dejamos de controlar la temperatura ($\Delta Q=0$) y ponemos la máquina en vacío, es decir abrimos la válvula que permite bombear MARTE a través de la bomba rotativa ($S_{\text{eff}}=20\text{m}^3/\text{h}$). Podemos observar en la **figura 6.47** como se produce un brusco salto de concentraciones (minuto 16), que se mantiene constante en el tiempo. Pasadas 36h desde la puesta en vacío, se consigue dejar la máquina a temperatura ambiente en un proceso cuasi estático. (El portamuestras y los anillos interiores se encuentran bien aislados térmicamente, por lo que este tiempo es largo en vacío).

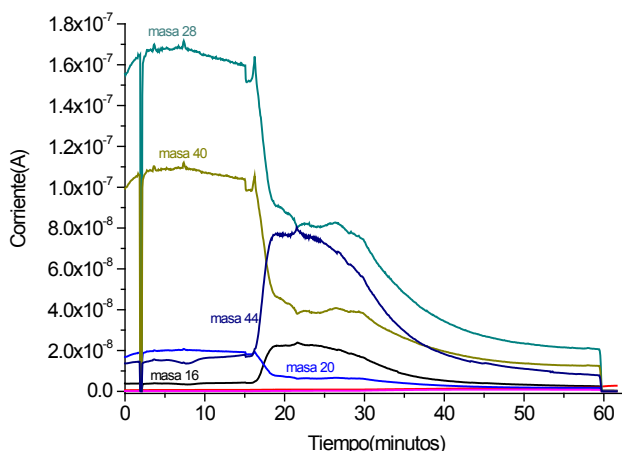


FIG 6.47: MID de la CA en MARTE a 7mbar (10^{-5} mbar en el cuadrupolo). El cambio brusco (minuto 16) coincide con la puesta en vacío de la cámara atmosférica ($S=20\text{m}^3/\text{h}$), y $\Delta Q=0$, (siendo Q el calor transmitido mediante Nitrógeno líquido). En el minuto 60, el equipo autónomo del cuadrupolo deja de medir la composición de gases de la cámara MARTE.

Se observa en la **figura 6.47**, como la contribución de la masa 44 sigue sin hacerse mayoritaria, es decir, El CO_2 está condensado en los anillos interiores de la CA por lo que en vacío a bajas temperaturas, el gas residual que contribuye más a la presión corresponde a la masa 28 y 40. La velocidad de desorción del CO_2 en las zonas frías es lenta. MARTE tarda mucho tiempo en alcanzar la temperatura ambiente.

El último escalón de la **figura 6.47** (minuto 60), corresponde al espectro de gases de la cámara del cuadrupolo, cuando se cierra el by-pass con la cámara MARTE. El cuadrupolo a partir de ese momento hace vacío contra sí mismo y no muestra la composición de la cámara MARTE.

Observando la evolución temporal de las masas más relevantes, llegamos a la conclusión de que simular las condiciones atmosféricas de Marte en los Polos es muy complejo, ya que la composición gaseosa está íntimamente relacionada con la temperatura y la presión. Tenemos una temperatura crítica a 7mbar en la que podemos decir que el CO_2 o masa 44 deja de ser mayoritaria, por lo que a partir de esa temperatura no simulamos realmente las condiciones de Marte. Esta temperatura es -125°C (**figura 6.48**).

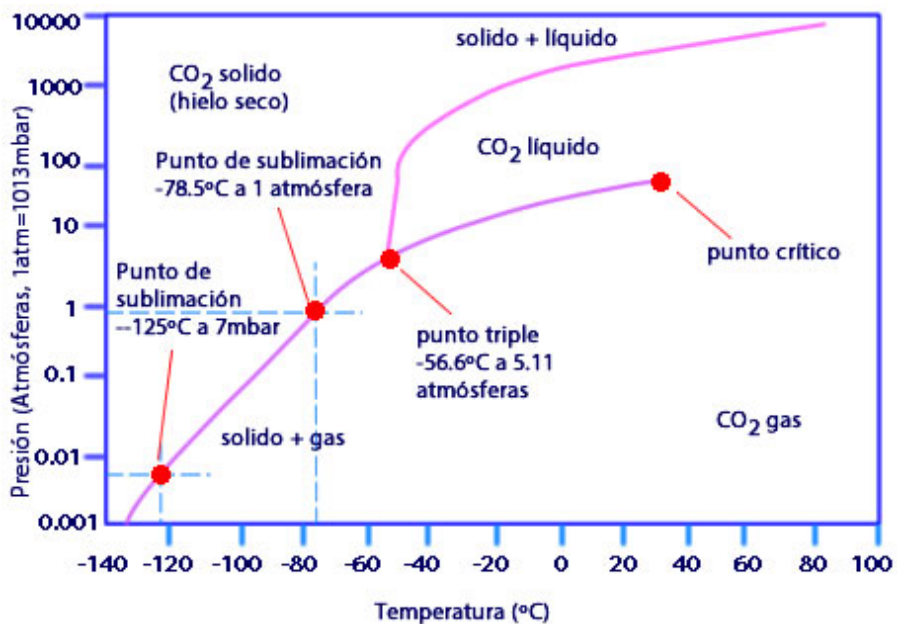


FIG 6.48: Diagrama de fases del CO₂.

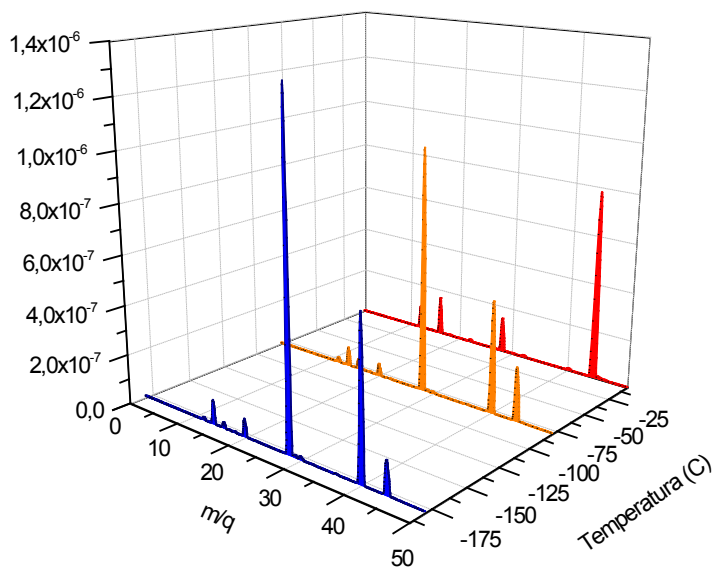


FIG 6.49: Diagrama en 3D de la evolución de los gases (RGA) en el interior de la cámara MARTE. En los tres experimentos, los anillos de refrigeración se encuentran llenos de Nitrógeno líquido. La temperatura del portamuestras es la siguiente: Rojo -6°C, naranja -80°C y azul -180°C.

En la **figura 6.49**, mostramos tres espectros analógicos, cuando refrigeramos el portamuestras con tres temperaturas distintas (-6°C rojo, -80°C naranja y -180°C azul) y llenamos los anillos interiores con Nitrógeno líquido a 7mbar en la atmósfera de Marte. Se aprecia como el pico correspondiente a la masa 44 (CO_2), disminuye a medida que disminuye la temperatura, del mismo modo que aumenta el pico de la masa 28 que es principalmente Nitrógeno.

6.4.1.2. Refrigeración del portamuestras

Al no hacer uso de los anillos interiores, la composición gaseosa cambia notablemente para la misma temperatura de consigna. Ello es debido a que sobre la superficie interior de la CA, solo se mantiene una parte a baja temperatura (portamuestras), por lo que la absorción del CO_2 es distinta.

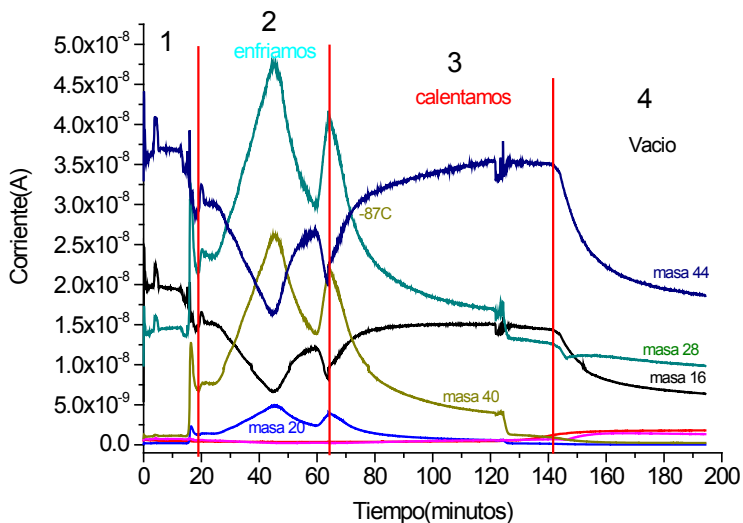


FIG 6.50: MID para el experimento de baja temperatura en atmósfera de Marte a -120°C en el portamuestras. En este experimento no se llenan los anillos interiores de refrigeración. Están señalados los principales hitos del experimento. Azul, descenso de temperatura hasta la consigna de -120°C . Rojo, calentamiento hasta temperatura ambiente. Negro, proceso de vacío.

La **figura 6.50** muestra el proceso que ocurre con los gases en el interior de MARTE, para las condiciones de -120°C en el portamuestras y 7mbar de presión. En la **zona 1** estabilizamos la presión dinámicamente en STD a 7mbar. En la **zona 2** comenzamos a enfriar el portamuestras con la temperatura de consigna de -120°C . A medida que se enfría el

portamuestras con la llegada del Nitrógeno líquido, la masa 28 comienza a ser la mayoritaria. El escalón que se produce en todas las masas, es debido a la inercia térmica del portamuestras durante el proceso de estabilización de temperatura en su superficie ($\Delta=10^{\circ}\text{C}$). A -120°C , la masa mayoritaria es la masa 28. En la **zona 3** calentamos el portamuestras con la misma velocidad que para enfriarlo. Observamos que a -87°C , la contribución de CO_2 y N_2 es la misma en el interior de la CA. A medida que vamos calentando, vamos recuperando la composición original de nuestra atmósfera. Se aprecia un fenómeno de sublimación del CO_2 , antes del momento de poner la máquina en vacío, en la **zona 4**.

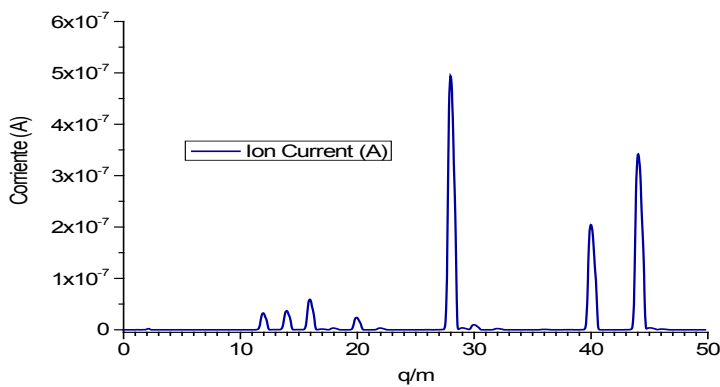


FIG 6.51: RGA de la CA a -120°C enfriando solo mediante el portamuestras, P(3.67; 5.7)mbar; Presión(Pirani, Capacitivo).

La **figura 6.51** muestra el espectro analógico en la CA, con el portamuestras a -120°C y una presión de 5,7mbar medida con el sensor Capacitivo. Con el Pirani la lectura de presión es de 3,67mbar. A -120°C en la base del portamuestras, se sigue produciendo una gran absorción de CO_2 y se forma hielo seco en las zonas más frías del portamuestras. Es decir se forma hielo seco en las zonas por debajo de -125°C , como son los tubos de teflón que transportan el Nitrógeno líquido y la base de acero del portamuestras.

Si comparamos la **figura 6.51**, con la **figura 5.49**, podemos observar la diferencia que hay en la composición de gases si refrigeramos solamente el portamuestras y si refrigeramos toda la cámara de vacío. Si establecemos una comparación con el espectro naranja (-80°C), se ve claramente que refrigerando únicamente el portamuestras a -120°C , siendo una temperatura menor en 40°C , la concentración de CO_2 es mucho menor. Se observa claramente el efecto de adsorción de los anillos refrigeradores.

Este efecto de adsorción, ocasiona dos problemas de operación en la máquina MARTE:

1. Gasto excesivo de gas para simular la atmósfera de Marte. El gas balance de la botella de mezcla de gases es CO₂ (95%), que se queda adsorbido en las zonas frías.
2. Al finalizar el experimento y comenzamos a hacer vacío, vemos que la bomba tarda en sacar el dióxido de Carbono. Al ir calentando (de manera más rápida que enfriando), se sublima una gran cantidad de CO₂ que estaba adsorbido en las superficies frías, dando como resultado un aumento de la presión. Es decir, a medida que calentamos el portamuestras, la velocidad de sublimación es superior a la velocidad de bombeo para la conductancia de la bomba. Este fenómeno, es muy importante cuando se quiere aumentar la temperatura, y hay hielo en el interior de la cámara de vacío. Esto obliga a realizar continuos ajustes manuales sobre la bomba de vacío (conductancia), para dejar la presión siempre a la requerida.

En la cámara MARTE, el paso de Nitrógeno líquido se realiza en el portamuestras a través de un pasamuros criogénico. La unión de este pasamuros con la base del portamuestras se realiza con unos tubos de teflón (**figura 4.20**). El Nitrógeno líquido entra en la base del portamuestras de acero, que es el sitio donde se realiza la mayor transferencia de calor. Esta base está unida mecánicamente con la parte superior del portamuestras que es de Cobre, en cuyo interior se encuentra la resistencia eléctrica de ajuste de la temperatura. Los sensores de temperatura, se encuentran en la superficie de Cobre. Siempre que utilizamos Nitrógeno líquido para enfriar el portamuestras, estamos produciendo hielo seco y hielo de vapor de agua (en mucha menor medida) en los tubos de teflón, y en la base de acero del portamuestras. Esta adsorción se hace muy visible si tenemos una temperatura de consigna muy baja como es el caso de -125°C a 7mbar de presión. Idealmente deberíamos usar un fluido (líquido o gas) que mantuviera una temperatura ligeramente superior a la de congelación del gas (CO₂) en la presión de trabajo (7mbar). Trabajar en nuestro caso con Nitrógeno líquido, siempre nos limitara este problema de adsorción o formación de capas de hielo seco en las zonas más frías de la cámara. En el caso de que se usen los anillos interiores de refrigeración, la absorción aumenta considerablemente, ya que toda la superficie se mantiene a 77K, teniendo en el interior de la cámara MARTE una bomba criogénica.

6.4.2 Atmósfera de MARTE en estático

Al dejar la CA a una presión fija (con la CA estanca) no podemos realizar un MID con el cuadrupolo. Dejamos la atmosfera de la CA en un valor constante de (4.8, 11.3)mbar (Pirani, Capacitivo). El primer número

corresponde al medidor Pirani y el segundo al medidor Capacitivo. La composición de gases es la de Marte.

Con la cámara cerrada vamos bajando la temperatura del portamuestras hasta -150°C con una velocidad de descenso de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (**figura 6.52**). Al mismo tiempo vamos llenando los anillos interiores con Nitrógeno líquido. En el momento en que las temperaturas se igualan (-140°C), aumentamos la temperatura del portamuestras siguiendo el mismo ratio de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, que en el descenso. A partir de ese momento, dejamos de enviar Nitrógeno líquido a los anillos interiores. Queremos comprobar cómo va cambiando la presión en función de la temperatura, debido a la adsorción/desorción del CO_2 en las zonas frías, además de verificar como afecta la concentración de CO_2 gas en la lectura del Pirani.

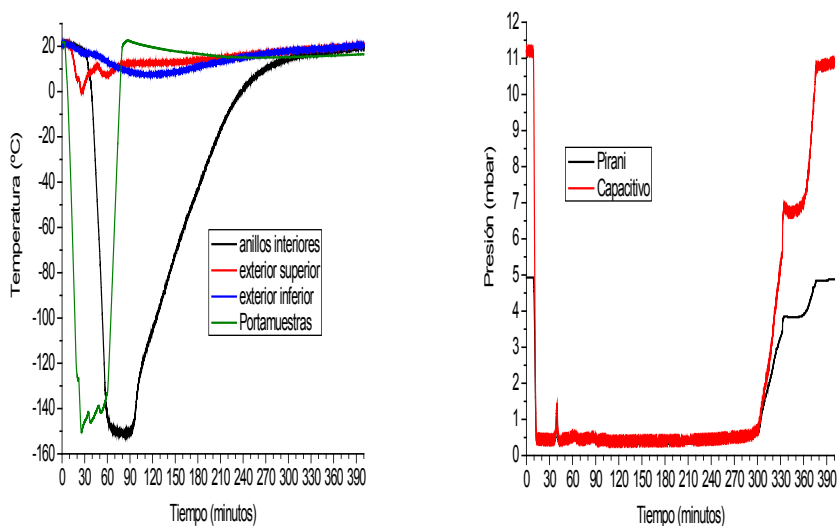


FIG 6.52: **Izquierda:** Evolución de la temperatura con la CA en estático y la atmosfera de Marte. **Derecha:** Evolución de la presión en estático con la atmosfera de Marte. Ensayo con gradientes de temperatura de 125°C . (Comienzo desde 25°C hasta -150°C . Final a 25°C).

Se observa (**figura 6.52**) como a bajas temperaturas, donde el gas con mayor contribución es el Nitrógeno, los dos medidores de vacío dan aproximadamente la misma lectura y como a temperatura ambiente, el Pirani no es un buen medidor para gases distintos del Nitrógeno, si no se corrige su lectura. Esto se debe a la conductividad térmica del gas, que da lugar a una medida incorrecta de la presión en el Pirani.

De las gráficas que nos dan la lectura de la presión y la temperatura (**figura 6.52**), podemos calcular la cantidad de CO₂ en fase gas, que tenemos a temperatura ambiente y a -150°C. De esta manera sabremos la cantidad de CO₂ que queda adsorbido en las zonas frías de la cámara de vacío.

Haciendo uso de la ecuación de los gases ideales:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

Inicialmente partimos con la atmosfera de Marte (95,66% de CO₂, 1,63% de Argón y un 2,71% de Nitrógeno). La presión total es de 11,25mbar en nuestro sensor de referencia calibrado (Capacitivo), a una temperatura ambiente de 298K.

Marte	Dióxido de Carbono	Argón	Nitrógeno
	95,66%	1,63%	2,71%
11,25mbar	10,76mbar	0,18mbar	0,3mbar
0,4mbar	0,38mbar	6,52·10 ⁻³ mbar	0,01mbar
0,4mbar (-150°C)	-----	0,18mbar	0,3mbar

$$m_i = \frac{10,76\text{mbar} \times 472\text{L} \times 44\text{gr} \cdot \text{mol}^{-1}}{83,14\text{mbar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\text{K}} = 9,01\text{gr de CO}_2 \text{ a } 11,25\text{mbar}$$

A -150°C, tenemos una presión en el sensor capacitivo de 0,4mbar, (±0,1mbar) de este modo la cantidad de CO₂ gas en la atmósfera es nula, ya que sabemos que se condensa en las zonas frías. El medidor nos da una lectura que es la suma de la presión de Nitrógeno y Argón a 11,25mbar, es decir (0,3mbar + 0,18mbar = 0,48mbar).

A -150°C partiendo de una condición inicial de 11,25mbar (10,76mbar de CO₂ en la cámara MARTE), prácticamente el 100% de CO₂ queda adsorbido en las superficies frías.

Finalmente, si queremos simular los Polos en MARTE, debemos de trabajar siempre en dinámico con control de la presión en STD y enfriando únicamente el portamuestras. Es la única manera de conseguir bajar la temperatura y de mantener una composición de gas lo más parecida a la del planeta rojo.

De los experimentos realizados que simulan las condiciones de los polos de Marte, en nuestra cámara de simulación, podemos asegurar lo siguiente:

- No podemos usar los anillos refrigeradores de Nitrógeno para simular los polos de Marte, ya que estos al estar refrigerados por Nitrógeno líquido, bajan su temperatura por debajo de -125°C , y a 7mbar el CO_2 se condensa en todas las superficies que se encuentren por debajo de esa temperatura.
- En dinámico, a 7mbar por debajo de -125°C , la contribución de CO_2 medible por el cuadrupolo, se encuentra en los lugares más alejados del portamuestras (superficie fría). En este caso el gas mayoritario es Nitrógeno y luego Argón. La velocidad de adsorción de CO_2 , se hace de manera casi instantánea para el gas que esta alrededor del portamuestras. Se genera una capa de hielo seco que aumenta progresivamente a medida que vamos incorporando más gas para conseguir estabilizar la cámara a 7mbar.
- En estas condiciones (-120°C), el lector de presión Pirani, se aproxima al lector tipo Capacitivo, la diferencia entre ambos sensores es de 0,2mbar.
- La mayor caída de presión de CO_2 en dinámico y en estático se produce cuando se enfría el portamuestras con flujo constante de Nitrógeno líquido. En este caso al estar los conductos de Teflón llenos de N_2 a -196°C , absorben casi instantáneamente todo el CO_2 que se encuentra en la atmosfera a su alrededor.
- En dinámico, a medida que aumentamos la temperatura del portamuestras con un incremento de temperatura entre 2°C y 5°C por minuto, observamos como el CO_2 se convierte en el gas mayoritario. Aumenta la presión de la cámara, pasando de 7mbar a 97mbar, para la misma velocidad de bombeo necesaria para el funcionamiento del cuadrupolo por bombeo diferencial. La velocidad de desorción del CO_2 es importante para el control de la presión.
- Necesitamos adaptar un sistema de control de temperatura para los anillos interiores, que nos permita enfriar la cámara de manera homogénea.

6.5. Conclusiones

La cámara de vacío MARTE constituye un sistema de simulación singular debido a los requisitos tan abiertos en su diseño. Las principales características son las siguientes:

- Diseño modular con utilización de componentes de UHV. De este modo es posible intercambiar componentes con el resto de cámaras de vacío del laboratorio de simulación del CAB.
- Posibilidad de cambio de volumen (aumento/disminución) mediante la incorporación de módulos con la utilización de bridas LF500.
- Posibilidad de crear módulos de expansión para cada necesidad científica o tecnológica.
- Amplio rango de presión, desde presión atmosférica hasta 10^{-6} mbar.
- Superficie del portamuestras de gran tamaño (205x205)mm para la inclusión de instrumentación científica. Rango de temperaturas en la superficie del portamuestras [$-180^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C}$].
- Introducción de atmosferas singulares o especiales y su monitorización mediante un espectrómetro de masas cuadrupolar, que en los casos de alta presión puede funcionar mediante bombeo diferencial.
- Posibilidad de enfriar la atmosfera interior de la cámara de vacío mediante un sistema de anillos interiores inundables con Nitrógeno líquido.
- Control automático de la presión y la temperatura y monitorización mediante software desarrollado ad-hoc.
- Dispositivos para la determinación de la temperatura ambiental y humedad relativa en función de las dimensiones finales de la cámara de vacío.
- Sistema de deposición de polvo en condiciones de vacío.
- Adaptación para cumplir el protocolo de protección planetaria y limpieza bacteriológica (DHMR) de la ESA.

Con estas características, la principal funcionalidad es un sistema de vacío valido para simular con la mayor versatilidad posible las condiciones más adversas en la superficie de Marte. Hemos tenido en cuenta los fenómenos meteorológicos que condicionan la supervivencia de la instrumentación, siendo la deposición de polvo la parte más novedosa. La cámara MARTE constituye ahora mismo una plataforma única, al haber probado su funcionalidad para la estación meteorológica REMS para la que fue conceptualmente desarrollada.

- La deposición de polvo o partículas en un ambiente de alto vacío constituye un reto tecnológico, debido a la incompatibilidad existente en los actuales sistemas de vacío con los usos científicos que se demandan en la exploración espacial y más concretamente en las atmosferas planetarias. Adaptar una cámara de vacío para depositar polvo magnético en su interior ha sido el causante de optimizar el diseño de la cámara MARTE, incorporando filtros de partículas y adecuar el movimiento de flujo de aire en su interior así como la geometría de la cámara de vacío para permitir una deposición homogénea en toda la superficie de la cámara. Esto ha permitido desarrollar un novedoso

sistema de deposición y de adaptar dispositivos de temperatura ambiental, que nos ayuden a comprender los fenómenos de compresión y expansión efectuados por las partículas en movimiento, así como la convección que hace posible la dispersión homogénea del polvo. Para solventar el efecto de la diferencia de la gravedad en La Tierra y en Marte y conseguir que el polvo caiga siguiendo una trayectoria browniana necesitamos un tamaño de grano de $40\mu\text{m}$ a 7mbar de CO_2 o de $64\mu\text{m}$ a 200mbar.

Los resultados más importantes nos permiten obtener las siguientes conclusiones:

- La geometría (dimensiones) de la cámara de vacío, es la principal característica para conseguir generar una dispersión homogénea del polvo.
- Las tormentas se han realizado con cambios bruscos de presión. Abriendo la válvula que une la CA con la CP a distintas presiones.
- La simulación de deposición de polvo sobre el sensor UV nos permite realizar una estimación de la supervivencia de este dispositivo sobre el planeta rojo. En nuestra simulación, el tiempo mínimo para que el sistema capture datos validos de radiación UV de la atmósfera de Marte sin influencia del polvo ($\leq 10\%$) es aproximadamente un mes (25 días).
- A bajas temperaturas y bajas presiones, como sucede en las regiones Polares de Marte, no es adecuado la utilización de CO_2 por su condensación excesiva. En aquellos casos que predomine el valor de la temperatura ambiental (baja temperatura) sobre la composición atmosférica, es mucho mejor reemplazar CO_2 por He. Como se ha visto en las pruebas del ATS.

En cuanto a las limitaciones, estriban principalmente en:

- Falta de homogeneidad de la temperatura ambiental y control de la atmósfera cuando los gases en su interior encuentran una superficie fría en la que condensarse. La configuración de los anillos con multitud de puertos de la CA, si bien facilita experimentos de radiación y de presión, es un condicionante en los casos de control de la temperatura ambiental. La ausencia de una doble cámara con intercambiadores de calor tipo 'shrouds' produce unos gradientes térmicos que causan un desequilibrio que se traduce en una falta de control de la temperatura. En su configuración actual de refrigeración con Nitrógeno líquido, hace que solamente sean válidos los gases cuya presión de vapor a un determinado nivel de vacío no se condensen en las zonas frías. Está probada su utilización en aire y Helio. Para trabajar en CO_2 con baja temperatura, sería recomendable tener un aislamiento interno de los conductos que llevan el Nitrógeno líquido al portamuestras y de aislar

térmicamente la base de acero del mismo, que es por la que se hace circular el Nitrógeno líquido.

Capítulo 7.

Futuro de los desarrollos tecnológicos

Hemos trabajado en dos líneas de desarrollo tecnológico, teniendo como nexo de unión el vacío. A partir de los desarrollos realizados y de los resultados obtenidos, las futuras líneas de investigación deberían de mejorar cada una de las líneas abiertas en esta Tesis:

- **Inyección de disoluciones líquidas en UHV:** Profundizar en la dinámica interior de las microgotas en vacío. Saber cómo se produce la implosión o evaporación en la superficie de la muestra. Como viajan en vacío y si es posible realizar un método para que sea solamente el soluto el que finalmente se deposite sobre la muestra, quitando todo el disolvente posible en su viaje desde la salida de la válvula. Para conseguir esto, debemos:
 - Mejora del sistema experimental 'IE3C'. Tenemos que monitorizar con mejor resolución la formación de microgotas en spray en UHV y su posible congelación. El nuevo sistema debería contar con lo siguiente:
 - Cámara de video de alta velocidad para poder obtener un registro en imágenes de la inyección.
 - Sistema de adquisición de datos con posibilidad de obtener medidas de 20Hz o más, para poder monitorizar la presión y la temperatura en el portamuestras durante todo el proceso.
 - Balanza de cuarzo de alta frecuencia (25MHz) para medidas precisas de evaporación de líquidos, montada en un sistema mecánico de temperatura controlada y libre de vibraciones mecánicas.
 - Sistema de inyección de geometría móvil (distancia a la muestra), con control de la temperatura (válvula - muestra).
 - Sistema de bombeo criogénico en las proximidades de la muestra, con muy alta velocidad efectiva de bombeo para agua.
- **Simulación de ambientes o entornos planetarios:** El sistema experimental 'MARTE' debe de poder servir como instrumento de pruebas para dispositivos electromecánicos en las misiones espaciales, que se realizaran en la próxima década, como sucederá con la misión Insight y Mars 2020. Debe de poder ayudar en la optimización y adecuación de nueva instrumentación a entornos extremos como es el caso del SOLID (Signs Of Live Detector) [75], TWINS (Temperature and WInd sensor for INSight) y MEDA (Mars Environmental Dynamics Analyzer) [121].

Para nuevos diseños de sistemas de simulación, será vital tener en cuenta el control de la presión con la composición de los gases y la temperatura. El sistema experimental debería de poder contar con:

- Control automático de la presión con un sistema de doble válvula (entrada de gases) y (aspiración de la bomba de vacío), en función de la temperatura interior y del coeficiente de absorción – desorción de los gases condensados en las zonas frías, en un único controlador.
- Sistema de inyección de polvo que permita controlar la temperatura de las tapas de la cámara de vacío (superior e inferior), para poder regular el flujo convectivo en su interior y de este modo poder actuar sobre la dispersión del polvo en suspensión.
- Mejora de las fuentes de iluminación de luz UV, para poder recrear más fielmente la radiación Solar (potencia e incidencia).
- Posibilidad de contar con una doble cámara de vacío que ayude en la homogeneización de la temperatura.
- Nuevos desarrollos de los sensores ETD y THD, para incluirlos como parte estructural, dentro del sistema de simulación.

Capítulo 8.

Anexos

8.1. Instrumentación virtual con LabView®

LabView es el acrónimo de Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench. Es una plataforma y entorno de desarrollo para diseñar sistemas y software, con un lenguaje de programación visual gráfico. Los programas desarrollados en Labview, se llaman instrumentos virtuales (.vi).

En las cámaras de vacío, todo el sistema en su conjunto se visualiza a través de un único instrumento virtual (.vi), que permite capturar entre otros, los valores de presión y temperatura de la instrumentación de la cámara MARTE y de IE3C. Esto permite tener en una única GUI (Graphical User Interface), los parámetros más importantes de cada instrumento y de almacenarlos, con la resolución más adecuada y asegurando el mismo tiempo de adquisición para cada variable. Los parámetros de ajuste de cada instrumento se realizan en la mayor parte a mano en cada electrónica, de este modo se simplifica el interface, utilizando el software principalmente para la captura de datos.

8.1.1. Instrumentación en IE3C y SMS

En la cámara IE3C y en la cámara INTRO de SMS, hemos diseñado un instrumento virtual, para recoger señales de cuatro instrumentos independientes.

Recogemos la señal de frecuencia de la balanza de cuarzo, la presión en la cámara de vacío y en el sistema de inyección de disoluciones líquidas, así como las medidas de temperatura de dos termopares, uno de ellos situado en el cuerpo de la bomba Turbo y el otro en la válvula VDA. En los casos en los que es necesario realizar experimentos de TPD y Outgassing, es posible además medir la temperatura del horno portamuestras, y de controlar la potencia del horno mediante un control PID a través del controlador Watlow 4FS. La balanza de cuarzo así como el cuadrupolo se controlan a través de su propio software QUADERA®.

La **figura 8.1**, muestra el esquema de realimentación de toda la instrumentación con el PC de control: En amarillo, módulos de entrada/salida de datos (Termopares). Naranja, control de la fuente de alimentación. Azul: control de la presión. Rojo: control de la temperatura. Verde: monitorización de datos (RGA, presiones, Frecuencia de la QMC). Las líneas continuas muestran realimentación con el PC de control. Las líneas discontinuas, muestran comunicación con el PC, pero sin retroalimentación.

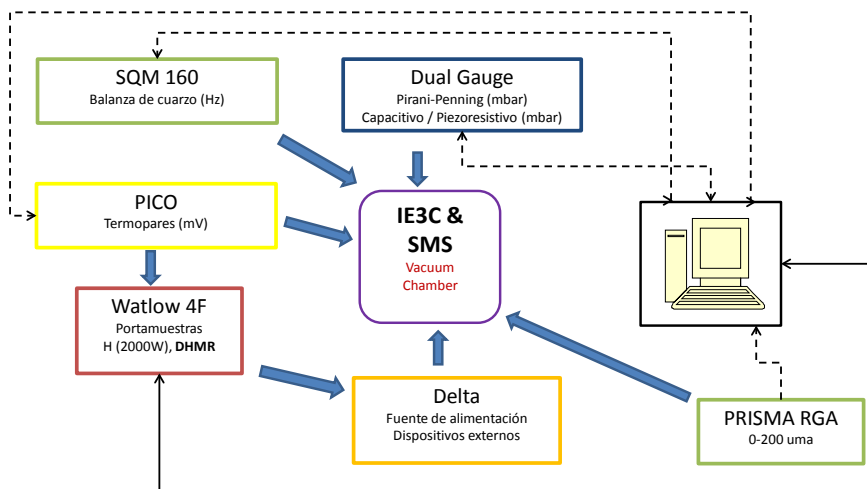


FIG 8.1: Esquema de control de la cámara IE3C y de la cámara INTRO.

8.1.2. Instrumentación en MARTE

El esquema de control de la instrumentación de la cámara MARTE, se ha realizado a través de un único instrumento virtual, para el control y monitorización de las principales variables, como son la presión y la temperatura en el portamuestras. Además se han controlado las válvulas, los halógenos y el motor de la cámara del polvo CP, siendo necesario para los experimentos de deposición del polvo (**figura 8.2** y **8.4**).

Hemos diseñados dos software independientes. El primero para el control y monitorización de la cámara de vacío (**figura 8.3**), en el que se actúa sobre la presión y la temperatura principalmente. El segundo software se ha realizado para el control y la captura de datos en los experimentos del REMS. En el caso del experimento de deposición de polvo, se modificó la interface del REMS, y se integró todo el sistema en un único instrumento virtual.

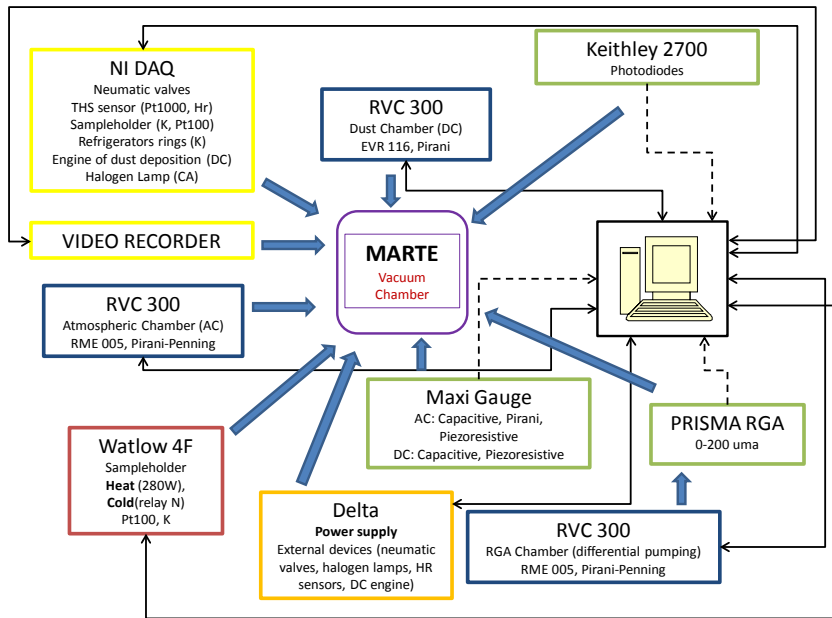


FIG 8.2: Esquema de control de la cámara MARTE.

En la **figura 8.2**, muestra el esquema de realimentación de toda la instrumentación con el PC de control: En amarillo, módulos de entrada/salida de datos (V, I, Termopares, RTD, Video cámara). Naranja, control de la fuente de alimentación (válvulas electro-neumáticas, lámparas halógenas, sensores de humedad relativa). Azul: control de la presión (módulos RVC 300). Rojo: control de la temperatura. Verde: monitorización de datos (RGA, presiones, corriente de los fotodiodos en el sensor UV del REMS, Frecuencia de la QMC). Las líneas continuas muestran realimentación con el PC de control. Las líneas discontinuas, muestran comunicación con el PC, pero sin retroalimentación.



FIG 8.3: Pantalla de inicio del software realizado con Labview® de monitorización y control de los principales parámetros de la cámara MARTE.

En una única GUI (Graphical User Interface), mediante pestañas, es posible controlar y monitorizar la cámara MARTE. Las pestañas son las siguientes:

- **Lectura del sensor ambiental.** Lee en tiempo real la resistencia de siete Pt1000, así como el voltaje de siete sensores de humedad relativa. Convierte los valores de resistencia a $^{\circ}\text{C}$ y los de voltaje a humedad relativa.
- **Control de presión,** para ambas cámaras. CA y CP. En el software se puede controlar la acción a desarrollar sobre la válvula de control de flujo de gas en modo STD. Se puede abrir, cerrar y controlar la cámara a una presión nominal. El software representa en tiempo real la presión de lectura de ambas cámaras.
- **Monitor de presiones.** Lee todos los sensores de presión de ambas cámaras. Para ello en esta pestaña del GUI, el software se comunica con el MaxiGauge y los dos RVC300, que controlan las cámaras CA y CP.
- **Monitor de temperaturas.** Lee todos los sensores de temperaturas (Pt100 y termopar tipo K), que se encuentran en el portamuestras y demás instrumentación, así como los termopares exteriores de la cámara atmosférica. (exterior inferior y exterior superior).

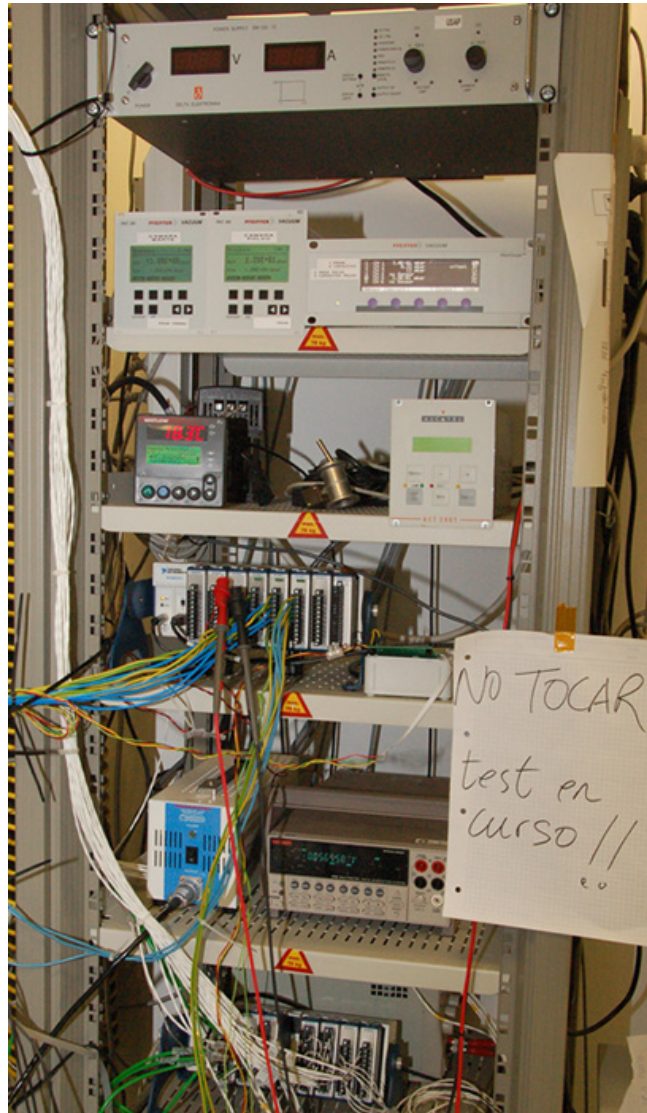


FIG 8.4: Rack de instrumentación de la cámara MARTE. De arriba abajo. Primera balda: Fuente de alimentación de los relés, que conmutan las lámparas halógenas y las válvulas electro-neumáticas. Segunda balda: Controladores de presión RVC 300 uno para la cámara atmosférica y otro para la cámara del polvo. También se encuentra el Maxigauge (electrónica de los sensores de presión). Tercera balda: Controlador de temperatura, detrás se encuentra la fuente de potencia y a la derecha la electrónica de la bomba Turbo, para la configuración de baja presión de la cámara MARTE. Cuarta balda: DAQ (sistema de adquisición y control), de los halógenos, las válvulas neumáticas y la cámara de video. A la derecha el controlador paso a paso del motor del sistema generador de polvo. Quinta balda: Fuente de alimentación de la lámpara UV de Deuterio y el Multímetro, para adquirir la corriente de los fotodiodos del sensor UV. Sexta balda: DAQ (sistema de adquisición y control), de los sensores de temperatura (portamuestras, anillos interiores, exterior de MARTE) y de los sensores ETD y THD y humedad relativa. Detrás se encuentra la fuente de alimentación de los sensores de humedad relativa del THD.

8.2. Diseño CAD en 3D con SolidWorks®

El diseño asistido por computadora o CAD (Computer-Aided Design), en 3D ha sido fundamental, para la construcción de los sistemas de vacío SMS, MARTE e IE3C, así como el resto de componentes (portamuestras, colector de polvo, etc,..). Con el diseño del sistema, se realiza la construcción de las cámaras de vacío y el posterior montaje en el laboratorio. Además con el diseño en 3D se ha podido realizar cálculos muy precisos de velocidad de bombeo, distancias y ángulos para la realización de experimentos. También para la integración de nueva instrumentación como fue el desarrollo de la válvula de inyección o el sensor de temperatura y humedad ambiental de MARTE.

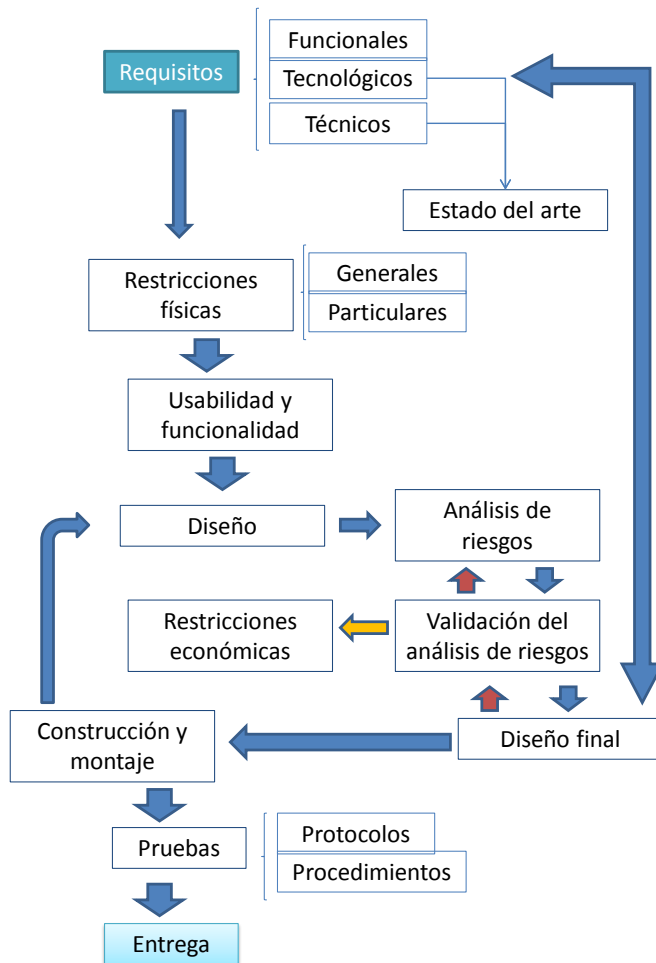


FIG 8.5: Diagrama de flujo empleado en el diseño de los sistemas de simulación.

El diseño realizado con la herramienta SolidWorks®, comenzó por el dibujo de todas las piezas y componentes de vacío, a partir de las hojas de especificaciones técnicas de los distintos fabricantes, en las que se integraron las propiedades físicas de los materiales empleados, con el objetivo de calcular los volúmenes y áreas efectivas, así como el peso. Posteriormente en base a los requisitos y a las restricciones (**figura 8.5**), se diseñaron las cámaras de vacío, así como las estructuras que dan soporte a los sistemas de simulación. SolidWorks®, permitió integrar mediante ensamblajes una única estructura, que validó los requisitos del diseño y mostro las condiciones adecuadas para tener un sistema mecánico, con garantías de éxito en cuanto a usabilidad y funcionalidad. Con el diseño cerrado y validando el análisis de riesgos, se procedió a su fabricación (cámaras de vacío y estructura).

8.3. Premios

Mars Science Laboratory Curiosity Rover Wins 2013 AIAA Foundation Award of Excellence.

Honored for Significant Accomplishment in Space Exploration and Inspiring Global Fascination with Space.



FIG 8.6: Diploma de participación en el instrumento REMS, de la misión MSL de la NASA.

The team is being honored "for significant accomplishment in space exploration, inspiring global fascination with space."

The MSL/Curiosity mission has already produced outstanding scientific data, in particular by finding evidence that water once existed in rocks found in Gale Crater. Moreover, MSL/Curiosity has established a solid technological framework for future exploratory missions to Mars and other planetary bodies.

8.4 Curriculum, publicaciones

Artículos ISI (Institute for Scientific Information):

- J.M. Sobrado, J. Martín-Soler, J.A. Martín-Gago. **Mimicking Mars: A vacuum simulation chamber for testing environmental instrumentation for Mars exploration**. Review of Scientific Instruments 85, 035111 (2014)
- G. M. Muñoz Caro, A. Jiménez-Escobar, J. A. Martín-Gago, C. Rogero, C. Atienza, S. Puertas, J. M. Sobrado, and J. Torres-Redondo. **New results on thermal and photodesorption of CO ice using the novel Interstellar Astrochemistry Chamber (ISAC)**.A&A, 522, A108 (2010)
- **Interplay between fast diffusion and molecular interaction in the formation of self-assembled nanostructures of S-cysteine on Au(111)**. Author(s): Mateo-Martí, Eva; Rogero, Celia; González, Cesar; Sobrado, Jesús; de Andrés Rodríguez, Pedro; Martín-Gago, Langmuir 2010, 26(6), 4113-4118
- Muñoz Caro, G. M.; Martín-Gago, J. A.; Rogero, C.; Jiménez-Escobar, A.; Sobrado, J. M.; Atienza, C.; Puertas, S. **The Interstellar Astrochemistry Chamber (ISAC)**. Advances in Geosciences, vol. 19: Planetary Science (2009), eds. A. Bhardwaj, Y. Kasaba, G. M. Muñoz Caro, T. Ito, P. Hartogh, C. Y. R. Wu, S. A. Haider. World Scientific Publishing Co., Singapore, 2010, 541–556.
- **Silicon surface nanostructuring for covalent immobilization of biomolecules**. Rogero, Celia; Chaffey, Benjamin; Mateo-Martí, Eva; Sobrado, Jesus; Horrocks, Benjamin; Houlton, Andrew; Briones, Carlos; Lakey, Jeremy; Martín-Gago, J. The Journal of Physical Chemistry C 112 (25), 9308-9314

- **A chamber for studying planetary environments and its applications to astrobiology.** E Mateo-Martí, O Prieto-Ballesteros, J.M. Sobrado, J Gómez-Elvira and J.A. Martín-Gago. Meas. Sci. Technol. **17** (8) 2274–2280

Participaciones en Congresos:

- 19th International Vacuum Congress. Presentación Poster (Paris, 09/2013). **Highly controlled system for injecting organic and biomolecules from solution into ultra-high vacuum chambers**, J.M. Sobrado, J.A. Martín-Gago; (SE/PST/TF/BI_P1_01). Surface Engineering/ Plasma Science and Technology/ Thin Films/ Biointerphases.
- J.M. Sobrado, 11Th European Vacuum Conference. IUVSTA Satellite Activities.WS-63: Surface Phenomena Limiting Ultimate Pressures in Vacuum Systems. Ávila, Spain, September 14-19, 2010. Ponencia: **How to measure vacuum accurately in different working conditions.**
- 1-36th Lunar and Planetary science conference. Houston (USA 2005). Presentación poster: **A new simulation chamber for studying planetary environments.** J. A. Martín-Gago, E. Mateo-Martí, O. Prieto-Ballesteros, C. Atienza, J. M. Sobrado and J. Gómez-Elvira.
- Presentación de Póster, en el II Congreso Español de Microscopia de efecto Túnel y de Fuerzas. Septiembre 2000. Santiago de Compostela. **Optimización de un procedimiento para afilar puntas de Pt-Ir.** J.M.Sobrado, C.Polop, C.Rogero, J.L.Sacedón, J. A. Martín-Gago.

Patente:

- J.A. Martín-Gago, E. Mateo-Martí, J. Gómez-Elvira, O. Prieto-Ballesteros, J.M. Sobrado Vallecillo: **Máquina y método de utilización, para reproducir de forma controlada las condiciones de presión, temperatura e irradiación de ambientes superficiales o atmósferas planetarias.** N^o DE SOLICITUD Patente: P200502620 (española) 27 de octubre de 2005. ENTIDAD TITULAR: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA).

Artículo de divulgación:

- J.M. Sobrado, J.A. Marín-Gago, **La tecnología de vacío en la simulación espacial**, Edición especial de conmemoración de la ASEVA. REF, Vol 24, nº3 de 2010, Julio-Septiembre 2010

Documental:

- Documental **‘Marte en la Tierra’**. Corresponde al tercer capítulo de una serie de divulgación científica realizada entre la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED) y el Centro de Astrobiología (CAB), acerca de las líneas de investigación que se desarrollan en los distintos departamentos del Centro de Astrobiología. Emitido por ‘La2’ de TVE. Autores: J.A. Martín-Gago, Enrique Teso Vilar, J.M. Sobrado, Marzo del 2012.

Artículos científicos en los que se menciona la participación en la realización de medidas experimentales y en la preparación de muestras, en los agradecimientos.

- **Nucleic Acids and Their Analogs as Nanomaterials for Biosensor Development.** C. Briones, J.A. Martín-Gago. Current Nanoscience, 2006, 2, 257-273.
- **Molecular Conformation, Organizational Chirality, and Iron Metalation of meso-Tetramesitylporphyrins on Copper (100).** David Écija et al. J. Phys. Chem. C 2008, 112, 8988-
- **Do peptide nucleic acids form self-assembled monolayers on pyrite surfaces.** E. Mateo-Martí, C. Rogero, C. Briones, J.A. Martín-Gago. Surface Science 6001 (2007) 4195-4199
- **CH₄/N₂/H₂ Spark hydrophilic tholins: A systematic approach to the characterization of tholins.** Marta Ruiz-Bermejo, et al. Icarus 198 (2008) 232-241

Curriculum vitae on-line: www.txus.es

Capítulo 9.

Bibliografía

1. *Centro de Astrobiología*. Available from: <http://www.cab.inta-csic.es>.
2. Sobrado, J.M. *electronvoltio.com*. Available from: <http://www.electronvoltio.com>.
3. S.L. Hess, R.M.H., C. B. Leovy, J. A, Ryan and J.E. Tillman, *Meteorological results from the surface of mars: Viking 1 and 2*. Geophysical research, 1977. **82**(28): p. 16.
4. Landis, G.A. and P.P. Jenkins, *Measurement of the settling rate of atmospheric dust on Mars by the MAE instrument on Mars Pathfinder*. Journal of Geophysical Research, 2000. **105**(E1): p. 1855.
5. Taylor, P.A., et al., *Temperature, pressure, and wind instrumentation in the Phoenix meteorological package*. Journal of Geophysical Research, 2008. **113**.
6. Zurek, R.W. and S.E. Smrekar, *An overview of the Mars Reconnaissance Orbiter (MRO) science mission*. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 2007. **112**(E5).
7. Stephen R. Lewis, M.C., and Peter L. Read, *A climate database for Mars*. Journal of Geophysical Research-Planets, 1999. **104**: p. 24,177-24,194.
8. Debus, A., *The European standard on planetary protection requirements*. Res Microbiol, 2006. **157**(1): p. 13-8.
9. *Thermal vacuum outgassing test for the screening of space materials*, ECSS, Editor. 2008. p. 45.
10. Lüth, H., *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. 2010: Springer-Verlag.
11. Mattox, D.M., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 2010: Elsevier Science.
12. Gopegui, A.R.y.R.d., *Epitaxia por haces moleculares*, in *Revista Española de Física*. 2010.
13. Jones, A.C. and M.L. Hitchman, *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*. 2009: Royal Society of Chemistry.
14. George, S.M., *Atomic Layer Deposition: An Overview*. Chemical Reviews, 2009. **110**(1): p. 111-131.
15. Pace, P.F.M.S.J., *Electrospray deposition: devices and methods thereof*, I. NanoSelect, Editor. 2011: USA. p. 23.
16. Grill, L., et al., *Preparation of self-ordered molecular layers by pulse injection*. Surface Science, 2006. **600**(11): p. L143-L147.
17. T. Zambelli, Y.B., F. Gayral, J. Lagoute, et al..... *Deposition of large organic molecules in ultra-high vacuum: A comparison between thermal sublimation and pulse-injection*. Nanoscience, 2004. **3**(3): p. 12.
18. Swarbrick, J.C., J.B. Taylor, and J.N. O'Shea, *Electrospray deposition in vacuum*. Applied Surface Science, 2006. **252**(15): p. 5622-5626.

19. J.M. Sobrado, J.A.M.-G., *La tecnología de vacío en la simulación espacial*. REF, 2010. **Julio-Septiembre**: p. 8.
20. Chicarro, A., P. Martín, and R. Trautner, *The Mars Express mission: an overview*. Mars Express: The Scientific Payload, 2004: p. 3-13.
21. Mateo-Martí, E., Prieto-Ballesteros, O., Sobrado, J. M., Gómez-Elvira, J., Martín-Gago, J. A., *A chamber for studying planetary environments and its applications to astrobiology*. Measurement Science and Technology, 2006. **17**(8): p. 2274-2280.
22. Schuerger, A.C., Fajardo-Cavazos, Patricia, Clausen, Christopher A., Moores, John E., Smith, Peter H., Nicholson, Wayne L., *Slow degradation of ATP in simulated martian environments suggests long residence times for the biosignature molecule on spacecraft surfaces on Mars*. Icarus, 2008. **194**(1): p. 86-100.
23. Fekete, A., Rontó, Gy, Hegedüs, M., Módos, K., Bérces, A., Kovács, G., Lammer, H., Panitz, C., *Simulation experiments of the effect of space environment on bacteriophage and DNA thin films*. Advances in Space Research, 2004. **33**(8): p. 1306-1310.
24. Zorzano, M.P., Mateo-Martí, E., Prieto-Ballesteros, O., Osuna, S., Renno, N., *Stability of liquid saline water on present day Mars*. Geophysical Research Letters, 2009. **36**(20).
25. Wilson, C.F., Camilletti, A. L., Calcutt, S. B., Ligrani, P. M., *A wind tunnel for the calibration of Mars wind sensors*. Planetary and Space Science, 2008. **56**(11): p. 1532-1541.
26. Walters, L.C., *To create space on earth: The Space Environment Simulation Laboratory and Project Apollo*. 2003, NASA. p. 62.
27. G.R. Davies, N.J.M., F. Gómez, O. Prieto, J. Helbert, L. Colangeli, R. Srama, D. Barnes, J. Merrison, *Europlanet Research Infrastructure: Planetary Simulation Facilities*, in *European Planetary Science Congress*. 2009. p. 2.
28. R. Greeley, R.L., B. White, J. Iversen, J. Pollack, *Threshold windspeeds for sand on mars: Wind Tunnel Simulations*. Geophysical research Letters, 1980. **7**(2): p. 4.
29. Merrison, J.P., Bechtold, H., Gunnlaugsson, H., Jensen, A., Kinch, K., Nornberg, P., Rasmussen, K., *An environmental simulation wind tunnel for studying Aeolian transport on mars*. Planetary and Space Science, 2008. **56**(3-4): p. 426-437.
30. Jensen, L.L., et al., *A facility for long-term Mars simulation experiments: the Mars Environmental Simulation Chamber (MESCH)*. Astrobiology, 2008. **8**(3): p. 537-48.
31. Sobron, P. and A. Wang, *A planetary environment and analysis chamber (PEACH) for coordinated Raman-LIBS-IR measurements under planetary surface environmental conditions*. Journal of Raman Spectroscopy, 2012. **43**(2): p. 212-227.

32. Horneck, G., et al., *A ground-based program for exobiological experiments on the International Space Station*. Planetary and Space Science, 2000. **48**(5): p. 507-513.
33. Rannou, P., et al., *Exocam: Mars in a box to simulate soil-atmosphere interactions*. Advances in Space Research, 2001. **27**(2): p. 189-193.
34. Sears, D., et al., *Investigation of biological, chemical and physical processes on and in planetary surfaces by laboratory simulation*. Planetary and Space Science, 2002. **50**(9): p. 821-828.
35. Stan-Lotter, H., et al., *Astrobiology with haloarchaea from Permo-Triassic rock salt*. International Journal of Astrobiology, 2002. **1**(4): p. 271-284.
36. Bullock, M.A., J.M. Moore, and M.T. Mellon, *Laboratory simulations of Mars aqueous geochemistry*. Icarus, 2004. **170**(2): p. 404-423.
37. Galletta, G., et al., *SAM, the italian martian simulation chamber*. Origins of Life and Evolution of Biospheres, 2006. **36**(5-6): p. 625-627.
38. Fraser, H.J. and E.F. van Dishoeck, *SURFRESIDE: a novel experiment to study surface chemistry under interstellar and protostellar conditions*. Advances in Space Research, 2004. **33**(1): p. 14-22.
39. Ioppolo, S., et al., *SURFRESIDE(2): an ultrahigh vacuum system for the investigation of surface reaction routes of interstellar interest*. Rev Sci Instrum, 2013. **84**(7): p. 073112.
40. Muñoz Caro, G.M., et al., *New results on thermal and photodesorption of CO ice using the novel InterStellar Astrochemistry Chamber (ISAC)*. Astronomy & Astrophysics, 2010. **522**: p. A108.
41. Sobrado, J.M., J. Martín-Soler, and J.A. Martín-Gago, *Mimicking Mars: A vacuum simulation chamber for testing environmental instrumentation for Mars exploration*. Review of Scientific Instruments, 2014. **85**(3): p. -.
42. Hanel, R., et al., *Infrared spectroscopy experiment on the Mariner 9 mission: Preliminary results*. Science, 1972. **175**(4019): p. 305-308.
43. Carlson, R., et al., *Near-infrared spectroscopy and spectral mapping of Jupiter and the Galilean satellites: Results from Galileo's initial orbit*. Science, 1996. **274**(5286): p. 385-388.
44. CAB. *REMS*. Available from: www.curiosityrover.com/remms.
45. Jousten, K., *Handbook of vacuum technology*. 2008: John Wiley & Sons.
46. Christensen, P.R., et al., *Mars Global Surveyor Thermal Emission Spectrometer experiment: investigation description and surface science results*. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 2001. **106**(E10): p. 23823-23871.

47. Owen, T., et al., *The composition of the atmosphere at the surface of Mars*. Journal of Geophysical research, 1977. **82**(28): p. 4635-4639.
48. Rafkin, S., et al., *Mars: Atmosphere and Climate Overview*. Comparative Climatology of Terrestrial Planets, 2013. **1**: p. 55-89.
49. Shematovich, V., et al., *Surface-bounded atmosphere of Europa*. Icarus, 2005. **173**(2): p. 480-498.
50. Paul, W., *Electromagnetic traps for charged and neutral particles*. 1990.
51. Pryor, R.W., *Multiphysics Modeling Using COMSOL?: A First Principles Approach*. 2011: Jones & Bartlett Learning.
52. Levenspiel, O. and J.C. López, *Flujo de fluidos e intercambio de calor*. 1993: Reverté.
53. Coleman, K.A., et al., *Experimental simulation of martian gully forms*. Planetary and Space Science, 2009. **57**(5-6): p. 711-716.
54. Corporation, P.H., *Pulse Valves Series 9*, Parker, Editor. 2009.
55. Corporation, P.H., *Iota One Pulse Valve*, Parker, Editor. 2007.
56. Müller, N., *Use of quadrupole mass spectrometers in ultrahigh vacuum systems*. Vacuum, 1993. **44**(5): p. 623-626.
57. Pfeiffer Vacuum GmbH. Available from: www.pfeiffer-vacuum-com.
58. Demers, L.M., et al., *Thermal desorption behavior and binding properties of DNA bases and nucleosides on gold*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(38): p. 11248-11249.
59. Jousten, E.b.K., *Handbook of Vacuum Technology*, ed. K. Jousten. 2008.
60. Sullivan, J.J., *Development of variable capacitance pressure transducers for vacuum applications*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1985. **3**(3): p. 1721-1730.
61. Redhead, P., *The magnetron gauge: a cold-cathode vacuum gauge*. Canadian Journal of Physics, 1959. **37**(11): p. 1260-1271.
62. Peacock, R., N. Peacock, and D. Hauschulz, *Comparison of hot cathode and cold cathode ionization gauges*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1991. **9**(3): p. 1977-1985.
63. Becker, W., *Turbo-molecular pump*. 1985, Google Patents.
64. Fraden, J., *Handbook of modern sensors: physics, designs, and applications*. 2004: Springer.
65. Moore, J.H., et al., *Building Scientific Apparatus*. 2009: Cambridge University Press.
66. Grant, D.B.a.J.T., *Surface Analysis by Auger And X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. The Cromwell Press.
67. John F. Moulder, W.F.S., peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. 1992: Perkin Elmer Corporation.

68. Binning, G., et al., *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, in *Scanning Tunneling Microscopy*, H. Neddermeyer, Editor. 1993, Springer Netherlands. p. 31-35.
69. Horcas, I., et al., *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Review of Scientific Instruments, 2007. **78**(1): p. -.
70. Genger, T., O. Hinrichsen, and M. Muhler, *The temperature-programmed desorption of hydrogen from copper surfaces*. Catalysis letters, 1999. **59**(2-4): p. 137-141.
71. Gómez-Elvira, J., et al., *REMS: The Environmental Sensor Suite for the Mars Science Laboratory Rover*. Space Science Reviews, 2012. **170**(1-4): p. 583-640.
72. Grotzinger, J.P., et al., *Mars Science Laboratory Mission and Science Investigation*. Space Science Reviews, 2012. **170**(1-4): p. 5-56.
73. Lancaster, J.F., *The physics of welding*. Physics in technology, 1984. **15**(2): p. 73.
74. Buxbaum, K.L. *Planetary protection technologies: technical challenges for Mars exploration*. in *Aerospace Conference, 2005 IEEE*. 2005. IEEE.
75. Parro, V., et al., *SOLID3: a multiplex antibody microarray-based optical sensor instrument for in situ life detection in planetary exploration*. Astrobiology, 2011. **11**(1): p. 15-28.
76. Harkins, W.D. and F. Brown, *The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: The surface tension of water and benzene by the capillary height method*. Journal of the American Chemical Society, 1919. **41**(4): p. 499-524.
77. Vargaftik, N., B. Volkov, and L. Voljak, *International tables of the surface tension of water*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1983. **12**(3): p. 817-820.
78. Hucknall, D.J. and A. Morris, *Vacuum technology: calculations in chemistry*. 2003: Royal Society of Chemistry.
79. Fang, G. and C. Ward, *Temperature measured close to the interface of an evaporating liquid*. Physical Review E, 1999. **59**(1): p. 417.
80. Haynes, W.M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*. 2012: Taylor & Francis.
81. Marx, K.A., *Quartz crystal microbalance: a useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution-surface interface*. Biomacromolecules, 2003. **4**(5): p. 1099-120.
82. Linette M. Demers , C.A.M., Robert C. Mucic ,Robert A. Reynolds , Robert L. Letsinger ,Robert Elghanian ,and Garimella Viswanadham *A Fluorescence-Based Method for Determining the Surface Coverage and Hybridization Efficiency of Thiol-Capped Oligonucleotides Bound to Gold Thin Films and Nanoparticles*. Analytical Chemistry, 2000. **72**(22): p. 22.

83. Ghosal, S., *Electron Spectroscopy of Aqueous Solution Interfaces Reveals Surface Enhancement of Halides*. Science, 2005. **307**(5709): p. 563-566.
84. Ghosal, S., et al., *Ion partitioning at the liquid/vapor interface of a multicomponent alkali halide solution: a model for aqueous sea salt aerosols*. The Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112**(48): p. 12378-12384.
85. Jesús Mosterin, R.T., *Diccionario de Lógica y Filosofía de la Ciencia*. segunda ed. 2010: Alianza Editorial. 692.
86. Ruiz-Mirazo, K., C. Briones, and A. de la Escosura, *Prebiotic Systems Chemistry: New Perspectives for the Origins of Life*. Chem Rev, 2013.
87. NASA. *InSight*. Available from: <http://insight.jpl.nasa.gov/home.cfm>.
88. Prieto-Ballesteros, O., et al., *Interglacial clathrate destabilization on Mars: Possible contributing source of its atmospheric methane*. Geology, 2006. **34**(3): p. 149-152.
89. Kasting, J.F., D.P. Whitmire, and R.T. Reynolds, *Habitable zones around main sequence stars*. Icarus, 1993. **101**(1): p. 108-128.
90. Kahn, R., et al., *The Martian dust cycle*. Mars, 1992. **1**: p. 1017-1053.
91. Ellehoj, M., et al., *Convective vortices and dust devils at the Phoenix Mars mission landing site*. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 2010. **115**(E4).
92. Zorzano, M. and C. Cordobajabonero, *Influence of aerosol multiple scattering of ultraviolet radiation on martian atmospheric sensing*. Icarus, 2007. **190**(2): p. 492-503.
93. Blake, D.F., et al., *Curiosity at Gale crater, Mars: Characterization and analysis of the Rocknest sand shadow*. Science, 2013. **341**(6153): p. 1239505.
94. Wursching, C., *Residual gas analysis in a space simulation facility*. 1992. **43**: p. 5.
95. Bell, J.F., et al., *Mineralogic and compositional properties of Martian soil and dust: Results from Mars Pathfinder*. Journal of Geophysical Research, 2000. **105**(E1): p. 1721.
96. Seiferlin, K., et al., *Simulating Martian regolith in the laboratory*. Planetary and Space Science, 2008. **56**(15): p. 2009-2025.
97. Greeley, R., et al., *Windblown dust on Mars: Laboratory simulations of flux as a function of surface roughness*. Planetary and Space Science, 2000. **48**(12): p. 1349-1355.
98. Nørnberg, P., et al., *Salten Skov I: A Martian magnetic dust analogue*. Planetary and Space Science, 2009. **57**(5-6): p. 628-631.
99. Solomon, T.H. and J.P. Gollub, *Chaotic particle transport in time-dependent Rayleigh-Bénard convection*. Physical Review A, 1988. **38**(12): p. 6280-6286.

100. Merrison, J., et al., *The electrical properties of Mars analogue dust*. Planetary and Space Science, 2004. **52**(4): p. 279-290.
101. Spielman, L.A., *Particle capture from low-speed laminar flows*. Ann. Rev. Fluid Mech., 1977. **9**: p. 23.
102. MUNSON, B.R.A., D.F.A. YOUNG, and T.H.A. OKIISHI, *Fundamentos de mecanica de fluidos / Fundamentals of Fluids Mechanics*. 1999: Editorial Limusa S.A. De C.V.
103. Chillà, F., et al., *Ultimate regime in Rayleigh–Bénard convection: The role of plates*. Physics of Fluids, 2004. **16**(7): p. 2452.
104. Carol R. Stoker, M.A.B., *Organic degradation under simulated martian conditions*. Geophysical research, 1997. **102**: p. 8.
105. Gellert, R., et al., *The Alpha-Particle-X-Ray Spectrometer (APXS) for the Mars Science Laboratory (MSL) rover mission*. Lunar Planet. Sci. XL. Abstract, 2009. **2364**.
106. Maurice, S., et al., *The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: science objectives and mast unit description*. Space science reviews, 2012. **170**(1-4): p. 95-166.
107. Blake, D., et al. *The CheMin mineralogical instrument on the Mars Science Laboratory mission*. in *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*. 2009.
108. Mitrofanov, I., et al., *Dynamic Albedo of Neutrons (DAN) Experiment Onboard NASA's Mars Science Laboratory*. Space science reviews, 2012. **170**(1-4): p. 559-582.
109. Edgett, K., et al. *The mars science laboratory (MSL) mars hand lens imager (MAHLI) flight instrument*. in *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*. 2009.
110. Ehresmann, B., et al., *Charged particle spectra obtained with the Mars Science Laboratory Radiation Assessment Detector (MSL/RAD) on the surface of Mars*. Journal of Geophysical Research: Planets, 2014.
111. Franz, H.B., et al., *Analytical Techniques for Retrieval of Atmospheric Composition with the Quadrupole Mass Spectrometer of the Sample Analysis at Mars Instrument Suite on Mars Science Laboratory*. Planetary and Space Science, 2014.
112. Mueller, D.W. and H.I. Abu-Mulaweh, *Prediction of the temperature in a fin cooled by natural convection and radiation*. Applied Thermal Engineering, 2006. **26**(14-15): p. 1662-1668.
113. Fulchignoni, M., et al. *The huygens atmospheric structure instrument*. in *Huygens: Science, Payload and Mission*. 1997.
114. Taylor, P.A., et al., *On pressure measurement and seasonal pressure variations during the Phoenix mission*. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 2010. **115**(E3).
115. Wolff, M.J., et al., *Ultraviolet dust aerosol properties as observed by MARCI*. Icarus, 2010. **208**(1): p. 143-155.

116. Maria-Paz Zorzano, J.M.-S., Javier Gómez-Elvira, *Uv_photodiodes_response_to_non_normal_non_colimated_and_diffusive_sources_of_irradiance*, in *Photodiodes*. 2011. p. 284.
117. Kinch, K., *Numerical Modeling of Magnetic Capture of Martian Atmospheric Dust*, in *Institute of Physics and Astronomy*. 2005, Aarhus University. p. 146.
118. Palumbo, P., et al., *The MAGO experiment for dust environment monitoring on the Martian surface*. *Advances in Space Research*, 2004. **33**(12): p. 2252-2257.
119. Battaglia, R., et al., *Development of a micro-balance system for dust and water vapour detection in the Mars atmosphere*. *Advances in Space Research*, 2004. **33**(12): p. 2258-2262.
120. Madsen, M.B., et al., *The magnetic properties experiments on Mars Pathfinder*. *Journal of Geophysical Research*, 1999. **104**(E4): p. 8761.
121. Rodriguez-Manfredi, J., et al. *MEDA: An Environmental and Meteorological Package for Mars 2020*. in *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*. 2014.