

Diseño y Construcción de una Celda

para Yodo con la Finalidad de

Realizar Experimentos

de Espectroscopia

José Luis Alonso

Tesis de Licenciatura

F í s i c a

Facultad Ciencias

U. N. A. M.

Septiembre 1985.



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E .

	Pág.
R e s u m e n	5
I n t r o d u c c i ó n	7
Capítulo I.- La Espectroscopia: Fundamentos y Descripción	11
I.1.- Teoría de Perturbaciones Dependientes del Tiempo.	12
I.2.- Absorción y Emisión	17
I.3.- Reglas de Selección	28
I.4.- Principales Técnicas de Espectroscopia	34
I.5.- Forma y Anchura de las Líneas	44
I.6.- Detección de Radiación	47
I.7.- Emisión Laser	55
I.8.- Fluorescencia	61
Capítulo II.- Diseño y Construcción de la Celda	65
II.1.- Consideraciones Experimentales del Diseño	65

	Pág.
II.2.- Celda para Yodo	66
II.3.- Prueba de Control de Temperatura	70
Figuras II	71
Gráficas II	83
Capítulo III.- Experimentos de Prueba	86
III.1.- Espectro de Absorción	86
III.2.- Detección de Fluorescencia de I_2	90
III.3.- Proposición de Nuevo Diseño	93
Figuras III	95
Gráficas III	100
Tablas III	112
Conclusiones	121
Bibliografía	124

RESUMEN

Con la finalidad de realizar un experimento de detección de fluorescencia, se diseñó una celda para contener Yodo y controlar su concentración. El diseño incluye las siguientes partes :

- a) Un contenedor de vapor de I_2 con una zona de observación;
- b) Un contenedor de yodo sólido; y,
- c) Un mecanismo de control de temperatura en la región de 110°k a 273°k .

La celda se construyó y se realizaron los siguientes ensayos experimentales :

- 1.- Verificar el control de temperatura, obteniéndose un control con una variación máxima de 0.5°k .
- 2.- Obtener el espectro de absorción de I_2 en la región de 3500 a 7500 \AA para distintas temperaturas.
- 3.- Identificar líneas de absorción de I_2 en la región de 5348.4 a 5350.5 \AA .
- 4.- Detectar fluorescencia de I_2 excitado por un laser de Argón, ocupando la técnica de cuenta de fotones.

Los puntos 1, 2 y 3 fueron concluidos y se presentan los resultados. En cuanto al punto 4, la detección de fluorescencia presentó algunos problemas que fueron identificados y considerados en el diseño propuesto al final para mejorar las condiciones de la celda, de tal manera de poder realizar una detección controlada de la concentración de I_2 mediante la fluorescencia y ocupando la técnica de cuenta de fotones.

INTRODUCCION .

El campo de la espectroscopía ha aportado, desde sus inicios y hasta la fecha, información relevante respecto a la estructura de la materia. El desarrollo del estudio experimental de los espectros ha sido sorprendente, desde la observación de un arcoiris hasta las actuales innovaciones tecnológicas en lo que respecta a fuentes luminosas (laser) y técnicas de análisis de espectros (computadoras y espectrómetros de alta resolución). El desarrollo de la instrumentación en la espectroscopía ha permitido penetrar en el estudio de la estructura molecular, atómica y nuclear hasta llegar a niveles insospechables. Es así como el desarrollo del laser ha impulsado una serie de técnicas novedosas para el estudio de transiciones entre estados, una de estas transiciones es la fluorescencia y su detección se puede realizar por la técnica de cuenta de fotones.

La espectroscopía estudia los espectros que se generan por dispersión de radiación o partículas, de tal manera que el tipo de espectros que se pueden obtener dan origen a distintas especialidades en la espectroscopía. Los espectros se originan por diversas interacciones, una de ellas es la interacción entre la materia y la radiación electromagnética. Las transiciones entre diferentes estados están relacionados con la diferencia de energía entre los estados involucrados en la transición, la diferencia de energía nos sitúa en una región de longitudes de onda, de tal manera que el tipo de transiciones que se estudian nos remiten a alguna región del espectro electromagnético.

Dentro de las distintas transiciones que se pueden estudiar en la espectroscopía, una de ellas se refiere a los niveles de rotación y vibración de las moléculas, en especial, las moléculas diatómicas co

mo H_2 , HF, N_2 , CO, O_2 e I_2 . Estos niveles se estudian generalmente - sin involucrar la interacción intermolecular, es decir, considerando la fase gaseosa de la sustancia.

Bajo la perspectiva de realizar un experimento a futuro para el estudio de niveles de energía rotacionales y vibracionales de una molécula diatómica, se planteó el problema de realizar la mínima detección de concentración de I_2 a través de fluorescencia ocupando la técnica de cuenta de fotones.

El problema planteado involucra dos problemas experimentales - esenciales :

- a) Diseñar y construir una celda contenedora de vapor de I_2 y - Yodo sólido que pueda eyacuarse; y,
- b) La construcción de un mecanismo de control de temperatura en el intervalo de $100^\circ K$ a $273^\circ K$.

Asimismo, la información que se tiene al concluir la carrera de Física no es suficiente para comprender y atacar el problema planteado, es necesario hacer una revisión bibliográfica que permita comprender as pectos fundamentales como:

- a) ¿Cómo se explica la interacción materia y radiación electromagnética ?
- b) ¿Cuáles son las principales transiciones que se llevan a cabo en la interacción materia y radiación electromagnética?
- c) ¿Cómo funciona un laser ?
- d) ¿Cuáles son los fundamentos del mecanismo de detección de cuenta de fotones ?
- e) ¿Qué es la fluorescencia ?

Por consiguiente, el trabajo que se presenta involucra dos aspectos: la presentación de algunos fundamentos teóricos para obtener - una concepción general del campo de estudio en el cual se enmarca el ex perimento, que son elementos esenciales para la comprensión del mismo;

y, la exposición de los ensayos experimentales que se llevaron a cabo con la finalidad de atacar el problema, así como los resultados obtenidos.

Para abordar el primer aspecto, en el capítulo I, se parte de la base teórica general para explicar la interacción, materia y radiación electromagnética hasta llegar a cuestiones particulares como el laser y la fluorescencia. De esta manera se comienza con la aplicación del método de teoría de perturbaciones dependientes del tiempo para resolver la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo, justificando la consideración de la radiación electromagnética como una perturbación pequeña. Se presenta un tratamiento semiclásico del problema y se explican algunas consecuencias fundamentales como la absorción, la emisión y las reglas de selección. Posteriormente, se presenta una reseña de los distintos tipos de espectroscopía y las transiciones entre materia y radiación electromagnética que se estudian. Se explican las principales causas de ensanchamiento de las líneas espectrales. También se presentan los fundamentos del funcionamiento de un tubo fotomultiplicador, como detector, y de un laser. Por último, se describe el tipo de transición que se lleva a cabo para producir fluorescencia.

En cuanto a los ensayos experimentales, en el capítulo II se presenta la solución al problema del mecanismo de control de temperatura, mediante la adaptación de un transistor 2N 2647 como sensor de temperatura a un controlador que operaba originalmente en la región de 10 a 40°C, así como la construcción del mecanismo de enfriamiento y calentamiento. Se incluye también los resultados de las pruebas de control de temperatura. En el capítulo III, se presentan los resultados de los dos experimentos de espectroscopía: espectro de absorción y detección de fluorescencia de I_2 . En el primero, se obtuvo el espectro de absorción de 3500 a 7500 Å, la variación de la absorción en función de la temperatura y la identificación de líneas de absorción en la región de 5348.4 a 5350.5 Å. En el segundo, se presentan los resultados de la detección de fluorescencia

con diferentes modificaciones en las condiciones de la celda, que permitieron identificar algunos factores que condujeron a la modificación del diseño de la celda construída. Por último se presenta la proposición del nuevo diseño, que actualmente se está construyendo, mediante el cual se considera que será posible mejorar las experiencias que se reportan y permitirá la detección de la variación de la concentración de yodo por fluorescencia ocupando la técnica de cuenta de fotones .

C A P I T U L O I .

LA ESPECTROSCOPIA: FUNDAMENTOS Y DESCRIPCION

La espectroscopía es un campo experimental de la Física que ha ofrecido la posibilidad de penetrar en la estructura microscópica de la materia y los resultados que se han obtenido han sido sorprendentes en el transcurso de la historia.

La importancia de este campo es incuestionable ya que las contribuciones de aplicación son muy variadas y fructíferas, por ejemplo:

- a) descubrimiento de elementos y compuestos,
- b) estudios de astrofísica,
- c) investigación de enlaces químicos,
- d) investigación de la estructura molecular de diversos compuestos,
- e) determinación de abundancia de sustancia en diversas muestras,
- f) investigación de la estructura cristalina, etc.

Por otro lado, la información que se obtiene de los estudios espectroscópicos ha contribuido en forma fundamental a la comprobación de predicciones teóricas de diversos modelos propuestos.

En este capítulo se pretende hacer una síntesis de los principios básicos que involucra la espectroscopía, los cuales son esenciales para comprender las diversas transiciones energéticas que se producen a nivel molecular, atómico, electrónico y nuclear cuando se produce interacción entre la materia y la radiación electromagnética.

Por otro lado, se hace una descripción de los principales tipos de espectroscopía y las diferentes transiciones que se estudian. Además se

discuten los principios básicos que involucra la detección de radiación, ya que son fundamentales para la comprensión de los diversos tipos de registro de los espectros.

Finalmente, se explica la emisión de luz laser, el desarrollo que ha tenido y su aplicación a la espectroscopía, lo que ha permitido una mejora notable en la precisión de los espectros y su alcance. Una técnica espectroscópica que ha recibido impulso con la introducción del laser es la fluorescencia y su descripción es incluida como parte final de este capítulo.

1.1.- Teoría de Perturbaciones Dependientes del Tiempo .

El estudio que realiza la espectroscopía acerca de las transiciones entre estados que sufre un sistema de átomos o moléculas, se basa en la interacción de la radiación electromagnética (luz) y partículas cargadas (electrones). La comprensión de esta interacción ha sido factible ocupando la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo y utilizando el método aproximado llamado teoría de perturbaciones dependientes del tiempo.

Se empezará el estudio de la interacción considerando un sistema (átomos o moléculas) que parte de un estado estacionario de energía definida, se expone a la radiación electromagnética durante un tiempo limitado, y después se encuentra en algún otro estado estacionario. Si se considera H^0 el hamiltoniano (independiente del tiempo) del sistema en ausencia de radiación, la ecuación de Schrodinger para el estado estacionario sin perturbar será :

$$\hat{H}^{(0)} \psi_k^{(0)}(x) = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}(x) \quad I,1$$

donde $\psi_k^{(0)}$ y $E_k^{(0)}$ son las funciones de onda y las energías, y x representa las $3n$ coordenadas espaciales y las n coordenadas del spin del sistema de n partículas. Sea $\hat{H}'(t)$ el término (ó términos) adicional del hamiltoniano debido a la interacción entre el sistema y la radia--

ción u otra influencia perturbadora. Como \hat{H} depende del tiempo, se usa la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$ para investigar como cambia el estado en función del tiempo. Durante el intervalo de tiempo en el que actúa la perturbación, se tiene:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [\hat{H}^{(0)} + \hat{H}'(t)] \Psi \quad 1.2$$

En un instante determinado cualquiera, por ejemplo $t=t'$, la función de las $4n$ coordenadas del sistema es:

$$\Psi = \Psi(x, t') \quad 1.3$$

donde t' es algún valor numérico determinado. Como las funciones de onda sin perturbar independientes del tiempo forman un conjunto completo, se puede desarrollar en función de ellas $\Psi(x, t')$:

$$\Psi(x, t') = \sum_{\kappa} a'_{\kappa} \Psi_{\kappa}^{(0)}(x) \quad 1.4$$

donde las a'_{κ} son constantes. En algún otro instante, t'' , se puede hacer un desarrollo semejante:

$$\Psi(x, t'') = \sum_{\kappa} a''_{\kappa} \Psi_{\kappa}^{(0)}(x) \quad 1.5$$

En general, se tiene

$$\Psi(x, t) = \sum_{\kappa} a_{\kappa}(t) \Psi_{\kappa}^{(0)}(x) \quad 1.6$$

donde los coeficientes del desarrollo cambian con el tiempo.

Sin perder generalidad, se definen los coeficientes de desarrollo C_k :

$$C_k(t) = a_k(t) \exp(i E_k^{(0)} t / \hbar) \quad \text{I.7}$$

La ecuación (I.6) queda como :

$$\Psi(x, t) = \sum_k C_k(t) \exp(i E_k^{(0)} t / \hbar) \Psi_k^{(0)}(x) \quad \text{I.8}$$

La función $\exp(-i E_k^{(0)} t / \hbar) \Psi_k^{(0)}$ es la que sería la función de estado si no existiera la perturbación \hat{H}' y el sistema estuviera en el k-ésimo estado estacionario. Ocupando (I.8) y (I.2) se tiene :

$$\begin{aligned} i \hbar \sum_k \frac{dC_k}{dt} \exp(-i E_k^{(0)} t / \hbar) \Psi_k^{(0)} + \sum_k E_k^{(0)} C_k \exp(-i E_k^{(0)} t / \hbar) \Psi_k^{(0)} = \\ = \sum_k C_k \exp(-i E_k^{(0)} t / \hbar) \hat{H}' \Psi_k^{(0)} + \sum_k C_k \exp(-i E_k^{(0)} t / \hbar) \hat{H}' \Psi_k^{(0)} \end{aligned} \quad \text{I.9}$$

Por (I.1), la primera suma del segundo miembro de (I.9) es igual a la segunda suma del primer miembro; se tiene:

$$i \hbar \sum_k \frac{dC_k}{dt} \exp(-i E_k^{(0)} t / \hbar) \Psi_k^{(0)} = \sum_k C_k \exp(-i E_k^{(0)} t / \hbar) \hat{H}' \Psi_k^{(0)} \quad \text{I.10}$$

Multiplicando ahora por $\Psi_m^{(0)*}$ e integrando sobre todo el espacio:

$$\begin{aligned} i \hbar \sum_k \frac{dC_k}{dt} \exp(-i E_k^{(0)} t / \hbar) \int \Psi_m^{(0)*} \Psi_k^{(0)} d\mathcal{C} = \\ = \sum_k C_k \exp(-i E_k^{(0)} t / \hbar) \int \Psi_m^{(0)*} \hat{H}' \Psi_k^{(0)} d\mathcal{C} \end{aligned} \quad \text{I.11}$$

Ocupando la ortonormalidad de las funciones de onda sin perturbar, y multiplicando después por $\exp(i E_m^{(0)} t / \hbar)$, se obtiene :

$$i \hbar \frac{dC_m}{dt} = \sum_k C_k \exp[i(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) t / \hbar] \int \Psi_m^{(0)*} \hat{H}' \Psi_k^{(0)} d\mathcal{C} \quad \text{I.12}$$

$$\frac{dC_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k C_k e^{i \omega_{mk} t} \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_k^{(0)} \rangle \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad \text{I.13}$$

$$\text{donde: } \omega_{mk} = (E_m^{(0)} - E_k^{(0)})/\hbar \quad \text{I.14}$$

La ecuación (I.13) es un sistema de ecuaciones diferenciales simultáneas para los coeficientes C_m que determinan la función de estado; -- (I.13) es totalmente equivalente a la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo.

Supóngase ahora que se aplica la perturbación en un instante $t = 0$ a un sistema que se encuentra en el estado estacionario n . En $t = 0$, tenemos $\Psi(x,0) = \Psi_n^{(0)}$. Comparando esta ecuación con (I.8), se tienen las condiciones iniciales:

$$\begin{aligned} C_n(0) &= 1 \\ C_k(0) &= 0 \quad k \neq n \end{aligned} \quad \text{I.15}$$

Si la perturbación \hat{H}' es cero, (I.13) dice que C_m permanece constante en el tiempo y, por lo tanto, el sistema se encontrará en el estado estacionario n indefinidamente. Si \hat{H}' es pequeña y no actúa durante demasiado tiempo, entonces dC_m/dt será pequeño, y como primera aproximación se pueden usar los valores iniciales de los coeficientes C_m para calcular dC_m/dt . Con esta aproximación (1), (I.13) queda:

$$\frac{dC_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} e^{i\omega_{mn}t} \langle \Psi_m^{(0)} / \hat{H}' / \Psi_n^{(0)} \rangle, \quad m=1,2,3 \quad \text{I.16}$$

Supóngase que la perturbación $\hat{H}'(t)$ actúa desde $t=0$ hasta $t=t_1$. Tomando la integral definida (I.16), se tiene:

$$C_m(t_1) = C_m(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t_1} e^{i\omega_{mn}t} \langle \Psi_m^{(0)} / \hat{H}'(t) / \Psi_n^{(0)} \rangle dt \quad \text{I.17}$$

$$C_m(0) = \delta_{mn} \quad \text{I.18}$$

Para tiempos posteriores a t_1 , se tiene $\hat{H}'(t)=0$, y (I.13) nos dice

(1) Luis de la Peña, *Introducción a la Mecánica Cuántica*, pág. 510.

que:

$$\frac{dC_m}{dt} = 0 \quad t > t_1 \quad \text{I.19}$$

la función de estado después de t_1 es, de acuerdo a (I.8):

$$\Psi(x, t) = \sum_m C_m(t_1) \exp(-iE_m^{(0)} t/\hbar) \Psi_m^{(0)}(x) \quad t \geq t_1 \quad \text{I.20}$$

donde la $C_m(t_1)$ son constantes.

La función de estado (I.20) es una superposición de funciones - propias de energía $\Psi_n^{(0)}$ de $H_n^{(0)}$, y los coeficientes de desarrollo - son:

$$C_m(t_1) \exp(-iE_m^{(0)} t/\hbar) \quad \text{I.21}$$

Para calcular la probabilidad de obtener el resultado $E_m^{(0)}$ si se hace - una medida de energía sobre un sistema con hamiltoniano $\hat{H}^{(0)}$ y función de estado (I.20), se tiene:

$$|C_m(t_1)|^2 = |C_m(t_1) \exp(-iE_m^{(0)} t/\hbar)|^2 \quad \text{I.22}$$

Si se realiza una medida de energía en cualquier tiempo anterior a $t=0$, cuando:

$$\Psi = \exp(-iE_n^{(0)} t/\hbar) \Psi_n^{(0)} \quad t \leq 0 \quad \text{I.23}$$

se obtendría con seguridad $E_n^{(0)}$. Si se realiza una medida de energía en cualquier instante posterior a t_1 , se puede, en general, obtener - cualquiera de las energías del estado estacionario $E_m^{(0)}$; la probabilidad de cada resultado está dada por (I.22), donde $C_m(t_1)$ se aproxima - mediante (I.17). Se dice que la perturbación ha inducido una transi- ción desde el estado n a uno de los estados m ; la probabilidad de esta transición es $|C_m(t_1)|^2$. Desde este punto de vista, al actuar la per- turbación durante el intervalo de tiempo de 0 a t_1 , provoca transicio- nes entre estados no degenerados y no perturbados (2).

(2) David S. Saxon, *Elementos de Mecánica Cuántica*, pag. 224.

I.2.- Absorción y Emisión.

Para aplicar la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo a un sistema expuesto a radiación electromagnética, se expone brevemente la teoría ondulatoria clásica de luz (3).

La teoría de la luz desarrollada por James Clerk Maxwell (1837--1879) considera la luz como una onda electromagnética transversal. - Por transversal se entiende que los vectores vibrantes del campo eléctrico y campo magnético forman ángulos rectos con la dirección de propagación de la onda. El vector magnético \vec{B} siempre es perpendicular al vector eléctrico \vec{E} en cualquier punto de la onda. Las ondas de luz pueden presentar algún tipo de polarización: lineal, circular derecha o izquierda ó elíptica. Por plano polarizada ó polarización lineal se entiende que en todos los puntos de la onda el vector eléctrico tiene la misma dirección. En la fig. 1.1 se representa un esquema "instantáneo" de una onda de luz plano-polarizada que se propaga en la dirección z ; el plano de polarización es el plano xz , el plano de los vectores \vec{E} . Generalmente la luz, bien sea de origen natural o artificial, no es ni completamente polarizada ni no polarizada; ambos son casos extremos. - El vector de campo eléctrico varía en una forma que no es ni totalmente regular ni totalmente irregular y se dice que tal disturbio óptico está parcialmente polarizado. Una forma útil de describir este comportamiento es visualizarlo como el resultado de la superposición de cantidades específicas de luz natural y de luz polarizada.

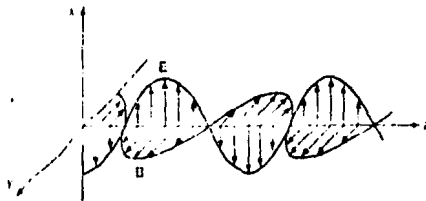


Fig. I.1.- Onda de luz plano polarizada que se propaga en la dirección z , se indican los vectores \vec{E} y \vec{B} en distintos puntos de z .

(3) Basado en Halliday y Resnick, Física, Tomo II, Secciones 41.8, 41.9 y 47.1 y en Hecht y Zajac, Óptica, Cap. 3 y 8.

Para una onda de luz que se propaga en la dirección z y polarizada en el plano xz , las variaciones espaciales y temporales del campo \vec{E} y \vec{B} son :

$$\vec{E} = \hat{i}E_x = \hat{i}E_x^0 \cos (2\pi \nu t - 2\pi z/\lambda) \quad \text{I.24}$$

$$\vec{B} = \hat{j}B_y = \hat{j}B_y^0 \cos (2\pi \nu t - 2\pi z/\lambda) \quad \text{I.25}$$

E_x^0 y B_y^0 son los valores máximos de \vec{E} y \vec{B} , la longitud de onda λ es la distancia que hay entre dos crestas sucesivas de \vec{E} . La frecuencia es el número de crestas de \vec{E} que pasan por un punto fijo en el espacio en cada segundo. Se tiene que

$$\lambda \nu = c = 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm/s} \quad \text{I.26}$$

donde c es la velocidad de la luz. Es interesante conocer el cociente entre las magnitudes de \vec{E} y \vec{B} . La aplicación de las ecuaciones de -- Maxwell del electromagnetismo demuestra que, en el sistema internacional (SI)

$$E_x^0 = cB_y^0$$

Por conveniencia, el espectro electromagnético se divide en varias regiones, atendiendo a la frecuencia implicada; véase la fig. I.2 .

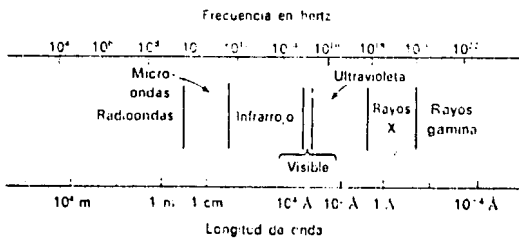


Fig. I.2.- Espectro electromagnético.

Una onda electromagnética transporta energía. El flujo de energía por segundo y por unidad de superficie (es decir, la intensidad)

está dada por el vector de Poynting \vec{S} ; para una onda electromagnética que se mueve en el vacío,

$$\vec{S} = \frac{1}{\mu_0} \vec{E} \times \vec{B} \quad 1.27$$

Obsérvese como \vec{S} tiene la dirección de propagación, que es la dirección del flujo de energía. Como \vec{E} y \vec{B} son perpendiculares se tiene que el módulo de \vec{S} es

$$\langle S \rangle = \frac{1}{\mu_0 c} E_x^2 \quad 1.28$$

donde se ha supuesto que hay polarización en el plano xz. Por (1.24), el valor medio de E_x^2 para un ciclo es $\frac{1}{2} (E_x^0)^2$. Entonces

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2\mu_0 c} (E_x^0)^2 \quad 1.29$$

Se considerará ahora el efecto de la exposición de un sistema a la radiación electromagnética. En nuestro tratamiento se utilizarán otras aproximaciones, aparte de sustituir (1.13) por (1.16). En un tratamiento adecuado de la interacción entre la radiación y la materia - hay que considerar tanto el átomo como el campo de radiación desde el punto de vista mecano-cuántico; el resultado es lo que se llama teoría cuántica de campos (ó electrodinámica cuántica). Sin embargo, el tratamiento que se expone, considera el átomo de forma mecano-cuántica, pero el campo de radiación como una onda clásica, ignorando su aspecto fotónico. Así que, el tratamiento es semiclásico.

Los campos eléctrico y magnético de la radiación interactuarán con los electrones atómicos y moleculares dando una perturbación dependiente del tiempo. Se puede estimar las magnitudes relativas de esas dos interacciones del siguiente modo; la fuerza ejercida sobre una partícula de carga q y velocidad \vec{v} que se mueve a través de campos eléctrico y magnético \vec{E} y \vec{B} es (4):

$$\vec{F} = q (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad 1.30$$

(4) Resnick y Halliday, Física Tomo II, pág. 175 .

El cociente entre la fuerza eléctrica y la magnética es v/c para una partícula con una velocidad perpendicular a \vec{B} . Para el electrón del estado fundamental del átomo de hidrógeno, se tiene que $\langle v^2 \rangle^{1/2}/c = 1/137$. Este es también el orden de magnitud para los electrones de valencia de otros átomos. Así pues, con una buena aproximación, se puede ignorar la interacción entre \vec{B} y los electrones y considerar sólo el efecto de \vec{E} .

Para que (I.16) sea una buena aproximación, el efecto del campo eléctrico de la radiación ha de ser una adición pequeña al hamiltoniano atómico. Para una intensidad de radiación de 10^4 w/m^2 se tiene, - para el campo eléctrico de la radiación, usando (I.29)

$$\left[2 \mu_0 c \left(10^4 \frac{\text{J}}{\text{sm}^2} \right) \right]^{1/2} = 2,75 \times 10^3 \frac{\text{V}}{\text{m}} \approx 10^3 \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

Para estimar el campo eléctrico interno que actúa sobre un electrón en un átomo, se calcula el campo de un protón a una distancia de 1 bohr:

$$\frac{1,6 \times 10^{-19} \text{C}}{4\pi (8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}) (5,29 \times 10^{-11} \text{ m})^2} = 5,141 \times 10^{11} \frac{\text{V}}{\text{m}} \approx 10^{11} \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

Es evidente que está justificado considerar la radiación como una perturbación pequeña.

La energía potencial de interacción entre un sistema de partículas cargadas y el campo eléctrico (I.24) es

$$-\sum_i \int q_i E_x dx_i = -\sum_i q_i x_i E_x \quad \text{I.31}$$

donde x_i y q_i son las coordenadas y las cargas de las partículas. Se tiene que la parte de perturbación del hamiltoniano es

$$H^1(t) = -E_x^0 \sum_i q_i x_i \cos \left(2\pi \nu t - \frac{2\pi Z_i}{\lambda} \right) \quad \text{I.32}$$

Para transiciones entre estados electrónicos atómicos o moleculares distintos, las longitudes de onda suelen estar en el ultravioleta, y típicamente son de $\lambda = 10^3 \text{ \AA}$. Para las transiciones vibracionales y rotacionales, λ es aún mayor. El tamaño de los átomos y las moléculas -

es alrededor de 1 \AA , por lo que normalmente λ es mucho mayor que el tamaño de las moléculas; en lo que afecta a los electrones que están -- confinados a moverse dentro de la molécula, la variación espacial del campo eléctrico de la radiación es despreciable $Zl/\lambda \approx 0$. Con esta -- nueva aproximación, se tiene

$$H'(t) = -E_X^0 \cos \omega t \sum q_i x_i \quad \text{I.33}$$

$$\omega = 2\pi\nu \quad \text{I.34}$$

La suma que aparece en (I.33) es el operador para la componente x del momento dipolar del sistema (5);

$$\hat{d}_X = \sum q_i x_i \quad \text{I.35}$$

Luego

$$H'(t) = -\hat{d}_X E_X^0 \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad \text{I.36}$$

donde se ha utilizado la identidad $\cos \theta = \frac{1}{2}(e^{i\theta} + e^{-i\theta})$. La ecuación (I.17) queda:

$$C_m(t) = \delta_{mn} + \frac{iE_X^0}{2\hbar} \langle \psi_m^0 | \hat{d}_X | \psi_n^0 \rangle \int_0^{t_1} [e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} + e^{i(\omega_{mn} - \omega)t}] dt \quad \text{I.37}$$

$$C_m(t) = \delta_{mn} + \frac{iE_X^0}{2\hbar} \langle \psi_m^0 | \hat{d}_X | \psi_n^0 \rangle \frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t_1} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t_1} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \quad \text{I.38}$$

De acuerdo a esto, cabe preguntarse ¿En qué condiciones la probabilidad de transición desde el estado n al estado m tiene una magnitud -- apreciable? Una posibilidad es

$$\omega_{mn} = \omega \quad \text{I.39}$$

que hace que se anule el denominador de la segunda fracción que aparece en (I.38). Esto hace que $C_m(t_1)$ sea grande, pero no infinito, ya que

$$\lim_{a \rightarrow 0} \frac{e^{it_1 a} - 1}{a} = it_1 \quad \text{I.40}$$

(5) Landau y Lifshitz, *Mecánica Cuántica (Teoría no-relativista)*, pag. 302.

Usando (I.34) y (I.14) se tiene para (I.39)

$$E_m^o - E_n^o = h\nu \quad \text{I.41}$$

Se tiene entonces que un átomo expuesto a luz de frecuencia ν realiza una transición del estado n al estado m , tal que se cumple (I.41). - Si se supone que la energía necesaria para la transición proceda del campo de radiación, resulta el conocido fenómeno de absorción de luz.

Si $w_{mn} = -w$, es decir, si

$$E_m^o - E_n^o = -h\nu \quad \text{I.42}$$

el denominador de la primera fracción de (I.38) se anula, y la probabilidad de transición es grande. En este caso, el estado final m tiene una energía que es $h\nu$ menor que la energía del estado inicial ¿Qué ha ocurrido con esa energía ? Es razonable pensar que la ha emitido en forma de fotón de frecuencia ν (Esto no se puede demostrar con este - tratamiento semiclásico; para llegar a conclusiones rigurosas acerca - del campo de radiación hay que utilizar la teoría cuántica de campos) (6) Así pues, un átomo que se encuentre en un estado excitado expuesto a radiación electromagnética de frecuencia ν puede emitir radiación de frecuencia ν , cayendo así a un estado inferior. Este fenómeno se denomina emisión estimulada. Si w no está próxima w_{mn} ni a $-w_{mn}$ la probabilidad de transición es despreciable.

La amplitud del campo eléctrico de la radiación E_x^o en (I.38) está relacionada con la intensidad de la radiación. Si se considera una sección transversal de superficie A perpendicular al haz de radiación. La energía radiante que pasa a través de esa sección transversal en el tiempo t está dada por (I.29) como $c(E_x^o)^2 At/8\pi$. Durante el tiempo t , el haz ha recorrido una distancia $l=ct$ y la energía que ha pasado a través de la superficie A en el tiempo t está dispersada en un volumen $A l = Act$. La densidad de radiación f_x , definida como la energía de la radiación electromagnética por unidad de volumen, será pues,

$$f_x = (E_x^o)^2/8\pi \quad \text{I.43}$$

(6) Luis de la Peña, Op. Cit., pág. 524 .

Supóngase que $E_m^{(0)} > E_n^{(0)}$ y que w está próxima a w_{mn} , lo que corresponde a la absorción. Se puede despreciar la primera fracción de (I.38) en comparación con la segunda. Por (I.22) la probabilidad de una transición al estado m desde n es $C_m C_m^*$. Usando (I.43) y

$$e^{i\theta} - 1 = e^{i\theta/2} (e^{i\theta/2} - e^{-i\theta/2}) = 2i e^{i\theta/2} \text{sen } \frac{\theta}{2}$$

se obtiene que la probabilidad de una transición absorbente desde el estado n al estado m es

$$|C_m(t)|^2 = 8\pi^2 \rho_x \left| \langle \psi_m^{(0)} | \hat{d}_x | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2 \text{sen}^2 \left[\frac{1}{2} (w_{mn} - w) t \right] \hbar^{-2} (w_{mn} - w)^{-2} \quad \text{I.44}$$

Hasta ahora se ha supuesto que se trataba de un haz de radiación estrictamente monocromática (ec. I.24). En realidad, se suele trabajar con un haz que contiene un intervalo continuo de frecuencias (no es así cuando se usan láseres). La cantidad de radiación para cualquier frecuencia precisa es infinitamente pequeña. Sea $\mathcal{U}_x(\nu) d\nu$ la energía de la radiación electromagnética por unidad de volumen con frecuencia comprendida entre ν y $\nu + d\nu$ (\mathcal{U} es una energía por unidad de frecuencia, y tiene dimensiones distintas a las de ρ , que es una energía por unidad de volumen) (7). La probabilidad de que una transición al estado m sea inducida por radiación cuya frecuencia está en el intervalo de ν a $\nu + d\nu$ se obtiene substituyendo ρ_x en (I.44) por $\mathcal{U}_x(\nu) d\nu$. La probabilidad total de una transición al estado m se obtiene sumando las probabilidades infinitesimales para las distintas frecuencias lo que equivale a hacer una integración. Por lo tanto, para radiación de frecuencia continua

$$|C_m|^2 = 8\pi \left| \langle m | \hat{d}_x | n \rangle \right|^2 \int_0^\infty \frac{\text{sen}^2 \left[\frac{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)} - h\nu) \pi t / \hbar}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)} - h\nu} \right]}{\left[E_m^{(0)} - E_n^{(0)} - h\nu \right]^2} \mathcal{U}_x(\nu) d\nu$$

Como ya se ha señalado, el integrando sólo tiene una magnitud significativa cuando ν está próxima a ν_{mn} , siendo

[7] Luis de la Peña, Op. Cit., pág. 29.

$$\nu_{mn} = w_{mn} / 2\pi = E_m - E_n / h \quad \text{I.45}$$

No ocurre nada si se usa $-\infty$ como límite inferior. (Entre 0 y $-\infty$ el integrando es despreciable) Análogamente, aunque $\mathcal{U}_x(\nu)$ es una función de la frecuencia, se puede sustituir por $\mathcal{U}_x(\nu_{mn})$, su valor ν_{mn} . Haciendo estos cambios y usando $\int_{-\infty}^{\infty} [\text{sen}^2 x/x^2] dx = \pi$, se obtiene

$$|C_m(t_1)|^2 = 2\pi h^{-2} t_1 / \langle m/\hat{d}_x/n \rangle^2 \mathcal{U}_x(\nu_{mn}) \quad \text{I.46}$$

La ecuación (I.46) da la probabilidad de que una molécula cualquiera realice una transición al estado m después de haber sido iluminada durante un tiempo t_1 . El número de transiciones a m por segundo (es decir, la velocidad de transiciones) está dada por (I.46) multiplicada por N_n y dividida por t_1 , siendo N_n el número de moléculas que hay en el estado n .

Para obtener la probabilidad de que haya emisión estimulada desde el estado m al estado n , se considera que la molécula estaba originalmente en el estado m . Entonces intercambiamos m y n en (I.38) y suponiendo que w está próxima a w_{mn} . Se llega a una expresión de $|C_n|^2$ que es la misma que (I.46), salvo por $\langle h/\hat{d}_x/m \rangle$. Luego la probabilidad de que haya emisión estimulada desde m hasta n es igual a la probabilidad de absorción desde n hasta m .

La ecuación (I.46) es válida para la radiación plano polarizada en la dirección x . Si la radiación es isotrópica, también tenemos contribuciones procedentes de los términos en los que intervienen los elementos matriciales \hat{d}_x y \hat{d}_z . Para la radiación isotrópica, tenemos $\mathcal{U}_x = \mathcal{U}_y = \mathcal{U}_z = \mathcal{U}/3$, donde \mathcal{U} es la densidad total de radiación. Luego para la radiación isotrópica, (I.46) queda

$$|C_m|^2 = (2\pi t_1 / 3h^2) [| \langle m/\hat{d}_x/n \rangle |^2 + | \langle m/\hat{d}_y/n \rangle |^2 + | \langle m/\hat{d}_z/n \rangle |^2] \mathcal{U}(\nu_{m\eta})$$

$$|C_m|^2 = (2\pi t_1 / 3h^2) | \langle m/\hat{d}/n \rangle |^2 \mathcal{U}(\nu_{mn}) \quad \text{I.47}$$

donde el operador momento dipolar eléctrico \hat{d} es $i\hat{d}_x + j\hat{d}_y + k\hat{d}_z$ y $\langle m/\hat{d}/n \rangle$ es un vector cuyas componentes son los elementos de matriz de \hat{d}_x , \hat{d}_y y \hat{d}_z . Así pues,

$$|\langle m/\hat{d}/n \rangle|^2 = |\langle m/\hat{d}_x/n \rangle|^2 + |\langle m/\hat{d}_y/n \rangle|^2 + |\langle m/\hat{d}_z/n \rangle|^2 \quad \text{I.48}$$

$\langle m/\hat{d}/n \rangle$ se llama momento (dipolar) de transición.

El tratamiento semiclásico que se acaba de exponer tiene el defecto de no predecir la emisión espontánea. Según (I.13), sin no hay perturbación externa, es decir si $H^1(t) = 0$, entonces $dC_m/dt=0$ para todo m ; si el átomo se encuentra en el n -ésimo estado estacionario en $t = 0$, quedará para siempre en él. Sin embargo, experimentalmente se observa que los átomos sin perturbar en estados excitados - radian energía espontáneamente y caen a estados más bajos. La teoría cuántica de campos sí predice la emisión espontánea. Se puede emplear en sustitución, un razonamiento dado por Einstein en 1917 para obtener la probabilidad de emisión espontánea.

Considérese un sistema en el que la materia y la radiación están en equilibrio en una cavidad cerrada a la temperatura T . (Esta situación de equilibrio no se da generalmente en espectroscopía, pero la probabilidad de transición son propiedades fundamentales de la interacción entre la radiación y la materia, y no pueden verse afectadas por la presencia o ausencia de equilibrio). Igual que antes, sea $E_m^{(0)}$ mayor que $E_n^{(0)}$. La probabilidad de absorción desde el estado n al estado m es proporcional al número de fotones con frecuencia próxima a ν_{mn} ; el número de fotones es proporcional a la densidad de radiación $U(\nu_{mn})$. Luego la velocidad de absorción esta dada por $B_{n \rightarrow m} N_n U(\nu_{mn})$ donde N_n es el número de moléculas que se encuentran en el estado n y $B_{n \rightarrow m}$ es una constante de proporcionalidad que se llama coeficiente de Einstein para la absorción. Por lo dicho a continuación de (I.46) y (I.47), se deduce que

$$B_{n \rightarrow m} = (2\pi/3h^2) / \langle m/\hat{d}/n \rangle /^2 \quad \text{I.49}$$

Análogamente, la velocidad de emisión estimulada desde el estado m al n es igual a $B_{m \rightarrow n} N_m \mathcal{U}(\nu_{mn})$ donde $B_{m \rightarrow n}$ es otra constante. La probabilidad de emisión espontánea desde m a n es $A_{m \rightarrow n} N_m$, donde $A_{m \rightarrow n}$ es otra constante.

En equilibrio las velocidades de transiciones ascendentes y descendentes son iguales. Luego

$$B_{n \rightarrow m} N_n \mathcal{U}(\nu_{mn}) = B_{m \rightarrow n} N_m \mathcal{U}(\nu_{mn}) + A_{m \rightarrow n} N_m \quad \text{I.50}$$

$$\frac{N_m}{N_n} = B_{n \rightarrow m} \mathcal{U}(\nu_{mn}) / B_{m \rightarrow n} \mathcal{U}(\nu_{mn}) + A_{m \rightarrow n}$$

Los valores de equilibrio de N_m y N_n satisfacen la ley de distribución de Boltzman

$$\frac{N_m}{N_n} = \exp \left[-(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})/kT \right] = e^{-h\nu_{mn}/kT} \quad \text{I.51}$$

donde k es la constante de Boltzman. La densidad de radiación del cuerpo negro en equilibrio con la materia está dada por la ley de radiación deducida por Planck en 1900; esta ley es

$$\mathcal{U}(\nu_{mn}) = \frac{8\pi h \nu_{mn}^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu_{mn}/kT} - 1} \quad \text{I.52}$$

Si se combina (I.50) y (I.51) y despejamos \mathcal{U} , obtenemos

$$\mathcal{U}(\nu_{mn}) = \frac{A_{m \rightarrow n}}{B_{n \rightarrow m} e^{h\nu_{mn}/kT} - B_{m \rightarrow n}} \quad \text{I.53}$$

Para que (I.53) sea consistente con la ley de radiación de Planck (I.52), ha de ser

$$B_{n \rightarrow m} = B_{m \rightarrow n} \quad \text{I.54}$$

$$A_{m \rightarrow n} = (8\pi h \nu_{mn}^3 / C^3) B_{n \rightarrow m} = (64\pi^4 \nu_{mn}^3 / 3hc^3) / \langle \hat{d}_{m \rightarrow n} \rangle^2 \quad \text{I.55}$$

Ya se habia obtenido (I.54) antes con el tratamiento semiclásico pero (I.55) nos da nueva información. La electrodinámica cuántica con firma que (I.55) es correcta.

El coeficiente $A_{m \rightarrow n}$ está relacionado con la duración de la vida del estado m. Supóngase que inicialmente se tiene N_m moléculas en el estado excitado m y que no hay ninguna radiación. Supóngase que el estado n es el único estado al que puede decaer las moléculas excitadas. Entonces la velocidad de decaimiento es $dN_m/dt = -A_{m \rightarrow n} N_m$. Integrando esta ecuación

$$N_m = N_{m0} e^{-A_{m \rightarrow n} t} \quad \text{I.56}$$

Después de un tiempo $\tau = 1/A_{m \rightarrow n}$, el número de moléculas que se encuentran en el estado m se habrá reducido 1/e de su valor inicial; recibe el nombre de vida media del estado m.

Por último, si se considera la intensidad observada de la transición de absorción $n \rightarrow m$. La emisión espontánea que surge de las moléculas en estado m se envía en direcciones aleatorias y se puede prescindir de ella. Sin embargo, se puede demostrar que la emisión desde m, estimulada por el haz de luz incidente, se propaga en la misma dirección de la línea de absorción. La emisión y absorción estimuladas son proporcionales a la población del estado inicial de la transición, y los momentos de transición $n \rightarrow m$ y $m \rightarrow n$ son iguales. Entonces la intensidad observada de absorción es proporcional a la diferencia de poblaciones $N_n \rightarrow N_m [y a / \hat{d}_{mn}^2 y \mathcal{U}(\nu_{mn})]$.

I.3.- Reglas de Selección .

De acuerdo con los resultados de la sección anterior, si todas las integrales de (I.48) se anulan, la probabilidad de que se produzca una transición entre los estados m y n es cero. En realidad (I.47) es el resultado de varias aproximaciones, e incluso si se anulan los elementos de matriz del momento dipolar eléctrico, seguirá quedando cierta probabilidad de que se produzca la transición.

Supóngase que hemos incluido la interacción entre el campo magnético de la radiación B y los electrones y núcleos atómicos y moleculares.

El hamiltoniano para esta interacción es $-\vec{B} \cdot \vec{\mu}$ (8) donde $\vec{\mu}$ es el operador momento dipolar magnético del sistema, Esto da nuevos términos en C_m que son proporcionales a

$$\langle \psi_m^{(a)} | \hat{\mu}_x | \psi_n^{(a)} \rangle, \quad \langle \psi_m^{(a)} | \hat{\mu}_y | \psi_n^{(a)} \rangle, \quad \langle \psi_m^{(a)} | \hat{\mu}_z | \psi_n^{(a)} \rangle \quad \text{I.57}$$

donde los operadores momento dipolar magnético se pueden expresar en función de los operadores momento angular de spin y orbital (9). Se ha demostrado que la interacción entre B y las cargas es aproximadamente $1/137$ de la interacción entre E y las cargas. Como la probabilidad de transición está dada por $|C_m|^2$, la contribución del elemento matriz del momento magnético dipolar $\hat{\mu}_{mn}$ es sólo $1/10^4$ ó $1/10^5$ de la del elemento matricial del momento eléctrico dipolar \hat{d}_{mn} . Si \hat{d}_{mn} es distinto de cero, se puede despreciar $\hat{\mu}_{mn}$; una transición debida a un \hat{d}_{mn} no nulo se llama una transición de dipolo eléctrico. Si \hat{d}_{mn} se anula y $\hat{\mu}_{mn}$ no, existe la posibilidad de que haya una transición de dipolo magnético entre los estados n y m .

En el desarrollo de la sección anterior también se despreció la variación espacial del campo eléctrico de radiación. Esto da contribuciones continuas a C_m en las que intervendrán los elementos de matriz

(8) Luis de la Peña, *Op. Cit.* pág. 384 .

(9) Landau y Lifshitz, *Op Cit.*, pág. 492

de los operadores (10)

$$\sum_i q_i X_i^2 \quad \sum_i q_i X_i Y_i \quad \sum_i q_i X_i Z_i \quad \text{etc.} \quad \text{I.58}$$

Las transiciones debidas a tales elementos matriz se llaman transiciones de cuadrupolo eléctrico. Puesto que la longitud de onda ultravioleta es 10^3 veces el tamaño de los átomos, las transiciones de cuadrupolo eléctrico tienen una intensidad aproximadamente de $1/10^6$ de las transiciones de dipolo eléctrico.

A continuación se considerarán las transiciones de dipolo eléctrico, que son las transiciones más fuertes y explican un gran número de transiciones espectroscópicas atómicas y moleculares observadas. Cuando la integral \hat{d}_{mn} se anula, se dice que la transición entre los estados n y m está prohibida. Las condiciones para las que $d_{mn} \neq 0$ dan origen a las reglas de selección, que especifican las transiciones permitidas.

Un ejemplo que es común encontrar, es la deducción de las reglas de selección para el átomo de hidrógeno, brevemente se presenta el cálculo a partir de

$$\langle \psi_j^{(0)} | \hat{d} | \psi_k^{(0)} \rangle = -e \langle \psi_j^{(0)} | \vec{r} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad \text{I.59}$$

donde $-e$ es la carga electrónica, y r es el vector que va desde el origen (núcleo) hasta el electrón.

Si se usan "primas" para indicar los números cuánticos del estado j , lo que se quiere calcular es

$$\int dZ \psi_{n'l'm'_1 m'_2} \psi_{n'l'm_1 m_2} dZ \quad \text{I.60}$$

donde $\int dZ$ indica integración sobre las variables espaciales y suma sobre las variables de spin. El factor (Z) que aparece en (I.60) es una constante que afecta a las variables del spin, y, puesto que las -

funciones de spin y β son ortogonales, la integración (I,60) se anula salvo si $m_s' = m_s$. Se tiene la regla de selección,

$$\Delta m_s = 0 \quad \text{I,61}$$

ahora se tiene para (I.60)

$$\int_{m_s', m_s} \int_0^{rR} R_{n'l'} R_{n\ell} Y^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi [Y_l^{m'}]^* [Y_\ell^m] \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi \quad \text{I.62}$$

La integral en φ de (I,62) es

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} e^{im\varphi} d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi \quad \text{I,63}$$

que se anula salvo si $m = m'$. Se tiene la regla

$$\Delta m = 0 \quad \text{para luz z-polarizada} \quad \text{I,64}$$

También interviene la integración sobre r , que se anula para todas las combinaciones de números cuánticos, se tiene

$$\Delta n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad \text{I,65}$$

En la integración en θ intervienen las funciones asociadas de Legendre. Usando (11)

$$\cos\theta P_\ell^m(\cos\theta) = \frac{\ell + |m|}{2} P_{\ell-1}^{|m|}(\cos\theta) + \frac{-\ell|m| + 1}{2} P_{\ell+1}^{|m|}(\cos\theta) \quad \text{I,66}$$

y la ortogonalidad de las funciones asociadas de Legendre

$$\int_0^\pi [P_\ell^{m'} \cos\theta]^* P_\ell^m \cos\theta \sin\theta d\theta = 0 \quad \text{si } \ell' \neq \ell \quad \text{I,67}$$

se deduce la regla de selección $\Delta \ell = \pm 1$ para luz z-polarizada.

Para luz x o y polarizada, un tratamiento análogo da (12)

(11) Kauzmann, *Op. Cit.*, pág. 98 .

(12) Kauzmann, *Op. Cit.*, pág. 658-659 .

$$\Delta \ell = \pm 1 \qquad \text{I.68}$$

$$\Delta m = \pm 1 \qquad \text{I.69}$$

Las anteriores reglas de selección se pueden comprobar aplicando un campo magnético externo débil para definir la dirección z y eliminar la degeneración m.

Combinando estos resultados, se obtienen las reglas de selección de dipolo eléctrico para el átomo de hidrógeno:

$$\Delta n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \text{para radiación} \qquad \text{I.70}$$

$$\Delta \ell = \pm 1 \qquad \text{isótropa} \qquad \text{I.71}$$

$$\Delta m = 0, \pm 1 \qquad \text{I.72}$$

$$\Delta m_s = 0 \qquad \text{I.73}$$

Las reglas de selección (I.70 a I.73) se han deducido sin hacer referencia a la forma de las de las funciones radiales, y por lo tanto son válidas para todo problema de campo central de una partícula. Por ejemplo, se cumplen bien para el electrón de valencia del sodio, que se mueve fuera de una estructura de capa cerrada.

Para el átomo de hidrógeno, la paridad está determinada por ℓ . De tal manera que la paridad cambia en las transiciones de dipolo eléctrico. ¿Qué ocurre con la paridad en las transiciones de cuadrupolo eléctrico y de dipolo magnético? Las cantidades (I.58) son funciones pares, luego, para las transiciones de cuadrupolo eléctrico, la paridad permanece igual. En las transiciones de dipolo magnético intervienen los operadores de momento angular. Por ejemplo se considera:

$$\hat{L}_z = -i\hbar (x \partial/\partial y - y \partial/\partial x)$$

La inversión de coordenadas deja invariable a este operador. Luego, para transiciones de dipolo magnético, la paridad permanece igual.

Ahora se considerará átomos polieletrónicos. Si se supone que - hay acoplamiento Russell-Saunders, de modo que un estado atómico, se

pueda caracterizar por los números cuánticos de momento angular total - electrónico orbital y de spin L y S , y por los números cuánticos de momento angular electrónico total J y M_j . Se puede demostrar que las reglas de selección de dipolo eléctrico para L , J y M_j son (13)

$$\begin{aligned} \Delta L &= 0, \pm 1 & 1.74 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 & 1.75 \\ \Delta M_j &= 0, \pm 1 & 1.76 \end{aligned}$$

excepto que las transiciones entre estados tales que ambos tienen $J = 0$ están prohibidas. (La regla de selección (1.76) sólo es importante -- cuando un campo magnético externo ha eliminado la degeneración M_j). Si se considera S , las funciones de onda atómicas son funciones propias de \hat{S}^2 con valores propios $S(S+1)\hbar^2$. El operador \hat{d} sólo afecta a las coordenadas espaciales y conmuta con \hat{S}^2 . Considerando el teorema si \hat{A} es un operador hermitico que conmuta con \hat{B} , y si ψ_1 y ψ_2 son funciones propias de \hat{A} con valores propios distintos, entonces $\langle \psi_1 / \hat{B} / \psi_2 \rangle = 0$, se deduce que la integral $\langle m / \hat{d} / n \rangle$ se anula a menos que los estados m y n tengan los mismos valores de S . Así pues,

$$\Delta S = 0 \qquad 1.77$$

La paridad del estado de un átomo polieletrónico es par o impar según sea par o impar la suma de los valores ℓ de los electrones - individuales. Por ejemplo, la configuración $1s2p$ del helio da origen - a 12 estados, todo de paridad impar ya que $0 + 1 = 1$ es impar. Puesto -- que todos los estados atómicos que pertenecen a la misma configuración tienen la misma paridad, las transiciones de dipolo eléctrico están - prohibidas entre tales estados. La regla de selección permite que - $\Delta L = 0$. Se podría pensar que esto viola la regla de Laporte, pero no es así: la paridad está determinada por la suma algebraica de los ℓ_i , -- mientras que la L está determinada por la suma vectorial de los ℓ_i .

La mayoría de las transiciones atómicas se deben a un electrón , que cambia su orbital. Empleando la aproximación del campo central, se tiene que la parte angular de la función orbital es un armónico esférico,

(13) Bethe y Jackin, *Intermediate Quantum Mechanics*, pág. 224 . .

para el que la regla de selección es $\Delta l = \pm 1$. Luego, para una transición atómica unielectrónica, el valor de l del electrón que realiza el salto cambia en ± 1 .

Las reglas de selección para átomos explican la existencia de estados metaestables. Si se considera, por ejemplo, el nivel $1s2s^3$, en el helio, es el nivel triplete más bajo, y el único nivel inferior a él es el singlete $1s^2$ del estado fundamental. La regla de selección $\Delta S = 0$ prohíbe que un átomo que se encuentre en este nivel de triplete decaiga al estado fundamental por emisión de radiación; luego el estado de triplete tiene una vida relativamente larga, y se dice que es metaestable. En realidad, la regla de selección $\Delta S = 0$ no se cumple estrictamente. Si en el hamiltoniano se incluye la interacción spin orbital, entonces las funciones de onda ya no son funciones propias exactas de S pueden ocurrir transiciones radiantes entre estados de distinta multiplicidad.

Un sistema puede perder energía de excitación de otras formas distintas de la emisión de luz. La energía de excitación de un átomo o molécula se puede transferir a otro átomo u otra molécula durante una colisión; esas colisiones se llaman colisiones de segundo tipo. La energía transferida puede pasar a energía traslacional (cinética), o puede excitar al segundo átomo o molécula, o romper un enlace químico. Análogamente, se puede ganar energía de excitación en una colisión de segundo tipo con otra molécula que este excitada. Una molécula también se puede excitar por lo que se llama una colisión de primer tipo; una colisión en la que la energía de traslación se transforma en energía de excitación. Las reglas de selección que se han discutido de vida larga tal como $1s2s^3 S$, de He, tiene una probabilidad mucho mayor de decaer al estado fundamental durante una colisión con otro átomo o con la pared del recipiente que por emisión de radiación; se dice que la radiación está apagada. Cuando la densidad del gas es muy pequeña se puede producir una emisión sustancial de líneas prohibidas de dipolo eléctrico.

I.4.- Principales Técnicas de Espectroscopía,

La relación $\Delta E = h\nu$ permite determinar las separaciones entre los niveles de energía de un sistema midiendo las frecuencias de la radiación absorbida o emitida por aquél, dando origen a la espectroscopía de absorción y de emisión. Las técnicas empleadas en espectroscopía varían con la región del espectro electromagnético. Los principales tipos de espectroscopía y las transiciones que estudian serán descritas brevemente :

A.- Resonancia magnética . (14)

Los electrones y muchos núcleos tienen momentos dipolares magnéticos asociados a un momento angular de spin distinto de cero. La aplicación de un campo magnético externo estático produce una serie de niveles de energía que corresponden a las orientaciones permitidas mecánico-cuánticamente del spin y del momento magnético asociado del electrón o núcleo. Las transiciones entre esos niveles se pueden observar permitiendo que el momento magnético de spin interactúe con el campo magnético oscilante de la radiación electromagnética de frecuencia correspondiente a la separación de niveles. Con frecuencia esas transiciones se tratan desde un punto de vista clásico. Recuérdese que clásicamente el momento magnético tiene un movimiento de precesión alrededor de la dirección del campo magnético estático aplicado; cuando la frecuencia del campo magnético oscilante es igual a la frecuencia de esta precesión, el sistema está en resonancia y puede absorber energía del campo magnético oscilante. Así pues, se tienen las expresiones resonancia magnética nuclear (RMN) y resonancia de spin electrónico (RSE) para describir tales transiciones para núcleos y electrones, respectivamente. Estas transiciones se observan en la parte de radiofrecuencias del espectro electromagnético.

En la mayoría de los estados fundamentales moleculares el spin electrónico total es cero, y por lo tanto, no da una estructura hiper-

(14) Para un tratamiento más preciso e informativo ver:

- Chang, R., *Basic Principles of Spectroscopy*
- Carrington A. y A D Mc Lachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*.

fina (debida a la interacción entre el momento magnético de spin nuclear y el campo magnético asociado a los momentos angulares electrónicos de spin y orbital). La aplicación de un campo magnético externo a una molécula desdobra el estado fundamental en una serie de niveles que corresponden a las posibles orientaciones de los momentos magnéticos de spin nuclear en el campo externo; en la resonancia magnética nuclear se observan transiciones entre esos niveles. Para las moléculas con uno o más electrones no apareados, la aplicación de un campo magnético externo permite estudiar las transiciones entre los niveles correspondientes a las distintas orientaciones del spin electrónico.

B.- Espectroscopía de Microondas. (15)

La región de microondas, 0,01 a 20 cm, abarca intervalos finos e hiperfinos de muchos átomos. Entre los átomos investigados en esta región están: H, He, Na, Cs, N, O, y P. Las transiciones hiperfinas observadas en esta región resultan de la interacción del momento magnético nuclear con el campo magnético resultante del electrón. El vector J , representa el momento angular total de los electrones, está acoplado al vector spin nuclear I para formar el resultante F . El número cuántico F momento angular total puede tomar los valores enteros: (16)

$$F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I| \quad 1,78$$

Los intervalos de energía hiperfina provienen de un cambio en J e I sin un cambio en sus magnitudes. La teoría de perturbaciones, ocupada la interacción hamiltoniana $A J \cdot I$, muestra que las energías cuantizadas son:

$$E = \left(\frac{A}{2}\right) [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)] \quad 1,79$$

en donde A es una constante de acoplamiento que depende del momento nuclear magnético y campo magnético promedio del núcleo y por lo tanto del estado electrónico del átomo. Las transiciones que manifiestan -

(15) Para un tratamiento más preciso e informativo ver:

-Chang R., Op. Cit.

-Townes C.H. y A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*

(16) Ira N. Levine, *Espectroscopía Molecular*, pág. 211 .

absorción en microondas son $F \rightarrow F + 1$ sin cambio en J ó I , Las frecuencias de absorción son

$$\nu = \left(\frac{A}{h} \right) (F + 1) \quad 1.80$$

así que existen una serie de líneas equidistantes correspondiente a los diferentes valores de F .

Otra clase de espectros en la región de microondas, son los asociados con la rotación molecular de gases. A partir de ellos han sido obtenidas muchas propiedades moleculares y nucleares importantes.

La energía de rotación de una molécula (cuando distorsiones centrífugas son despreciadas y no se aplica ningún campo externo) puede ser expresada en términos de sus momentos principales de inercia - I_a , I_b , e I_c , y momentos angulares P_a , P_b , y P_c , y es

$$E_{rot} = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c} \quad 1.81$$

Aquí a , b y c representan los ejes principales del momento elipsoidal, y convencionalmente $I_a \leq I_b \leq I_c$. Los movimientos rotacionales están cuantizados. El momento angular total P puede tomar solamente los valores (17)

$$P = r(r+1)^{1/2} \quad h / 2\pi \quad 1.82$$

con el número cuántico rotacional $r = 0, 1, 2, \dots$, de modo que

$$E_r = \frac{h^2}{2I} \quad r(r+1) \quad 1.83$$

La separación de niveles rotacionales sucesivos estará dada en energía por

$$\Delta E_r = E_r - E_{r-1} = \frac{h^2}{2I} \quad r(r+1) - (r-1)r = \frac{h^2}{I} \quad r \quad 1.84$$

La cantidad h^2/I para una molécula típica, tiene un valor aproximado -

(17) Ira N. Levine, *Op. Cit.*, pág. 192 .

entre 10^{-4} eV y 10^{-3} eV, de modo que se requiere de poca energía para elevar la molécula a un estado excitado rotacional. Por ejemplo, a temperatura ambiente la energía traslacional térmica de las moléculas es de 2.5×10^{-2} eV, así que las colisiones ordinarias pueden transferir la energía de excitación necesaria. A una temperatura dada, las poblaciones de estados rotacionales obedecen la distribución de Boltzmann, ya que como cada población es pequeña se distribuye en muchos estados.

Si la molécula posee un momento dipolar eléctrico, como todas las moléculas diatómicas que no tienen núcleos idénticos, se pueden observar espectros rotacionales de emisión y absorción. La emisión de radiación se debe a la rotación del dipolo eléctrico, mientras que la absorción de radiación es debida a la interacción de este dipolo con el campo eléctrico de la radiación incidente. Para la radiación del dipolo eléctrico, las transiciones permitidas entre estados son las dadas por la regla de selección análoga a la del impulso angular orbital en transiciones atómicas, a saber, $\Delta r = \pm 1$. La longitud de onda λ se obtiene de (I.84) y de $\Delta E_r = h\nu$, es decir

$$\frac{h^2}{I} r = \frac{hc}{\lambda}$$

o bien,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{h}{2\pi Ic} r \quad \text{I.85}$$

en donde r es el número cuántico del estado rotacional más alto. La separación de las líneas espectrales (en términos de longitudes de onda recíprocas), con $\Delta r = \pm 1$, será entonces $\Delta(1/\lambda) = h/2\pi Ic$, que es una constante. A partir de medidas de esta separación se obtiene el valor de I , la inercia rotacional de la molécula, y de aquí se puede estimar el valor de la separación internuclear en equilibrio R_0 .

C.- Espectroscopía Infrarroja .

Debido a que los núcleos de las moléculas no mantienen una se-

paración fija, se presenta un movimiento vibratorio combinado con la rotación. En efecto, la inercia rotacional I cambia de valor cuando la molécula gira, ya que la distancia internuclear se alarga. El movimiento vibratorio de los núcleos respecto a alguna separación de equilibrio está cuantizada y es responsable del cambio de inercia rotacional.

Para una configuración electrónica dada se tiene una curva de energía potencial cuyo mínimo se encuentra a una separación de equilibrio R_0 . Cerca de R_0 la curva es casi una parábola, de modo que las oscilaciones pequeñas son armónico-simples. La energía de esas oscilaciones está cuantizada y satisface (18)

$$E_v = (v + 1/2) h\nu_0 \quad 1.86$$

con el número cuántico vibracional $v = 0, 1, 2, \dots$, y donde la frecuencia de vibración clásica es $\nu_0 = (1/2\pi) \sqrt{c/u'}$. Obsérvese que los niveles de energía, en este caso, se encuentran igualmente espaciados y que existe una energía del punto cero $(1/2) h\nu_0$. Por ejemplo: la separación $h\nu_0$ es igual a 0.04 eV para NaCl y dado que la energía de disociación es aproximadamente 1 eV, existen cerca de veinte niveles vibracionales en el pozo de potencial. En realidad, al aumentar la energía la curva de energía potencial se vuelve inarmónica de modo que los niveles de energía ya no están igualmente separados sino que se van aproximando unos a otros. Los niveles rotacionales se encuentran aún más próximos, habiendo, por ejemplo, cuarenta niveles rotacionales para NaCl, y aproximadamente cincuenta para HCl, entre cada par de niveles vibracionales.

Si las moléculas, como HCl ó NaCl, tienen momentos dipolares eléctricos permanentes a la separación internuclear de equilibrio, presentarán espectros vibracionales de emisión y absorción debido a las oscilaciones en el momento dipolar eléctrico que resulta de oscilaciones en la separación nuclear. La regla de selección para transiciones

(18) Robert Eisberg y Robert Resnick, Física Cuántica, pág. 496.

de dipolo eléctrico es $\Delta v = \pm 1$ de modo que $E_v = h \nu$. Las líneas espectrales resultantes se encuentran en el infrarrojo, entre 8000 Å y 50 000 Å para la mayoría de las moléculas. Las moléculas diatómicas - con núcleos idénticos no poseen espectros vibracionales porque no poseen momentos dipolares eléctricos a ninguna separación nuclear. En una transición vibracional, la molécula puede cambiar también su estado rotacional, así que cambios vibracionales realmente producen un espectro combinado vibración-rotación. La transición vibracional determina la región de longitudes de onda del espectro y las transiciones rotacionales determinan la separación de las líneas.

D.- Espectroscopia Electrónica . (18a)

Las transiciones desde un estado electrónico de valencia a otro tienen energías que corresponden habitualmente a radiación en las regiones visibles y ultravioleta (UV). Esos espectros se estudian normalmente en absorción, pero también con frecuencia en emisión.

Para cada estado electrónico E_e de una molécula existen muchos estados ligados vibracionales de energía E_v , y para cada estado vibracional existen muchos estados ligados rotacionales de energía E_r . Despreciando interacciones entre modos, la energía total se puede escribir como $E = E_e + E_v + E_r$. En una transición electrónica las energías de los tres modos pueden cambiar, así que en general se escribe

$$\Delta E = \Delta E_e + (E_v' - E_v'') + (E_r' - E_r'') \quad 1.87$$

Los estados iniciales (con primas) y finales (con doble prima) vibracionales y rotacionales, difieren en su enlace, de modo que cambian el espaciado en equilibrio, la inercia rotacional y la frecuencia de vibración fundamental. Son muchas las transiciones que son posibles y en un espectro en la región visible ó UV se manifiestan como un desdoblamiento fino de líneas. Cuando no se resuelve la estructura, el es [18a] Para un tratamiento más preciso e informativo ver :

- Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. I*
- King G. W., *Spectroscopy and Molecular Structure*

pectro aparece en forma de bandas. La fig. 1,3 muestra un espectro de bandas típico y la fig. 1,4 muestra los niveles de energía electrónica vibracional y rotacional de una molécula diatómica (19) .

Las reglas de selección determinan las combinaciones posibles de valores de v' , v'' , r' , r'' . En este caso, la regla de selección rotacional para radiación del dipolo eléctrico es $\Delta r = 0, \pm 1$. En este caso, la regla es más amplia que para rotaciones puras ya que se permite $\Delta r = 0$. La razón está en que el cambio de configuración electrónica que acompaña al cambio rotacional, elimina las condiciones de paridad. La regla de selección vibracional para radiación de dipolo eléctrico es $\Delta v = \pm 1$ para un oscilador armónico simple. Sin embargo, si el potencial se desvía del tipo armónico simple, es decir, si es inarmónico, entonces $\Delta v = 2, 3, \dots$ también son permitidos. Estas reglas se aplican únicamente si el estado electrónico no cambia y por lo tanto se aplican a bandas de vibración-rotación puras. Si existe un cambio de estado electrónico, entonces las reglas de selección son más complejas y quedan determinadas por el llamado principio Franck - Condon: en el momento de la transición, la distancia mutua y el impulso de los núcleos se conserva invariablemente. Esto se refiere al hecho de que las velocidades electrónicas son grandes comparadas con las nucleares y así durante la transición electrónica los núcleos no consiguen cambiar apreciablemente ni su posición ni su velocidad.

E.- Espectroscopía de Rayos X . (20)

Las diferencias en las energías electrónicas atómicas y moleculares que afectan a los electrones de capa interna corresponden a las frecuencias de rayos X (las energías orbitales son proporcionales al cuadrado del número cuántico efectivo; los electrones de capa interna ven un núcleo que no está bien apantallado). Los rayos X se producen cuando electrones de alta energía inciden sobre un blanco. Un electrón incidente puede sacar un electrón de capa interna, el átomo emite un f_0

[19] Tipler Paul, Física Moderna Pág. 377

[20] Para un tratamiento más preciso e informativo ver:

-D. N. Turner, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*

-K. Siegbahn, *ESCA Applied to Free Molecules*.

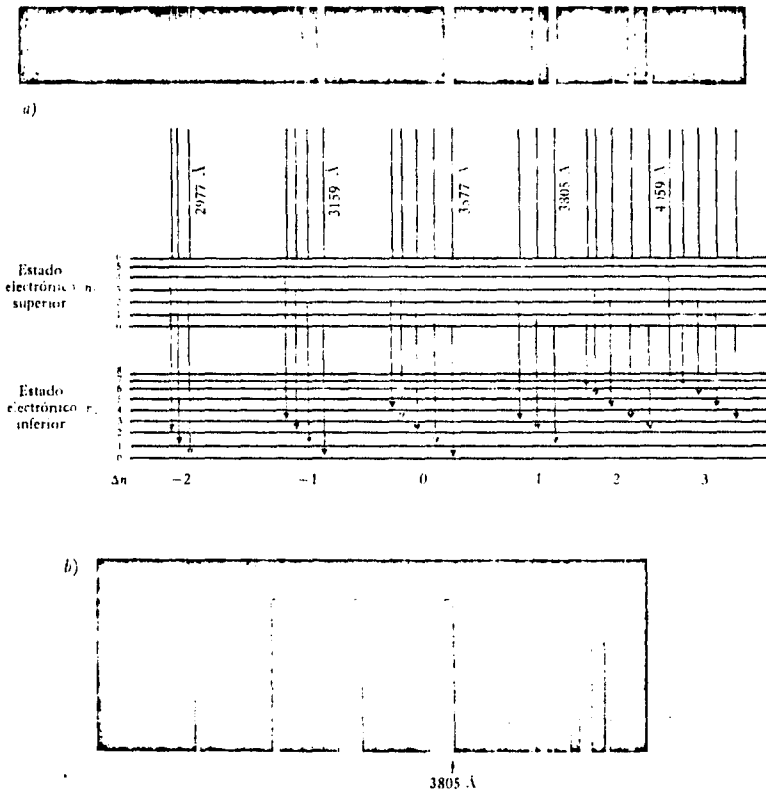


Fig.I.3.- Parte del espectro de emisión del N_2 .

- a) Estas componentes de la banda se deben a transiciones entre los niveles vibracionales de dos estados electrónicos como se indica en el diagrama,
- b) Una ampliación de parte de (a) muestra que las líneas aparentes en (a) de hecho son bandas con una estructura debida a los niveles rotacionales. (Tipler paul, Física Moderna, pág. 381) .

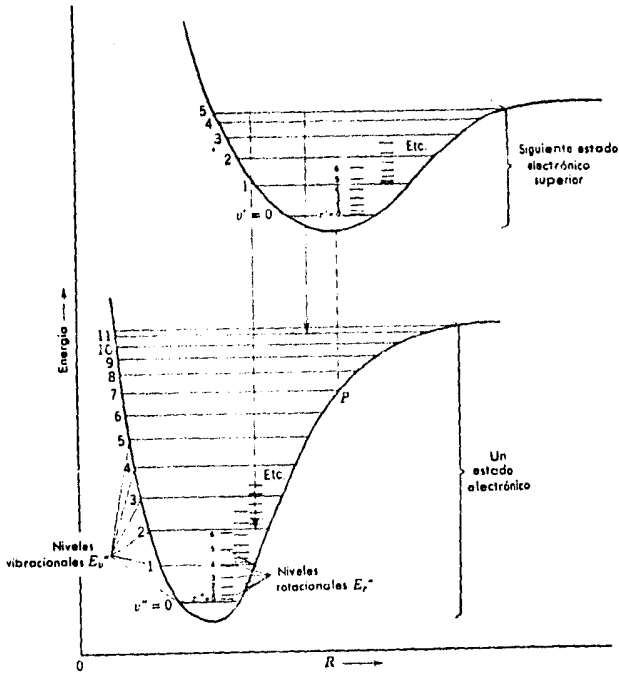


Fig.I.4.- Ilustración de la energía molecular como función de la separación internuclear para dos estados electrónicos. Cada estado electrónico posee su propio conjunto de niveles vibratorios, y cada nivel vibracional posee su propio conjunto de niveles rotacionales. (Robert Resnick y Robert Eisberg, Física Cuántica, pág. 500) .

tón de rayos X, Los rayos X constituyen un medio de determinar la estructura cristalina. Las longitudes de onda de los rayos X son aproximadamente de 1 \AA , que también es la magnitud de las distancias interatómicas en los cristales. Entonces se puede usar un cristal como red de difracción para los rayos X; la estructura de la difracción resultante da información sobre la estructura de cristal.

F.- Espectroscopía Mossbauer, (21)

Las diferencias entre los niveles de energía nuclear corresponden a las frecuencias de los rayos γ . La emisión de una partícula α y β por un núcleo suele producir un núcleo en un estado excitado, que luego decae a un estado más bajo emitiendo un fotón de rayos γ . El descubrimiento realizado en 1958 del efecto Mossbauer en el que ciertos núcleos emiten rayos γ de una frecuencia muy claramente definida, permite determinar con precisión las diferencias de energías de los niveles nucleares. La energía de una transición entre niveles nucleares depende muy poco del entorno químico del núcleo. El tamaño finito del núcleo produce un ligero cambio en la energía potencial de la interacción electrostática entre los electrones y el núcleo, en comparación con el supuesto de un núcleo puntual; cuando un electrón penetra en el núcleo, la energía potencial disminuye. Por ejemplo, los distintos compuestos de Fe tienen distintas probabilidades electrónicas en el núcleo de Fe; además, el radio nuclear varía de un estado nuclear a otro, de modo que la energía de interacción electrón-núcleo es distinta para dos niveles nucleares que intervienen en la transición. Así pues, la frecuencia de la línea del efecto Mossbauer difiere para los distintos compuestos del mismo elemento, y puede dar información acerca del enlace químico.

Se han expuesto muy brevemente las distintas espectroscopías según el rango de frecuencias que cubre y el tipo de transiciones que pueden estudiarse, sin embargo las técnicas espectroscópicas son muy variadas y las innovaciones tecnológicas permiten realizar dispositi--

(21) Chang. *Op. Cit.*, Cap. 5.
N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mossbauer Spectroscopy*.

dispositivos experimentales mas precisos, por otro lado, el descubrimiento de efectos nuevos en la interacción de radiación y materia tambien permite mejorar las técnicas de la espectroscopía, un ejemplo de ello es el efecto Raman (ocurre cuando la frecuencia del fotón que colisiona con la molécula no es absorbido ni estimula la emisión sino que es dispersado, aunque la mayoría de los fotones dispersados no experimentan cambio de frecuencia existe la posibilidad de que en el tiempo que el fotón está siendo dispersado interactúe con la molécula, y parte de la energía del fotón se pueda transferir a la molécula, o viceversa, esto provocará entonces un cambio de frecuencia del fotón dispersado. Este efecto fué observado en 1928 por el físico indio Raman), que ha permitido desarrollar una técnica particular que puede dar información de la vibración y rotación de las moléculas. Como un ejemplo de innovación tecnológica está la aplicación del laser a la espectroscopía, que ha permitido hacer un análisis más preciso de espectros electrónicos y en el infrarrojo, además de aplicarla a la espectroscopía Raman. Finalmente se puede mencionar la introducción del análisis por computadora para mejorar la resolución de las líneas.

1.5.- Forma y Anchura de las Líneas .

Una línea espectral de absorción o de emisión no se produce a una frecuencia precisa, sino que la línea tiene una anchura medible, - Una cómoda medida de esta anchura es $\Delta\nu$, la anchura media; si el pico de la línea ocurre a una frecuencia ν_0 , entonces, a $\nu_0 + \Delta\nu$ y a $\nu_0 - \Delta\nu$, la intensidad de la línea ha bajado hasta la mitad de su valor en ν_0 . Hay varias causas por las que las líneas tienen anchura no nula. [22]

A.- Ensanchamiento de Incertidumbre .

La relación de incertidumbre energía-tiempo $\Delta E \Delta t \geq 1/2 \hbar$ prueba que un estado con vida finita no tiene una energía definida con precisión, sino que su energía tiene una dispersión o incertidumbre, que

[22] Ira N. Levine Op. Cit., pág. 121 .

aumenta cuando disminuye la vida del estado. Puesto que todos los estados excepto el fundamental presenta emisión espontánea, un estado excitado no tiene una energía nitidamente definida. La vida finita de los estados excitados y la consiguiente incertidumbre de energía dan, - pues, una anchura de las líneas espectrales. Weisskopf y Wigner (23) utilizaron en 1930 la teoría cuántica de campos para deducir la siguiente fórmula teórica de la línea para una transición entre estados n y m que tengan vidas finitas

$$\frac{a}{(\nu - \nu_{mn})^2 + (\tau_n^{-1} + \tau_m^{-1})^2 / 16\pi^2} \quad \text{I.88}$$

donde τ_n y τ_m son las vidas medias de los estados n y m , la frecuencia está dada (I.45) y a es una característica de la transición .

La forma de la línea (I.88) es un ejemplo de forma lorentziana, cuya forma general es

$$\frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2} \quad \text{I.89}$$

Para la forma lorentziana de la línea, el máximo ocurre en $\nu = \nu_0$ y es igual a a/b^2 . Para la mitad del máximo, $\nu = \nu_0 + \Delta\nu$ y (I.89) - da

$$\frac{1}{2} (a/b^2) = a / [(\Delta\nu)^2 + b^2]$$

en donde $\Delta\nu = b$. Para la forma lorentziana (I. 88), la anchura media es b .

Para la forma de Weisskopf-Wigner (I.88), b es $(\tau_n^{-1} + \tau_m^{-1})/4$. Si el estado n es el estado fundamental, entonces $\tau_n = \infty$ y la anchura de la línea a espectral mide la incertidumbre ΔE_m en la energía de estado excitado. Se puede tomar $\hbar\Delta\nu$ de forma que dé ΔE_m , donde $\Delta\nu$ es la anchura media de la línea. Luego

$$\Delta E_m = \hbar\Delta\nu = \frac{\hbar}{4\pi} \tau_m$$

(23) Ira N. Levine Op. Cit., pág. 121 .

o bien

$$\Delta E_m \tau_m' = \frac{1}{2} \hbar \quad 1.90$$

que concuerda con el principio de incertidumbre. Considerando lo comentado después de (1.56), τ_m es el inverso del coeficiente de Einstein $A_{m \rightarrow n}$. Luego, por (1.55), tenemos que la anchura media en la mitad del máximo es

$$\Delta \nu = \frac{1}{4\pi\tau_m} = A_{m \rightarrow n} / 4\pi = (16\pi^3 \nu_{mn}^3 / 3hc^3) / \hat{d}_{mn}^2 \quad 1.91$$

B.- Ensanchamiento Doppler .

Produce un cambio aparente en la frecuencia de radiación por moléculas que tengan una componente de la velocidad v_{obs} en la dirección de observación de la radiación. Las distintas moléculas tienen valores diferentes de v_{obs} y tienen una línea con ensanchamiento -- Doppler.

C).- Ensanchamiento de Colisión o Debida a la Presión.

Se puede considerar de dos modos, Las energías de estado estacionario se deducen para una molécula aislada; sin embargo, en la materia real las moléculas interactúan y las fuerzas intermoleculares, al variar, desplazan continuamente los niveles de energía de estado estacionario, produciendo un ensanchamiento de las líneas. -- También se puede considerar que las colisiones intermoleculares acortan las vidas de los estados excitados, ensanchando así las líneas espectrales.

D).- Ensanchamiento de Saturación .

En el tratamiento semiclásico de la radiación expuesto se ha supuesto que la intensidad de la radiación era suficientemente débil para poder usar una teoría de perturbaciones de primer orden. Si la

radiación es muy intensa, ello produce una reducción sustancial de la población del nivel más bajo. En este caso se necesita un tratamiento de perturbaciones más exacto y el resultado es que la línea se ensancha apreciablemente. (24)

Para reducir el ensanchamiento de presión se emplea una muestra gaseosa a baja presión. El ensanchamiento Doppler se puede reducir utilizando un haz molecular y haciendo observaciones a ángulos rectos con el haz. El ensanchamiento de saturación se evita no empleando una potencia excesiva en el haz de luz. Cuando se eliminan estas causas de ensanchamiento, se reduce a la forma de la línea -- (I,88),

Las dos formas que se observan más comúnmente son la lorentziana (I,88) y la gaussiana :

$$c e^{-d(\nu - \nu_0)^2} \quad I.92$$

La forma lorentziana es semejante a la gaussiana, pero se anula más lentamente. El desplazamiento Doppler de la radiación procedente de una molécula emisora es proporcional a la componente de su velocidad en la dirección de observación. La distribución unidimensional de velocidades en un gas es una función gaussiana. Luego, cuando domina el ensanchamiento Doppler, se obtiene una línea de forma gaussiana.

1.6.- Detección de Radiación ,

La detección de radiación puede efectuarse ocupando cualquier acción ejercida sobre una sustancia, sin embargo los detectores fundamentan su operación en dos tipos de fenómenos principalmente:

- a) excitación de electrones debida a la radiación absorbida,
y
- b) efectos térmicos de la radiación (25)

Los dispositivos que ocupan la excitación de electrones son -

(24) Townes y Schalow, Op. Cit., secc. 13-15 .

(25) Levi Led. Applied Optics, Vol. II, pág. 441 .

los de uso más generalizado en la espectroscopía y las distintas excitaciones se pueden clasificar en:

- 1) efecto fotoeléctrico,
- 2) efecto fotoconductor,
- 3) efecto de juntura (semiconductor)
- 4) efecto de fotodifusión (semiconductor) y
- 5) efecto de fotoionización (26)

Considerando que la explicación de cada uno de los efectos anteriores es muy extensa y está fuera del objetivo de este trabajo, y restringiendo la exposición a los fundamentos teóricos de operación del tubo fotomultiplicador (instrumento ocupado en los experimentos que se tratarán), únicamente se considerará el efecto fotoeléctrico.

El efecto fotoeléctrico fué descubierto por Hertz y Hallwachs en 1887-1888. El efecto consiste en la expulsión de electrones desde una muestra (comúnmente un sólido) cuando la radiación electromagnética incide sobre él. En los fotomultiplicadores se ocupan superficies metálicas principalmente, en otros dispositivos se ocupan superficies de semiconductores y aislantes.

El número de fotoelectrones producidos por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de la radiación electromagnética incidente; así la producción fotoeléctrica, que es el número de fotoelectrones por radiación incidente (electrones por cuanto incidente), es independiente de la intensidad. Los factores más importantes que determinan la producción fotoeléctrica cuando se ocupan superficies metálicas son: la naturaleza del metal, el estado de contaminación de su superficie por gas absorbido, la frecuencia de la radiación y el estado de polarización.

La dependencia típica de la producción fotoeléctrica en relación a la frecuencia se muestra en la fig. 1,5 para una superficie de bario. Un hecho característico de la distribución espectral es una aparente frecuencia umbral, una frecuencia mínima de radiación para -
(26) *Levi Led, Op. Cit., págs. 442-458 .*

la cual la emisión fotoeléctrica es detectable. Por lo tanto la producción fotoeléctrica decrece rápidamente cuando la frecuencia de la radiación incidente decrece pero no llega a ser cero, la frecuencia umbral aparente depende de la sensibilidad de los aparatos experimentales. El umbral aparente también depende de la temperatura de la superficie, dado que la producción fotoeléctrica se incrementa cuando la temperatura aumenta para frecuencias cercanas al umbral aparente. La producción fotoeléctrica exhibe comúnmente un máximo en una frecuencia un poco menor que el doble de la frecuencia umbral aparente. Debido a que el umbral aparente para la mayoría de los metales se encuentra en la vecindad de 4 eV; el máximo de la curva de distribución espectral ocurre en una región lejana del ultravioleta, (27) De los metales puros, los alcalinos y algunos de los alcalino-térreos poseen umbrales aparentes en frecuencias lo suficientemente pequeñas que permiten que el máximo de la curva de distribución espectral pueda ser observado convenientemente.

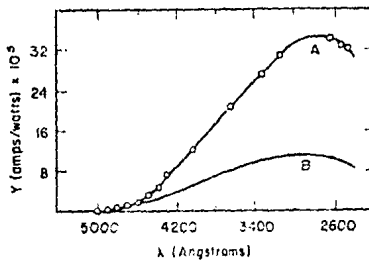


Fig. 1.5.- La curva de distribución espectral del Bario, (A) Experimental (B) Teórica, (R. J. Maurer, Phys Rev., 57, 653 (1940).

La producción fotoeléctrica de una superficie metálica pura en el máximo de la curva de distribución espectral es del orden de 10^{-3} - electrones por cuanto incidente. Unos cuantos sólidos exhiben una producción mayor. El Cesio - antimonio es un ejemplo con una producción máxima de aproximadamente 10^{-1} electrones por cuanto incidente.

(27) Maurer R.J., *Handbook of Physics*, pág. 8-66 .

Las superficies especulares exhiben una producción máxima para un ángulo de incidencia de radiación cercana a 60° . La producción puede llegar a ser mayor por un factor hasta de 10 para radiación polarizada con el vector eléctrico en el plano de incidencia que cuando el vector eléctrico es perpendicular al plano de incidencia y por consiguiente paralelo a la superficie,

Los experimentos sobre la distribución en energía de los fotoelectrones han mostrado que la energía cinética de emisión máxima aparente es independiente de la intensidad pero es una función de la frecuencia. Estos resultados llevaron a Einstein a sugerir la hipótesis de que la emisión fotoeléctrica es un efecto cuántico en el cual la energía, $h\nu$, de un cuanto de energía radiante es "absorbido" por un electrón en el metal, Einstein sugirió que la energía cinética máxima de emisión está dada por

$$e_m = h\nu - \phi \quad \text{I.93}$$

donde ϕ , la función de trabajo de la superficie metálica, es el mínimo posible de energía cinética para que un fotoelectrón escape. A pesar de las dificultades inherentes en el concepto de energía cinética máxima de emisión, el experimento de Millikan (28) confirma la validez de la ecuación anterior en 1916 y se convierte en un pilar fundamental para sostener la teoría cuántica de la radiación, además de que se encuentra en forma independiente la constante de Planck (h). Debe de notarse que la ecuación anterior denota la existencia de una frecuencia umbral fotoeléctrica $\nu_0 = \phi/h$ para $e_m = 0$. Otro soporte de la teoría cuántica del efecto fotoeléctrico fué el experimento de Lawrence y Beams, con el cual se mostró que el tiempo entre la incidencia de la radiación sobre la superficie y la aparición de los fotoelectrones es menor que 10^{-9} seg.

En el funcionamiento de un tubo fotomultiplicador la radiación incidente en el cátodo es transformada en una señal eléctrica aprovechando el efecto fotoeléctrico y posteriormente los electrones liberados son multiplicados por un proceso de emisión de cascada en los din

(28) Tipler Paul, Op. Cit., pág. 135 se cita el artículo de Millikan, *Physical Review*, 7, 362 (1916).

dos hasta constituir una corriente eléctrica que es recolectada en el ánodo, posteriormente se mide con métodos convencionales. Hasta ahora se ha explicado lo fundamental del efecto fotoeléctrico, pero la multiplicación de los electrones es un proceso complicado y que tiene ciertas limitaciones inherentes. Se tratarán brevemente los aspectos teóricos fundamentales de este proceso de multiplicación de electrones.

Los fotoelectrones incidentes sobre el primer dinodo provocan una cascada, que a su vez provocará otras en el siguiente dinodo y así sucesivamente, este proceso de emisión secundaria llega a generar pulsos eléctricos en el ánodo de 10^6 a 10^8 electrones. La ganancia del sistema (electrones salientes del ánodo/fotoelectrón entrante al primer dinodo) no es una cantidad fija pero varía de una manera determinada por el proceso de emisión secundaria. Esta variación en la ganancia puede ser estudiada considerando la distribución de carga de los pulsos salientes (pulsos de alta distribución),

Los procesos de emisión secundaria han sido generalmente considerados que siguen la estadística de Poisson. Woodward (29) derivó expresiones para los momentos del pulso de alta distribución después de r estados de multiplicación. En particular la media y la varianza están dadas por

$$\langle n_r \rangle = \mu^r \quad 1.94$$

$$\text{Var}(n_r) = \text{Var}(n_1) \mu^{r-1} [(\mu^{r-1}) / (\mu - 1)] \quad 1.95$$

donde n_r es el número de electrones en el r -ésimo dinodo para un electrón simple entrante, y μ es la ganancia media por estado. Si se supone que el proceso de emisión secundaria sigue la estadística de Poisson, entonces

$$\langle n_1^2 \rangle = \langle n_1 \rangle = \mu \quad 1.96$$

[29] P. M. Woodward, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 44, 404 (1948).

$$\text{y así } \langle n_r^2 \rangle = \mu^r [\mu^r + 1/(\mu - 1)] \quad \text{I.97}$$

La varianza relativa

$$\Delta = \text{Var}(n_r) / \langle n_r \rangle^2 \quad \text{I.98}$$

está dada por

$$\Delta = \frac{1}{\mu^r} \left(\frac{\mu^r - 1}{\mu - 1} \right) = \left(\frac{1 - \mu^{-r}}{\mu - 1} \right) \quad \text{I.99}$$

En el límite para $r \gg 1$, se tiene para $\mu \gg 1$

$$\Delta \approx 1/\mu \quad \text{I.100}$$

y para $\mu \ll 1$

$$\Delta \approx \frac{1}{\mu^r} \quad \text{I.101}$$

La ecuación (I.100) fué derivada por Woodward y corresponde a un pulso gaussiano de alta distribución. La ec. (I.101) corresponde a una distribución de Poisson. Por consiguiente, para un gran número de estados los pulsos de alta distribución se encuentra entre los límites de Poisson ($\mu \ll 1$) y gaussiano ($\mu \gg 1$). Baldwin y Friedman (30) desarrollaron una teoría en la cual la distribución de emisión secundaria es la distribución geométrica (Furry)

$$P(n) = \mu^n (\mu + 1)^{-n-1} \quad \text{I.102}$$

Prescott ha analizado el proceso suponiendo la estadística de emisión secundaria de Poisson pero asignando una velocidad de ganancia a través de las superficies de los dinodos. El introduce la distribución binomial negativa (Polya):

$$P(n) = \binom{n+s-1}{n} (\mu/s)^n (\mu/s + 1)^{-s-n} \quad \text{I.103}$$

para el modelo del dinodo, con un parámetro $s (= 1/b)$ describiendo el exceso de varianza debida a la inhomogeneidad del dinodo. Bajo estas con-

(30) G. C. Baldwin and S. I. Friedman, *Rev. Sci. Instrument* 36, 16 -- (1965).

diciones, la varianza observada, después de r estados donde $r \gg 1$, está dada por

$$\text{Var}(n_r) = [(b\mu+1)/(\mu+1)]\mu^2 \quad \text{I.104}$$

Para $b = 0$, esta es idéntica a la estadística de Poisson, y para $b = 1$, a la estadística Furry. A partir de una comparación de la varianza observada con la esperada para la estadística de Poisson, la estimación del dinodo inhomogeneo puede ser hecha.

Cuando un fotocátodo es iluminado, hay una cierta probabilidad por fotón incidente, llamada eficiencia cuántica η , que un fotoelectrón sea emitido. No todos los electrones liberados por el cátodo provocan pulsos en el ánodo, y un parámetro F , generalmente llamado eficiencia de colección, necesita ser introducido para asignar la posibilidad de la ocurrencia de una cascada. Así la salida de un fotomultiplicador que resulta de una muestra de m fotones incidentes por segundo será, en promedio, $\langle n \rangle$ pulsos por segundo, donde

$$\langle n \rangle = m \eta F \quad \text{I.105}$$

En total la eficiencia cuántica contada α puede ser definida por

$$\alpha = \eta F \quad \text{I.106}$$

El espectro de ruido es calculado de la siguiente manera: (31)

Supóngase que un tren de pulsos es estudiado en un tiempo de integración τ que es dividido en N intervalos consecutivos de duración t . Si cada pulso tiene la forma normalizada $h(t)$, entonces la carga en el multiplicador saliendo en el k -ésimo intervalo está dada por

$$Q_k = \sum_r q_r Y_r h[(k-r)t] \quad \text{I.107}$$

donde q_r y Y_r son variables independientes; q_k describe la variación de la carga por pulso y Y_k describe la probabilidad de que un pulso se presente con $h(0)$ en k .

(31) R. Foord, R. Jones, c. J. Oliver y E. R. Pike, *Applied Optics*, Vol. 8 No. 10 (1975).

La densidad espectral estará dada por

$$S_T(\Omega) = \left(\frac{1}{NT} \left/ \sum_{k=0}^M Q_k e^{i\Omega k T} \right. \right) \quad 1.108$$

$$= \left(\frac{1}{NT} \sum_{i=0}^M \sum_{j=0}^M q_i q_j^* \gamma_i \gamma_j^* h[(k-r)T] h^*[(l-s)T] e^{i\Omega(k-j)T} \right) \quad 1.109$$

Si los elementos diagonales y no diagonales son separados, el espectro puede ser obtenido

$$S_T(\Omega) = |G(\Omega)|^2 \left[\langle \eta \rangle \langle \eta^2 \rangle + \langle \eta \rangle^2 \langle \eta \rangle \delta(\Omega) NT \right] \quad 1.110$$

donde $G(\Omega)$ es la transformada de Fourier de $h(t)$. El segundo término es la componente dependiente del tiempo de integración, y el primer término muestra como la fórmula Schottky debe ser generalizada para tener en cuenta variaciones en ganancia.

Algunos analizadores espectrales no miden el voltaje rms de una señal fortuita, sino miden el valor medio sobre el tiempo de integración (ancho de banda recíproco). El espectro observado está dado por

$$S'_T(\Omega) = \left(\frac{1}{NT} \left/ \sum_{k=0}^M Q_k e^{i\Omega k T} \right. \right) \quad 1.111$$

que difiere de la raíz cuadrada de la densidad espectral (1.108).

A partir de la ec. (1.109), el voltaje rms de ruido en una banda de frecuencia Δf desarrollado a través de una resistencia R está dado en la región de baja frecuencia por

$$V_w = eR \left(2mRf \langle g^2 \rangle \Delta f \right) \quad 1.112$$

dado que $\langle g^2 \rangle = e^2 \langle \eta^2 \rangle$ y $G(0)=1$. La señal está dada por

$$V_s = eRmRf \langle \eta \rangle \quad 1.113$$

Por consiguiente la razón ruido en señal está dada por

$$\frac{V_s}{V_w} = \left(\frac{mRF \langle g \rangle^2}{2\Delta f \langle g^2 \rangle} \right)^{1/2} \quad \text{I.114}$$

y dado que $\text{var}(g) = \langle g^2 \rangle - \langle g \rangle^2$ se encuentra que

$$\frac{V_s}{V_w} = \left(\frac{mRF}{2\Delta f} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{\text{var}(g)}{\langle g \rangle^2} \right]^{-1/2} \quad \text{I.115}$$

Por lo tanto, la razón ruido en señal es una función de la eficiencia cuántica del fotocátodo, la eficiencia de colección del multiplicador y la forma de distribución de ganancia, que es equivalente al pulso de alta distribución.

I.7 Emisión Laser .

En el campo de la espectroscopía la aplicación del laser se está generalizando y la comprensión de su funcionamiento permite valorar las ventajas que representa sobre las fuentes de luz convencionales.

La palabra laser es la sigla de "light amplification by simulated emission of radiation" (amplificación de luz por emisión estimulada de radiación). La parte fundamental de la teoría de laser involucra:

- a) considerar un sistema con un conjunto de niveles de energía;
- b) un proceso de bombeo óptico para invertir la población en los niveles; y
- c) una cavidad óptica resonante para amplificar la radiación.

Supóngase que el estado m tiene una energía mayor que n . Como se indicó en la sección (I.2), la intensidad de absorción es proporcional a $N_n - N_m$, ya que la emisión estimulada del estado m al n disminuye la absorción observada, Normalmente, los niveles del sistema tienen

poblaciones en equilibrio, que están dadas por la ley de distribución - Boltzmann (1.51). Así pues, N_m es normalmente menor que N_n , por lo que produce absorción neta de luz cuando una radiación de frecuencia ν_{mn} pasa a través del sistema. Supóngase, sin embargo, que por algún medio - se consigue una distribución de la población que no está en equilibrio con $N_m > N_n$. Si se ha logrado esa inversión de población, entonces, - cuando se aplica al sistema luz de frecuencia ν_{mn} , la emisión estimulada desde m a n superará la absorción desde n a m , y tendremos una amplificación de la luz a la frecuencia ν_{mn} . Esto es lo que constituye la base de los lasers, como un ejemplo concreto se analizará la operación de un láser de He - Ne, (32)

El laser de He -He es un dispositivo muy popular y lo más frecuente es que dé unos pocos miliwatts de potencia continua en el visible (632.8 nm). El bombeo se logra generalmente por medio de una descarga eléctrica. Los electrones libres y los iones se aceleran con un campo aplicado y, como resultado de colisiones se obtiene más ionización y excitación del medio gaseoso (típicamente mezcla de alrededor de 0.8 torr de He y alrededor de 0.1 torr de Ne). Muchos átomos de - He., después de caer desde varios niveles superiores, se acumulan en - los estados de larga vida 2^1s y 2^3s . Estos son estados metaestables - (fig. 1.6) desde los cuales no hay transiciones radioactivas permitidas. Los átomos de He excitados colisionan de un modo no elástico con los átomos de Ne en el estado base y les transfieren energía, eleván-
dolos a los estados $3S_2$ y $2S_2$. Estos son los niveles superiores del laser y existe ahí una inversión de población con respecto a los estados $3p_4$ y $2p_4$ más bajos. Los fotones espontáneamente inician la emisión estimulada y la reacción en cadena comienza. Las transiciones del laser dominantes corresponden a 1152.3nm, 3391.2nm y la visible 632.8nm.

Los estados p caen al estado $1S$, y así permanecen despopulados y por lo tanto sosteniendo continuamente la inversión. El nivel $1S$ es metaestable, así que los átomos $1S$ regresan al estado base después de perder energía con las paredes del tubo. Esta es la razón por la cual
(32) Hecht y Zajac, *Optica*, Pág. 516 .

el diámetro del tubo afecta inversamente la ganancia y es, por lo tanto, un parámetro de diseño importante. La salida del laser se hace linealmente polarizada con la inserción de ventanas de Brewster en los extremos terminando el tubo de descarga. Inclinandose el ángulo de polarización las ventanas tendrán presumiblemente el 100% de transmisión para la luz cuya componente del campo eléctrico es paralelo al plano de incidencia. El estado de polarización rápidamente se hace dominante ya que la componente normal se refleja parcialmente hacia afuera del eje en cada paso por las ventanas. La luz linealmente polarizada en el plano de incidencia pronto queda como el mecanismo estimulador preponderante en la cavidad con la exclusión última de la polarización ortogonal.

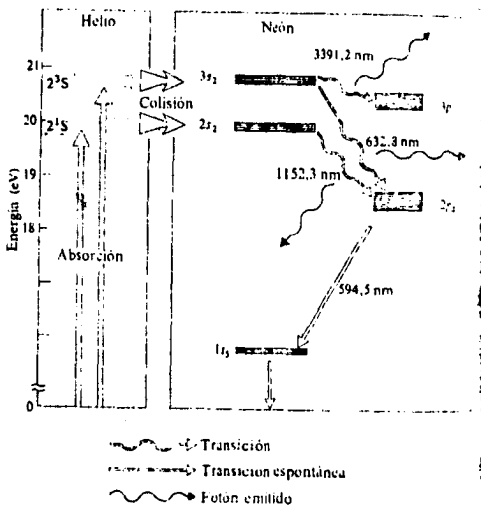


Fig. 1.6 Niveles de energía en el láser de He-Ne. (Zajac, Optica, pág . 516.).

La cavidad resonante juega un papel muy importante en la operación del láser. En las primeras etapas del proceso láser, se emiten fotones espontáneos en todas direcciones al igual que los fotones estimulados concomitantes. Pero todos ellos con la excepción singular de los -- que se propagan casi a lo largo del eje de la cavidad (resonador plano) salen rápidamente por los lados. En contraste, el haz horizontal (axial) continua creciendo conforme se refleja en una y otra dirección a través del medio activo. Esto explica el sorprendente grado de colimación del haz del laser que sale, el cual es efectivamente una onda plana casi -coherente. Aunque el medio actúa para amplificar la onda, la retroalimentación óptica dada por la cavidad convierte al sistema en un oscilador y por consiguiente en un generador de luz,

Además, la perturbación que se propaga dentro de la cavidad toma una configuración de onda estacionaria determinada por la separación de los espejos. La cavidad resuena (es decir, que existen ondas estacionarias dentro de ella) cuando hay un número entero m de medias longitudes de onda cubriendo la región entre los espejos. Entonces,

$$m = d/\lambda /2$$

y

$$\nu_m = \frac{m c}{2d}$$

I. 116

Hay por consiguiente un número infinito de posibles modos oscilatorios longitudinales de la cavidad, cada una con frecuencia distinta ν_m . Los modos consecutivos están separados por una diferencia constante

$$\Delta \nu = \frac{c}{2d}$$

I.117

que es el rango libre espectral de la cavidad y, coincide con el inverso del tiempo de un viaje completo de ida y vuelta. En otras palabras, la transición radiativa hace disponible un rango relativamente ancho de frecuencias de entre las cuales la cavidad seleccionará y amplificará -

sólo ciertas bandas angostas y si se desea, solamente una de tales bandas. Este es el origen del carácter extremadamente cuasimonocromático del laser.

Además de los modos longitudinales o axiales de oscilación, que corresponden a las ondas estacionarias formados a lo largo de la cavidad o eje z , se pueden también sostener modos transversales. Ya que los campos son casi normales a z se conocen estos como modos TEM_{mn} (transversales, eléctricos y magnéticos). Los subíndices m y n son el número entero de líneas modales transversales en la dirección x e y a través del haz emergente. Es decir, el haz está segmentado en su sección transversal en una o más regiones. Cada uno de tales arreglos está asociado con un modo TEM. El orden más bajo o modo transversal TEM_{00} es quizá el más ampliamente usado y esto por varias razones: la densidad de flujo es idealmente gaussiano sobre la sección transversal del haz; no hay corrimientos de fase en el campo eléctrico a través del haz como los hay en otros modos y por lo tanto es por completo coherente espacialmente; la divergencia angular del haz es la más pequeña; y se puede enfocar en el punto más pequeño. La coherencia y la intensidad son consecuencia de la coherencia de la emisión estimulada y de las condiciones de resonancia de la cavidad. Las cavidades resonantes principalmente están formadas con alguna configuración geométrica, por ejemplo; las planas, la cofocal (dos espejos esféricos cóncavos idénticos separados por una distancia casi igual a su radio de curvatura), y hemisférica (un espejo esférico y otro plano).

Las modalidades de funcionamiento de un laser son dos: pulsos (para intensidades extremas) y onda continua. Actualmente se han construido distintos tipos de laser, ocupando distintos medios, por ejemplo: rubí, He-Ne, Argón, H_2-Cl_2 , N_2 , CO_2 , tierras raras, Nd-Y AG (granate de aluminio e itrio), H_2O , etc. De esta manera se obtiene luz laser en distintas regiones del espectro. También se distinguen por el mecanismo de bombeo óptico, ya que se ocupa el flash, la descarga eléctrica, efectos químicos (fotólisis), etc.

Una innovación muy importante y que ha multiplicado las posibilidades de la aplicación del laser a la espectroscopia es el desarrollo de los lasers de colorante sintonizable, que utilizan un colorante orgánico (por ejemplo, la fluoresceína, la eosina, los polímetinos) disuelto en un disolvente como el metanol. El colorante se bombea ópticamente a estados excitados con luz procedente de otro laser (por ejemplo, un laser de Ar). Los niveles de vibración - rotación del colorante se ensanchan por colisión en la solución para obtener bandas continuas de energía, y se puede obtener emisión laser en un amplio intervalo de frecuencias. Para seleccionar la frecuencia, se sustituye uno de los espejos por una red de difracción que forme cierto ángulo con el eje de la celda. La línea de difracción de primer orden de la red se refleja según el eje. Al cambiar el ángulo que forma la red cambia la longitud de onda que se refleja, y por lo tanto cambia la longitud de onda que resonará en la cavidad. Por ejemplo, un laser de OC que emplea como colorante la rodamina 6G se puede sintonizar de forma continua en el intervalo de 530 a 640 nm con una anchura de línea de salida de -- 0,02 nm.

Antes del laser, las fuentes de luz que se empleaban en la espectroscopia infrarroja, visible y ultravioleta eran sólidos calentados o tubos de descarga de gas. Estas fuentes se basan en la emisión de luz espontánea y la luz se emite en direcciones aleatorias con fases aleatorias. Incluso las "líneas" de los tubos de descarga de gas carecen de verdadera monocromaticidad debido al ensanchamiento de presión, Doppler y natural. Así pues, la luz procedente de esas fuentes tradicionales no posee las cuatro características de la luz laser:

- a) fuertemente direccional,
- b) casi monocromática,
- c) casi coherente, y
- d) intensa

El empleo de los lasers como fuentes de luz está aportando una precisión y resolución mucho mayores que los resultados ocupando

fuentes convencionales. Finalmente, la gran intensidad de la luz laser (grandes cantidades de fotones por cm) da una probabilidad significativa para las transiciones en las que se absorben dos fotones en lugar de uno. Esos procesos de dos fotones son un campo que se está estudiando activamente,

1.8.- Fluorescencia, (33)

Para obtener la emisión de radiación es necesario usar algún método de excitación. Los principales métodos de excitación son la incandescencia y la luminiscencia. La incandescencia se refiere a la radiación que es debida a la temperatura de la fuente; la intensidad se incrementa rápidamente con la temperatura de la fuente, y la longitud de onda del máximo de intensidad cambia hacia longitudes de onda pequeñas a medida que la temperatura aumenta. La luminiscencia es el nombre -- aplicado a todos los tipos de radiación debidos a causas distintas de la temperatura, algunos métodos son: electroluminiscencia, quimicoluminiscencia y fotoluminiscencia,

La fotoluminiscencia puede ser dividida en dos: fosforescencia y fluorescencia. La fosforescencia continúa después de que la causa de la excitación es suspendida y la fluorescencia desaparece cuando la causa de excitación es suspendida. Aunque es difícil hacer una distinción rigurosa entre fosforescencia y fluorescencia es común aceptar que los tiempos de decaimiento son la causa esencial de distinción. La fluorescencia tiene un tiempo de decaimiento típico de 10^{-10} a 10^{-8} seg., mientras que la fosforescencia lo tiene de 10^{-3} seg. hasta varios días.

Las distintas luminiscencias y sus tiempos de decaimiento están condicionadas por el tipo de transición que se lleva a cabo en la muestra de átomos o moléculas, para analizar estas transiciones se ocupará la fig. 1.7 .

(33) Para un tratamiento más preciso e informativo ver:

Pringsheim Peter, *Fluorescence and Phosphorescence*, cap. I.

G simboliza el estado base de la molécula o átomo, y, D y M son estados metaestables. La radiación resonante, reemisión y reflexión selectiva están representadas por la transición (1). La absorción de radiación de energía E produce un cambio energético tal que la molécula - cambia del estado G al estado F. La molécula cambia al revés al estado G después de 10^{-8} seg. irradiando energía de la misma longitud de onda que la absorbida. Una reemisión retardada, o fosforescencia con longitud - de onda igual a la absorbida, es representada por la transición (2) . - En este proceso la energía es almacenada por un tiempo en el nivel metaestable M. Los átomos o moléculas en el estado F son cambiados al estado metaestable M por colisiones de segundo tipo, con la diferencia de - energía entre los estados F y M se incrementa la energía cinética de las moléculas que chocaron. Un tiempo después, las moléculas en el estado - metaestable M pueden ser cambiados al estado F nuevamente por colisión de primer tipo, la energía necesaria para subir de nivel energético es tomada de la energía cinética de las moléculas que chocan. Posteriormente retornan al nivel base G con emisión de luminiscencia.

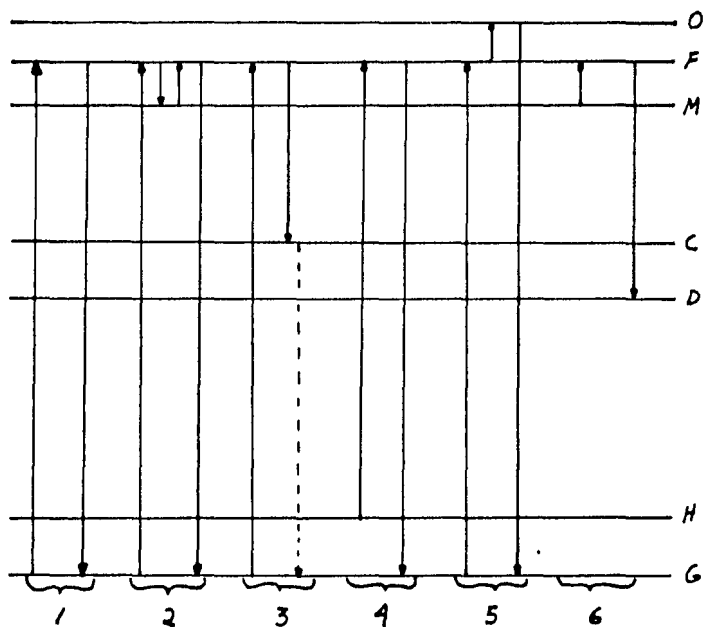


Fig. I.7.- Transiciones energéticas para varios tipos de luminiscencia.

La fluorescencia de acuerdo con la ley de Stokes, que establece que la longitud de onda de la radiación fluorescente es mayor que la longitud de onda de la radiación estimulada, está representada por la transición (3). En este caso la molécula después de la absorción de radiación cambia del estado F al estado de menor energía C por la emisión de radiación fluorescente tal que $h\nu = E_F - E_C$.

La fluorescencia que viola la ley de Stokes está representada -- por las transiciones (4) y (5). Las moléculas en un estado inicial excitado H pueden absorber radiación de una longitud de onda que permite el cambio H a F y emiten radiación de una longitud de onda menor en el cambio de F a G. También, las moléculas excitadas en el nivel F pueden ser levantadas a un estado de mayor energía O, por colisiones de primer tipo ó por absorción de radiación adicional, y después retornar al estado base G por emisión fluorescente de longitud de onda menor que la absorbida originalmente.

La fosforescencia está representada por la transición (6). Las moléculas que se encuentran en el nivel metaestable M pueden retornar al estado F por algún proceso de excitación que puede ser incremento de temperatura. A partir del estado F la molécula puede cambiar al estado base por emisión de radiación.

El tiempo de decaimiento para la fluorescencia es el promedio de vida de la molécula en el estado F, mientras que para la fosforescencia es el promedio de vida de la molécula en el estado metaestable M.

Considérese τ_0 el promedio de vida para el estado excitado asociado con la presencia de fluorescencia. La intensidad I decae con el tiempo de acuerdo a la relación (34)

$$I = -k \frac{dN}{dt} = \frac{k N}{\tau_0} \quad I.118$$

La razón dN/dt puede ser reemplazada por N/τ_0 , donde N es la población promedio del estado excitado. k es una constante. La población decrece con el tiempo de acuerdo a las relaciones

[34] Winans J. G. y Seldin E. J., *Handbook of Physics*, pág.6-129.

$$N = N_0 \exp(-t/\tau_0) \quad 1.119$$

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N_0}{\tau_0} \exp(-t/\tau_0) \quad 1.20$$

donde N_0 es la población en un tiempo especificado como $t = 0$ después de que la estimulación ha cesado.

La intensidad de la fluorescencia anti-Stokes depende de la temperatura de acuerdo con la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann

$$I = \frac{kN_E}{\tau_0} = \frac{kN}{\tau_0 Q} g e^{-E/kT} \quad 1.121$$

donde N_E es el número de moléculas de energía E , N es el número total de moléculas en el recipiente, g es el peso estadístico del estado de energía total E y Q es la función de partición dada por

$$Q = 1 + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots + g_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad 1.122$$

donde n es el número de estados de energía para la molécula.

Es muy común encontrar referencias bibliográficas que no realizan una clara diferencia entre radiación resonante y fluorescencia, y muchos experimentos considerados de fluorescencia son en realidad de radiación resonante. La fluorescencia está teniendo un impulso en la espectroscopia como una técnica de análisis de transiciones moleculares, debido a la innovación tecnológica que representan los láseres de colorante sintonizables, que permite una excitación seleccionada y continua en un intervalo de longitudes de onda, y el proceso de emisión fluorescente puede ser perfectamente detectable a través de un fotomultiplicador con mucha precisión.

C A P I T U L O II .

DISEÑO Y CONSTRUCCION DE LA CELDA

Para realizar experimentos de espectroscopía es necesario construir recipientes con características especiales para controlar las condiciones de la muestra. El recipiente tendrá que diseñarse considerando las propiedades de la sustancia muestra, los parámetros que se deben controlar y la técnica de espectroscopía que se ocupará.

A pesar de que se tomen en cuenta las consideraciones pertinentes, existen aspectos de construcción y de manejo experimental que únicamente se identifican con la implementación práctica. En las pruebas experimentales se realiza la verificación del diseño propuesto y se obtiene información necesaria para proponer un modelo más adecuado.

En esta parte se expondrá el diseño y la construcción de la celda para Yodo que contempla como un aspecto fundamental el control de la temperatura en el intervalo de 100°K a 310°K , con la finalidad de controlar la presión de vapor y con ello la concentración de la sustancia en su fase gaseosa.

II.1.- Consideraciones Experimentales del Diseño.

El aspecto fundamental que guió el diseño y la construcción es la realización de un experimento que tiene como objetivo encontrar el mínimo de concentración de yodo que se puede detectar por la técnica de cuenta de fotones, esto implica que la celda contenedora de yodo considere entre otras cosas :

- a) Control de la concentración de vapor de Yodo.
- b) Propiedades ópticas que permitan observar fluorescencia.

El primer aspecto involucra un control de la presión de vapor de yodo mediante un control en la temperatura, debido a que se desea detectar un mínimo de concentración debe de considerarse un control a temperatura.

turas bajas del orden de 0°C a -150°C .

El segundo aspecto involucra minimizar efectos de reflexión interna de la luz excitadora, una sección de vapor de yodo que permita su excitación mediante una fuente de luz y una sección que permita la detección por medio de un tubo fotomultiplicador.

Para la resolución satisfactoria de los aspectos anteriores se consultaron distintos reportes sobre experimentos con yodo, pero en ninguno se encontró una descripción detallada de las celdas ocupadas que pudiese ser una guía para el presente trabajo.

Considerando lo anterior y ocupando algunos instrumentos con los que se contaba en el laboratorio, se procedió al diseño y construcción de la celda con las modificaciones necesarias que se hicieron durante el desarrollo. A continuación se presenta la última versión construida y en el capítulo siguiente los dos experimentos de prueba.

II.2.- Celda para Yodo .

La celda que se construyó incluye las siguientes partes:

- a) Contenedor de vapor de yodo.
- b) Contenedor de yodo sólido.
- c) Calefactor
- d) Recipiente enfriador (nitrógeno líquido)
- e) Controlador de temperatura
- f) Bomba de vacío

Cada una de las partes se marcan en el esquema de la fig.II.1

a) Contenedor de vapor de yodo .

Este contenedor fué diseñado de manera original a partir de una T de vidrio, que fué ampliada con partes de aluminio con las dimensiones que se muestran en la figura II.2 . Los detalles de las piezas de aluminio aparecen en las figuras II.2 (a,b y c).

La sección de vidrio en forma de T está considerada como zona de detección de fluorescencia colocando un tubo fotomultiplicador for-

mando un ángulo de 90° respecto a la trayectoria de la luz excitadora.- La luz excitadora ingresará al contenedor a través de una ventana en ángulo Brewster que se calculó considerando lo siguiente :

$$\theta_p + \theta_t = 90^\circ$$

$$n_i \operatorname{sen} \theta_p = n_t \operatorname{sen} \theta_t$$

$$n_i \operatorname{sen} \theta_p = n_t \operatorname{cos} \theta_p$$

$$\therefore \theta_p = n_t/n_i$$

como el haz incidente está en el aire $n_i = 1$ y si el medio trasmisor es vidrio en cuyo caso $n_t = 1,5$, el ángulo de polarización es 56° que es medido respecto a lo normal de la ventana.

Con las ventanas colocadas con ángulo Brewster se logra la polarización lineal de la luz incidente de tal manera que en la ventana de salida la reflexión sea mínima, Además las prolongaciones de aluminio de la T tienen la finalidad de que las reflexiones en las ventanas sean abatidas y no lleguen a la zona de detección,

b) Contenedor de Yodo Sólido.

El yodo sólido está depositado en un tubo de vidrio que tiene una salida para comunicarlo con el contenedor de vapor y otra que está conectada a la bomba de vacío. La fig. II,3 muestra la forma de contenedor final.

c) Calefactor .

El contenedor de yodo sólido se coloca en el interior de una barra de latón como se indica en la fig. II,4. El calefactor que se ocupó fué alambre de nicromel de $9 \Omega/m$ y se colocó de acuerdo a la figura II.4.

La reducción del diámetro de la barra fué con la finalidad de mejorar la transmisión de energía a la parte superior en comparación con la parte inferior del mismo, ya que el flujo térmico es directamente proporcional a la diferencia de temperaturas y a la superficie transversal e inversamente proporcional a la longitud.

Se ocupó un transformador como fuente de energía para el calefactor que puede variar de 0 a 120 volts. El máximo voltaje que se ocupó para calentar fué de 40 V .

d) Recipiente Enfriador ;

Para tener la posibilidad de enfriar hasta -150°C es necesario tener un foco frío. Para este propósito se eligió nitrógeno líquido y se construyó un recipiente adiabático como se muestra en la fig. II.5. Dentro del recipiente se coloca la barra de latón y se controla el nivel de nitrógeno mediante un flotador. El consumo de nitrógeno fué de aproximadamente 1 lt. cada 2 hrs.

3) Controlador de Temperatura .

Una vez que se tienen los mecanismos de calentar y enfriar es necesario implementar un mecanismo de control de temperatura. Para este fin se ocupó un controlador Spectra-Physics Modelo 482 que está diseñado para controlar temperaturas ocupando como sensor un termistor que tenga $200\ \text{k}\Omega$ a 25°C y un calefactor de $30\ \Omega$ aproximadamente.

Para poder ocupar este instrumento fué necesario, en principio, cambiar el sensor de temperatura, debido a que los termistores no son muy adecuados para temperaturas bajas. El instrumento que se seleccionó fué un transistor de monojuntura 2n2647, la resistencia entre la base y el emisor varía de $5\ \text{k}\Omega$ (en 90°K) a $200\ \Omega$ (a 273°K), (35) esto permite obtener una sensibilidad razonable de la detección de la variación de temperatura.

(35) Sánchez A. M. y Sansores L. E., Un Nuevo Termómetro para Intervalo de 60°K a 300°K , XVIII Congreso Nacional de Investigación en Física.

El circuito del controlador modelo 482 Spectra Physics se muestra en la fig. II.6, el mecanismo esencial que permite el control de la temperatura se puede simplificar en la explicación de un puente de Wheatstone que se muestra en la figura II.7, pero agregando un diodo y un amplificador de corriente.

Ocupando las leyes de Kirchhoff se puede encontrar el siguiente resultado (36)

$$i_5 = \frac{V}{A} (R_1 R_4 - R_2 R_3) \quad \text{II.1}$$

donde A es un determinante que involucra los valores de las resistencias. De tal manera que para $i_5=0$ se requiere que $R_1/R_2=R_3/R_4$, ahora si se seleccionan $R_1=R_4$ entonces $R_2=R_3$. Por lo tanto en un controlador de temperatura la R_5 se sustituye por un calefactor, R_1 y R_4 son resistencias fijas que se seleccionan (para el modelo 482 $R_1=R_4=1.047 \text{ k}\Omega$) la resistencia R_2 se sustituye por un potenciómetro que se puede variar para seleccionar una temperatura requerida (para el modelo 482 la variación de la resistencia R_2 era de $68.1 \text{ k}\Omega$ a $168.1 \text{ k}\Omega$), finalmente la resistencia R_3 se sustituye por un elemento sensor que ocupe la variación de la resistencia con la temperatura (para el modelo 482 se instala un termistor). Cuando la resistencia del potenciómetro es igual a la del elemento sensor, la corriente que pasa por el calefactor es nula,, de esta manera se selecciona la temperatura deseada.

Al sustituir el elemento sensor por un transistor fué necesario reducir la resistencia del potenciómetro, para ello se eliminó la resistencia R_5 (68.1 k) del circuito original y se ocupó un potenciómetro de 5 k de 10 vueltas, de tal manera que R_2 (potenciómetro) y R_3 (transistor) fueran resistencias variables de 0 a 5 k .

Otra adaptación que se tuvo que hacer fué la del mecanismo de calentamiento, ya que el controlador está diseñado para mantener temperaturas del orden de 25°C y no es necesario mucho gasto de corriente para lograr esto, además del circuito original suministra corriente gradualmente y según la diferencia entre las resistencias del potencióme--

tro y sensor. Debido a que el calentamiento que se requiere es mayor, se adaptó el controlador para que conectara o desconectara la fuente que alimenta al calefactor (alambre de nicromel), el diagrama de la adaptación está esquematizado en la fig. II.8.

De acuerdo al diagrama el relevador al recibir una señal de voltaje mayor que 3 V conecta al calefactor con la fuente, si la señal es menor de 3 V o negativa se interrumpe el suministro de corriente al calefactor.

f) Bomba de Vacío .

Para controlar la presión de vapor de I_2 es necesario asegurar que otros gases no influyen, para esto se instaló una bomba que lograba hacer un vacío de 40×10^{-3} torr en el contenedor de vapor de I_2 .

II.3.- Prueba de Control de Temperatura.

Con la finalidad de asegurar que el control de la temperatura era preciso, se realizaron pruebas de calentamiento y enfriamiento del sistema midiendo la temperatura de la barra de latón con un termómetro graduado de 30°C a -200°C , El esquema del dispositivo de prueba se muestra en la fig, II,9 .

Los resultados que se obtuvieron se muestran en las gráficas II.1 y II.2 .

De acuerdo a los resultados obtenidos se logra un control de temperatura con variación de 0.5°C , esta variación es aceptable para los experimentos que se pretenden realizar. Por otro lado, se observa que el calentamiento tiene una razón promedio de 3°C por minuto. En estas pruebas el voltaje ocupado para el calefactor fué de 36 V y fué suficiente para alcanzar una temperatura de 0°C a pesar de que el enfriador contenía nitrógeno líquido.

Después de finalizar esta prueba era posible iniciar los experimentos de prueba, éstos se describen en el siguiente capítulo,

FIGURAS II

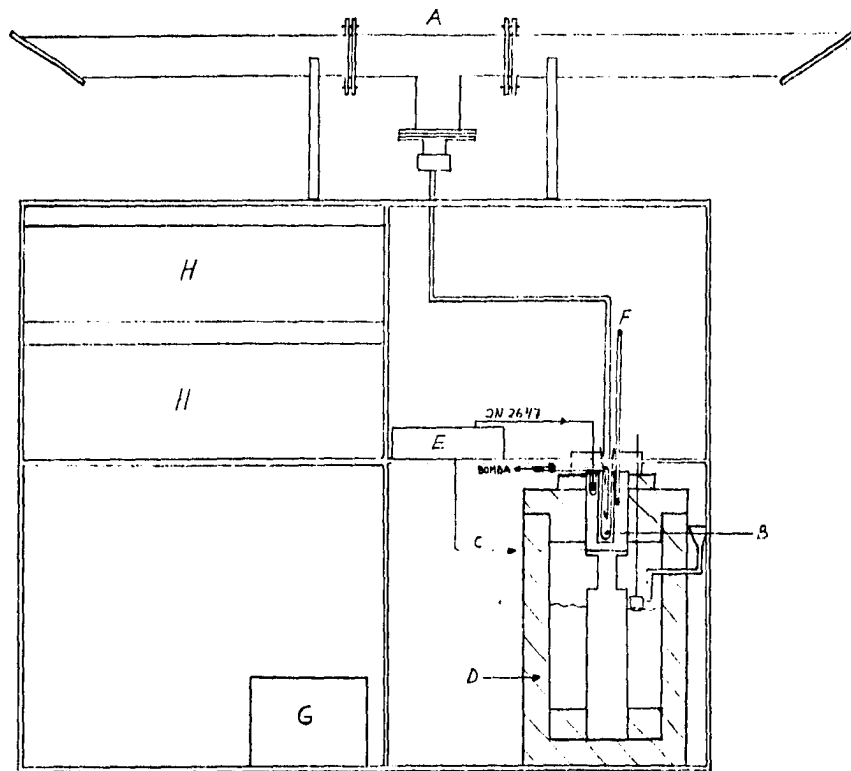


Fig. II.I.- Esquema General de la Celda para Yodo. (A) contenedor de vapor de yodo, (B) contenedor de I sólido, (C) calefactor, (D) recipiente enfriador, (E) controlador de temperatura, (F) ter-
mómetro, (G) fuente de voltaje, (H) zona para equipo electrónico.

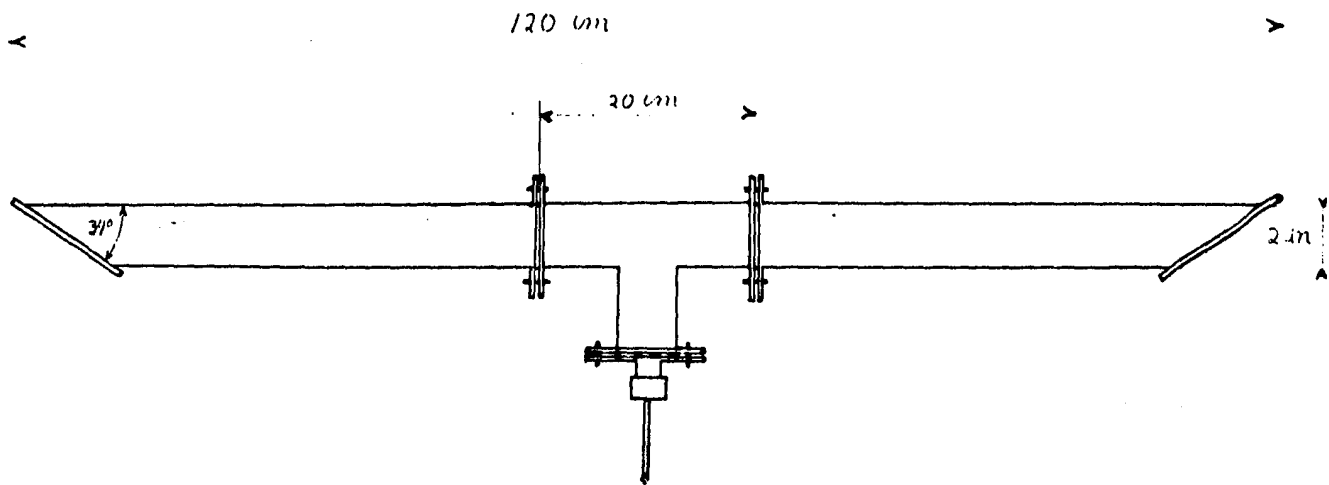


FIG. 11.2 Contenedor de Vapor de I_2 .

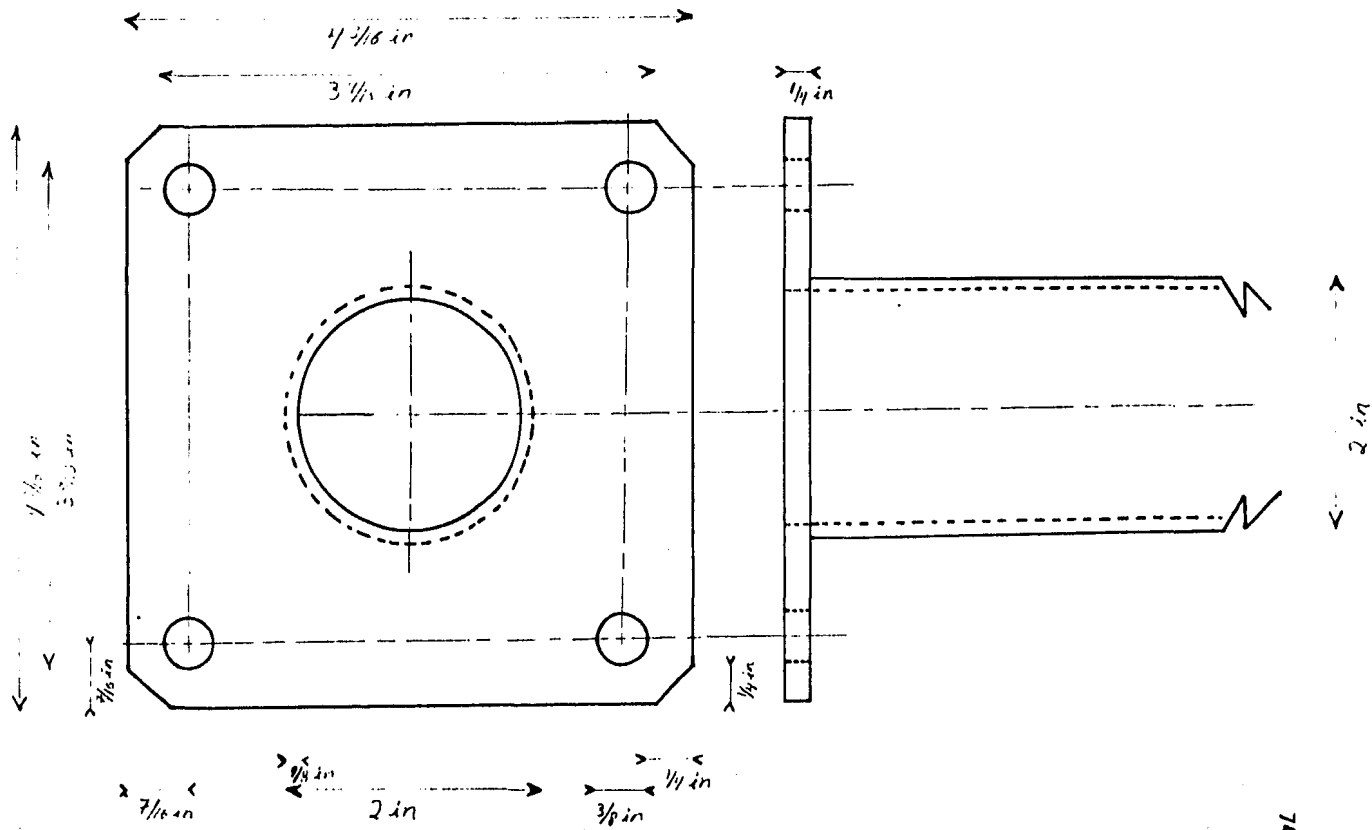


FIG. II.2.a.- Detalle de la Base de la Extensión de Aluminio.

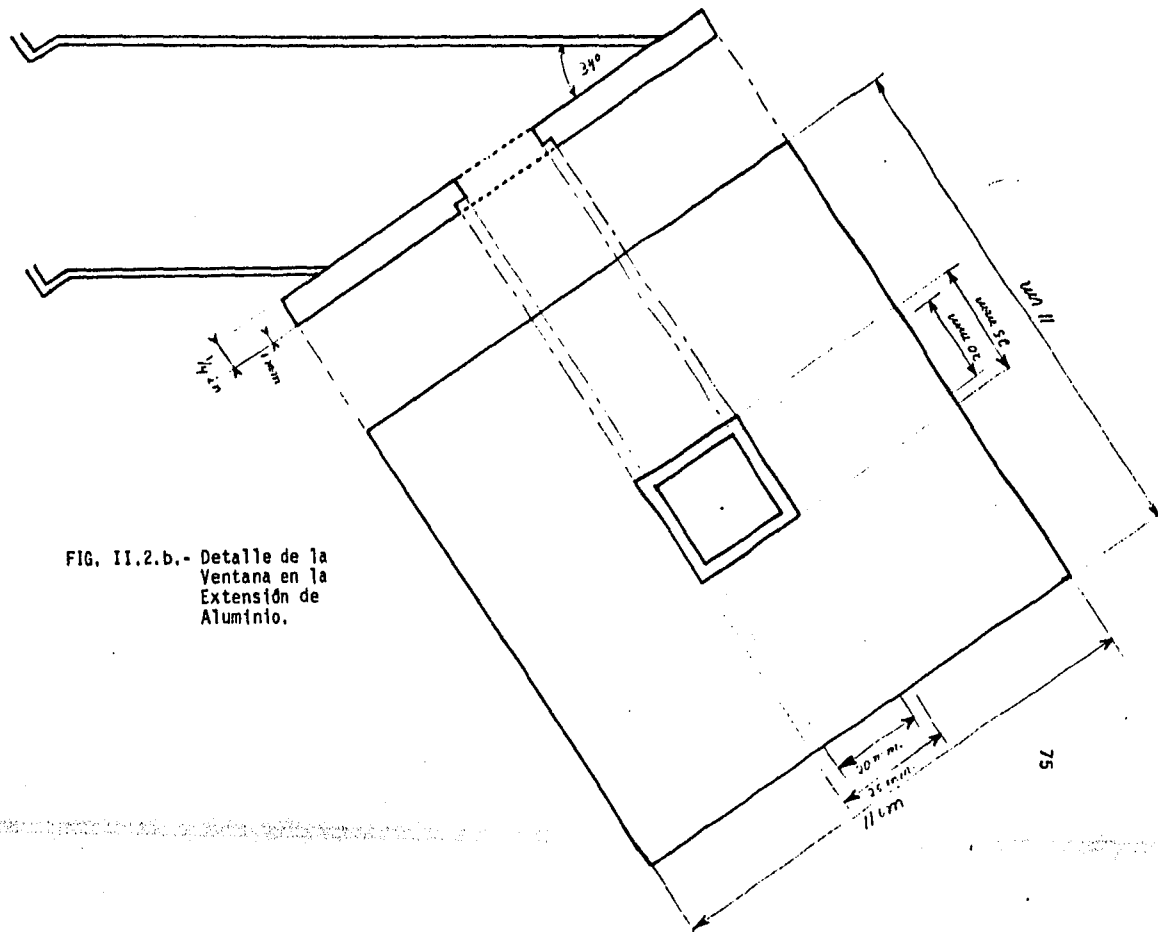


FIG. II.2.b.- Detalle de la
 Ventana en la
 Extensión de
 Aluminio.

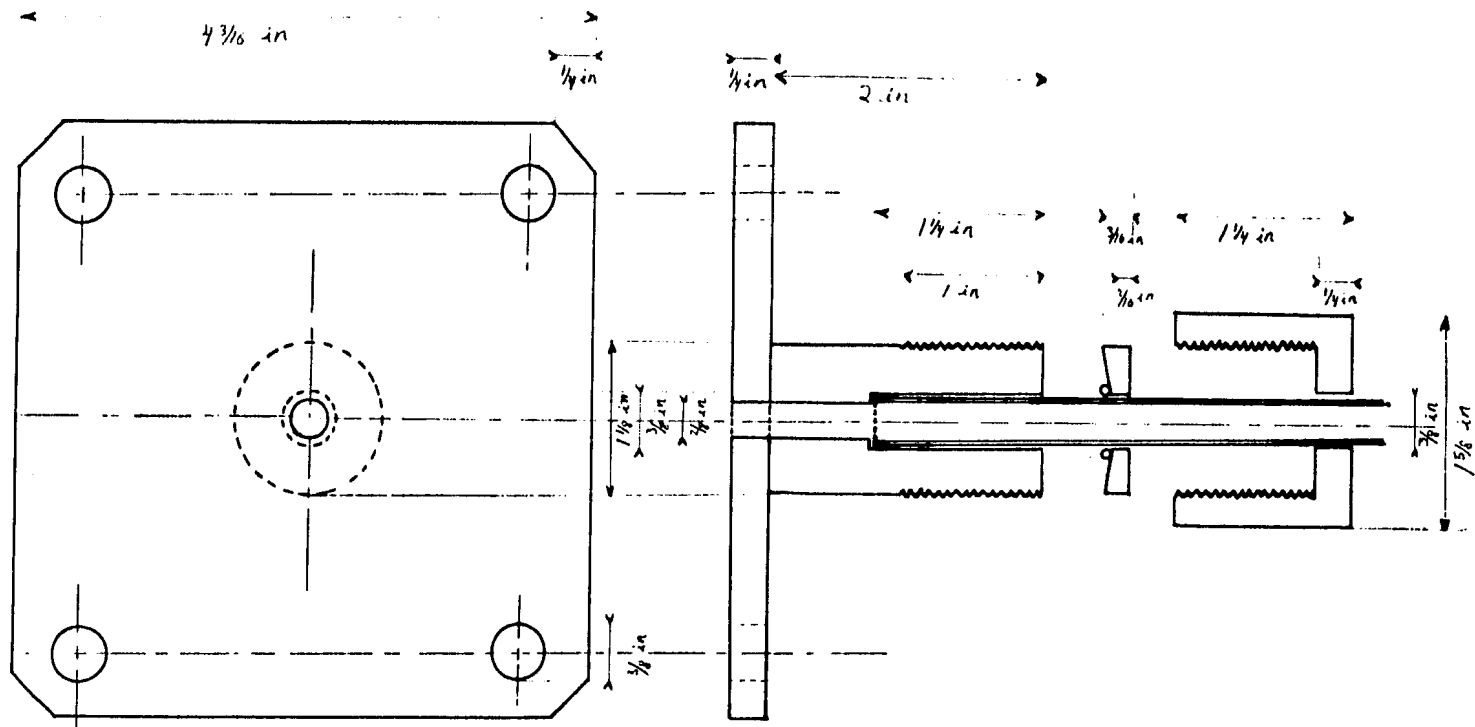


FIG. II.2.c.- Detalle de la Pieza de Unión del Contenedor a la Conexión de Vidrio.

$\frac{1}{2}$ in.

$\frac{3}{8}$ in.

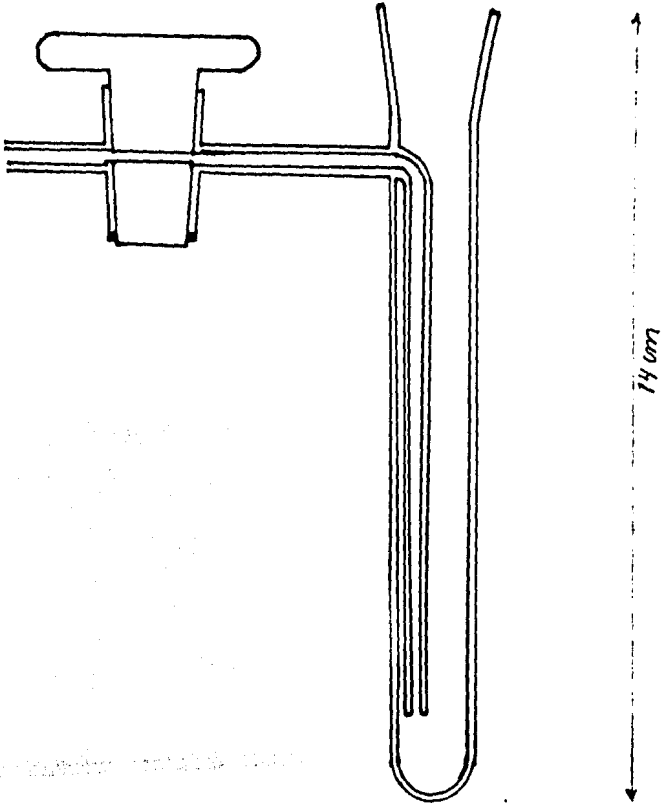


FIG.II.3.- Contenedor de Yodo Sólido.

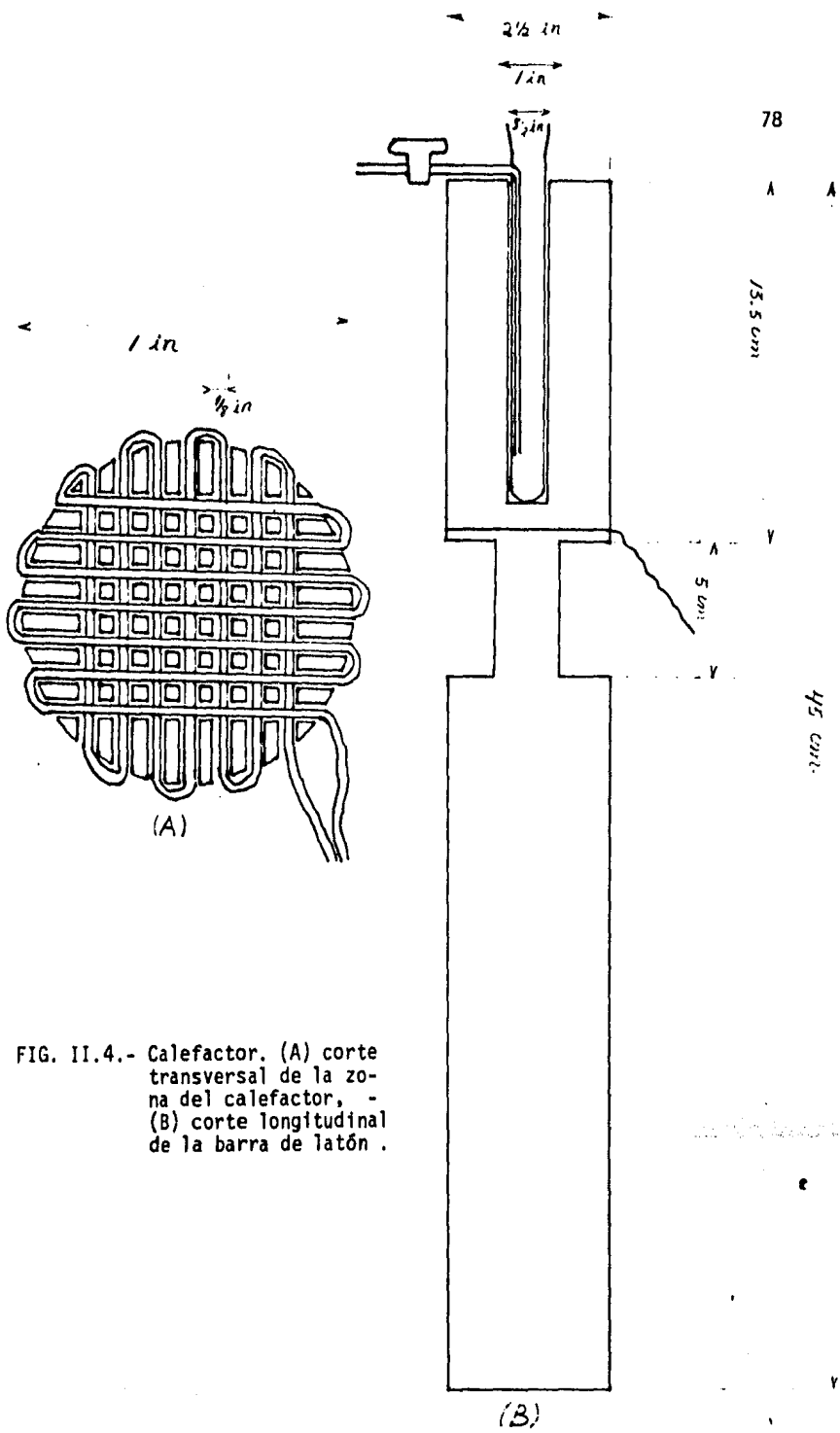


FIG. II.4.- Calefactor. (A) corte transversal de la zona del calefactor, - (B) corte longitudinal de la barra de latón.

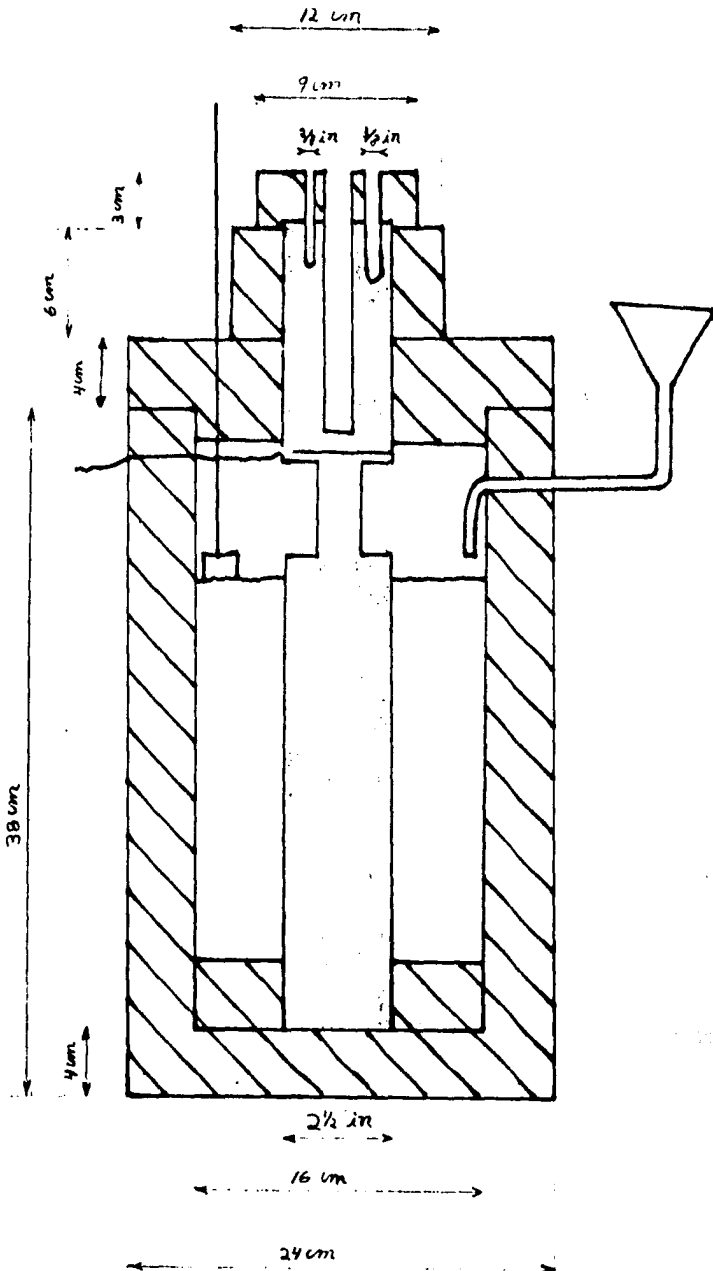


FIG. II.5.- Recipiente Enfrizador .

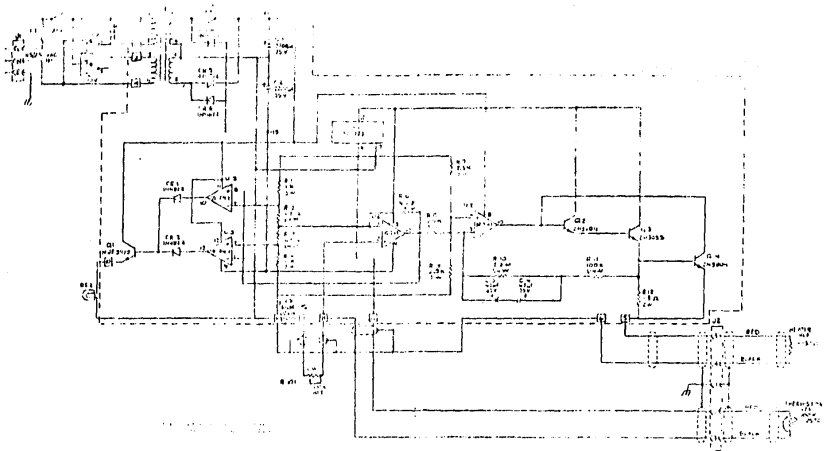


Fig. 6- Diagrama del Controlador de Temperatura Spectra Physics mod. 462.

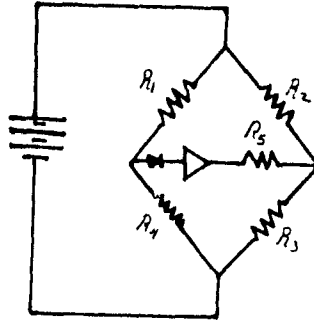


FIG. II.7.- Puente de Whéatstone con Diodo y Amplificador de Corriente.

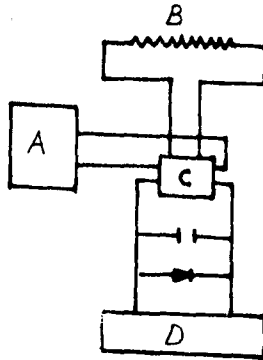


FIG. II.8.- Adaptación del Controlador al Calefactor. (A) Fuente de Poder, (B) Calefactor, (C) Revelador (D) Controlador .

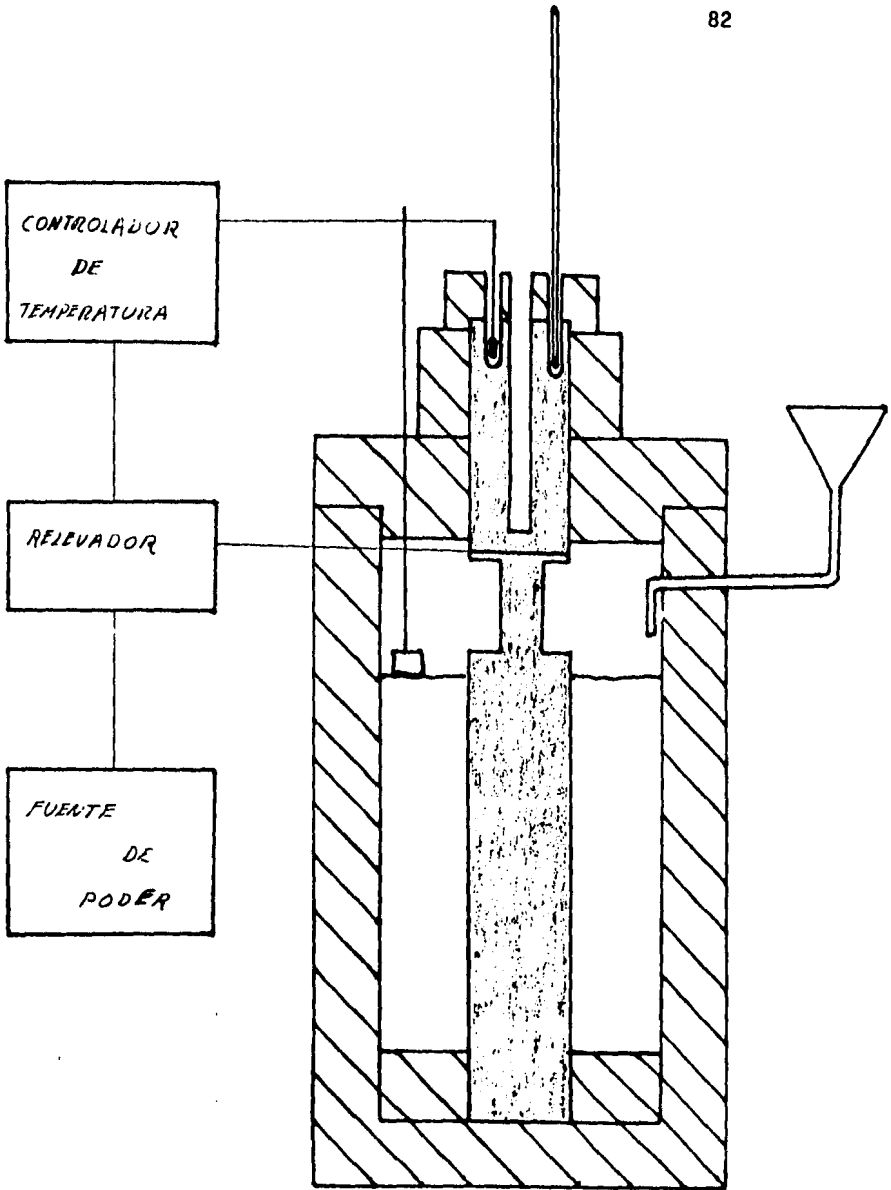
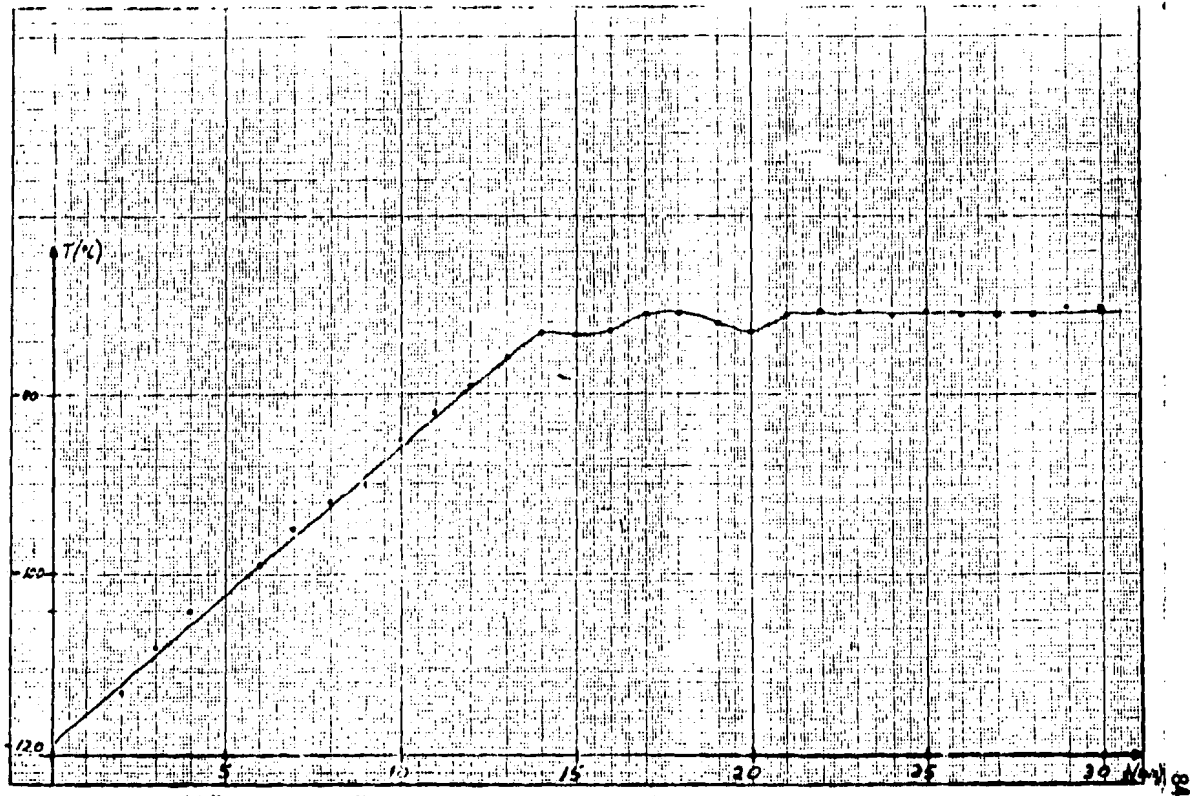
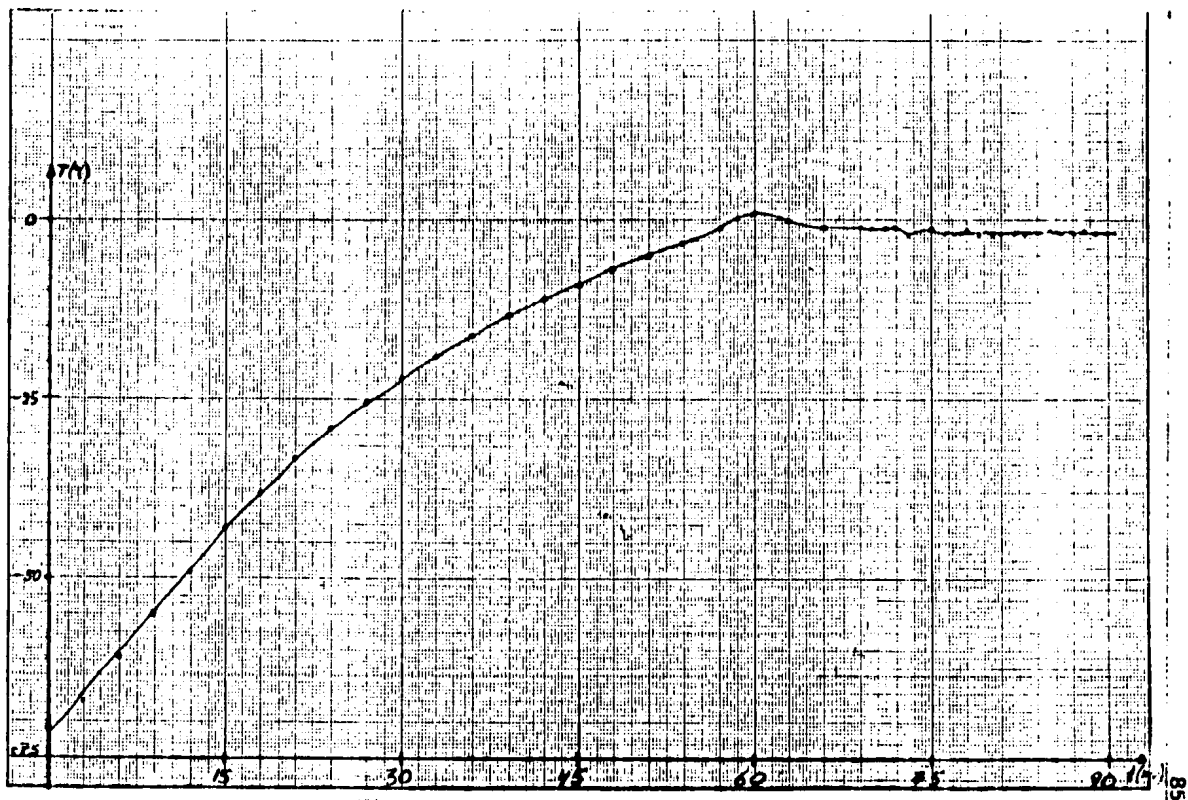


FIG. II.9.- Dispositivo para Probar el Control de Temperatura .

GRAFICAS II



GRAFICA II.1.- Enfriamiento, calentamiento y control de temperatura a -71°C .



GRAFICA II.2.- Enfriamiento, calentamiento y control de temperatura a -2°C

CAPITULO III.

EXPERIMENTOS DE PRUEBA

Una vez que se construyó la celda y se verificó su control de temperatura la siguiente etapa fué realizar experimentos de espectroscopía. Estos experimentos tienen las siguientes finalidades:

- a) Detectar las limitaciones de la celda para los experimentos de espectroscopía;
- b) Obtener un espectro de absorción de I_2 y corroborarlo; y,
- c) Detectar concentración de I_2 por el método de la cuenta de fotones.

Estos experimentos permitieron evaluar el diseño inicial de la celda y con los problemas que se encontraron, realizar las experiencias necesarias para identificar claramente las causas. Estas experiencias se llevaron a cabo y sus resultados cualitativos y cuantitativos se presentan.

Finalmente, es importante destacar que los experimentos pueden aportar información cuantitativa y cualitativa, en este caso los dos tipos de información se presentan, ya que su análisis permitió corroborar las hipótesis que determinaron las causas que perturbaron los experimentos. De esta manera fué posible pasar a la etapa de proponer un diseño con mejores cualidades.

III.1.- Espectro de Absorción de I_2 .

Las líneas de absorción de la molécula de I_2 han sido determinados ocupando distintas técnicas espectroscópicas, en este experimento se pretende obtener un espectro de absorción y posteriormente identificar líneas en alguna región.

El diagrama de bloques del experimento se muestra en la fig. - III.1 y consiste de las siguientes partes:

- A) Fuente de luz, Foco de 120 V de filamento.
- B) Celda de absorción. Celda construida para yodo y con controlador de temperatura.
- C) Espectrómetro. Modelo 1269 Spex, longitud focal de 1.25 m., - máxima resolución de 0.04 Å.
- D) Mecanismo de registro. Compuesto por un tubo fotomultiplicador RCA C31034 con 30 cuentas/seg, a -30°C, que fué enfriado con una casa modelo TE1048F-002 Research. La señal del foto multiplicador fué medida con un electrómetro digital Keitley modelo 616 y graficada en una graficadora H P modelo 7004B X-Y .

El primer espectro que se obtuvo fué el de la lámpara de luz sin tener yodo en la celda, el intervalo considerado fué de 3500 a 7500 Å y la gráfica correspondiente se presenta (gráfica III.1).

Para obtener el espectro de la absorción en el intervalo anterior se calentó el contenedor de vapor de I_2 a 60°C y el depósito de yo do sólido se mantuvo a temperatura ambiente (20°C), la gráfica III.2 muestra el espectro de absorción obtenido. Los tres picos que se obser van en esta gráfica no pueden corresponder a la absorción de yodo, la única fuente de luz que podría estar influyendo era la lámpara del labo ratorio, por consiguiente se obtuvo otro espectro en la misma región pe ro con el cuarto oscuro, el resultado se muestra en la gráfica III.3, los picos desaparecieron.

Posteriormente, se probó el control de temperatura sobre la con centración de yodo, se esperaba que si el depósito de yodo sólido era enfriado, la concentración del vapor de yodo debía disminuir y en con secuencia, la absorción de la luz blanca también debía de disminuir.

Para probar la suposición anterior se obtuvieron varios espec- tros de absorción a diferentes temperaturas del depósito de yodo sólido, los resultados se muestran en la gráfica III.4.

De acuerdo a la gráfica III.4 la absorción fué disminuyendo - cuando la temperatura del depósito de yodo disminuyó. Como el proceso fué lento, se mantuvo el depósito de yodo sólido a una temperatura de -100 C durante 12 horas aproximadamente y nuevamente se obtuvieron, es-

pectros. En la gráfica III.5 se muestran los espectros y después de mejorar la alineación se encontró nuevamente el espectro de la gráfica - III.1 .

Estos resultados indicaban que, en principio, la concentración de vapor fué controlada por la temperatura del depósito del yodo sólido, ya que cuando se disminuye la temperatura de éste último se logra evacuar el contenedor de vapor, de manera eficiente hasta lograr la desaparición de la absorción por el vapor de I_2 .

Durante estos ensayos experimentales se mantuvo la celda evacuada por la bomba alcanzando una presión de 0.04 torr., sin embargo un - hecho muy notable fué que el vacío que se alcanzó en un principio fué disminuyendo a medida que transcurría el tiempo y se enfriaba el depósito de yodo sólido. Es necesario aclarar que en el momento de realizar estos experimentos la salida a la bomba de vacío esta localizada entre el contenedor de yodo sólido y el contenedor de vapor, es decir que no estaba instalado como se mostro en la fig. II.3. Además examinando el aceite de la bomba se encontró que estaba contaminado de yodo, por lo - que, cuando estaba en funcionamiento la bomba, el yodo evaporado alteraba la medición de la presión de la celda.

Para evitar que el yodo que provenía del contenedor de vapor - se depositara en el aceite de la bomba se probó instalar un tubo de cobre entre el contenedor de vapor y la bomba, se enfrió dicho tubo, como se muestra en la fig. III.2.

Nuevamente se calentó el yodo sólido a $20^{\circ}C$ y el contenedor de vapor a $60^{\circ}C$, se obtuvieron los espectros de absorción y de la lámpara de luz sin ocupar pantalla reflectora, las gráficas III.6 y III.7 muestran los resultados.

Se enfrió el depósito de yodo sólido hasta que desapareciera la absorción y se observó nuevamente que el aceite de la bomba estaba contaminado de yodo. Después de haber fracasado en la instalación de la trampa anterior, se procedió a realizar la instalación que se mostró -

en la fig. II.3. Se volvió a efectuar la prueba anterior y se observó que la contaminación del aceite disminuyó notablemente, aunque no desapareció, por lo que se decidió continuar con los experimentos para seguir evaluando los alcances de la celda.

La siguiente etapa consistió en identificar líneas de absorción de I_2 , para esto se contaba con dos referencias bibliográficas que mostraban resultados en esta región, una de ellas ocupando un espectrómetro de Fourier. (37) .

La obtención de las líneas y su identificación fué posible después de realizar numerosos intentos, en los cuales se fueron mejorando las condiciones del experimento como alineación y resolución. Los distintos resultados que muestran los avances se presentan en las gráficas III.8 a III.12. La máxima resolución que se alcanzó no permitió identificar pares de líneas que tuvieran una diferencia menor de 0.3 cm. Por esta razón la identificación que se hizo fué la siguiente :

Líneas reportadas por Gerstenkorn S., Luc P., Perrin A. (37) cm	Líneas observadas cm	Líneas observadas cm
18696.82		
18696.85	18696.80	18697.04
18696.57		
18696.61		
18696.29	18696.24	18696.45
18695.34		
18696.98		
18696.03	18695.57	18695.68
18695.65		
18695.70	18695.47	
18695.29		
18695.34	18695.15	18695.29
18694.89		
18694.95	18694.83	18694.98
18694.47		
18694.64	18694.52	18694.70

(37) Gerstenkorn S., P. Luc. y A. Perrin, *Journal of Molecular Spectroscopy* 64, 56-69 (1977) .

Líneas reportadas por Gerstenkorn S., Luc P., Perrin A. (37) cm	Líneas observadas cm	Líneas observadas cm
18694.02 18694.09	18693.93	18694.14
18693.53 18693.61	18693.27	18693.48
18693.63 18693.11		
18692.49 18692.58	18692.57	18692.74
18691.93 18692.01	18691.87	18692.04
18691.33 18691.42	18691.48	18691.62
18690.70 18690.80	18691.14	18691.27
18690.05 18690.14	18690.33	18690.47

A pesar de que existen algunas diferencias pequeñas, es evidente que si se procede a un análisis más detallado con una cuidadosa calibración del espectrómetro sería posible con el dispositivo experimental obtener las líneas de absorción en la región de 3500 a 7500 Å con una resolución de 0,3 cm. Se consideró que con estos resultados eran suficientes, ya que la parte más importante que se deseaba evaluar es la realización de la detección de yodo por la técnica de cuenta de fotones.

III.2.- Detección de Fluorescencia de I₂.

Este experimento tiene la finalidad de llegar a determinar la mínima detección de concentración de yodo por la técnica de cuenta de fotones observando fluorescencia. En principio se deseaba conocer la detección mínima ocupando como fuente de luz excitadora un foco de filamento, posteriormente, se intentaría el mismo experimento pero ocupan

Líneas reportadas por Gerstenkorn S., Luc P., Perrin A. (37). cm	Líneas observadas cm	Líneas observadas cm
18694.02 18694.09	18693,93	18694.14
18693.53 18693.61	18693,27	18693,48
18693.63 18693,11		
18692.49 18692.58	18692,57	18692,74
18691.93 18692.01	18691,87	18692,04
18691.33 18691.42	18691,48	18691,62
18690.70 18690,80	18691,14	18691,27
18690.05 18690,14	18690,33	18690,47

A pesar de que existen algunas diferencias pequeñas, es evidente que si se procede a un análisis más detallado con una cuidadosa calibración del espectrómetro sería posible con el dispositivo experimental obtener las líneas de absorción en la región de 3500 a 7500 Å con una resolución de 0,3 cm. Se consideró que con estos resultados eran suficientes, ya que la parte más importante que se deseaba evaluar es la realización de la detección de yodo por la técnica de cuenta de fotones.

III.2. - Detección de Fluorescencia de I₂ .

Este experimento tiene la finalidad de llegar a determinar la mínima detección de concentración de yodo por la técnica de cuenta de fotones observando fluorescencia. En principio se deseaba conocer la detección mínima ocupando como fuente de luz excitadora un foco de filamento, posteriormente, se intentaría el mismo experimento pero ocupan

do como fuente excitadora luz de un laser de Ar .

En el desarrollo de este experimento se presentaron varios problemas que provocaron hacer cambios en el dispositivo para poder detectar los elementos que alteraban los resultados. La exposición de esta parte del trabajo considerará estos aspectos, ya que son elementos que permiten hacer la proposición del nuevo diseño de la celda.

El dispositivo ocupado para hacer las determinaciones iniciales por la cuenta de fotones se muestra en la fig. III.3 y consta de las siguientes partes :

- A) Fuente de excitación. Foco de filamento de 100 W
- B) Celda de yodo. Contenedor de vapor y control de temperatura.
- C) Mecanismo de detección. Tubo fotomultiplicador, amplificador, discriminador y contador.

Para realizar el experimento se enfría el tubo fotomultiplicador para mejorar su sensibilidad y disminuir las cuentas oscuras (70 cuentas oscuras/seg. a -30 C), se hacen variaciones de temperatura en el depósito de yodo sólido y se mide el número de cuentas correspondiente. Los resultados con el dispositivo de la fig. III.3 que se encontraron en el primer intento se muestran en la tabla III.1 . Estas primeras mediciones muestran que la concentración de vapor aumenta conforme aumenta la temperatura, de tal manera que en principio se lograba una buena de tección.

Para tener la seguridad de que el comportamiento era el esperado se procedió a realizar otro ensayo esperando un tiempo razonable para que se estabilizara el sistema, los resultados se muestran en la tabla III.2. De acuerdo a estas medidas el comportamiento es contradictorio con el anterior y la única diferencia es el cambio en el intervalo de temperatura, ya que la presión se mantuvo en 6×10^{-2} torr.

Se procedió a realizar un ensayo con la modificación de partir de una temperatura inicial de -120°C y la presión de 6×10^{-2} torr, pero al realizar las posteriores variaciones de temperatura mantener la celda cerrada y sin evacuar. Los resultados se presentan en la ta--

bla III.3. Las desviaciones que se enlistan corresponden a diez lecturas para cada temperatura. Nuevamente se observa que las cuentas disminuyen al disminuir la temperatura.

Para corroborar que el comportamiento era adecuado se probó en otro intervalo de temperatura realizando un aumento y disminución de -- temperatura. Los resultados se muestran en la tabla III.4.

Observando los datos de la tabla III.4 parece que no hay una relación entre los cambios de temperatura y la lectura de las cuentas.

Para mejorar la detección se colocó un lente para aumentar la concentración de luz fluorescente que llega al fotomultiplicador y se procedió a realizar otro ensayo, los resultados están en la tabla III.5.

En estos últimos datos se muestra que el conteo aumentó significativamente respecto a las medidas anteriores, sin embargo la incongruencia inicial sigue presente.

En este momento se considera que posiblemente la causa de la inconsistencia fuese que el yodo se depositaba en alguna parte de la celda. Estas partes podrían ser: las uniones con grasa de las instalaciones de vidrio, las uniones con pegamento de las ventanas de vidrio o las partes de aluminio de la celda.

Se procedió a realizar una limpieza general del sistema y se realizó otro ensayo, ahora ocupando como fuente de luz un laser de argón en la línea 488.0 nm. Los resultados se muestran en la tabla III.6.

Este último ensayo parece confirmar que existe yodo depositado en alguna zona del contenedor de vapor que se está liberando a medida que transcurre el tiempo. Parece que el yodo se deposita en el aluminio y después se desprende muy lentamente.

Para verificar la hipótesis anterior se procedió a realizar un ensayo suprimiendo el contenedor de vapor de la celda y colocando en su lugar un matraz aforado de vidrio de 100 ml. Se realizó un ensayo más con luz laser, los resultados se muestran en la tabla III.7.

De acuerdo a los datos de la tabla III.7 se observa que al dis

minuir la temperatura sí está disminuyendo el número de cuentas y por consiguiente se ha probado la hipótesis anterior. Para hacer más contundente la prueba se realizó otro ensayo en otro intervalo de temperatura, los resultados están en la tabla III.8.

A pesar de que nuevamente aumentó el número de cuentas al incrementar la temperatura se manifiesta un comportamiento un poco retardado en la respuesta.

Otro factor que está influyendo en estas últimas lecturas son las reflexiones en el matraz. Para verificar que existe un retardo en la respuesta al control de temperatura se mantuvo la temperatura constante en -64°C , con una potencia de laser de 25mW, voltaje de fotomultiplicador 1400 V y 170 cuentas oscuras, se tenían 116613 cuentas y después de 2 horas se llegó a 700 .

Esto demuestra que existe un factor que alarga el tiempo de relajamiento del sistema para que llegue al equilibrio el vapor con el sólido a temperatura controlada. Este factor puede ser la grasa de la unión de vidrio con vidrio ya que se observa a simple vista que se contaminan de yodo y tal parece que se desprende lentamente, lo cual altera las medidas de concentración.

Con estos ensayos se concluyó que con la celda que se construyó no era posible determinar un mínimo de concentración de yodo por la técnica de cuenta de fotones.

III.3.- Proposición de Nuevo Diseño .

Los experimentos anteriores ofrecen datos suficientes para proponer cambios al diseño original de la celda, estas aportaciones se resumen en los siguientes puntos:

- A) Es necesario buscar un dispositivo que evite que la bomba mecánica se contamine de yodo,
- B) El aluminio no es un material que se pueda utilizar si la -

sustancia que se va a contener es yodo .

- C) Las uniones de vidrio con vidrio con grasa se deben de suprimir.
- D) Las uniones de vidrio y taygon también se deben de suprimir.
- E) Adoptar la entrada de la bomba de vacfo de la fig. II.3 .

Considerando lo anterior el diseño que se propone se muestra en la Fig. III,4, en donde las principales innovaciones son: el contenedor de vapor de yodo es totalmente de vidrio, sólo existe una unión de vidrio con vidrio y está localizada en la zona fría del depósito de yodo sólido, se suprimen uniones con taygon.

La construcción del nuevo modelo se está llevando a cabo en este momento y posteriormente se probará nuevamente.

FIGURAS III

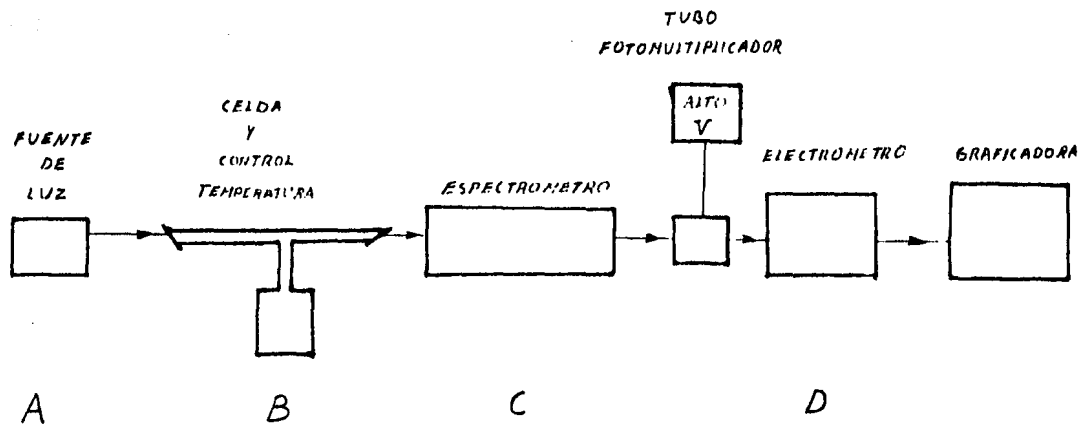


FIG. III.1.- Diagrama de Bloques del Experimento de Absorción de I_2 .

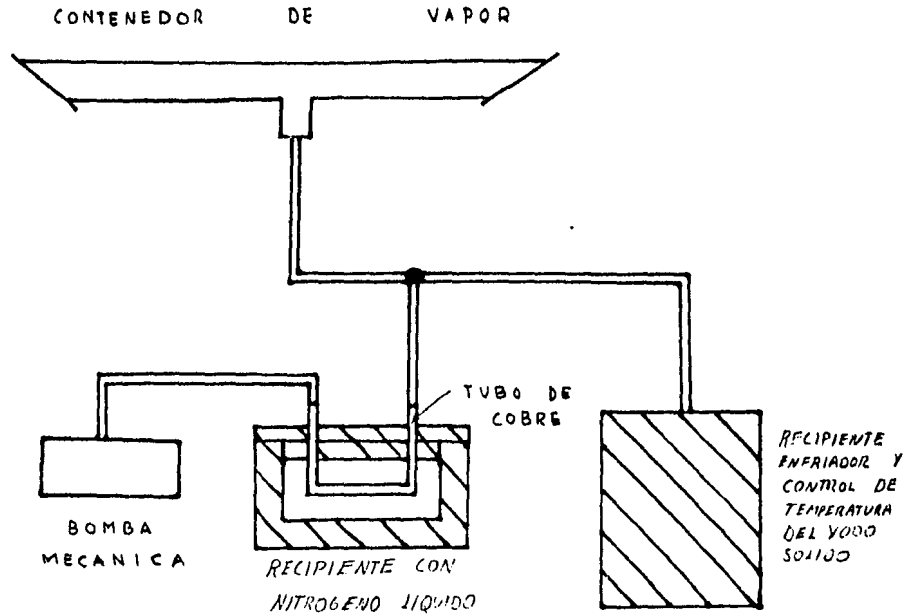


FIG. III.2.- Diagrama de la Trampa Instalada para el Vapor de Yodo.

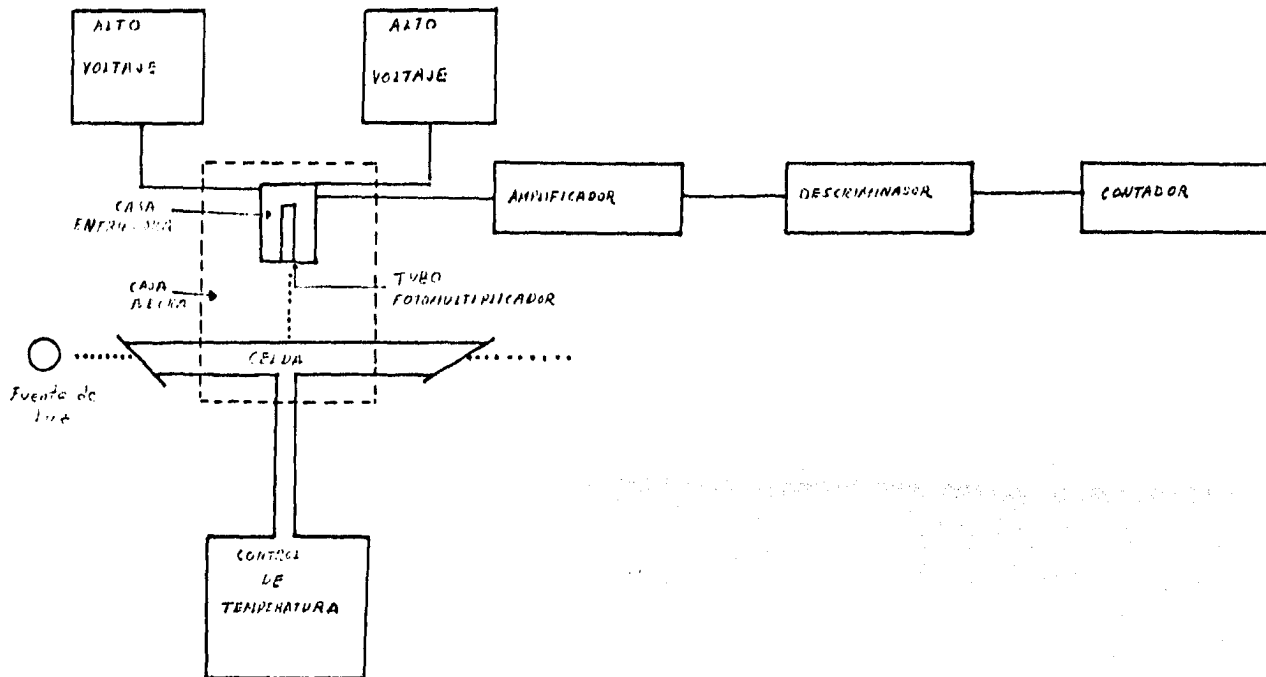


FIG. III.3.- Diagrama de bloques del experimento de fluorescencia

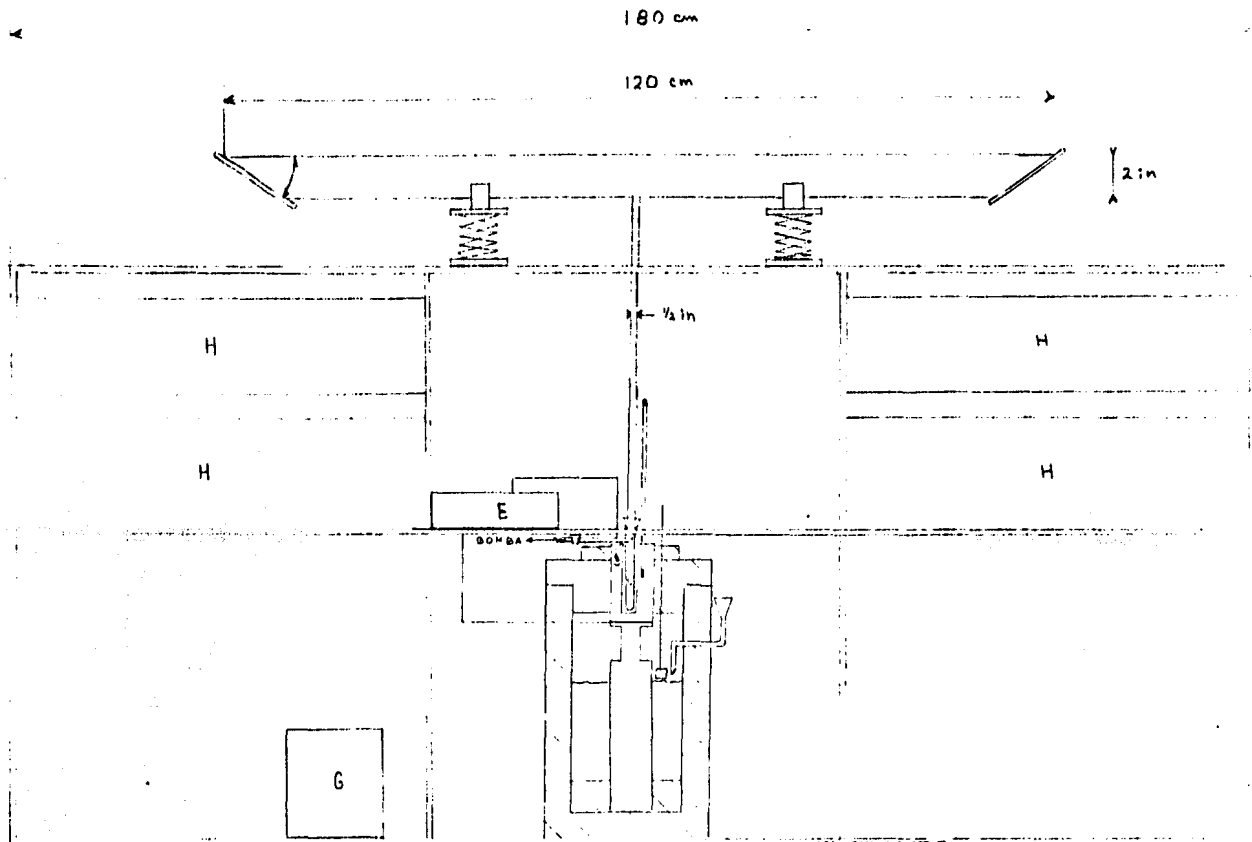
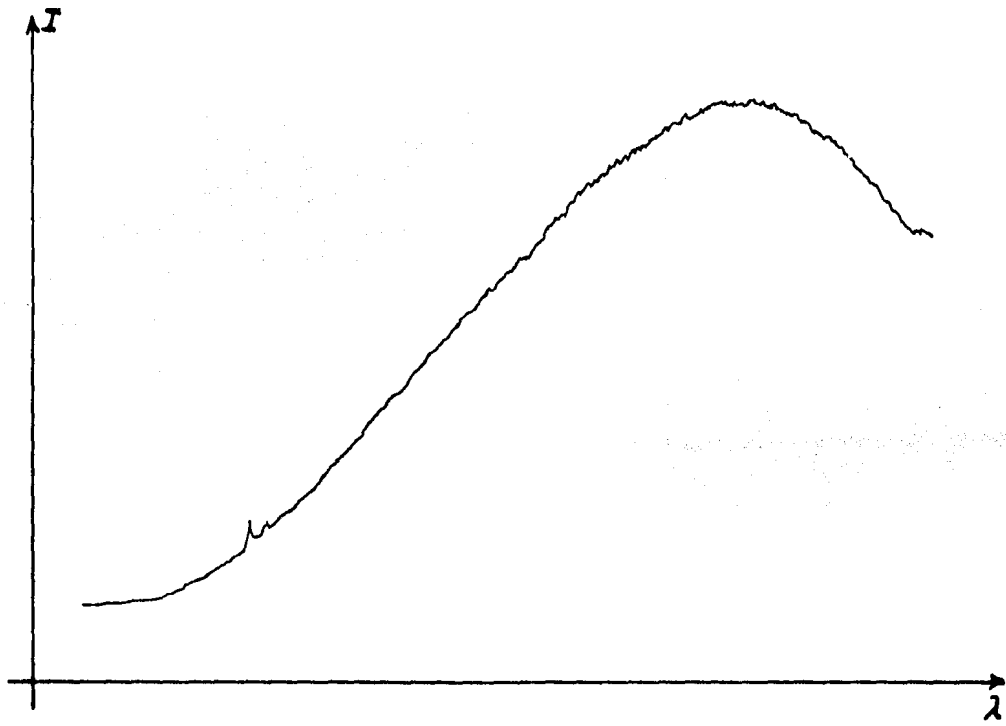
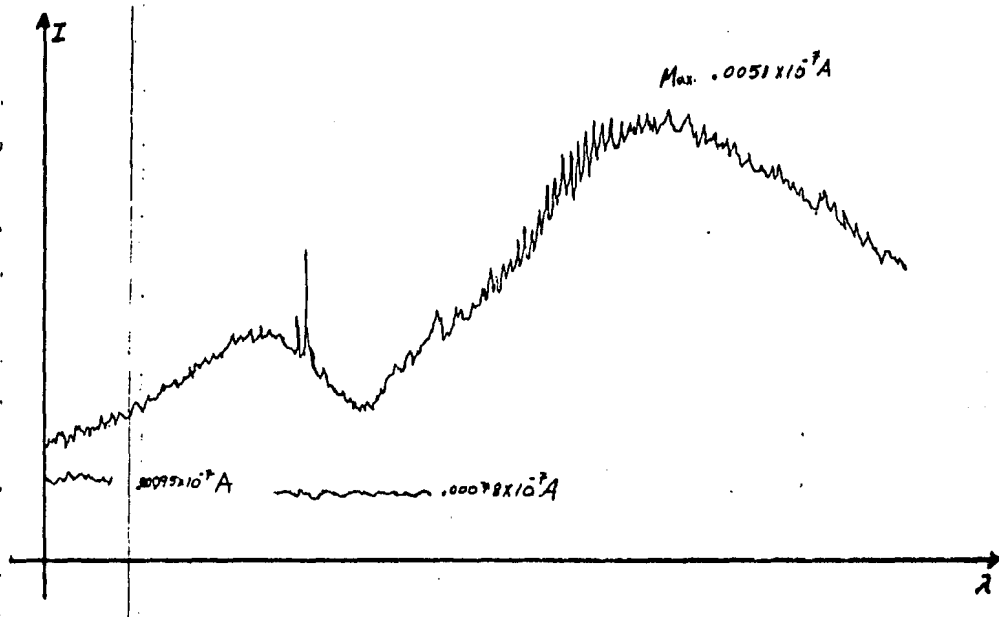


FIG. III.4.- Esquema general del nuevo diseño de la celda para yodo. Totalmente de vidrio y con el mecanismo de control de temperatura.

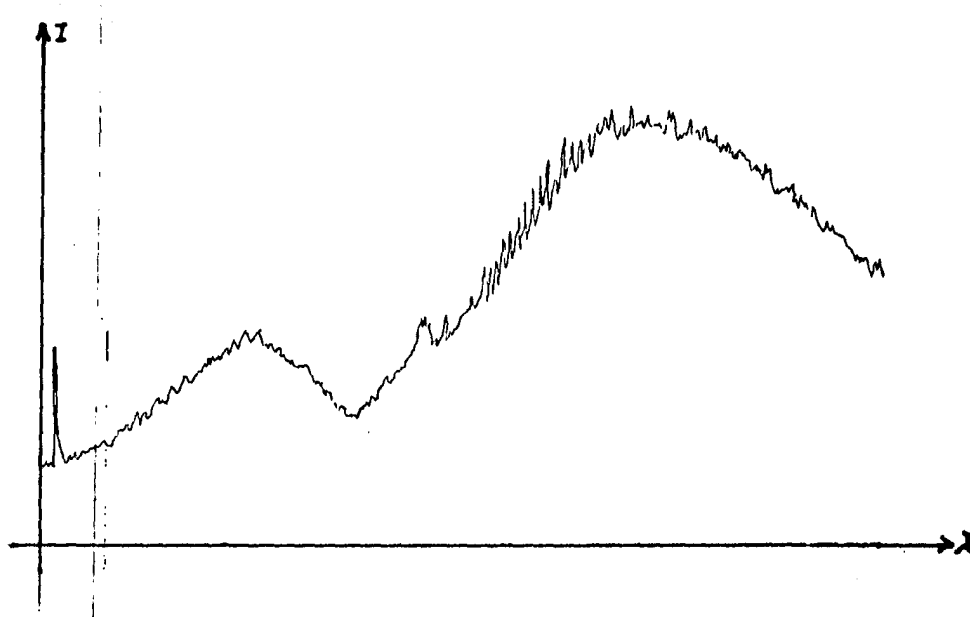
GRAFICAS III



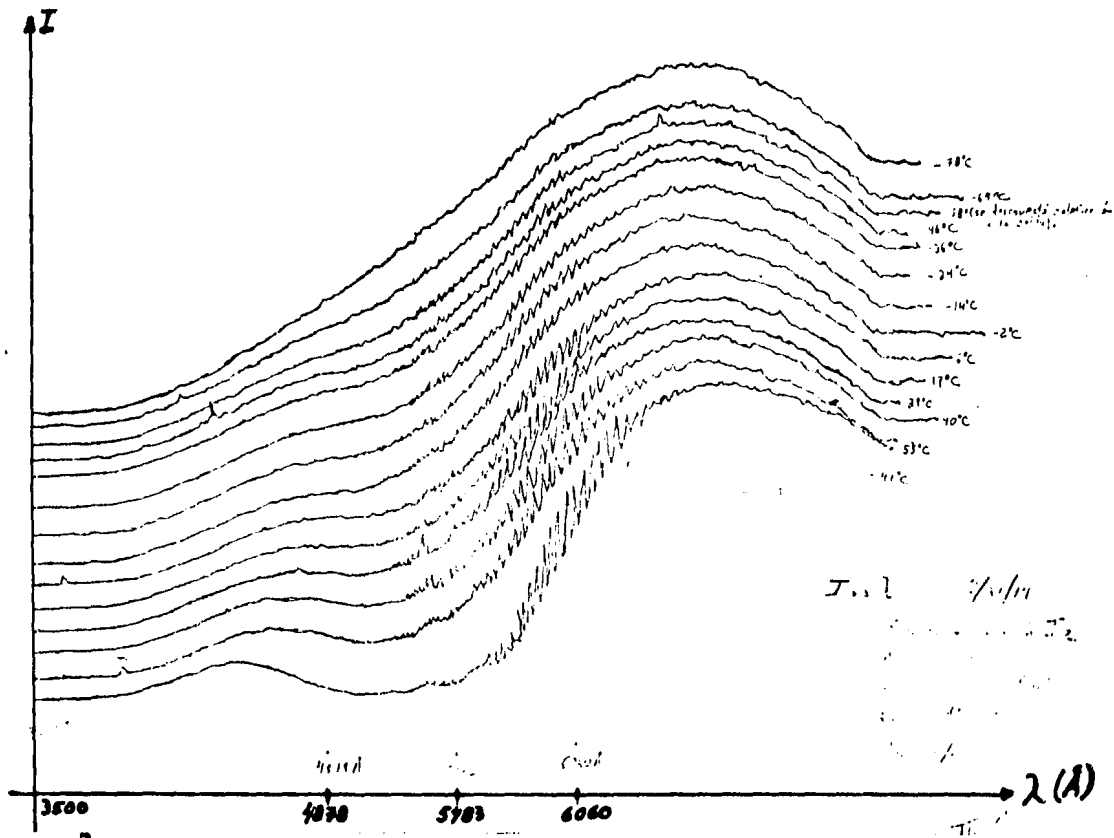
GRAFICA III.1.- Espectro del foco de filamento con pantalla reflectora.



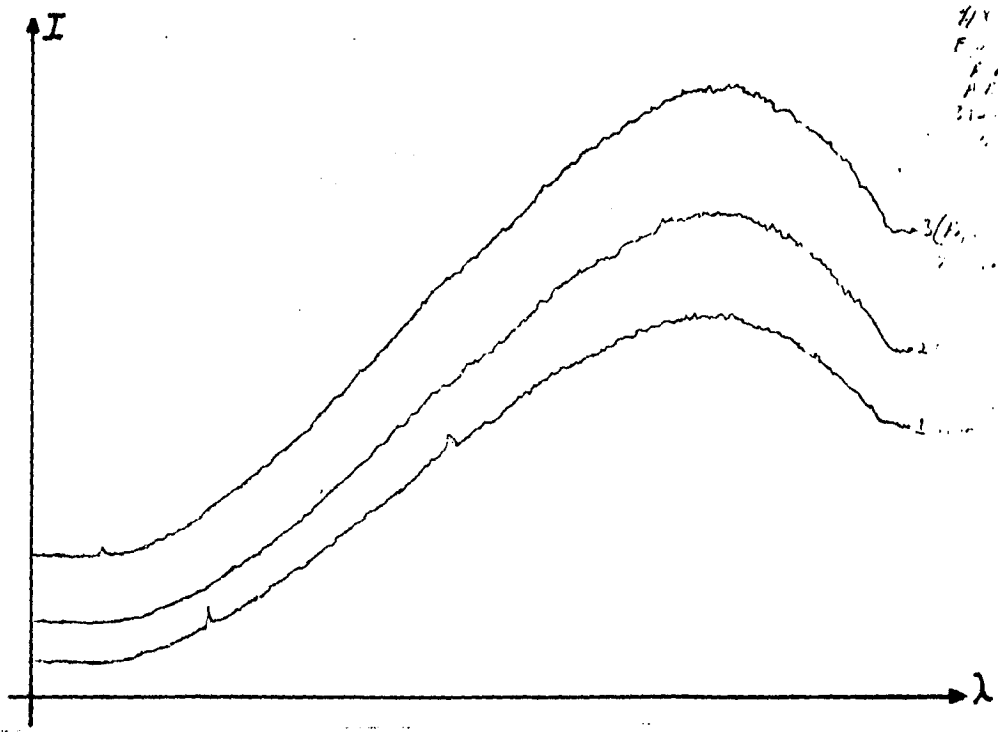
GRAFICA III.2.- Espectro de absorción de I₂ en la región de 3500 a 7500 Å



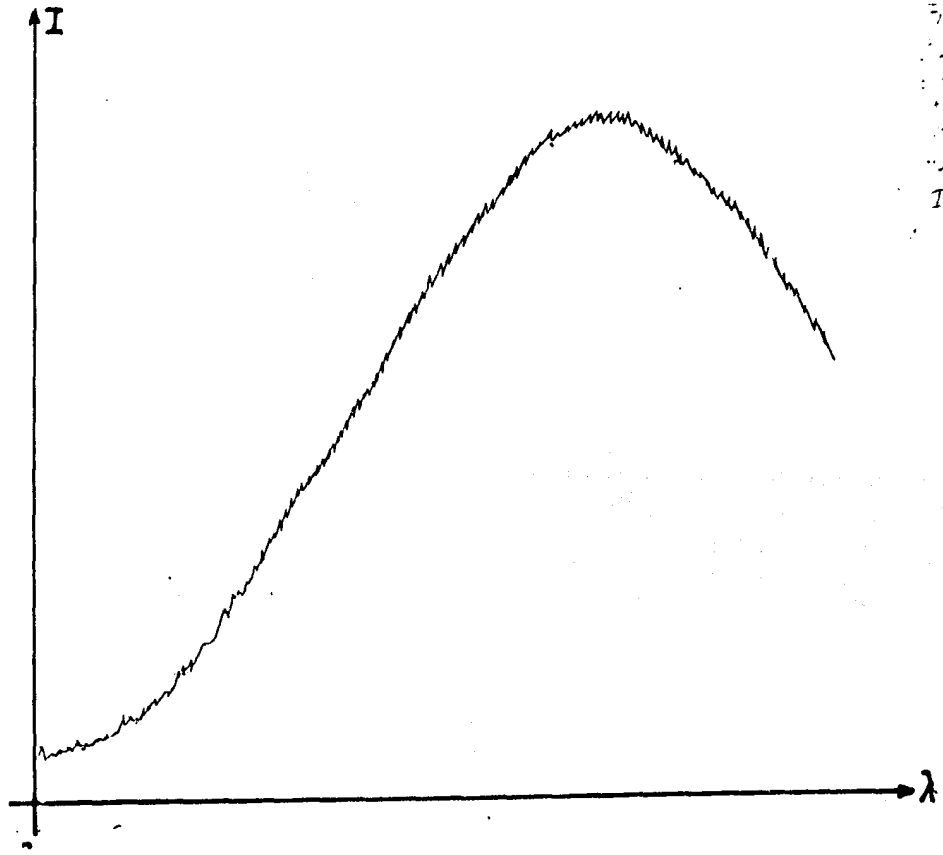
GRAFICA III.3.- Espectro de absorción de I_2 en la región de 3500 a 7500 Å



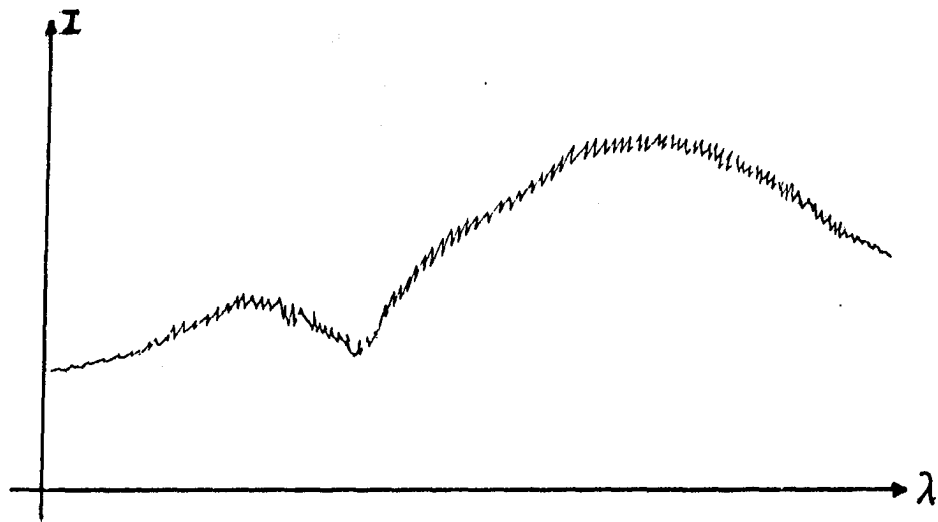
GRAFICA III.4.- Espectro de absorción de I_2 , cambiando la temperatura del recipiente de yodo sólido.



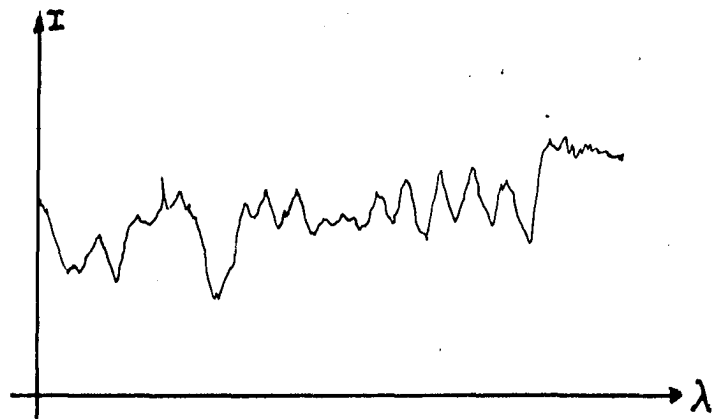
GRAFICA III.5.- Espectro del foco después de 12 hrs. de enfriamiento del depósito de yodo sólido.



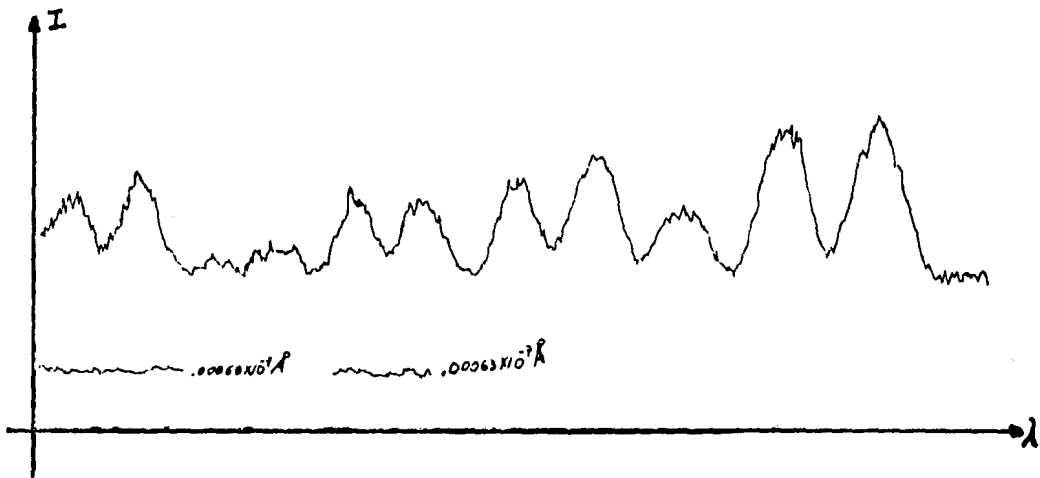
GRAFICA III.6.- Espectro del foco sin pantalla



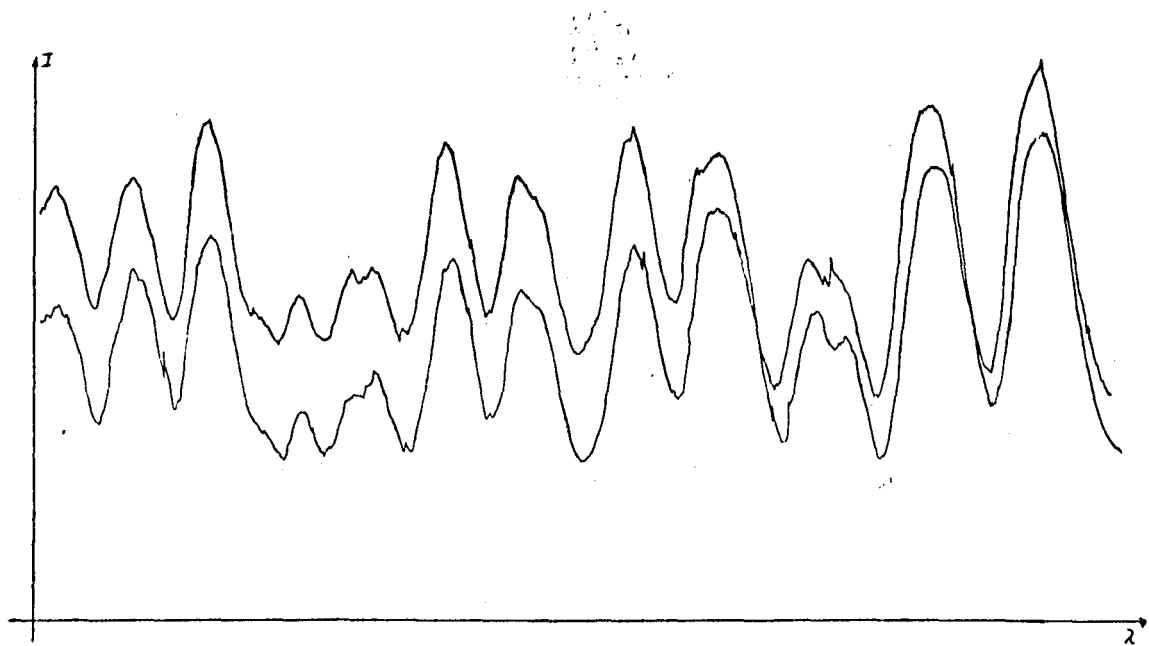
GRAFICA III.7.- Espectro de absorción de I₂, iluminando directamente.



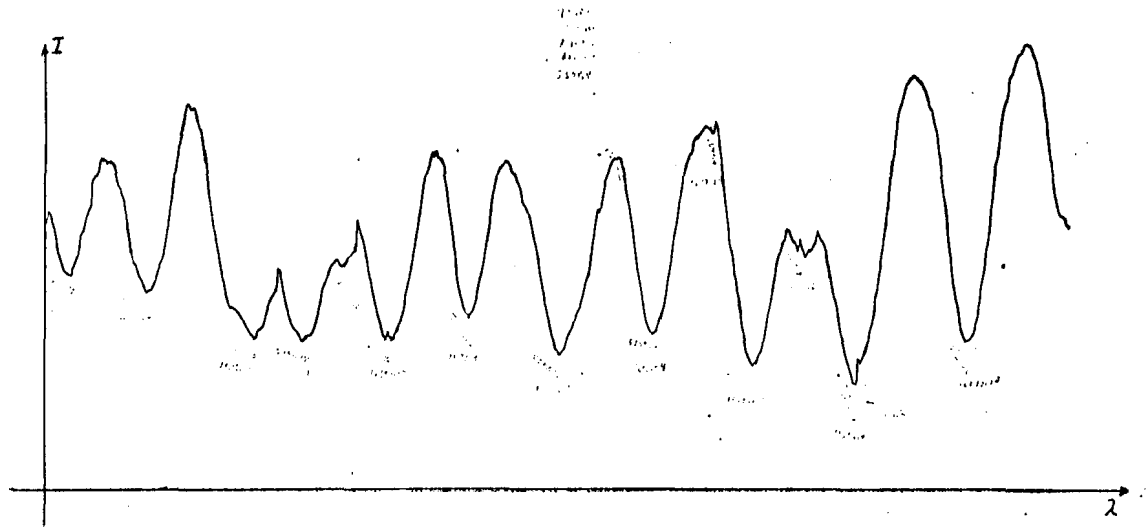
GRAFICA III.8.- Líneas de absorción de I_2 , de 5347 a 5350 Å



GRAFICA III.9.- Líneas de absorción de I_2 , 5348.4 a 5350.5 Å



GRAFICA III.10.- Líneas de absorción de I_2 , de 5348.4 a 5350.5 Å



GRAFICA III.11.- Líneas de absorción de I_2 , de 5348.4 a 5350,5 Å

TABLAS III

T A B L A III. 1

Temperatura fotomultiplicador -24°C

Voltaje del foco 120 V

Cuentas oscuras 140

Voltaje de operación fototubo 1670

T (°C)	C. P. S
-102	7202
- 95	7500
- 87	7667
- 80	7700
- 77	7900
- 68	8000
- 57	8100
- 46	8270
- 38	8800
- 32	9025

T A B L A III. 2

Temperatura fotomultiplicador -25°C
 Voltaje de foco 60 V
 Cuentas oscuras 126
 Voltaje de Operación Fotomultiplicador 1670V

T (°C)	C. P. S
-146	4575.4
-137	4516.2
-135	4471.1
-131	4466.9

Tiempo de espera entre cada medida 45 mm.

T A B L A III. 3

Voltaje foco 72 V
 Temperatura fotomultiplicador -22°C
 Cuentas oscuras 147

T (°C)	C. P. S	σ
-120	7998	60
-122	7990	66
-123	7973	38
-124	7968	44
-126	7900	53
-127	7880	80

T A B L A III.4

Voltaje foco 72 V

Temperatura fotomultiplicador -22°C

Cuentas oscuras 145

T (°C)	C.P.S.	σ
-111	7811	33
-102	7770	31
-105	7726	28
- 97	7708	29
- 95	7757	57
-96.5	7683	23
-97	7664	42
-95	7434	29
-91	7506	37
-92.5	7505	39

T A B L A III. 5

Voltaje foco 120 V

Temperatura fotomultiplicador -24°C

Cuentas oscuras 75

Presión celda 10^{-1} torr

Voltaje fotomultiplicador 1670 V

T (°C)	C.P.S	σ
-30	48 884	163
-30	49 978	138
-35	51 318	170
-41	51 661	103
-50	51 803	85
-60	53 083	161
-60	53 248	134
-95	53 457	86
-96	53 314	109
-97	53 071	133
-98	53 067	225

T A B L A III. 6

Potencia laser 4mw

Cuentas obscuras 80

Voltaje fotomultiplicador 1670

T (°C)	CPS
-120	8048
-110	7673
-103	7643
- 96	7672
- 80	7515
- 77	7547
- 74	7671
- 72	7704
- 69	7593
- 67	7690
- 65	7722
- 62	7696
- 60	7860
- 58	7320
- 56	7437
- 53	7383
- 50	7348
- 47	7444
- 44	7270
- 42	7248
- 39	7450
- 37	7250
-35	7300

T A B L A III. 7

Cuentas oscuras 90

Potencia laser 2W

Voltaje fotomultiplicador 1670V

T (°C)	C. P. S X 10 ³
19	1265
15	1005
12.5	835
10	795
6	700
1	688
-5	670
-9.5	646
-15	639
-21	637
-24	635
-28	636
-30	639

T A B L A III. 8

Potencia laser 2W

cuentas obscuras 85

Voltaje fotomultiplicador 1670 V

T (°C)	C. P. S.	σ
-35	21301	388
-31	21720	246
-25	21792	382
-20	23007	303
-15	23814	482
-10	22200	260
- 5	22788	82
- 0	23006	183
5	28802	396
9	38881	422
14	64328	384

CONCLUSIONES .

El campo de la espectroscopía ha tenido notables aportaciones para enriquecer el conocimiento de la estructura de la materia, desde sus inicios, sus resultados han sido sorprendentes y con diversas aplicaciones, tanto tecnológicas como en otros campos de investigación. Esto ha motivado que su desarrollo en técnicas de investigación continúe hasta nuestros días.

Una de las innovaciones más importantes en la espectroscopía es la introducción de las fuentes de luz laser, ya que sus propiedades de coherencia, monocromaticidad y potencia permiten hacer estudios de mayor precisión. La posibilidad de contar con lasers sintonizables de tinta ha revolucionado las técnicas de espectroscopía y, actualmente, el estudio de transiciones moleculares ocupando esta herramienta constituye un área de investigación que involucra diferentes técnicas particulares.

Un elemento fundamental en el desarrollo de un experimento de espectroscopía es el diseño y construcción de la celda que contiene la sustancia que se desea estudiar y constituye, en algunas ocasiones, el problema más conflictivo en la implementación de un experimento.

En el experimento de absorción de I_2 se presentan los siguientes resultados :

- i) Espectro de absorción en el intervalo de 3500 a 7500 Å .
- ii) Una secuencia de espectros de absorción en la región de 3500 a 7500 Å donde se muestra la variación de la concentración en función de la temperatura.
- iii) Identificación de líneas de absorción de I_2 en la región de

5348.4 a 5350.5 Å .

- iv) Se detectó que la colocación de la llave de evacuación en el primer diseño provocaba que la bomba se contaminara de yodo. Se logró evitar este problema con una modificación en el contenedor de yodo sólido.

En el experimento de detección de fluorescencia de I_2 se presentan los siguientes resultados :

- i) Distintas detecciones de fluorescencia donde se muestra que con la celda diseñada no se logra el control de concentración de yodo que se pretendía.
- ii) Diferentes detecciones de fluorescencia para identificar los factores que afectan la concentración de yodo. Estos factores son: el yodo se deposita en pequeñísimas porciones en las paredes de aluminio, en las uniones de taygon y en las uniones con grasa.
- iii) Dos detecciones de fluorescencia ocupando un recipiente de vidrio y se concluye que éste es un material alternativo para probarlo como único constituyente de la celda.

Considerando las experiencias anteriores se propone un nuevo diseño que suprime el aluminio como material constituyente, las uniones de grasa localizadas cerca del contenedor de vapor y el uso de taygon.

La construcción de la celda se lleva a cabo actualmente, ya que se desea realizar por lo menos dos experimentos:

- 1.- Detección mínima de concentración de yodo por fluorescencia ocupando la técnica de cuenta de fotones.
- 2.- Espectroscopia por efecto optogalvánico.

BIBLIOGRAFIA .

- 1.- Baldwin, G. C. y S. I. Friedman, Rev. Sci. Instrum. 36, 16 (1965) .
- 2.- Bethe, H. A., y R. W. Jackiw, Intermediate Quantum Mechanics, 2a. ed., Benjamin, Nueva York, 1968 .
- 3.- Borowitz, S., Fundamentals of Quantum Mechanics, Benjamin, - 1967 .
- 4.- Brophy, J. J., Basic Electronics for Scientist, Mc. Graw -- Hill, 1970 .
- 5.- Chang, R., Basic Principles of Spectroscopy, Mc. Graw Hill, Nueva York, 1971 .
- 6.- Condon, E. U. y A. Odishaw, Handbook of Physics, Mc. Graw Hill, Nueva York, 1958 .
- 7.- De la Peña Luis, Introducción a la Mecánica Cuántica, CECSA, México, 1980 .
- 8.- Eisberg R. R. Resnick, Física Cuántica, Limusa, 1979 .
- 9.- Foord R., R. Jones, C. J. Oliver, y E. R. Pike, Applied -- Optics, 8, 1975 (1969) .
- 10.- Gerstenkorn S., P. Luc y A. Perrin, Journal of Molecular - Spectroscopy 64, 56 (1977) .
- 11.- Halliday D. y R. Resnick, Física, Parte 2, CECSA, México, - 1982 .
- 12.- Hecht, E. y A. Zajac, Optica, Fondo Educativo Interamericana, México, 1974 .

- 13.- Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure; -
Vol. I: Spectra of Diatomic Molecules, 2a. ed., 1950;
Vol. III: Electronic Spectra and Electronic Structure of -
Polyatomic Molecules, 1966; Van Nostrand, Princeton, New -
Jersey.
- 14.- Hofman, H. y S. R. Leone, J. Chem. Phys., 69, 641 (1978) .
- 15.- Kuzmann, V., Quantum Chemistry, Academic Press, New York,
1957 .
- 16.- King, G. W., Spectroscopy and Molecular Estructure, Holt, -
Rinehart, and Winston, Nueva York, 1964 .
- 17.- Landau, L. D. y E. M. Lifshitz, Mecánica Cuántica No-Relati-
vista, Ed. Reverté, España, 1967 .
- 18.- Levi Led, Applied Optics, Vol. II., *Wiley, New York, 1980*
- 19.- Levine Ira, Espectroscopía Molecular, Editorial A C, España,
1980 .
- 20.- Pringsheim, Peter, Fluorescence and Phosphorescence, Inters
cience, New York, 1949 .
- 21.- Saxón, D. S., Elementos de Mecánica Cuántica, Ed. Easo, Mé-
xico, 1968 .
- 22.- Simmons J. D. y J. T. Hougen, Jornal A. Physics and Chemis-
try 81A, 25 (1977) .
- 23.- Tipler P. A., Física Moderna, Urmo, España, 1976 .
- 24.- Woodward P. M., Proc. Cambr. Phil. Soc. 44, 404 (1948)
- 25.- Yariv, A., Quantum Electronics, 2a. Ed., Wiley, New York, -
1975 .