



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

ENEP ARAGÓN

**“MEDICIÓN DE LA ABSORCIÓN ÓPTICA EN
PLASMAS”**

T E S I S

Para obtener el título de:

INGENIERO MECÁNICO-ELÉCTRICO.

P R E S E N T A

CORTÉS RUBIO MANUEL



Director de Tesis:

Dr. Stephen Muhl Saunders

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN
MATERIALES-UNAM**

2005

m346820



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

Prefacio

Una vez terminado este trabajo, y viendo el título de la tesis, pareciera ser que las palabras *MEDICIÓN DE LA ABSORCIÓN ÓPTICA EN PLASMAS*, resultan un poco ambiguas y demasiado ambiciosas en este momento, la razón principal es que, al haber desarrollado este trabajo en un instituto de investigaciones en materiales, tal vez se busquen muchos fundamentos teóricos y la presentación de muchos resultados experimentales de mediciones de absorción aplicadas a una técnica experimental en la síntesis de algún material; sin embargo, mas bien este trabajo pretende presentar el diseño del aparato para lograr estos fines, fundamentado con bases teóricas y algunos experimentos realizados.

Por lo anterior parece sensato separar la parte del experimento y las aplicaciones, así como desglosar un poco el contenido del mismo, a fin de dar un pequeño panorama antes de leer este trabajo.

El Aparato.

El objetivo central que busca el presente trabajo de tesis, es diseñar y desarrollar un espectroscopio de absorción, que tenga alta sensibilidad y gran estabilidad, en el análisis de muestras "pasivas" (sustancias que no emiten radiación). Aunado a este objetivo, deseáramos extender nuestro estudio a muestras que sí emiten radiación (p.e. plasmas).

El primer objetivo representaría la construcción de un espectrofotómetro, que a pesar de que ya existe en el mercado, nuestra propuesta además de sugerir algunas etapas originales, abarata significativamente el costo en comparación de los equipos que se encuentran en el mercado, ya que prácticamente todos los elementos de este dispositivo son utilizados en un sistema de espectroscopia de emisión, equipo con el que ya se contaba en el laboratorio.

El segundo objetivo es más ambicioso, ya que el análisis de muestras que emiten radiación representa sortear serias dificultades técnicas que estos procesos implican. Cabe señalar que en este tipo de estudios no existe mucha literatura reportada.

Como se verá al final de este trabajo, el primer objetivo quedó totalmente cubierto, mientras que el segundo estuvo condicionado a un tipo específico de radiación.

La Aplicación.

El diseño de este dispositivo tiene como tarea determinar, en función de los espectros de absorción de sustancias, parámetros termodinámicos y termoestadísticos involucrados (p.e. temperatura y concentración) y que son sumamente útiles en muchos campos de la

“A mis padres Luisa y Manuel, que aunque no pueden entender gran parte de lo que esta escrito en este trabajo, buena parte les corresponde, ya que cuando me di cuenta de lo que esta haciendo, ya tenia gran parte del camino recorrido”.

ciencia. Específicamente éste está encaminado a brindar información en la formación de películas delgadas asistidas por plasma.

La estructura del trabajo.

La presentación de este trabajo es bastante tradicional:

El capítulo 0, "INTRODUCCIÓN", es una perspectiva histórica sobre el desarrollo e importancia de la técnica de espectroscopia de absorción.

En el capítulo I, "MOTIVACIÓN", se describe el experimento que M.A. Child desarrolló auxiliándose en la técnica de espectroscopia de absorción, para determinar algunos parámetros termodinámicos que se llevaban a cabo durante unos depósitos de películas delgadas asistidos por plasmas.

En el capítulo II, "DEFINICIONES Y CONCEPTOS BÁSICOS", es la parte más compleja por lo técnico que resultan algunos conceptos. Esta parte tiene la finalidad de presentar la justificación teórica a la parte física de los procesos de absorción tanto atómica como molecular.

En el capítulo III, "INSTRUMENTACIÓN", se describe de forma somera los componentes y el funcionamiento de un espectroscopio de absorción básico.

El capítulo IV, "DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA", es la parte sustancial del trabajo, ya que es aquí donde se presentan, de forma detallada y específica, las etapas de nuestro sistema.

El capítulo V, "RESULTADOS Y DISCUSIONES", presenta dos espectros de absorción analizados con nuestro sistema y la comparación de estos con los obtenidos en un sistema que ya existe en el mercado; aunado a una discusión comparativa.

El capítulo VI, "CONCLUSIONES", resume los resultados anteriores complementados con una breve discusión sobre los alcances del sistema.

En el capítulo VII, "TRABAJO A FUTURO", se analizan las diferentes vertientes de aportación que podrían complementar este trabajo.

En el capítulo VIII, "ANEXOS", se incluye una breve justificación teórica de mecánica cuántica, así como también el desarrollo de la ecuación de Schrodinger para un átomo monoeléctrico, a fin de entender un poco en que consiste el proceso de cuantización. Además se agregan también diagramas y datos técnicos de los fabricantes de los dispositivos que utilizamos en este trabajo, así como los carteles, relacionados con la tesis, presentados en diferentes congresos tanto nacionales como internacionales.

De esta manera espero que quienes lean este trabajo, encuentren en él algún dato que les pueda resultar importante en sus estudios.

Ciudad Universitaria, D. F. a 1 de Febrero de 2005.

Agradecimientos

Para la realización de esta tesis conté con la ayuda invaluable de todos mis compañeros del laboratorio de Materia Condensada y Criogenia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M. (Fermín, Martín, Juancho, Jairo, Omar, Wendy, José Antonio y Esteban), así como la coordinación de la Dra. Sandra Rodil y el Dr. Stephen Muhl (mi asesor) y el apoyo técnico del Mat. Hermilo Zarco y del Quím. Miguel Ángel Canseco, así como mis sinodales: Ing. Juan Gastaldi Pérez, Ing. Julio Bernal Vázquez, Ing. José Luis García Espinosa e Ing. Fernando Macedo Chagolla, por la revisión de este trabajo.

Ciudad Universitaria, D. F. a 1 de Febrero de 2005.

Contenido

CAPÍTULO 0

Introducción (7)

CAPÍTULO I

Motivación (10)

CAPÍTULO II

Definiciones y Conceptos Básicos (12)

- 2.1.-PRIMERA PARTE: ¿Cuánta energía se absorbe? (12)
 - 2.1.1.-Desarrollo de la ley de Beer-Lambert (12)
- 2.2.-SEGUNDA PARTE: ¿En qué se usa la energía que se absorbe? (15)
 - 2.2.1.-Espectroscopia atómica (15)
 - 2.2.2.-Relación entre la espectroscopia de emisión y absorción (18)
 - 2.2.3.-Espectroscopia molecular (19)
 - 2.2.4.-Absorción y especies absorbentes (24)
- 2.3.-TERCERA PARTE: Averiguación de parámetros termodinámicos (27)
 - 2.3.1.-Plasma en equilibrio termodinámico (27)
 - 2.3.2.-Relación del coeficiente de absorción con la temperatura (28)

CAPÍTULO III

Instrumentación (31)

- 3.1.-Síntesis de un sistema básico en la medición de absorción (31)
- 3.2.-Fuente de luz (32)
- 3.3.-Monocromador (33)
 - 3.3.1.-Dispersión de la luz policromática (34)
 - 3.3.2.-Rejilla de difracción (35)
- 3.4.-Fibra óptica (37)
- 3.5.-Recipientes para la muestra (39)
- 3.6.-Fotomultiplicador (39)
 - 3.6.1.-Principios del funcionamiento de un fotomultiplicador (40)
 - 3.6.2.-Caracterización de los fotomultiplicadores (41)
- 3.7.-Demultiplexor. (43)

3.8.-Programa de Adquisición de Datos DDDA (44)

CAPÍTULO IV

Descripción del sistema (47)

4.1.-Problemática con los sistemas convencionales (47)

4.2.-Características de nuestro sistema (48)

4.3.-Funcionamiento (48).

CAPÍTULO V

Resultados y Discusiones (52)

CAPÍTULO VI

Conclusiones (53)

CAPÍTULO VII

Trabajo a futuro (54)

CAPÍTULO VIII

Anexos (55)

A1.-Construcción de la ecuación de Schrödinger (55)

A2.-Solución temporal de la ecuación de Schrödinger (56)

A3.-Desarrollo de la ecuación de Schrödinger para un átomo monoeléctrico (59)

A4.-"Medición de la absorción óptica en plasmas", cartel presentado en el "XLVI congreso internacional de física". (64-I)

A5.-"Measurement Optical Absorption in Plasmas", cartel presentado en "Materials Meeting 2003". (64-II)

Referencias (65)

CAPÍTULO 0

Introducción

La espectroscopia de absorción es una técnica capaz de detectar, determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, así como los compuestos que de ella se puedan derivar.

Los espectros de absorción son objeto de investigación en muchos trabajos espectroscópicos, entre los que figuran el análisis espectral atómico por absorción y los trabajos de medición de la potencia de los osciladores de las rayas espectrales. La investigación de espectros de absorción permite obtener datos importantes sobre los procesos que transcurren en la capa absorbente, las concentraciones de partículas absorbentes, la temperatura, el carácter y la cantidad de las colisiones de átomos e iones, la velocidad de los movimientos colectivos de las partículas, etc. Los espectros de absorción se utilizan también para fines metrológicos. Deben mencionarse también las múltiples investigaciones de los espectros de absorción de objetos cósmicos: las atmósferas de las estrellas y del Sol, el medio interestelar y la atmósfera terrestre.

Los inicios de esta técnica se remontan al año de 1802, cuando Wollaston observó la luz solar, de la cual hasta entonces se había considerado que su espectro era un continuo, sin embargo después de sus estudios se pudo saber que en realidad no ocurría ésto ya que existían líneas oscuras en prácticamente todo el intervalo del visible.

Más tarde Fraunhofer, en el año de 1814, encontró el mismo fenómeno diseñando algunos dispositivos capaces de poner en evidencia la existencia de líneas oscuras en el rango del visible del espectro solar.

Posteriormente, en el año de 1832, Brewster, quien antes se había interesado por el estudio de los espectros de algunos vapores, pensó que tal vez las líneas de Fraunhofer se debían a la presencia de ciertos vapores que abundaban en la atmósfera, de lo que dedujo que un gas sometido a determinadas condiciones emite una serie de radiaciones capaces también de absorberlas.

En 1860 Kirchhoff demostró la presencia de ciertos elementos en la atmósfera. Los experimentos de Fraunhofer, y de Bunsen, en 1861 establecieron los fundamentos de un nuevo método de análisis espectroquímico explicando la presencia de las líneas oscuras del espectro solar, así como la utilidad analítica tanto de la emisión como de la absorción.

Word, en el año de 1902, realizó un experimento similar al de Kirchhoff que demuestra la relación entre la emisión y la absorción. Este experimento consistió en una ampollita, que contiene en su interior unos trocitos de sodio, que se evaporan cuando se

le suministra una cierta cantidad de calor. En estas condiciones no se observa ningún efecto óptico, pero si a la ampolla se le irradia con una lámpara que contiene fuertes cantidades de sodio (que emite las líneas 589.0 y 589.6 nanómetros), el vapor de la ampolleta brilla con una luz amarilla característica del espectro del sodio. Este fenómeno ocurre porque algunos de los átomos de sodio, en estado fundamental, absorben un cuanto de energía, pasando a un nivel energético superior que se denomina nivel excitado. Al volver a su estado fundamental emite una luz amarilla característica del sodio. Si de alguna manera impedimos que la luz emitida por la llama llegue a la ampolleta, la emisión cesa (ver figura 1).

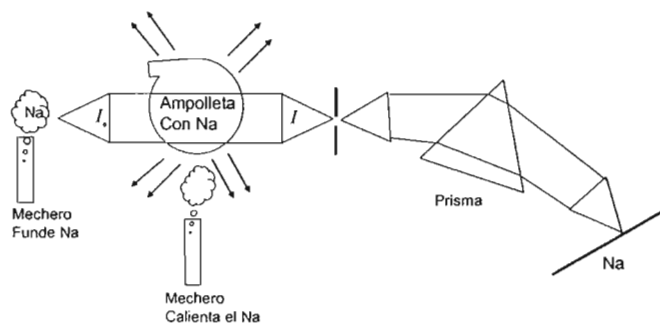


Figura 1: Experimento de Wood en 1902

Por la analogía con la resonancia acústica, Word aplicó el término de resonancia al fenómeno que tenía lugar en la ampolleta y llamó a las líneas que emitían y absorbían átomos de sodio, líneas de resonancia. Llevó a cabo experiencias que demostraban la posibilidad de emplear estos fenómenos de resonancia para detectar trazas de mercurio. Éste fue, probablemente, uno de los primeros análisis realizados por espectroscopia de absorción atómica. Sin embargo, Word no tuvo ninguna aceptación entre los químicos y espectroscopistas de la época, quienes se mostraron mucho más interesados en la espectroscopia de emisión.

Sería hasta el año de 1924, cuando Angerer y Joos estudiaron los espectros atómicos de absorción de los metales del grupo del hierro y dos años después Frayne y Smith los del indio, aluminio, galio y talio. En 1927 Hughes y Thomas estudiaron la absorción y los efectos de resonancia del vapor de mercurio en aire por absorción atómica, perfeccionando los experimentos de Word.

Hasta el año 1955 no se obtuvieron las primeras aplicaciones reales de la espectroscopia de absorción atómica, que fueron realizadas por Alan Walsh en Australia y Alkemade en Holanda.

Alan Walsh empezó sus trabajos en absorción atómica completamente solo, en 1952, tardando una semana en cristalizar esta nueva técnica. Enseguida se dio cuenta de que lo primero que debería hacer era medir con cierta precisión la absorción. Para ello

tomó de su laboratorio el mechero y el atomizador de un fotómetro de llama y con una lámpara de sodio y un monocromador, que le prestaron, realizó sus primeros experimentos. Para trabajar con otros elementos distintos al sodio, utilizó una fuente de emisión continua, que era de lo único que disponía, pero encontró que su sistema monocromador no tenía la resolución suficiente para medir absorción alguna, puesto que las líneas de emisión eran muy estrechas. Para solucionar este problema, puesto que no disponía de un mejor monocromador, pensó que se deberían utilizar fuentes luminosas que emitieran líneas tan estrechas como las que se iban a medir. De esta forma descubrió que el mejor monocromador para realizar mediciones de absorción era una lámpara fabricada interiormente del elemento que se desee medir la absorción.

En 1954, en el Instituto de Física de la Universidad de Melbourne, en Australia, se efectuó una demostración del equipo de absorción atómica diseñado por Alan Walsh. Este espectrofotómetro presentaba todos los componentes esenciales que hoy pueda tener un equipo moderno. Era un equipo de haz doble, con un obturador o chopper, una lámpara de cátodo hueco, una llama con atomizador, un sistema electrónico y un registrador gráfico (ver figura 2).

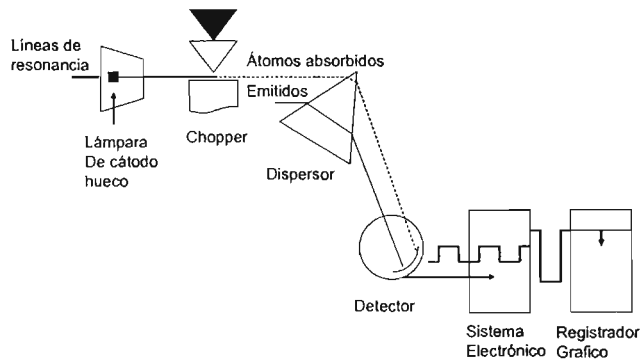


Figura 2: Espectrofotómetro de Absorción Atómica De Alan Walsh.

A pesar de ya haber transcurrido más de 50 años, el funcionamiento básico de cualquier espectroscopio de absorción no difiere mucho al de éste; de hecho nuestro diseño, como se verá mas adelante, en esencia es muy similar.

CAPÍTULO I

Motivación

El 18 de septiembre de 1992, la revista *Physics Letters*, publicó el artículo *Detection of CH₃ during CVD growth of diamond by optical absorption*, en el cual un grupo de trabajo del Departamento de Física de la universidad de Wisconsin-Madison, encabezado por M. A. Childs, determinaron probables picos de absorción de la molécula de acetileno (C₂H₂), compuesto que es considerado como el precursor en la formación de diamante.

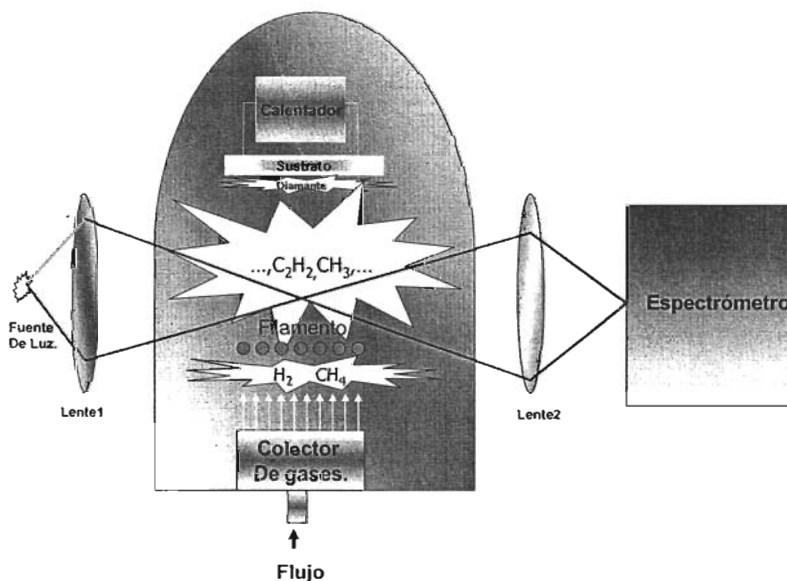


Figura 3. Diseño experimental del sistema de M. A. Childs, para determinar probables picos de absorción de la molécula de acetileno (C₂H₂).

El montaje del sistema consistió en una cámara de vacío con dos entradas de flujo, uno de ellos de metano (CH₄) y el otro de hidrogeno (H₂). Ambos gases al entrar a la cámara se recombinan y esta mezcla de gases pasa a través de un arreglo de ocho filamentos de tungsteno (de 0.25 mm de diámetro y 1.9 cm de longitud) que se encuentran a una temperatura de 2600 K; esta etapa funciona como un catalizador, es decir aquí las moléculas de la mezcla de gases adquieren más energía, dando paso a la formación de nuevas especies más complejas, como el radical metilo (CH₃) y acetileno

(C_2H_2); el depósito de estos vapores ocurre a tan sólo 1.5 cm de los filamentos, en donde se coloca un sustrato de silicio (de 9.5 cm de largo, 1.3 cm de ancho y 0.5 mm de espesor) que durante el experimento se encuentra a 1100 K (ver figura 3). Las concentraciones del metano van desde 0.25 % al 7 % (99.75 % al 93 % para el hidrógeno), manteniendo la presión a 20 Torr, y fijando un flujo a 100 sccm.

Mediante la técnica de *absorción óptica* se ha notado que entre los filamentos y el tungsteno se produce una cantidad apreciable del radical metilo (CH_3), ya que en su espectro de absorción aparece un pico característico de este compuesto a 216.4 nm bajo las condiciones antes mencionadas.

En el caso particular en el que el porcentaje de metano (CH_4) es del 2%, entre los 190 y 206 nm, de su espectro de absorción, aparecen picos que el autor relaciona con la absorción del acetileno (C_2H_2) (figura 4).

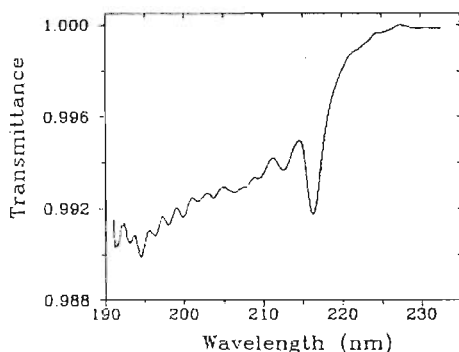


Figura 4. Gráfica de longitud de onda vs transmitancia, en la que se hacen patentes picos de absorción a los que M. A. Childs, relaciona con la molécula de acetileno (C_2H_2).

Los autores al analizar dicha muestra, mediante microscopía electrónica y espectroscopia Raman (línea característica a 1332 cm^{-1}), pudieron constatar el aumento en las concentraciones de diamante bajo estas últimas condiciones.

Por último es de mencionar que, los autores además de determinar la presencia del radical metilo (CH_3) y de acetileno, también basándose en el *espectro de absorción*, pudieron cuantificar las concentraciones del primero.

CAPÍTULO II

Definiciones y Conceptos Básicos

Los estudios de espectroscopia de absorción atómica en general consisten en tres pasos, primeramente determinar cuanta energía es absorbida por una muestra, luego averiguar en que tipo de procesos fue utilizada dicha energía y, por último, determinar los parámetros termodinámicos involucrados. La primera parte es sumamente sencilla, ya que la Ley de Beer-Lambert nos brinda esta información y no sólo eso, sino que además relaciona esta cantidad con el grosor de la muestra de estudio y la concentración de la misma. La segunda parte es mucho mas compleja, ya que implica determinar cuales son las energías permitidas para cada unos de los grados de libertad de las moléculas que integran la muestra de estudio. Razón por la cual antes de abordar este caso, que es el más general, haremos un pequeño repaso de espectroscopia de absorción atómica, que nos ofrece una menor cantidad de grados de libertad de estudio (de hecho sólo es uno), para posteriormente pasar al caso molecular. En la última sección de este capítulo, se presentará el desarrollo teórico que da pie a la averiguación de parámetros termodinámicos, específicamente la temperatura en un proceso de ionización.

2.1.-PRIMERA PARTE: ¿Cuánta energía se absorbe?

2.1.1.-Desarrollo de la ley de Beer-Lambert

Para hacer una deducción de esta ley antes que nada debemos tener claro el término *transmitancia*. Consideremos un haz de radiación, antes y después de haber atravesado una capa de solución de una especie absorbente, de concentración c y de grosor b . Después de la interacción entre los fotones y las partículas absorbentes, el potencial del haz se atenúa de p_0 a p (ver figura 5).

De esta manera, la transmitancia la podemos definir como:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (2.1.1.1)$$

O en notación porcentual tenemos:

$$\% T = \frac{P}{P_0} \times 100 \quad (2.1.1.2)$$

De tal forma que, la *absorbancia* de una solución está definida como

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{p_0}{p} \quad (2.1.1.3)$$

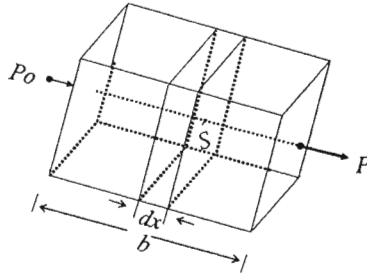


Figura 5. Atenuación de un rayo con potencia p_0 , después de atravesar una solución con c moles por litro y de longitud b .

Consideremos un bloque de materia absorbente (figura 5) y un haz de radiación monocromática de potencia p_0 que incide perpendicularmente a la superficie de éste. Después de haber atravesado una longitud b del material, que contiene n partículas absorbentes, la potencia disminuye por efectos de absorción hasta llegar a p . Ahora bien, tomemos en cuenta una sección transversal del bloque con un área S y un espesor infinitesimal dx . Dentro de esta sección hay dn partículas absorbentes, y asociada a cada partícula podemos imaginar una superficie en la que se producirá la captura fotónica. A la proyección del área total de estas superficies de captura se le designará como dS y así la relación entre el área de captura y el área total será dS/S , de donde esta relación representa la probabilidad de captura de fotones dentro de esta sección.

Por otro lado, la potencia p_x del haz que entra en la sección es proporcional al número de fotones por centímetro cuadrado y por segundo, de tal forma que dp_x representará la cantidad eliminada por segundo de radiación dentro de la sección; de tal suerte que la fracción absorbida será entonces $-dp_x/p_x$ y esta relación es igual a la probabilidad media de captura, obteniéndose la siguiente igualdad:

$$-\frac{dp_x}{p_x} = \frac{dS}{S} \quad (2.1.1.4)$$

De donde el signo menos indica la reducción de p .

Sabiendo que dS representa la suma de áreas de captura, tenemos que esta diferencial debe ser proporcional al número de partículas:

$$dS = \alpha \cdot dn, \quad (2.1.1.5)$$

De donde a α suele denominársele *sección transversal de captura*.

Combinando (2.1.1.4) y (2.1.1.5) e integrando de 0 a n tenemos que:

$$-\int_{p_0}^p \frac{dp_x}{p_x} = \int_0^n \frac{\alpha \cdot dn}{S} \quad (2.1.1.6)$$

Resolviendo esta ecuación tenemos:

$$-\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\alpha \cdot n}{S} \quad (2.1.1.7)$$

Transformando a logaritmo en base 10, tenemos:

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{\alpha \cdot n}{2,30S} \quad (2.1.1.8)$$

Ahora bien la *sección transversal* S la podemos expresar en términos del volumen del bloque de tal forma que:

$$S = \frac{V}{b} \quad (2.1.1.9)$$

Sustituyendo (2.1.1.9) en (2.1.1.8) tenemos que:

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{\alpha \cdot nb}{2,30V} \quad (2.1.1.10)$$

Si sabemos que n/V tiene unidades de concentración (número de partículas por centímetro cúbico) y que podemos transformar estas unidades a moles por litro obtenemos:

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{6,02 \times 10^{23} \alpha \cdot bc}{2,30 \times 10^3} \quad (2.1.1.11)$$

Reuniendo todas las constantes en un sólo término ϵ llegamos a la expresión:

$$\log \frac{p_0}{p} = \epsilon \cdot bc = A \quad (2.1.1.12)$$

Donde A es la absorbancia y las unidades de b son *cm*, las de c son *moles × litro*, y las de ϵ están dadas por $\frac{\text{litros}}{\text{mol} \times \text{cm}}$.

2.2.-SEGUNDA PARTE: ¿En qué se usa la energía que se absorbe?

2.1.2.-Espectroscopia Atómica

Cuando suministramos una determinada cantidad de energía a un átomo cualquiera, que se encuentre en su estado fundamental en un estado energético E_0 , esta energía es absorbida por el átomo, de tal forma que se incrementa el radio de giro de sus electrones de la capa externa llevando al átomo a un nuevo estado energético E_1 , estado que se denomina estado excitado (figura 6).

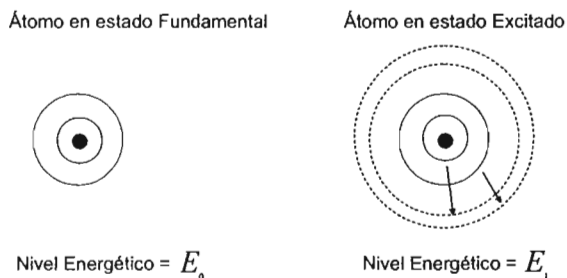


Figura 6: Representación de los estados fundamental y excitado de un átomo.

La cantidad de energía necesaria para llevar un átomo de su estado fundamental al excitado la llamaremos energía de excitación E , que será:

$$E = E_1 - E_0$$

Hay varias formas de en que se puede suministrar la energía a un átomo que se encuentra en un estado fundamental a fin de que pueda pasar a un estado excitado, como pueden ser: térmicamente, eléctricamente, por medio de un rayo láser, por inducción electromagnética, etc.

Cuando un átomo excitado regresa a su estado fundamental cede una determinada cantidad de energía cuantitativamente idéntica a su energía de excitación, pero esta vez el camino para lograr ésto (a diferencia de la excitación) será de sólo una manera, emitiendo radiaciones a longitudes de onda perfectamente bien determinadas (figura 7).

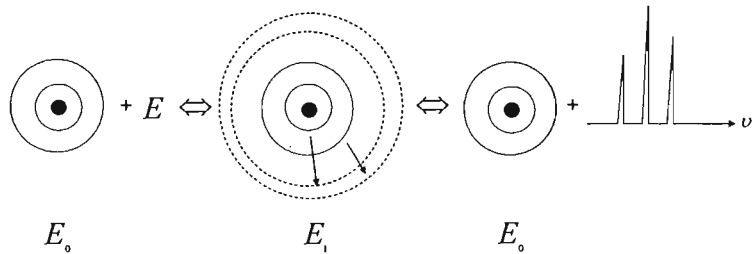


Figura 7: Representación grafica del postulado de Planck

Planck postuló este fenómeno de la siguiente manera:

“Cuando un átomo en estado excitado se encuentra en equilibrio con átomos en estado fundamental emitiendo una serie de radiaciones, a diferentes longitudes de onda, características para cada uno de los elementos”.

Este postulado se puede escribir de la siguiente manera:

$$Me^* \Leftrightarrow Me^0 + \eta\nu_1 + \eta\nu_2 + \eta\nu_3 + \dots$$

A la representación grafica de las intensidades de emisión de esas radiaciones, en función de las longitudes de onda, se le llama espectro de emisión.

Al estudiar los espectros de emisión de elementos del sistema periódico, observamos fácilmente que todos ellos presentan unos máximos de energía, pero siempre a diferentes longitudes de onda y con distinta intensidad.

Por ejemplo, al estudiar los espectros del calcio y el magnesio, dos elementos que se encuentran situados en la misma columna de la tabla periódica, por lo que sus reacciones químicas son muy parecidas, sin embargo desde el punto de vista espectroscópico son muy diferentes, ya que el Calcio alcanza dos picos máximos a 239 y 422 nm, mientras que el Magnesio los tiene situados a muy diferente longitud de onda (ver figura 8).

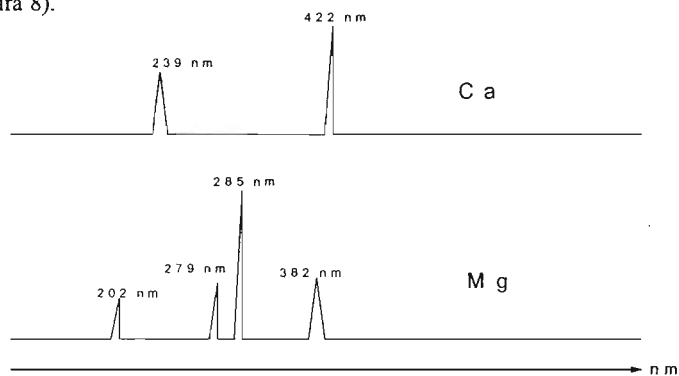


Figura 8: Espectros de calcio y magnesio, en donde se observa que el calcio alcanza dos picos máximos a 239 y 422 nm, mientras que el magnesio los tiene situados a muy diferente longitud de onda.

De lo anterior se concluye que, el hecho que cada elemento presente sus máximos de energía a muy diferentes longitudes de onda, así como también con muy diferentes intensidades, nos permitirá, simplemente estudiando la localización de los máximos de energía en un espectro, identificar y diferenciar unos elementos de otros. Es decir realizar un análisis únicamente cuantitativo. A continuación se muestra una serie de elementos con sus respectivos intervalos de longitudes de onda de interés (ver figura 9).

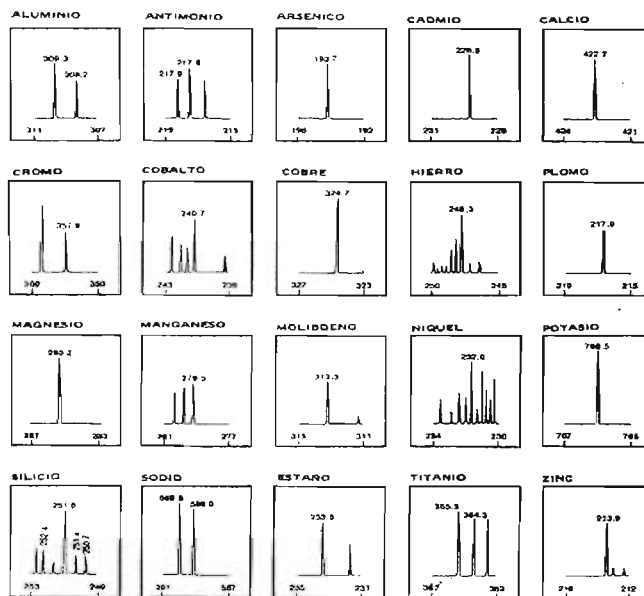


Figura 9: Espectros característicos de algunos elementos que integran la tabla periódica de elementos.

Un dato importante es la relación que existe entre la intensidad de emisión de cada elemento, a su longitud de onda característica y su concentración, que son proporcionales (aunque no necesariamente la relación es lineal). Este fenómeno va a permitir comparar intensidades de emisión, a una longitud de onda determinada, de elementos de concentración conocida con otros de concentración totalmente desconocida.

2.2.2.-Relación entre la espectroscopia de emisión y absorción

Como ya vimos, la ecuación de Planck tiene una forma reversible, que nos permite desplazarnos en un sentido u otro de acuerdo a si un átomo está siendo excitado o si está

emitiendo radiación producto del regreso de los electrones a su nivel fundamental. Si el aporte de energía es grande, la mayoría de los átomos se encontrarán en un nivel excitado, lo cual nos permitirá medir la energía emitida, precisamente por los átomos excitados, a sus diferentes longitudes de onda características y, por consecuencia, poder hacer un análisis cuantitativo y cualitativo por medio de espectroscopia de emisión. Si, por el contrario, la energía que suministramos a los átomos es inferior al caso anterior, un considerable número de ellos se quedarán en su estado fundamental.

Según el postulado de Planck (Ver figura 10), cuando los átomos se encuentran con las mismas radiaciones que ellos son capaces de emitir, se producirá una absorción de las radiaciones por los átomos en estado fundamental, desplazándose el equilibrio hacia la izquierda, o sea pasando los átomos del estado fundamental al excitado, por lo que la ecuación que se muestra en la figura antes citada se desplazaría de derecha a izquierda, produciéndose una absorción de esas radiaciones por los átomos en estado fundamental.

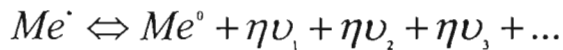
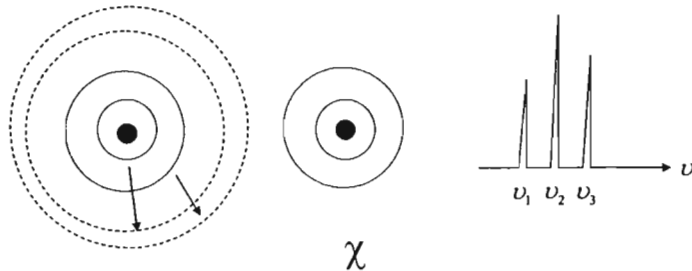


Figura 10: Representación esquemática de la dualidad de los procesos de emisión y absorción.

El estado anteriormente indicado, consistente en la absorción de radiaciones a determinadas longitudes de onda por cualquier medio absorbente, se llama espectroscopia de absorción. En el caso particular en el que el medio absorbente, son átomos en estado fundamental, se llama Absorción Atómica.

2.2.3.-Espectroscopia molecular

Energía de las moléculas

Cualquier partícula en movimiento posee una *energía cinética* como resultado de su movimiento en el espacio que se conoce como *energía de translación*. Considerando las moléculas de un gas, a presiones no muy elevadas, se puede suponer que ellas se mueven libremente por el espacio en el volumen ocupado por el gas, aunque ocasionalmente choquen unas con otras, y por tanto poseen una *energía de translación*, E_T . Pero las moléculas también pueden *rotar alrededor de su centro de gravedad* y poseerán entonces una *energía cinética de rotación*, E_R ; además la posición de los

átomos que forman los enlaces en la molécula puede variar ya sea respecto a su longitud o ángulo, originándose una *energía potencial y cinética de vibración*, E_v , en la molécula, y la distribución de los electrones aporta a la molécula una energía potencial y cinética debida a la posición y movimiento de ellos denominada *energía electrónica*, E_e .

La energía total de la molécula es la suma de todas ellas:

$$E_{total} = E_{traslacion} + E_{rotacion} + E_{vibracion} + E_{electronica}$$

Energía de traslación molecular, para una molécula gaseosa en una dirección x , y , o z es $1/2kT$, por tanto su energía de traslación en el espacio es: $E_T = (3/2)kT$, donde k es la constante de Boltzman. La molécula puede moverse en la dirección x , y o z , es decir la posición de la molécula en el espacio, por el movimiento de traslación, puede describirse en las tres coordenadas, es decir hay tres grados de libertad para el movimiento de traslación, entendiéndose por grados de libertad el número de coordenadas necesarias para describir la posición de las partículas en el espacio.

Energía de rotación molecular: La energía de rotación de un cuerpo se puede describir por su energía cinética de rotación: $E_c = 1/2mv^2$ o utilizando el momento angular de rotación, $P_{Rotacion} = I\omega$, pero dado que para un cuerpo que se encuentra a una distancia r de un punto fijo, su momento de inercia es $I = mr^2$; por lo tanto esta energía cinética de rotación se expresa como: $E_c = 1/2I\omega^2$.

La rotación para dos masas, m_1 y m_2 , unidas por una barra, de longitud r , se puede asimilar al modelo fisico del rotor rígido, donde el momento de inercia, I , se puede describir por:

$$I = m_1r_1 + m_2r_2$$

Si r_1 y r_2 son las distancias de las masas m_1 y m_2 al centro de gravedad, entonces

$$m_1r_1 = m_2r_2,$$

Como $r = r_1 + r_2$ se puede decir que

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$$

Reemplazando estas expresiones en la ecuación del momento de inercia I se tiene que:

$$I = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} r^2 \quad \text{o} \quad I = \mu.r^2$$

Donde μ es la masa reducida.

Para las moléculas, las energías de rotación permitidas se obtendrían de las soluciones de la ecuación de Schrödinger o utilizando las restricciones cuánticas a la ecuación de la física clásica.

Las restricciones cuánticas se expresan más fácilmente en función de las restricciones del momento angular que de la energía. Se encuentra además que los valores permitidos del momento angular son múltiplos de la magnitud $h/2$, donde h es la constante de Planck.

Los momentos angulares que están permitidos para una molécula diatómica en el caso cuantico vienen dados por la expresión del momento angular:

$$I\omega = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \quad \text{con } J = 0,1,2,\dots \text{ siendo el número cuántico rotacional.}$$

Como la energía cinética de rotación es $E_c = 1/2 I \omega^2$, teniendo en cuenta las restricciones cuánticas al momento angular, entonces las energías permitidas de rotación para esta molécula serán

$$E_{\text{rotacion}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Una molécula puede rotar alrededor de tres ejes que pasan por el centro de gravedad de ella y que son perpendiculares entre sí, es decir, hay tres grados de libertad de rotación para la molécula. En el caso especial de la rotación de una molécula en la que los átomos están colocados en una línea, una molécula lineal, la rotación es comparable a la de una varilla, sólo la rotación alrededor de los dos ejes perpendiculares a la longitud de la molécula constituyen rotaciones del sistema, por tanto para las moléculas lineales sólo hay dos grados de libertad de rotación.

Energía vibracional molecular. La forma en que vibran las moléculas puede abordarse bajo el modelo de dos masas unidas por un resorte, considerando que los resortes cumplen la ley de Hooke. Esta ley establece que cuando la masas se desplazan de su posición de equilibrio experimentan una fuerza de restitución que actúa para que regresen a su posición de equilibrio, siendo esta fuerza proporcional al valor del desplazamiento. Si F es la fuerza restauradora y x el desplazamiento, entonces

$$F = -Kx$$

Donde K es la constante de fuerza del resorte. Para las moléculas K representa la fuerza del enlace, si el valor es grande representa un enlace fuerte.

El desplazamiento de las masas de su posición de equilibrio, x , por alargamiento o contracción del resorte, y los posteriores desplazamientos u oscilaciones para recuperar la posición de equilibrio generan un movimiento que es una función periódica del tiempo. Si se hacen medidas de x para diferentes tiempos, t , se encuentra que x varía con el sen o cos de t , según

$$x = A \text{Sen}(2\pi \cdot \gamma \cdot t) \text{ o } x = A \text{Cos}(2\pi \cdot \gamma \cdot t)$$

Con γ siendo la frecuencia de oscilación.

Como $F = ma = m \frac{d^2 x}{dt^2}$, y la fuerza restauradora para el sistema de dos masas está dada por $F = -k(x_2 - x_1)$, donde x_2 y x_1 son los desplazamientos de cada masa, y entonces

$$-k(x_2 - x_1) = m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} \quad \text{y} \quad k(x_2 - x_1) = m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2}$$

Reemplazando $x_1 = A_1 \text{Sen}(2\pi \gamma t)$ y $x_2 = A_2 \text{Sen}(2\pi \gamma t)$ en las ecuaciones anteriores, derivando y simplificando se llega a

$$\frac{4\pi^2 \gamma^2}{K} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$

$$\text{Con } \gamma = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Siendo γ la frecuencia natural del sistema o la frecuencia natural de oscilación o vibración del enlace, K la constante de fuerza del enlace y m la masa reducida de los dos átomos que forman el enlace.

Las energías permitidas de vibración de la molécula se determinan por la ecuación de Schrödinger. La forma en que se introducen las restricciones cuánticas en un sistema vibratorio viene dada, en parte, por la ecuación de Planck de sus estudios sobre la energía de vibración de un cuerpo caliente que emite radiación:

$$E_{\text{vibracion}} = h\gamma_{\text{clasica}}(\nu + 1/2), \text{ donde } \nu = 0, 1, 2, \dots \text{ es el número cuántico de vibración.}$$

Remplazando γ se tiene

$$E_{\text{vibracion}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} (\nu + 1/2)$$

Esta expresión indica las energías de vibración para una molécula diatómica.

Si se hace incidir sobre las moléculas de CO o Cl₂ radiación infrarroja y algunas de estas radiaciones tienen energía igual a la diferencia de energía entre dos de los niveles vibracionales de la molécula, absorberá la radiación y pasará a un nivel vibracional más alto, observándose bandas de absorción en la región del infrarrojo, es decir se obtendrá el espectro de absorción infrarrojo característico para estas sustancias. Las reglas de la mecánica cuántica, a partir de las soluciones de la ecuación de Schrödinger, establecen que se llevan a cabo transiciones para $\Delta n = \pm 1$, es decir que la molécula sólo puede modificar su energía de vibración a la inmediatamente mayor o menor de las energías permitidas, se encuentran sin embargo excepciones a esta regla.

En las moléculas diatómicas homonucleares como H_2 , N_2 , O_2 , su movimiento de vibración no genera cambios en la distribución espacial de la carga y no absorben radiación infrarroja. En el caso de moléculas diatómicas heteronucleares como CO y HCl, la diferencia de electronegatividades genera dipolos y los movimientos vibratorios generan una distribución espacial de la carga produciéndose un cambio neto del momento dipolar, μ , es decir $\Delta\mu \neq 0$. La molécula puede tener un momento dipolar mayor o menor en la configuración alargada o comprimida o deformada por los cambios en los ángulos de enlace, o sea que la magnitud de las cargas oscilará cuando la molécula vibre. Estas cargas oscilantes pueden estar en fase con el campo eléctrico de la radiación, de forma que para cada vibración el campo impulsa a la molécula a vibrar más cuando el campo eléctrico de la radiación tiene la misma frecuencia que la de vibración de la molécula, de esta manera la radiación transfiere energía a la molécula. Para que ésto ocurra, la molécula debe tener un momento dipolar oscilante. Así las moléculas o enlaces que por simetría u otros factores presenten momento dipolar neto igual a cero no presentarán absorción en la región infrarroja.

Si se considera una molécula como si sus átomos fuesen masas puntuales y como si los enlaces que mantienen unidos a los átomos fuesen muelles o resortes, se tiene una estructura flexible, no rígida; bajo este modelo una molécula se puede asemejar a un sistema de bolas mantenidas juntas por resortes y estos sistemas flexibles pueden vibrar. Pero ¿cuántas formas de vibración puede presentar dicho modelo o una molécula o cuáles serían los grados de libertad de vibración de una molécula?

En el caso en que una molécula esté constituida por n átomos y para cada partícula independiente existan tres grados de libertad de traslación, entonces para la molécula se tendría un total de $3n$ grados de libertad, donde n es el número de átomos. Así para el CO el número de grados de libertad totales serían $3 \times (2) = 6$ y para el benceno C_6H_6 serían $3(12) = 36$.

Energía electrónica molecular. A temperatura ambiente, muchas moléculas tienen la configuración electrónica que les confiere la energía más baja, estado que se denomina estado fundamental, es decir la configuración que las hace más estables. Todas las moléculas, sin embargo, pueden tener otras configuraciones de sus electrones o, como se dice, otros estados electrónicos; éstos son de una energía mayor y, en general, de una energía mucho mayor que la del estado fundamental y se denominan estados electrónicos excitados. La energía que tiene la molécula en los diferentes estados electrónicos que le son permitidos está cuantizada.

Se puede obtener información sobre los estados excitados calentando las moléculas en un arco o chispa eléctrica, de forma que dichos estados excitados estén ocupados y se pueda estudiar la emisión de radiación cuando regresen a la configuración electrónica del estado fundamental. Generalmente se encuentra que la radiación emitida corresponde a la región del visible y del ultravioleta, radiación con energías del orden de 1 a 100 eV, las cuales son mayores que las correspondientes a las regiones del infrarrojo y microondas. También se estudian las configuraciones electrónicas de alta energía haciendo incidir radiación visible o ultravioleta sobre una muestra a temperatura ambiente para medir la radiación absorbida y poder deducir acerca del estado excitado alcanzado.

Es difícil describir la forma en que los electrones se encuentran ordenados en los diferentes estados electrónicos que puede tener una molécula. Los estudios sobre la configuración de los electrones en una molécula se realizan con base en la ecuación de Schrödinger y aún para una molécula pequeña como el CO, con 14 electrones, ha sido imposible calcular las energías de sus diferentes configuraciones electrónicas. Se toman los resultados de las medidas espectrales para obtener información sobre las energías relativas de estos diferentes ordenamientos electrónicos. Así, si en una molécula cambia la energía de uno de sus electrones cambia la energía total de la molécula.

Con cada configuración electrónica la molécula puede vibrar y rotar tal como lo hace en la configuración electrónica del estado fundamental. Cuando se considera el paso de un electrón de la molécula –o transición electrónica– desde el estado fundamental a un estado excitado, ($\Delta n = 1$), también ocurren transiciones de la molécula a otro estado vibracional y rotacional (de acuerdo con las reglas de selección se debe cumplir: $\Delta n, \Delta j, \Delta v, = \pm 1$). Lo anterior lleva a que las bandas de absorción electrónica de las moléculas sean muy complicadas y sólo se puede obtener una banda de absorción amplia y generalmente poco detallada. Para algunas moléculas en estado gaseoso, a veces, se obtienen bandas con estructura fina que permiten hacer estudios de los niveles vibracionales del estado excitado.

Resumiendo: La molécula, como un todo, tiene tres grados de libertad de traslación y tres grados de libertad de rotación o dos grados de libertad de rotación si es lineal; entonces la diferencia entre el número de grados de libertad totales y los de traslación y rotación serán los grados de libertad de vibración de la molécula. Así, para el agua, molécula no lineal, los grados de libertad de vibración serían: $3(3) - 3 - 3 = 3$. Para el CO₂, molécula lineal, serían $3(3) - 3 - 2 = 4$ grados de libertad de vibración o modos de vibración: Para el benceno se esperarían $3(12) - 3 - 3 = 30$ modos de vibración.

Las moléculas están formadas por átomos y estos por núcleos y electrones. Si la energía de un electrón varía en la molécula, cambia la energía de la molécula. No se acostumbra asignar un número de grados de libertad para la energía electrónica de la molécula, aunque estrictamente, habría de hecho, tres veces el número de electrones de la molécula.

2.2.4.-Absorción y especies absorbentes

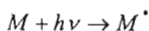
Experimentalmente se sabe que, para la espectroscopia de absorción en las regiones del ultravioleta y el visible, las absorptividades molares (ϵ) van desde cero hasta magnitudes de 10^5 , además se sabe que para un pico determinado, la magnitud de dicha absorptividad (ϵ), depende de la sección transversal de captura de la especie absorbente y de la probabilidad que tenga lugar una transición que absorba dicha energía. La relación de estos parámetros viene dada por:

$$\epsilon = 8.7 \times 10^{19} PA$$

Donde:

P es la probabilidad de transición y A es el área de la región transversal en cm^2 (en el caso de las moléculas orgánicas este valor se estima en alrededor de 10^{15}cm^2). Para las transiciones permitidas por la mecánica cuántica, que dan bandas de absorción fuertes ($\epsilon_{\text{max}} = 10^4 - 10^5$), los valores de P respectivos van de 0.1 a 1. Los picos que tienen absorptividades menores a 10^3 se consideran de baja intensidad y les corresponden probabilidades inferiores a 0.01.

La absorción de radiación de una especie atómica o molecular M, es un proceso que implica la excitación electrónica de la especie en cuestión, lo cual se representa como:



Donde M^* representa la especie electrónicamente excitada. Cabe mencionar que la vida media de esta especie es del orden de 10^{-9} s, y su existencia termina por medio de uno de los diversos procesos de relajación. El tipo más común de relajación implica la conversión de la energía de excitación en calor y se representa como:



Además de este proceso existen muchísimos más, por ejemplo la descomposición de M^* originando nuevas especies, a este proceso se le llama *relajación fotoquímica*. Alternativamente, la relajación puede implicar reemisión de radiación fluorescente o fosforescente.

Dado que la vida de M^* es tan pequeña que su concentración en cualquier instante es despreciable. Además que la cantidad de energía térmica desprendida por la relajación es por lo general no detectable. Por lo cual podemos considerar que las mediciones de absorción son *no perturbativas*.

Para el caso de la absorción de radiación visible y ultravioleta, la absorción de la radiación proviene de la excitación de los electrones enlazantes, por lo que las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces que existen en las especies estudiadas. De esta manera la espectroscopia de absorción es sumamente valiosa para la identificación de grupos funcionales de una molécula, sin embargo, el poder de la espectroscopia de absorción en el visible y el ultravioleta va más allá, ya que también sirve para determinar en forma cuantitativa los compuestos que contienen grupos absorbentes. En particular es de gran utilidad distinguir tres tipos de transiciones electrónicas y clasificar las especies absorbentes en base a ellas. Las tres transiciones consideradas contienen (a) electrones π, σ y n , (b) electrones d y f y (c) electrones de transferencia de carga.

Absorción que implica electrones π, σ y n : Todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética, ya que todos contienen electrones de valencia que pueden ser excitados a niveles superiores de energía. Las energías de excitación asociadas a los electrones que forman los enlaces más sencillos son suficientemente elevadas para que la absorción por ellos esté restringida a la región llamada del ultravioleta de vacío ($\lambda \leq 185 \text{nm}$). Las dificultades experimentales asociadas con el ultravioleta de vacío son muy grandes, por esto la mayoría de las

investigaciones espectrofotométricas de compuestos orgánicos utilizan la región de longitudes de onda superiores a 185 nm. De esta manera la absorción de radiación ultravioleta y visible, se reduce a un número limitado de grupos funcionales (llamados cromóforos) que contienen electrones de valencia con energías de excitación relativamente bajas.

Los electrones que contribuyen a la absorción por una molécula orgánica son (a) aquéllos que participan directamente en la formación del enlace entre átomos y que están asociadas a más de un átomo y (b) los electrones no enlazantes o externos que no participan y están localizados alrededor de átomos.

El enlace covalente tiene lugar, π , σ y n , ya que los electrones que forman el enlace están distribuidos alrededor de centros atómicos de tal manera que se minimizan las fuerzas repulsivas de Coulomb entre estos centros. Las zonas entre átomos que están ocupadas por electrones enlazantes se llaman *orbitales moleculares* y se pueden considerar como el resultado de la superposición de *orbitales atómicos*. Cuando se combinan dos *orbitales atómicos* aparece un *orbital molecular enlazante* de baja energía o un *orbital antienlazante* de elevada energía.

Los orbitales moleculares asociados a los enlaces sencillos se designan como *orbitales sigma* (σ) y los electrones correspondientes son los electrones σ , la distribución de densidad de carga de un orbital sigma es rotacionalmente simétrica alrededor del eje de enlace.

El doble enlace de una molécula orgánica contiene dos tipos de *orbitales moleculares*; un *orbital sigma* σ corresponde a un par de *electrones enlazantes* y un *orbital molecular* π asociado a otro par. Los *orbitales* π se forman por la superposición paralela de *orbitales atómicos* π . Su distribución de carga se caracteriza por un plano nodal (región de baja densidad de carga) a lo largo del eje del enlace y una densidad máxima en las regiones por encima y por debajo del plano. Además de los electrones σ y π , muchos compuestos orgánicos contienen electrones no enlazantes. Estos electrones que no participan se designan por el símbolo n .

Las energías de los diferentes tipos de orbitales moleculares difieren significativamente. Generalmente, el nivel de energía de un electrón no enlazante está entre los niveles enlazante y antienlazante π y σ . Las transiciones electrónicas ente ciertos niveles de energía pueden tener lugar por absorción de radiación, y las formas de lograrlo son básicamente cuatro:

Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$. En estas transiciones un electrón de una molécula en un orbital σ enlazante es excitado al correspondiente *orbital antienlazante* por absorción de radiación. La energía necesaria para provocar una transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$ es grande y corresponde a frecuencias radiantes en la región del ultravioleta de vacío. El metano por ejemplo, que tiene sólo enlaces sencillos C-H y puede, por tanto, sólo experimentar transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$, presenta un máximo de absorción a 125 nm.

Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$. Los compuestos saturados que contienen átomos con pares de electrones que no participan (electrones no enlazantes) son capaces de dar transiciones $n \rightarrow \sigma^*$. En general, estas transiciones requieren menos energía que las del tipo

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ y pueden producirse por radiación de la región entre 150 y 250 nm, apareciendo la mayoría de los picos de absorción por debajo de 200 nm.

Transiciones $n \rightarrow \pi^$ y $\pi \rightarrow \pi^*$.* La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia de absorción a compuestos orgánicos se basa en transiciones de electrones n o π al estado excitado π^* , ya que las energías que se requieren para estos procesos conducen a picos en una región espectral más conveniente (200 a 700 nm). Ambas transiciones requieren la presencia de un grupo funcional que suministre los orbitales π . Hablando estrictamente, es a estos centros absorbentes insaturados a los que se les aplica el término *cromóforo*.

Las absorptividades molares de los picos asociados a la excitación al estado n , π^* son generalmente bajas y normalmente oscilan entre 10 y 100 L cm⁻¹mol⁻¹, mientras que los valores para transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, por otro lado, caen normalmente en el intervalo entre 1000 y 10 000 L cm⁻¹mol⁻¹.

Absorción que implica electrones d y f: La mayoría de los iones de los metales de transición absorben en la región ultravioleta o visible del espectro electromagnético. Para la serie de los lantánidos y actínidos, los procesos de absorción resultan de transiciones electrónicas de electrones $4f$ y $5f$; para los elementos de la primera y segunda serie de los metales de transición, los responsables son los electrones $3d$ y $4d$.

Absorción que implica transferencia de carga: Las especies que implican *transferencia de carga* tienen particular importancia, con fines analíticos, ya que las absorptividades molares son muy altas ($\epsilon_{max} \geq 10000$). Así, estos complejos suministran unos medios de elevadísima sensibilidad para la detección y determinación de especies absorbentes. Muchos complejos inorgánicos presentan absorción por *transferencia de carga* y se llaman por tanto complejos de transferencia de carga. Los ejemplos más comunes de tales complejos incluyen los complejos fenólico y de tiocianato de hierro (III), el complejo de yoduro del yodo molecular y el complejo ferro/ferricianuro responsable del color azul de Prusia.

Para que un complejo presente un espectro por transferencia de carga, es necesario que uno de sus componentes tenga características de donador de electrones y el otro componente tenga características de aceptor de electrones. La absorción de la radiación implica entonces la transferencia de un electrón desde el donador hasta un orbital que está muy asociado con el aceptor. En consecuencia, el estado excitado es el producto de un tipo de proceso oxidación/reducción interno. Este comportamiento difiere del cromóforo orgánico, donde el electrón en el estado excitado está en un orbital molecular formado por dos o más átomos.

2.3.-TERCERA PARTE: Averiguación de parámetros termodinámicos para el caso de plasmas.

El plasma es uno de los sistemas que más interés de estudio ha despertado, ya que en este sistema se promueve de una manera muy importante la excitación de átomos y

moléculas, además que sus aplicaciones en la formación de películas delgadas ha tenido un auge importante, por lo cual es indispensable averiguar parámetros termodinámicos inherentes a los procesos atómicos que en él se desarrollen. Al final de esta sección de hará ver como si conocemos el coeficiente de absorción es posible determinar la temperatura del plasma.

2.3.1.-Plasma en equilibrio termodinámico

El plasma es uno de los sistemas que más interés de estudio a despertado, ya que en este sistema se promueve de una manera muy importante la excitación de átomos y moléculas,

Si el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico es posible calcular las densidades de partículas de todas las especies en función del estado termodinámico del plasma. Vamos a resumir las relaciones más importantes para analizar este estado de equilibrio termodinámico (ET).

A. MAXWELL. En ET la distribución de velocidad de cada especie del gas se describe por la distribución maxwelliana,

$$f^M(\vec{v}) \equiv \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$$

m representa la masa de la especie en cuestión y v la velocidad de la partícula relativa a un fluido sin movimiento.

B. BOLTZMANN. El cociente entre la densidad de partículas n_l de una especie particular (molécula, átomo o ion) en un nivel excitado superior l con respecto a la densidad de partículas en un nivel inferior k está dado por la *relación de Boltzmann*:

$$\frac{n_l}{n_k} = \frac{g_l}{g_k} e^{-\epsilon_{kl}/kT}$$

Aquí g_l y g_k representan a las degeneraciones de los niveles l y k , respectivamente, y $\epsilon_{kl} = |\epsilon_l - \epsilon_k|$ es la diferencia de energía entre los niveles. Es posible relacionar n_l con el número total de partículas de la especie particular, $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$,

$$\frac{n_l}{n_1} = \frac{\sum_{l=1}^{l_{\max}} n_l}{\sum_{l=1}^{l_{\max}} n_l} = \frac{1}{g_1} \sum_{l=1}^{l_{\max}} g_l e^{-\epsilon_l/kT} = \frac{Z(T)}{g_1}$$

Donde $Z(T)$ es la función de partición para la especie considerada,

$$Z(T) \equiv \sum_{l=1}^{l_{\max}} g_l e^{-\epsilon_l/kT} = g_1 + g_2 e^{-\epsilon_2/kT} + \dots$$

C. SAHA. Para cada especie, la densidad de iones positivos, simplemente cargados, en el nivel fundamental, n_1^+ , y la densidad correspondiente en el nivel k están relacionadas con la densidad de electrones libres, n_e , mediante la ecuación de Saha:

$$\frac{n_e n_1^+}{n_k} = 2 \frac{g_1^+}{g_k} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon_{k1}/kT}$$

Aquí g_1^+ es la degeneración del nivel fundamental del ion. Esta relación puede interpretarse como una versión de "la ley de acción de masas" o como una consecuencia de la relación de Boltzmann anterior. Es posible escribir también

$$\frac{n_e n_i}{n} = 2 \frac{Z_i}{Z} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon_i/kT},$$

con $n_i = n_1^+ + n_2^+ + \dots$ densidad total de iones de la especie en cuestión. Se tiene, en unidades SI,

$$\left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} = 2.42 \times 10^{21} m^{-3} K^{-3/2}$$

D. PLANCK. Los fotones, en ET, obedecen a la distribución de Planck,

$$B_\nu(T) \equiv \frac{2h\nu^3 / c^2}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

2.3.2.-Relación del coeficiente de absorción con la temperatura

El coeficiente de absorción se puede descomponer como la suma de una componente discreta y una continua, de tal forma que:

$$k(\nu) = k_l(\nu) + k_c(\nu) \quad (2.3.2.1)$$

Dado que $k_l(\nu)$, depende de la frecuencia a la cual se absorbe, debe existir una función P_ν , tal que normalizada:

$$\int_{\text{linea}} P_\nu d\nu = 1 \quad (2.3.2.1)$$

Sabiendo que la relación de Landenburg, tiene la forma:

$$\int_{\text{linea}} k_l(\nu) d\nu = \frac{h\nu}{c_o} n_i B_{ik} P_\nu \quad (2.3.2.1)$$

con n_i , el número de átomos en el estado cuantico i , B_{ik} el coeficiente de probabilidad de absorción de Einstein del estado i al k y c_o la velocidad de la luz.

De las dos ecuaciones anteriores es fácil darse cuenta que:

$$k_l(\nu) = \frac{h\nu}{c_o} n_i B_{ik} P_\nu \quad (2.3.2.1)$$

Sin embargo cuando medimos absorción, puede haber en esta medición una contribución de un término de emisión, por lo que es necesario agregar esta parte de la siguiente manera:

$$k_l^*(\nu) = \frac{h\nu}{c_o} P_\nu (n_i B_{ik} - n_k B_{ki}) \quad (2.3.2.1)$$

Siendo n_k el número de átomos en el nivel k y B_{ki} el coeficiente de absorción de Einstein del estado k al i .

De las dos anteriores ecuaciones se sigue que:

$$k_l^*(\nu) = k_l(\nu) \left(1 - \frac{n_k B_{ki}}{n_i B_{ik}} \right) \quad (2.3.2.1)$$

Si suponemos que B_{ik} y B_{ki} , se relacionan mediante:

$$g_k B_{ki} = g_i B_{ik} \quad (2.3.2.1)$$

Con g_i y g_k , siendo los pesos estadísticos de los estados i y k , se sigue que:

$$k_l^*(\nu) = \frac{h\nu}{c_o} B_{ik} n_i P_\nu^a \left(1 - \frac{g_i n_k P_\nu^e}{g_k n_i P_\nu^a} \right) \quad (2.3.2.1)$$

En donde P_ν^a y P_ν^e indican si la P en consideración es de absorción o de emisión, respectivamente.

Esta última expresión, aunada a la ecuación de Boltzmann, se transforma en

$$k_l^*(\nu) = k_l(\nu) \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right) \quad (2.3.2.1)$$

Por ultimo, cabe mencionar que en el rango de Wien $\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \geq 1$ o $\lambda Y \leq 0.48$ cm, se sigue que $k_i^*(\nu) = k_i(\nu)$.

De lo que se sigue que si se conoce la forma del coeficiente de absorción, es posible determinar la temperatura dentro del plasma. Y no solo eso, ya que esta temperatura al ser introducida en la ecuación de Saha, brinda la oportunidad de obtener la función de partición, y de esta es posible obtener otros parámetros termodinámicos.

CAPÍTULO III

Instrumentación

3.1.-Síntesis de un sistema básico en la medición de absorción

Un espectrofotómetro básicamente es un aparato que compara las intensidades de un haz de luz que fue parcialmente absorbido, respecto a un haz de referencia; para lograr este objetivo es necesario contar con una lámpara y un detector (independientemente de la técnica de análisis). La lámpara tendrá la función de generar los dos haces de luz (referencia y el haz de inspección) y el detector se encargará de cambiar las señales luminosas en señales eléctricas. Adicionalmente a esto es necesario contar con un monocromador que será el encargado de separar longitud de onda en longitud de onda ambos haces, ya que el análisis consiste en encontrar el espectro de una sustancia (la que absorbe), que se encontrará en un recipiente de muestra para su análisis. Además de lo anterior algunos espectrofotómetros utilizan fibras ópticas para guiar los haces de luz hacia el detector en donde las señales a la salida del detector son procesadas por un complejo sistema electrónico capaz de medir cuantitativamente este fenómeno de absorción y permitir realizar el análisis (ver figura 11).

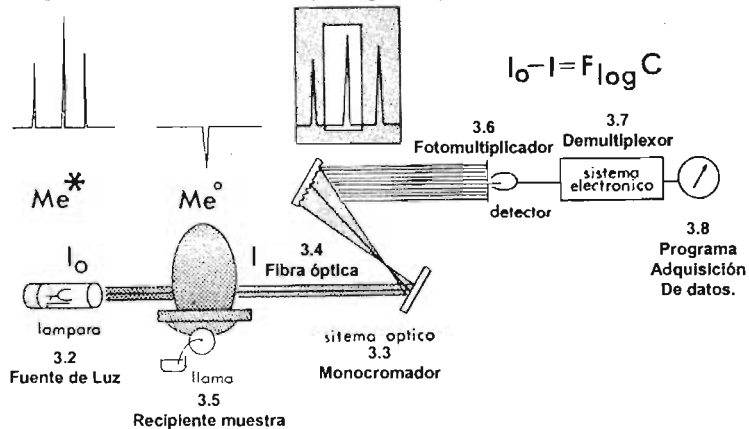


Figura 11: Descripción esquemática de un sistema básico de medición de absorción

A continuación se hará una breve descripción de los elementos más importantes de un sistema de absorción.

3.2.-Fuente de luz

Para realizar mediciones de absorción, se requiere una fuente continua cuya potencia no varíe bruscamente en un intervalo amplio de longitudes de onda. En el caso de nuestro experimento hemos utilizado una lámpara de filamento de tungsteno alimentada por corriente continua.

Lámparas de filamento de tungsteno

La fuente más utilizada de radiación, tanto en el visible como en el infrarrojo cercano, es la lámpara de filamento de tungsteno (ver figura 12). La distribución de energía de esta lámpara se asemeja mucho a la radiación de cuerpo negro, por lo que depende de la temperatura. En la mayoría de los instrumentos de absorción la temperatura de trabajo del filamento es de 2870 K; por lo tanto, la mayor parte de la energía se emite en la región del infrarrojo. Una lámpara de filamento de tungsteno es útil para la región de longitudes de onda entre 350 y 2500 nm. El límite inferior depende de la cubierta de vidrio que aloja el filamento.



Figura 12. Fotografía que representa una lámpara simple de tungsteno.

En la región visible, la salida de energía de una lámpara varía de manera aproximada con la cuarta potencia del voltaje de funcionamiento. Por lo tanto, para tener una fuente de radiación estable se requiere un control estricto del voltaje. Para obtener la estabilidad necesaria se suelen utilizar transformadores de voltaje constante o reguladores electrónicos de voltaje. Tres datos técnicos importantes de una fuente de luz se muestran a continuación.

La emisión de radiación de las fuentes incandescentes se puede asimilar a la radiación de cuerpo negro. La potencia radiada por unidad de área se llama exitancia, M , y esta dada por:

$$M = \sigma.T^4$$

$$\text{Donde } \sigma = \frac{2P^5k^4}{15h^3c^2} = 5.6698 \times 10^{-8} \text{ en W / (m}^2\text{K}^4\text{),}$$

T es la temperatura,

k es la constante de Boltzman,

h es la constante de Planck,

σ , es la constante de Stefan-Boltzmann.

El espectro de emisión cambia con la temperatura. A temperaturas mayores la exitancia máxima se desplaza hacia longitudes de onda más cortas o de mayor energía. La dependencia de la exitancia respecto a la longitud de onda está dada por la distribución de Planck:

$$M_{\lambda} = \frac{2\pi \cdot hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{(e^{\frac{hc}{kT\lambda}} - 1)}$$

A baja temperatura la emisión máxima ocurre a longitudes de onda de infrarrojo, a temperaturas de varios miles de grados, como en la superficie del Sol, la emisión máxima es en el visible.

Una buena aproximación para encontrar la longitud de onda de máxima emisión para cuerpos con temperaturas mayores a 100 K es la aproximación que se obtiene con la ley de desplazamiento de Wien:

$$\lambda_{\text{Maxima}} T = 2.878 \times 10^{-3} \text{ en m.}$$

La emisividad de un objeto se define como la razón:

Potencia radiada emitida por el objeto / Potencia radiada emitida por el cuerpo negro.

3.3.-Monocromador

El monocromador está compuesto básicamente por los siguientes elementos (figura 13):

-*Rendija de entrada (1)*, es la encargada de proporcionar una imagen óptica estrecha de la fuente de radiación.

-*Espejo reflector plano de entrada (2)*, su función es desviar la radiación incidente de la rejilla de entrada hacia el espejo reflector de entrada.

-*Espejo reflector esférico de entrada (3)*, es el encargado de concentra la radiación incidente hacia la red de difracción.

-*Red de difracción (4)*, su función es la de dispersar la radiación de entrada (ésta es la parte fundamental del monocromador).

-*Espejo reflector esférico de salida (3*)*, es el encargado de concentra la radiación dispersada de la red de difracción hacia el espejo reflector de salida.

-*Espejo reflector plano de salida (2*)*, su función es desviar la radiación incidente del espejo reflector esférico de salida hacia la rendija de salida.

-*Rendija de salida (1*)*, es la encargada de aislar la banda espectral deseada, bloqueando toda la radiación dispersada excepto el intervalo deseado.

-*Motor de selección (5)*, este dispositivo nos permite rotar la rejilla de difracción a fin de seleccionar el intervalo de longitud de onda deseado.

La función principal de un monocromador es la de proporcionar un haz de energía radiante con una longitud de onda nominal y una anchura de banda dada. La salida espectral de cualquier monocromador usado con una fuente de radiación continua, independientemente de su distancia focal y anchura entre las rendijas, consiste en una gama de longitudes de onda.

Otra función importante de este dispositivo consiste en el ajuste del rendimiento de la energía, es decir, se puede aumentar incrementando el ancho de las rendijas, tanto de entrada como de salida, a costa de una mayor anchura espectral que puede introducir desviaciones a la ley de Beer, ya que esta exige que la longitud de onda sea monocromática. Sin embargo, los anchos de rendijas excesivamente pequeños provocan rendimientos de baja energía en la señal del detector, afectando la sensibilidad analítica como resultado de la degradación de la señal-ruido.

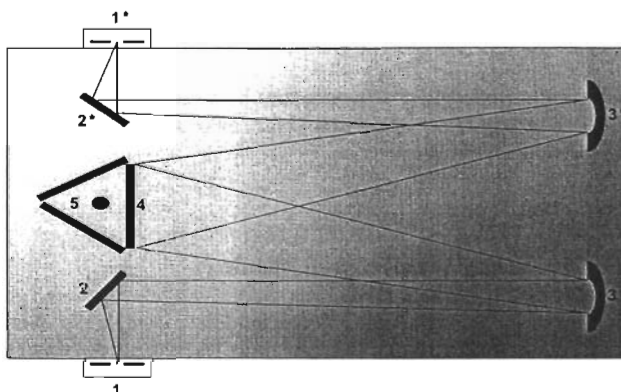


Figura 13. Descripción esquemática de las partes que integran un monocromador.

El funcionamiento de un monocromador comprende tres aspectos: pureza de la radiación de salida, resolución y poder de captación de luz. La pureza la determina principalmente la cantidad de radiación dispersada mientras que la resolución depende de la dispersión y perfección en la formación de la imagen. Se requiere un poder de dispersión grande, y alto poder resolutivo en un monocromador, para medir con precisión las líneas discretas en los espectros de emisión o absorción atómica y para obtener los espectros de bandas angostas de absorción molecular.

3.3.1- Dispersión de la luz policromática.

La dispersión de la luz, se define como la distribución de longitudes de onda en el espacio, es decir la separación de una mezcla de longitudes de onda en sus componentes. Ésto se logra en el monocromador mediante la rejilla de difracción.

La dispersión de la luz, o separación en bandas de luz estrechas que contienen pocas longitudes de onda, se puede expresar como:

-*Dispersión angular*, $\frac{d\theta}{d\lambda}$, representa el arco que permite la separación de una gama de longitudes de onda. Ésta se puede expresar aproximadamente como $\frac{\Delta\theta_d}{\Delta\lambda}$, en donde θ_d , representa el ángulo de difracción.

-*Dispersión lineal*, $D = \frac{dx}{d\lambda}$, representa la distancia, en el plano focal, que permite la separación de dos longitudes de onda cercanas. Ésta se puede aproximar como $\frac{\Delta x}{\Delta\lambda}$; otra forma de representar la dispersión lineal es por medio de una función $f\left(\frac{d\theta}{d\lambda}\right)$, de donde $\frac{d\theta}{d\lambda}$ representa la dispersión angular o intervalo angular sobre el que se distribuye una gama de longitudes de onda, y f es la distancia focal del monocromador.

-*Dispersión recíproca lineal*, $D^{-1} = \frac{d\lambda}{dx}$, o aproximadamente $\frac{\Delta\lambda}{\Delta x}$, es el inverso de la dispersión lineal, y se define como la gama de longitudes de onda separadas por una distancia unitaria en el plano focal del monocromador.

Como se mencionó anteriormente, la parte esencial de un monocromador es su rejilla de difracción, por eso ahondaremos un poco más al respecto.

3.3.2.-Rejilla de difracción.

Las rejillas de difracción consisten en una superficie pulida y rayada finamente, con un gran número de surcos o estrías equidistantes que reflejan o transmiten la radiación. La distancia entre las estrías debe ser similar al orden de la longitud de onda de la radiación que se quiere obtener, como se muestra en la figura 14.

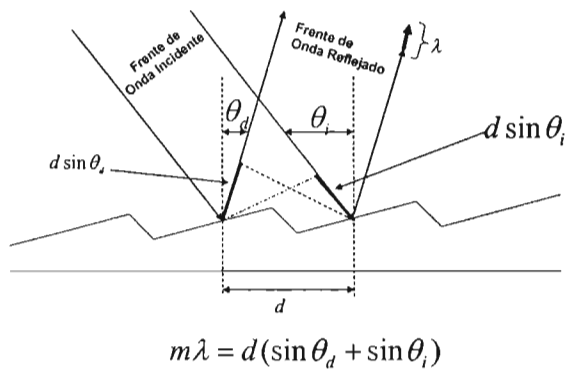


Figura 14. Representación esquemática del funcionamiento de una rejilla de difracción.

La ecuación general de la dispersión de la luz en una red de difracción, está dada por:

$$m\lambda = d(\text{sen}\theta_d + \text{sen}\theta_i)$$

de donde:

m = Orden del espectro (0,1,2,...),

d = Espaciado de la red de difracción, es el inverso de rayado o el número de rayas/mm,

θ_d = Angulo de difracción,

θ_i = Angulo de incidencia.

Derivando esta ecuación en términos de θ y λ tenemos que:

$$d\left(\frac{d\text{sen}\theta}{d\theta}\right) = m\frac{d\lambda}{d\lambda}$$

Despejando $\frac{d\theta_d}{d\lambda}$ se obtiene la dispersión angular:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos \theta_d}$$

Sustituyendo la dispersión angular de la red, tenemos que esta ecuación se transforma en:

$$\frac{dx}{d\lambda} = D = \frac{f \cdot m}{d \cos \theta_d}$$

Las medidas de la dispersión de una red, se utilizan como parámetros para comparar la calidad entre diferentes monocromadores, en cuanto a la pureza de la radiación obtenida, así entre menor sea el valor de la dispersión lineal recíproca mejor será la capacidad de dispersión del monocromador.

La calidad de la radiación recibida depende esencialmente de tres parámetros:

-*Anchura de banda espectral*, corresponde al intervalo de longitudes de onda comprendidos entre los puntos en donde la transmitancia (de la radiación emitida por la fuente y que llega a la rendija de salida) alcanza la mitad de su máximo de transmisión. La anchura de banda se puede expresar en términos de la apertura o amplitud de las rendijas, S , y la dispersión lineal recíproca del monocromador como:

$$SBW = SD^{-1}$$

en donde:

SBW = Ancho de la banda espectral del monocromador.

-*Resolución*, R, es la capacidad del monocromador para distinguir como entidades separadas aspectos espectrales adyacentes o cercanos, y se puede expresar como:

$$R = \frac{\lambda_{media}}{d\lambda} \approx \frac{\lambda_{media}}{\Delta\lambda}$$

en donde:

λ_{media} = longitud de onda promedio entre las dos líneas resueltas.

En el caso de una red de difracción, esta cantidad se puede expresar en función del número de rayas iluminadas como:

$$R = mN$$

en donde:

m = Orden del espectro (0, 1, 2, ...),

$$N = \frac{S}{d},$$

S = Ancho efectivo de la rendija,

d = Distancia entre dos rayas de la red de difracción.

-*Poder de captación de la radiación*, Numero f/, es una medida de la capacidad del espejo colimador para captar o coleccionar la radiación que procede de la rendija de entrada:

$$\text{Numero } f/ = \frac{f_c}{d_c}$$

Donde:

f_c = Distancia focal,

d_c = Diámetro del espejo colimador.

3.4.-Fibra óptica

Una fibra óptica consiste en un filamento transparente llamado núcleo, cuyo diámetro está entre 8 y 600 micras dependiendo del tipo de fibra óptica, y un revestimiento exterior, ambos de cuarzo o plástico, más una cubierta protectora de material plástico. La luz incidente en un extremo de la fibra se propaga por su interior, sufriendo múltiples reflexiones, y sale por el otro extremo como se indica en la figura 15.

A las ondas luminosas se les caracteriza por su longitud de onda, que está relacionada con la frecuencia mediante la expresión:

$$\lambda = c / f$$

Donde:

λ = Es la longitud de onda,

c = La velocidad de la luz,

f =Es la frecuencia.

Debido a que la longitud de onda de las ondas electromagnéticas que se propagan (infrarrojo y visible) es muy pequeña, el estudio de la propagación en el interior de la fibra puede efectuarse con el modelo de rayos luminosos y leyes de la óptica geométrica.

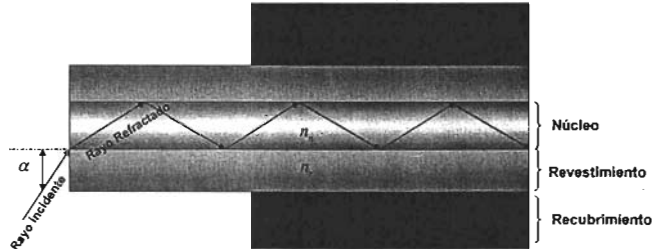


Figura 15. Descripción esquemática del funcionamiento de una fibra óptica.

Según estas leyes, al incidir un rayo luminoso sobre una superficie de separación entre dos medios de distinto índice de refracción (núcleo y revestimiento en una fibra óptica), una parte del rayo se refleja y otra se refracta. Dependiendo de las constantes de refracción de los materiales existe un *ángulo máximo de incidencia* de la luz sobre el extremo de la fibra para el cual toda la luz incidente se propaga. Este ángulo se llama *ángulo de aceptación* y su seno se conoce como *apertura numérica (NA)*. Cualquier onda que entre con un ángulo mayor que el de aceptación escapará a través del revestimiento.

El concepto de *apertura numérica* se usa para describir la potencia colectora de luz de la fibra y para calcular la eficiencia de acoplo fuente / fibra. Está definido como:

$$NA = \text{sen}(\alpha_{max}) = \sqrt{n_n^2 - n_r^2}$$

donde:

α_{max} = Máximo ángulo de aceptación,

n_n = Índice refracción del núcleo,

n_r = Índice del revestimiento.

-*Clasificación de las fibras.* Atendiendo a las propiedades modales de las fibras ópticas, se las puede agrupar en dos categorías: *monomodo* y *multimodo*. En una fibra *monomodo*, la luz puede tomar un único camino a través del núcleo, que mide alrededor de 10 micrómetros de diámetro. Las fibras *multimodo* tienen núcleos de entre 50 y 200 micrómetros de diámetro. Las fibras *monomodo* son más eficaces a largas distancias,

pero el pequeño diámetro del núcleo requiere un alto grado de precisión en la fabricación, empalme y terminación de la fibra.

La fibra óptica también se clasifica en función del índice de refracción, siendo dos los tipos: salto de índice e índice gradual. En las fibras de salto de índice el índice de refracción es uniforme a lo largo del diámetro del núcleo. En las fibras de índice gradual el índice de refracción es inferior en las proximidades del revestimiento que en el eje de la fibra. Las ondas luminosas se propagan ligeramente más lentas en las proximidades del eje del núcleo que cerca del revestimiento.

-*Propiedades de las fibras ópticas.* Además de las propiedades modales, ya mencionadas, existen otras que caracterizan a las fibras ópticas; ahora nos referimos a aspectos relacionados con la atenuación y la capacidad de transmisión de información, íntimamente ligada con las propiedades dispersivas y el ancho de banda de la fibra.

-*Atenuación.* La primera característica de interés es la atenuación, particularmente en fibras de bajas pérdidas. La atenuación es debida, en parte, a la *absorción* intrínseca de los átomos que constituyen la fibra, la absorción por defectos atómicos en los centros de color y la absorción de impurezas extrínsecas. El otro factor que contribuye a la atenuación es la *difusión* o *dispersión (scattering)* debida a las inhomogeneidades en el índice de refracción y en la forma de la fibra.

3.5.-Recipiente de la muestra

Los recipientes de las muestras son los contenedores de las sustancias (líquidas o gaseosas) que se van a analizar. Éstos deben fabricarse con un material a través del cual pase la radiación de la región espectral de interés. Por ejemplo, para trabajar en la región ultravioleta (por debajo de los 350 nm), se necesita cuarzo o sílice fundida; sustancias que son transparentes en la región visible y también en el infrarrojo hasta unos 3 micrómetros. En la región de 350 y 2000 nm se pueden utilizar vidrios de silicato. Los recipientes de plástico, también se utilizan mucho para la región del visible. Los mejores contenedores tienen ventanas que son perfectamente perpendiculares a la dirección del haz, para minimizar las pérdidas por reflexión.

3.6.-Fotomultiplicador

Los fotomultiplicadores son dispositivos de detección de luz que convierten la luz recibida en una señal eléctrica medible. El uso de los fotomultiplicadores ha experimentado un gran auge en los últimos años debido a los progresos conseguidos en el desarrollo de los fotocátodos y en las etapas de amplificación; son aparatos muy versátiles que permiten ser usados en un gran número de aplicaciones. La gran ventaja del fotomultiplicador sobre otros detectores luminosos es la amplificación por emisión secundaria; se pueden conseguir factores de multiplicación desde 10^3 hasta 10^9 . Además, en fotomultiplicadores rápidos se pueden conseguir respuestas del fotomultiplicador con tiempos de subida menores de un nanosegundo. Desde 1902, año en el que Austin descubriera la *emisión secundaria*, se ha investigado para encontrar superficies emisoras con las que conseguir una mayor multiplicación de electrones. En 1936 Zworykin desarrolló el primer tubo fotomultiplicador con varias etapas de amplificación. Los electrones viajaban por el tubo con la ayuda de un campo eléctrico y un campo magnético. En 1939 Zworykin y Rajchman desarrollaron un sistema

electrostático de focalización cuya estructura es todavía la base de los fotomultiplicadores actuales. En la actualidad los fotomultiplicadores son utilizados, además de en Física Nuclear y de Altas energías, en varias disciplinas como Biología, Medicina, Bioquímica, Medio Ambiente, Fotografía, Astronomía, en la Industria, etc.

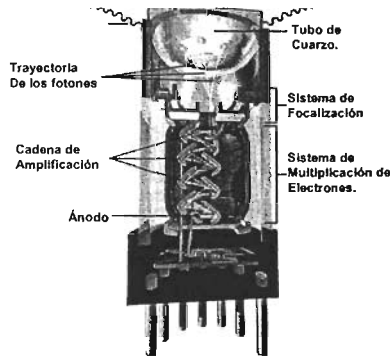


Figura 16. Descripción esquemática de las partes que integran un fotomultiplicador.

3.6.1.-Principios del funcionamiento de un fotomultiplicador.

Dentro de un fotomultiplicador los elementos esenciales son los siguientes (ver figura 16):

- El fotocátodo, encargado de convertir el flujo luminoso en un flujo de electrones. Estos electrones producidos por efecto fotoeléctrico se conocen por *fotoelectrones* para remarcar su origen fotoeléctrico, en oposición a los otros electrones que se originan por emisión secundaria en los dinodos.
- El sistema de focalización, encargado de acelerar y dirigir los fotoelectrones hacia la cadena de amplificación.
- La cadena de amplificación, consistente en una serie de electrodos de emisión secundaria, que reciben el nombre de *dinodos*.
- El ánodo, que finalmente recoge el flujo de electrones al final de la etapa de amplificación y produce la señal eléctrica de salida.

El funcionamiento del fotomultiplicador se basa en dos mecanismos fundamentales: el *efecto fotoeléctrico*, que tiene lugar en el fotocátodo del fotomultiplicador y la *emisión secundaria* que tiene lugar en la cadena de dinodos. Un fotón incidente, por efecto fotoeléctrico en el fotocátodo, da lugar al desprendimiento de un electrón. El electrón es focalizado mediante un campo eléctrico hacia el sistema de amplificación formado por varios dinodos. La cadena de dinodos se encarga de amplificar el número de electrones en sucesivas etapas mediante el mecanismo de emisión secundaria. La amplificación que se puede conseguir depende del tipo de fotomultiplicador y puede superar factores de 10^9 en algunos casos. El sistema de focalización es un sistema de electrodos que realiza el acoplamiento entre el fotocátodo y la cadena de dinodos; se encarga de focalizar y acelerar los fotoelectrones hasta el sistema de amplificación. Por su parte, el ánodo recoge la carga acumulada al final de la cadena de amplificación para extraerla del fotomultiplicador como una señal eléctrica.

3.6.2.-Caracterización de los fotomultiplicadores

Las propiedades que se emplean para caracterizar los fotomultiplicadores dependen en gran medida del tipo de aplicación en que se utilicen. Las principales características de cualquier fotomultiplicador aparecerán reflejadas en su hoja de especificaciones. Algunas se refieren al tubo de forma global, pero otras hacen referencia a alguna de las partes del fotomultiplicador. A continuación se describen los principales parámetros que caracterizan las prestaciones de un fotomultiplicador.

-*Sensibilidad*. Es un parámetro que caracteriza la eficiencia de las conversiones de la luz en fotoelectrones. Se define la sensibilidad del fotocátodo como el cociente entre la corriente en el cátodo I_k y el flujo incidente $\phi_e(W)$. Cuando se expresa en unidades radiométricas se denomina *sensibilidad radiante del cátodo*:

$$S_k(A/W) = \frac{I_k(A)}{\phi_e(W)}$$

y expresada en unidades fotométricas se denomina *sensibilidad luminosa del cátodo*:

$$S_k(A/lm) = \frac{I_k(A)}{\phi_e(lm)}$$

Para describir la sensibilidad del fotocátodo de forma completa es necesario añadir la longitud de onda $S_{k,\lambda}$. La sensibilidad radiante se acostumbra a dar para una longitud de onda dada. La sensibilidad luminosa se suele especificar para las longitudes de onda que sean típicas de una aplicación particular. Se suele distinguir entre la sensibilidad luminosa a la luz blanca, producida con un filamento de tungsteno a 2856 K, y la sensibilidad a la luz azul. Ésta última también se llama *corning blue* y es la sensibilidad a la luz de un filamento de tungsteno a 2856 K que atraviesa un filtro Corning C.S. N° 5-58. Existe otra forma de expresar la sensibilidad del fotocátodo y es utilizando el cociente entre el número de fotoelectrones emitidos, n_k , y el número de fotones incidentes en el fotocátodo, n_γ ; esta cantidad se denomina *eficiencia cuántica* y es una forma más intuitiva de expresar la eficiencia del fotocátodo. La eficiencia cuántica y la sensibilidad radiante están relacionadas por la expresión:

$$\eta(\lambda) = S_{k,\lambda} \frac{hc}{\lambda e}$$

-*Ganancia*. La ganancia del fotomultiplicador se define como el cociente entre la corriente en el ánodo, I_a , y la corriente en el cátodo, I_k :

$$G = \frac{I_a}{I_k}$$

En el caso límite en que la corriente en el fotocátodo esté formada por un único fotoelectrón, la ganancia estará dada por el número total de electrones recogidos por el ánodo, es decir, la carga de la señal de un único fotoelectrón. La ganancia total de un fotomultiplicador depende del número de síndos N y del factor de emisión

secundaria, δ_i , que depende de la energía del electrón incidente. A su vez, la energía del electrón depende del potencial entre sínodos, V_i , que es una fracción del voltaje total aplicado, $V_i = k_i V$. Por lo tanto:

$$G = \prod_{i=1}^N \beta_i V_i^\alpha = K V^{N\alpha}$$

donde K es una constante que depende del material de los dínodos y de la división del voltaje entre ellos. La variación de la ganancia con el voltaje aplicado vendrá dada por:

$$\frac{dG}{G} = N \frac{dV}{V}$$

Lo anterior indica que la ganancia está sujeta a fuertes variaciones si se producen pequeñas variaciones en el voltaje del fotomultiplicador, por lo que es muy importante disponer de una fuente de tensión muy estable.

-Anchura del pulso de respuesta. Se denomina así a la anchura del pulso en el ánodo como respuesta a una función delta de luz. En la práctica no es posible mandar una función delta de luz al fotomultiplicador, pero sí un pulso luminoso cuya anchura sea mucho menor que la respuesta del fotomultiplicador. La anchura de la señal en el ánodo es una convolución de la función de luz que llega al fotomultiplicador y de la función respuesta. La respuesta del fotomultiplicador, t , será:

$$t = \sqrt{t_{\text{ánodo}}^2 - t_{\text{luz}}^2}$$

La anchura del pulso de luz depende del nivel de iluminación y es mínima cuando la señal ha sido producida por un único fotoelectrón.

-Tiempo de subida. Se suele definir como el tiempo para pasar del 10% al 90% (de forma equivalente del 90% al 10% para el tiempo de bajada) de la amplitud máxima de la señal en el ánodo como respuesta a una delta de luz. Este tiempo varía fuertemente dependiendo del tipo de fotomultiplicador. Puede ser de hasta 1 ns en fotomultiplicadores rápidos con focalización lineal.

-Tiempo de tránsito. Se llama así al periodo de tiempo que va desde la llegada de luz al fotocátodo hasta la salida de la señal correspondiente del ánodo. El valor medio del tiempo de tránsito de un gran número de pulsos varía con el voltaje de alimentación del fotomultiplicador, V , según $1/\sqrt{V}$. El tiempo de tránsito suele ser del orden de decenas de nanosegundos para fotomultiplicadores grandes. En general, la mayor contribución al tiempo total es debida al tránsito entre el fotocátodo y el primer dínodo. El tiempo de tránsito también difiere dependiendo del punto de la superficie del fotocátodo que ha sido iluminado. La dispersión del tiempo de tránsito, ζ , es la anchura de la distribución de los tiempos de tránsito medidos cuando pulsos de luz idénticos llegan a la misma parte del fotocátodo. La resolución temporal de un fotomultiplicador se define como el FWHM—full width at half maximum—(o la σ) de la distribución de probabilidad de las fluctuaciones. Prácticamente es proporcional a $1/\sqrt{n}$, donde n es el número de

fotodectrones por pulso. Al igual que el tiempo de tránsito, el TTS depende de la región del fotocátodo iluminada, del voltaje aplicado (especialmente entre el fotocátodo y el primer dínodo) e incluso de la longitud de onda de la luz. El caso más desfavorable (mayor dispersión) se produce cuando llegan pulsos de un fotodectrón distribuidos por toda la superficie del fotocátodo; en este caso a las fluctuaciones debidas a la llegada de fotodectrones individuales se suman las fluctuaciones debidas al impacto en diferentes puntos del fotocátodo.

-Linealidad. La linealidad de un fotomultiplicador es la proporcionalidad entre el número de electrones recogidos en el ánodo y el número de fotones incidentes. En teoría, para un cátodo lineal, es equivalente al grado de proporcionalidad entre el número de electrones recogidos en el ánodo y el número de fotodectrones. La razón es que el número de fotodectrones debe ser proporcional al de fotones. Los límites en la linealidad vienen impuestos por factores de índole interna y externa.

3.7.-Demultiplexor DMUX (Distribuidores de datos)

El demultiplexor DMUX es un dispositivo que recibe información por una sola línea y transmite esta información en una de las 2^n líneas posibles de salida, cuya selección se controla por los valores de bits de n líneas de selección; su representación se ilustra en la Figura 17.

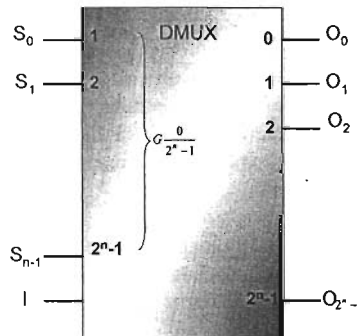


Figura 17. Descripción esquemática de un demultiplexor DMUX.

El dispositivo mecánico equivalente a un demultiplexor será un conmutador rotativo unipolar, de tantas posiciones como líneas queramos seleccionar. El seleccionador determina el ángulo de giro del brazo del conmutador (ver figura 18).

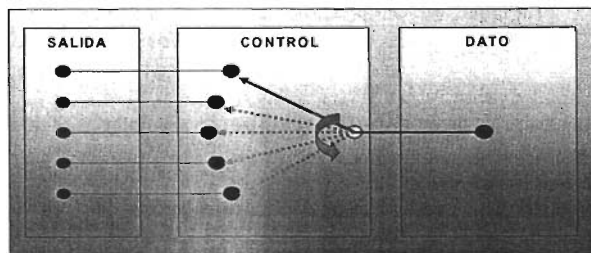


Figura 18. Representación esquemática de la analogía mecánica de un demultiplexor. Es un selector con una entrada y varias posiciones de salida.

Los circuitos demultiplexores se pueden obtener a partir de decodificadores con entrada *enable*, tomando a ésta como línea de entrada de datos y a las entradas del decodificador como entradas de selección del *DMUX* (figura 19).

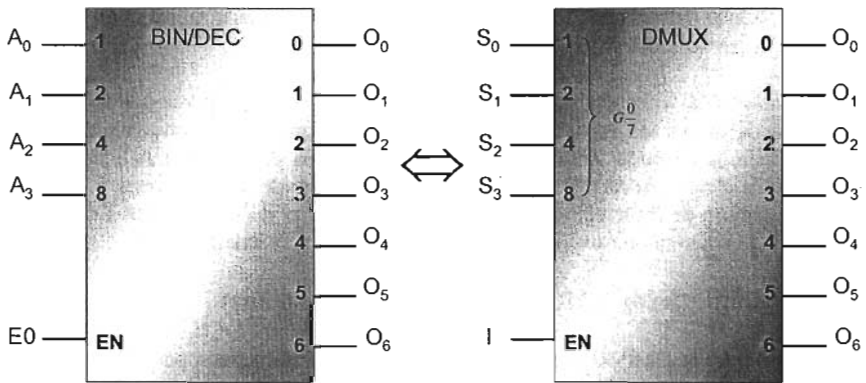


Figura 19. Representación esquemática que representa la configuración de un decodificador como demultiplexor.

Cuando actúa como decodificador, un alto en *EO* permite que se active la salida correspondiente al equivalente decimal de la entrada, y cuando está en bajo todas las salidas se inactivan. Cuando actúa como *DMUX*, un alto en *EO* permite la selección de una sola de las salidas y un bajo bloquea el sistema, es decir, trabaja como *DMUX*, cuando la entrada ($EO = I$) está en alto.

Debe tenerse en cuenta que el código de entrada del decodificador (cualquier código binario) es el que seleccione la salida del demultiplexor. En los manuales se encuentra como *decodificador/demultiplexor* y se representan como un decodificador con entrada de activación.

3.8.-Programa de adquisición de datos-DDDA

DDDA es un programa de adquisición de datos, diseñado por *STANFORD RESEARCH SYSTEM*, que trabaja en sistemas operativos Windows 95/98 y NT que permite:

- Enviar y recibir datos desde un instrumento utilizando una interfase GPIB o RS232.
- Presentación gráfica de los datos obtenidos.
- Manipulación de los datos obtenidos.
- Control absoluto del proceso en el momento de la ejecución.

DDDA, tiene la seria ventaja sobre cualquier otro programa de adquisición de datos en la forma tan sencilla y eficiente de crear y ejecutar instrucciones de control (ver figura 20).

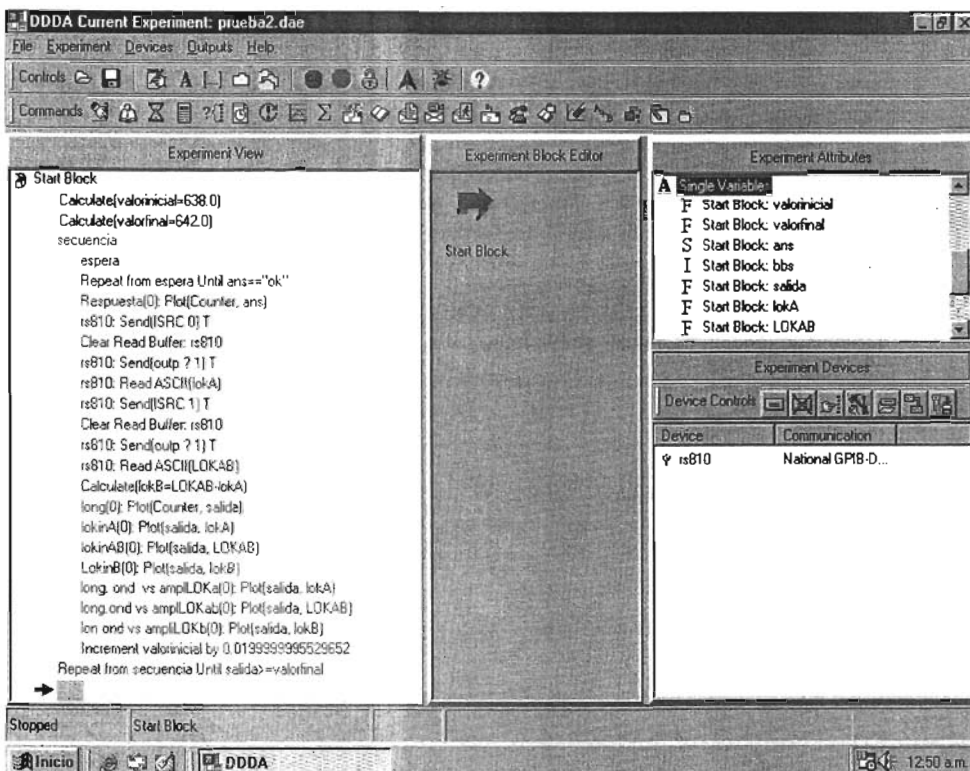


Figura 20. Presentación del Programa de de adquisición de datos, utilizando DDDA.

El programa DDDA fue concebido para crear, editar y ejecutar experimentos, de tal forma que en cada etapa del proceso del experimento, sea un juego autónomo de comandos, montados por el usuario. Esencialmente hay cuatro tipos de componentes:

OUTPUT: Representa gráficamente los datos colectados en el experimento.

DEVICE: Es el instrumento electrónico que ha sido añadido para experimentar; éste se logra mediante la interfase GPIB o RS232.

EXPERIMENT PATH: Control y ejecución en el orden solicitado del programa.

EXPERIMENT BLOCK: Contiene, en forma de bloques interconectados, las secuencias del programa.

VARIABLES: Se definen y establecen las variables que están en juego en el programa, éstas pueden ser tanto en su forma entera, como en forma de punto flotante.

COMMANDS: Instrucciones que debe ejecutar el programa mientras se corre el programa.

INSTRUMENT COMMANDS: Comandos utilizados para enviar y recibir bytes desde el dispositivo que se esta controlando.

CONTROL COMMANDS: Comandos utilizados para el control y ejecución de otros comandos. Por ejemplo, un control de comandos es REPEAT, le permite repetir una serie de comandos especificando el número de pasos y tiempos en cada una de las etapas.

VARIABLE COMMANDS: Comando que modifica el valor de una variable en función de un dato recibido.

CAPÍTULO IV

Descripción del Sistema

4.1.-Problemática con los sistemas convencionales

Como es bien sabido tanto la lámpara como el detector inherentemente estarán expuestos a diferentes tipos de ruidos (eléctrico, mecánico, térmico, etc.) que deterioran la precisión de las mediciones de absorción; es por eso que existen técnicas para lograr el objeto de la investigación y a su vez tienen la intención de reducir considerablemente el problema antes mencionado. En la literatura existen básicamente dos métodos para conseguir esto:

1.-El sistema sólo cuenta con un detector, por lo cual primero adquiere los diferentes valores de intensidades en cada una de las longitudes de onda que se desean analizar, ya sea del haz que fue parcialmente absorbido o del haz de referencia. Una vez obtenidos estos datos, por separado, se realiza una comparación uno a uno para cada longitud de onda con ayuda de software.

2.-El sistema cuenta con dos detectores independientes donde, por un lado, uno adquiere los diferentes valores de intensidad (en cada una de las longitudes de onda que se desean analizar) del haz que fue parcialmente absorbido, mientras que el segundo hace exactamente lo mismo con el haz de referencia. Una vez hecho lo anterior (al igual que, en el caso precedente) se procede a la comparación uno a uno para cada longitud de onda. En algunos casos la comparación no necesariamente se realiza hasta que se terminan de adquirir los datos, también suele realizarse en el momento de recibir las dos intensidades, correspondientes a la misma longitud de onda.

Ambos sistemas tienen sus ventajas y desventajas. Por un lado, el primero tiene la ventaja que todo el análisis lo realiza un sólo detector, sin embargo, su mayor desventaja radica en que, entre la medición a una cierta longitud de onda de uno de los haces y la medición (a esa misma longitud) del otro haz, suele pasar un tiempo considerable. De tal forma que, en este caso, tanto las variaciones de la lámpara como del detector, o el camino óptico, se encuentran presentes de una forma muy notoria.

Por otro lado, el segundo tiene la máxima ventaja en adquirir y procesar ambas señales en tiempo real; sin embargo, el hecho de utilizar dos detectores implica que cada una de las dos señales contenga diferentes variaciones, es decir, el patrón de ruido de uno suele ser completamente diferente del otro y, además, estas variaciones pueden cambiar a lo largo del tiempo.

Por otro lado es de resaltar una aplicación que ambos sistemas no pueden desarrollar, esta consiste en el análisis de absorción óptica de una muestra que emite luz en el

intervalo que se desea analizar, esto se debe a que de alguna manera ninguno de los dos sistemas podría saber que parte de la intensidad total de llegada al detector corresponde a esta emisión y que fracción corresponde a la luz que se transmitió del haz de inspección a través de la muestra.

4.2.-Características de nuestro sistema

Nuestra propuesta es una mezcla de los dos modelos citados en los antecedentes, y trata de sacar al máximo las ventajas de cada uno de ellos, ya que utiliza un sólo detector al igual que el modelo 1. Sin embargo, a diferencia de éste, a este sistema sólo le lleva menos de 5ms llevar a cabo la medición a una cierta longitud de onda de uno de los haces y la medición (a esa misma longitud) del otro haz; esto a su vez representa una desventaja con respecto al segundo modelo, ya que en su caso éste hacia este proceso en tiempo real, sin embargo experimentalmente se ve que en el rango de trabajo de nuestro sistema las variaciones que produce el ruido son normalmente despreciables. Adicionalmente cabe destacar que la comparación de ambas intensidades (haz parcialmente absorbido y el haz de referencia) las realiza en tiempo real, una vez ingresadas ambas mediciones.

Adicionalmente a lo anterior, es de resaltar que este sistema es capaz de discriminar la fracción de luz que aporta la muestra (en el caso de que emita), por lo que tiene la ventaja de llevar a cabo el análisis de absorción óptica en este tipo de muestras, a diferencia de los modelos 1 y 2.

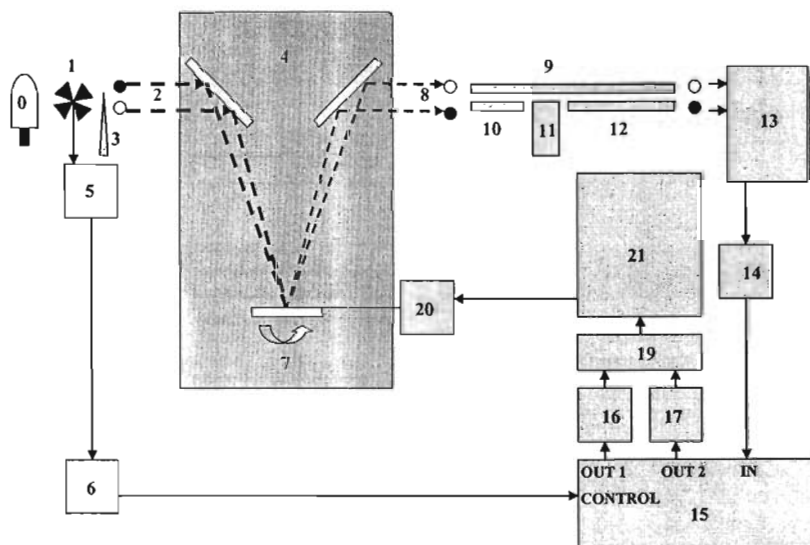
4.3.-Funcionamiento

La *fente de luz (lámpara de tungsteno) (0)* emite un espectro de radiación continuo hacia las dos entradas del *monocromador*, sin embargo el Chopper (obturador sectorizado) *(1)*, se encarga de que la radiación sólo llegue a una de las entradas *(2)* por un intervalo de tiempo τ , (mientras la segunda *(2*)* permanece bloqueada por el mismo periodo), después del cual esta entrada *(2)* será bloqueada al tiempo que la segunda entrada *(2*)* es iluminada por el mismo periodo τ y así sucesivamente. Ésto da origen a dos señales pulsadas de periodo τ defasadas por 180 grados. Cada una de estas señales entra independientemente al *monocromador (4)*, en donde son separadas en su espectro por una rejilla de difracción *(7)*. Esta rejilla tiene la capacidad de rotar, ya que es controlada por medio de una computadora *(21)*, usando el programa DDDA, a través del puerto RS-232 *(20)*. Por lo anterior es posible seleccionar electrónicamente una banda de longitudes de onda de todo el espectro (en función del ángulo de giro de la rejilla) y dirigirlo hacia una rendija de salida que sólo contenga esa banda. A esta altura del proceso contamos con dos señales luminosas *(8)* y *(8*)* con la misma banda de longitud de onda, con el mismo periodo y defasadas por 180 grados. Es aquí en donde una de las dos señales de salida *(9)* es fijada como *referencia*, es decir, es dirigida (por medio de la *fibra óptica*) hacia una de las dos ranuras de entrada del *fotomultiplicador*, en el cual se generará una señal eléctrica de salida. Mientras que la segunda señal *(10)* es dirigida también por una fibra óptica hacia el *recipiente de la muestra (11)* (que contiene la sustancia de estudio), en donde algunas longitudes de onda sufrirán una atenuación en su intensidad debida a la *absorción*, mientras que otras saldrán prácticamente íntegras (es decir, no sufrirán *absorción* alguna). La forma de medir esta atenuación es

capturando la radiación de salida de la cubeta (que contiene la muestra) por medio de una *fibra óptica* (12), para posteriormente dirigir esta fibra óptica hacia la segunda ranura de entrada del *fotomultiplicador* (13) que, al igual que en el caso anterior, generará una señal eléctrica de salida.

Una vez obtenidas ambas señales eléctricas en el *fotomultiplicador*, es importante lograr la calibración del equipo, y esto se obtiene analizando únicamente el recipiente de muestra (sin la sustancia de estudio), y haciendo que ambas señales eléctricas de salida tengan exactamente la misma amplitud, lo que se puede corroborar utilizando un osciloscopio. En caso de que haya una diferencia en las amplitudes de las señales es necesario disminuir la intensidad de una de las fuentes (en general la de referencia), por medio de una *cuña óptica variable* (3), que se coloca entre el chooper y la ranura de entrada del monocromador (en este caso la correspondiente a la señal de referencia).

Hasta aquí tenemos un fotomultiplicador que contiene dos señales luminosas, una de referencia y una atenuada, con el mismo periodo, pero defasadas 180 grados y muy posiblemente (en caso de haber *absorción*) con diferente intensidad, viajando por un mismo canal (ya que ambas señales salen mezcladas por el *fotomultiplicador*):



Elementos del Sistema.

- 0.- Lámpara de tungsteno.
- 1.- Chopper.
- 3.- Cuña óptica.
- 4.- Monocromador.
- 5.- Foto-transistor.

- 6.- controlador del ancho de pulso.
- 7.- Rejilla de difracción rotatoria.
- 9,10, 12.- Fibras ópticas.
- 13.- Fotomultiplicador.
- 14.- Convertidor I/V

- 15.- Demultiplexor Analógico.
- 16, 17.- Multímetros Digitales.
- 19.- Tarjeta GPIB.
- 20.- Controladora de giro del monocromador, vía puerto RS-232
- 21.- PC, programa DDDA. Y Origin.

Figura 21. Descripción esquemática del funcionamiento del espectrofotómetro de doble haz.

Dado que nuestro interés es encontrar la señal correspondiente a la diferencia de intensidades, es necesario separar estas dos señales que viajan en un mismo canal, en dos señales con canales independientes; ésto se logra fácilmente utilizando la técnica DDT (demultiplexion por división de tiempo), que consiste básicamente en introducir la señal eléctrica de salida (IN) en un *demultiplexor analógico* (15), acompañada de un oscilador (CONTROL), que es generado por un fototransistor (5) que se encuentra justo debajo del chooper, cuya frecuencia es justo la mitad del periodo de las señales eléctricas. Dado que ambas señales no necesariamente tienen que tener el mismo tiempo de exposición del obturador, al pulso obtenido se le agrega un controlador de ancho de pulso (6) para compensar la posible diferencia. De esta manera este dispositivo switcheará la señal de entrada hacia dos canales diferentes (OUT1) y (OUT2), dándole a cada una de estas señales la mitad del periodo de la señal original. De esta manera obtendremos la separación de nuestra señal (ver figura 22). Cada una de estas señales es ingresada a un *multímetro digital* (16) y (17), el cual nos genera el valor pico a pico de ambas señales, valores que son ingresados al mismo computador (21), mediante el mismo programa (DDDA), pero esta vez vía una tarjeta GPIB (19). El programa anteriormente mencionado genera la diferencia correspondiente (la señal de referencia menos la señal que paso por la sustancia de estudio).

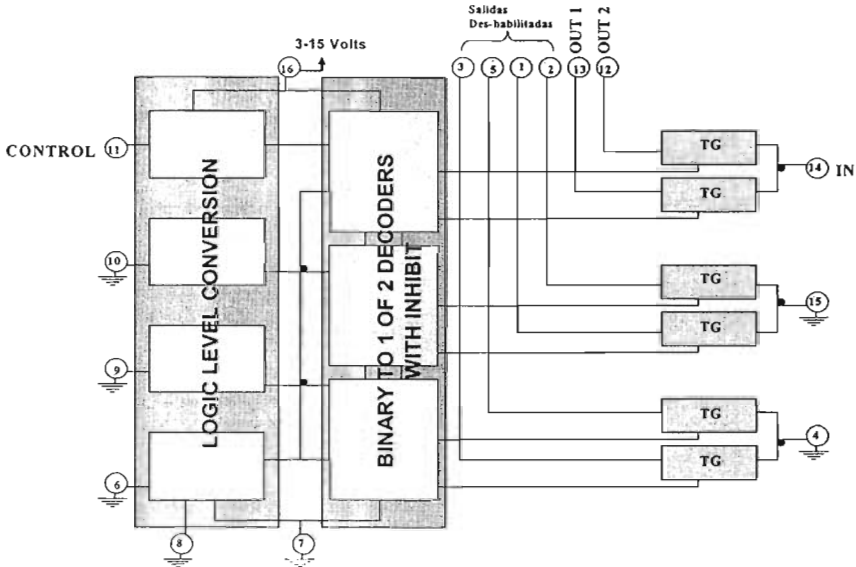


Figura 22. Configuración esquemática de las conexiones del demultiplexor analógico empleado.

El proceso anterior se repite como cuantas longitudes de onda se deseen estudiar, es decir la longitud de onda de estudio dependerá del ángulo de rotación de la rejilla de difracción, ángulo que es controlado por medio de un computador. Dicho de otra manera más sencilla, la computadora le ordena un ángulo a la rejilla de difracción del monocromador, el cual se traduce en una longitud de onda λ , a su vez, el computador recibe dos señales eléctricas, a las cuales les aplica su diferencia y obtiene un valor. O sea, dada una longitud de onda se genera un valor correspondiente a la *absorción relativa* (que generó una sustancia de estudio), que al final de hacer un barrido de un

intervalo de diferentes longitudes de onda, obtengo diferentes valores de absorción relativa. Que la computadora puede entregar tanto en forma grafica como en forma de tabulación. A la forma grafica se le denomina *espectro de absorción relativa*.

¿Qué pasa si la sustancia de estudio emite radiación?

Este dispositivo tiene una seria ventaja sobre un *espectrofotómetro* ordinario, y es que si analizamos su diseño, podremos darnos cuenta que si la sustancia de estudio emitiera radiación con una intensidad constante en el tiempo (p.e. un plasma de CD o incluso un plasma cuya frecuencia fuese muy diferente a la frecuencia de cada uno de los canales de salida), esta radiación al final seria despreciada al hacer la medición de los voltajes de pico a pico en cada uno de los canales, ya que la radiación de la sustancia sólo aportaría una componente de CD a la salida de cada uno de los canales y, como sabemos al momento de calcular los voltajes de pico a pico, las componentes de CD son eliminadas; es decir, nuestro sistema es "ciego" frente a la radiación de una fuente de radiación con intensidad constante en el tiempo.

CAPÍTULO V

Resultados y discusiones

Para poner a prueba nuestro sistema hemos analizado una muestra de oxido de didimio, que sirve como patrón de calibración del espectrómetro UV-300 UV-VISIBLE SPECTROMETER, fabricado por UNICAM. En un barrido desde los 400 nm y hasta los 700 nm, con intervalos de medición de 2nm. La línea punteada muestra el gráfico correspondiente a NUESTRO SISTEMA, mientras que la línea sólida muestra el correspondiente utilizando el UV-300 de UNICAM (figura 23).

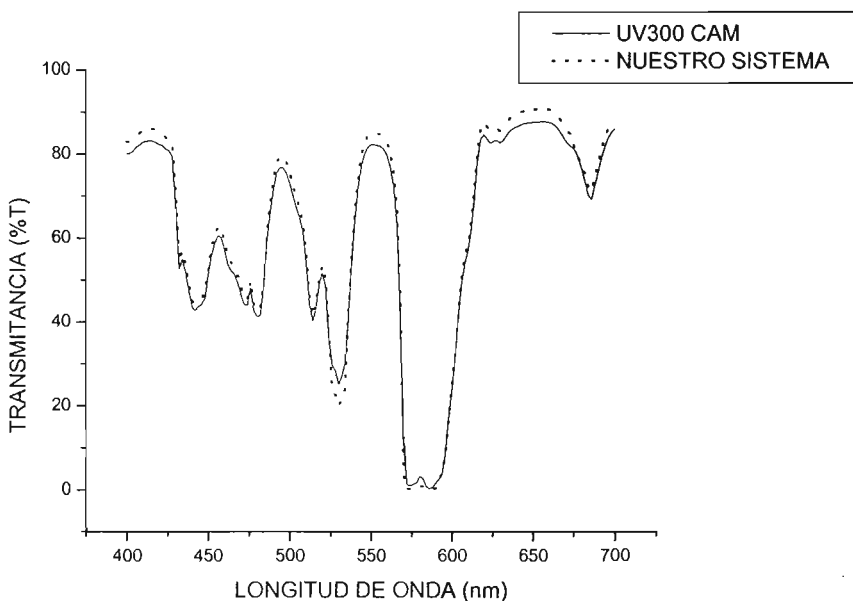


Figura 23. Gráfico longitud de onda vs transmitancia. La línea punteada representa el espectro de absorción obtenido con nuestro sistema, mientras que la línea sólida, representa el mismo espectro pero obtenido con el UV300 UNICAM.

Se observó que la máxima discrepancia de un espectro con respecto al otro, a dos mismas longitudes de onda, no es superior al 3% en el intervalo de longitudes de onda analizados.

CAPÍTULO VI

Conclusiones

1.-En función de los resultados anteriormente presentados, es posible afirmar que hemos desarrollado un espectroscopio de absorción bastante confiable (errores menores al 3%) en el análisis de muestras que no emiten radiación.

2.-En función del diseño como fue concebido este equipo, cabe esperar que no tenga ningún problema en el análisis de muestras cuyo tipo de radiación sea continua en el tiempo.

CAPÍTULO VII

Trabajo a futuro

En el equipo

El primer trabajo que se tiene que llevar a cabo a futuro, es corroborar que realmente este sistema es confiable en el análisis de muestras que emiten radiación constante en función del tiempo ya que, aunque fue diseñado con esta finalidad, se deben realizar los experimentos pertinentes que lo demuestren. Cabe mencionar aquí que, esta parte de trabajo no fue realizada debido a que no se contó con la muestra de estudio.

Por otro lado, como ya se mencionó en las conclusiones, este espectroscopio de absorción tiene un funcionamiento restringido a muestras que no emite radiación, o cuya radiación es constante en función del tiempo. Cualquier intento por mejorar el funcionamiento de este equipo tendrá que ser encaminado a extender este tipo de estudios con muestras que presentan una frecuencia de emisión. Ésto se podría lograr (por falta de tiempo, no se realizó) agregando una etapa de filtrado en cada una de las salidas, cuya frecuencia permitida estuviere determinada por la frecuencia del chopper y que no coincidiera con la frecuencia de la muestra.

Para las aplicaciones

Para poder extraer de los espectros de absorción que genera este equipo, parámetros termodinámicos y termoestadísticos involucrados (p.e. temperatura, concentración, camino libre medio, etc.) es necesario elaborar modelos teóricos específicos para cada muestra que se desee analizar, lo que requiere conocimientos de mecánica cuántica, mecánica estadística y espectroscopia molecular.

CAPÍTULO VIII

Anexos

A1.-Construcción de la ecuación de Schrödinger

Antes que nada construyamos la ecuación *independiente del tiempo*¹, de tal forma que la ecuación de onda describa la amplitud de una función ψ . Para este propósito partamos de la ecuación general de una onda:

$$\nabla^2 \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{A1.1})$$

De donde:

$c =$: Velocidad de la luz

$$\Rightarrow c = \lambda \nu$$

$$\Rightarrow c = \frac{\lambda \omega}{2\pi} \quad (\text{A1.2})$$

Pero además sabemos que una onda estacionaria se puede escribir como:

$$\psi(r, t) = e^{-i\omega t} \varphi(r) \quad (\text{A1.3})$$

Derivando dos veces respecto al tiempo la última expresión y sustituyendo en la ecuación obtenemos la ecuación que satisface la función $\varphi(r)$, de tal forma que:

$$\nabla^2 \varphi + \frac{\omega^2}{c^2} \varphi = 0 \quad (\text{A1.4})$$

Sustituyendo (2) en esta ecuación tenemos que:

$$\nabla^2 \varphi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \varphi = 0 \quad (\text{A1.5})$$

Ahora si le pedimos que esta ecuación cumpla con los postulados de de Broglie-Einstein o sea:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{y} \quad E = h\nu$$

¹ Osea el sistema describe un comportamiento *estacionario*.

$$\Rightarrow \lambda = \frac{2\pi \cdot h}{p} \quad (\text{A1.6})$$

Sustituyendo (6) en (9) tenemos que:

$$\nabla^2 \varphi + \frac{p^2}{\hbar^2} \varphi = 0 \quad (\text{A1.7})$$

Ahora bien, sabemos que la energía total de un sistema la podemos escribir como:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (\text{A1.8})$$

Donde el primer termino representa la energía cinética y el segundo la potencial del sistemas. Sustituyendo (8) en (7) tenemos que:

$$\nabla^2 \varphi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \varphi = 0 \quad (\text{A1.9})$$

O si se quiere incluir el factor temporal tenemos que:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (\text{A1.10})$$

La Ecuación Completa de Schrödinger (ecuación dependiente de tiempo) es un tanto mas laboriosa, y no esta dentro de la finalidad de este trabajo, sin embargo para la comprensión futura de análisis posteriores es necesario conocerla:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial^2 x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial^2 y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial^2 z^2} \right] + V(x, y, z) \Psi(x, y, z, t) = \hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t} \quad (\text{A1.11})$$

Cabe mencionar que para que una solución de la ecuación de Schrödinger sea físicamente admisible, debe satisfacer las siguientes condiciones:

- i) ψ y sus derivadas espaciales deben ser funciones continuas.
- ii) ψ debe ser univaluada en todo punto.
- iii) ψ debe ser finita en todo punto.
- iv) ψ debe satisfacer las condiciones de frontera del problema.

A2.-Solución temporal de la ecuación de Schrödinger

Sabemos que la ecuación completa de Schrödinger para una partícula que vive en el eje x (cabe mencionar que tomamos el eje x solo para simplificar en caso de que la partícula viviera en el espacio el método de resolución sería exactamente el mismo), y sobre la cual actúa una energía potencial $V(x,t)$ la podemos escribir de la siguiente forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (\text{A2.1})$$

El problema en este momento consiste en resolver esta ecuación diferencial, el método para lograr esto es el de *separación de variables*, esta técnica consiste en encontrar las soluciones en la forma de productos de funciones, cada una de las cuales solo contiene una de las variables de la ecuación, de tal forma que la función de onda $\Psi(x,t)$ se pueda escribir como:

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t) \quad (\text{A2.2})$$

Sustituyendo en (1) tenemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)\varphi(t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)\varphi(t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x)\varphi(t)}{\partial t} \quad (\text{A2.3})$$

Considerando las siguientes igualdades:

$$\frac{\partial^2 \psi(x)\varphi(t)}{\partial x^2} = \varphi(t) \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = \varphi(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} \quad (\text{A2.4})$$

$$\frac{\partial \psi(x)\varphi(t)}{\partial t} = \psi(x) \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = \psi(x) \frac{d\varphi(t)}{dt} \quad (\text{A2.5})$$

Sustituyendo (4) y (5) en (3) tenemos que:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x)\varphi(t) = i\hbar \psi(x) \frac{d\varphi(t)}{dt} \quad (\text{A2.6})$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\psi(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) \right] = i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt} \quad (\text{A2.7})$$

Es de notar que el primer miembro solo depende de x mientras que el segundo solo de t , por lo tanto su valor común no puede depender ni de x ni de t , por lo tanto este valor será constante y se denotará por G , por lo tanto este resultado nos conduce a la separación de la ecuación de tal forma que tenemos las dos siguientes ecuaciones:

$$\frac{1}{\psi(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) \right] = G \quad (\text{A2.8})$$

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt} = G \quad (\text{A2.9})$$

De donde a G se le denomina *constante de separación*. Ahora tratemos de resolver la ecuación (9), para hacer esto escribamos la ecuación de la siguiente forma:

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = -\frac{iG}{\hbar} \varphi(t) \quad (\text{A2.10})$$

Y sabemos que la solución de esta ecuación tiene la siguiente forma:

$$\varphi(t) = e^{\alpha t} \quad (\text{A2.11})$$

Para que α satisfaga la ecuación debe ser de la forma:

$$\alpha = -\frac{iG}{\hbar} \quad (\text{A2.12})$$

Sustituyendo tenemos que:

$$\varphi(t) = e^{-iGt/\hbar} \quad (\text{A2.13})$$

Ahora bien esta última ecuación la podemos escribir de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \varphi(t) &= \cos \frac{Gt}{\hbar} - i \operatorname{sen} \frac{Gt}{\hbar} \\ \Rightarrow \varphi(t) &= \cos 2\pi \frac{G}{h} t - i \operatorname{sen} 2\pi \frac{G}{h} t \end{aligned} \quad (\text{A2.14})$$

De esta manera nos damos cuenta que esta función tiene frecuencia $\nu = G/h$. Pero según hemos visto esta ecuación debe de cumplir con los postulados de de Broglie-Einstein, así que la frecuencia también debe de venir dada por $\nu = E/h$, donde E es la energía total de la partícula asociada a la onda correspondiente de esta forma hemos llegado a que:

$$E = G \quad (\text{A2.15})$$

Sustituyendo este valor en (8) tenemos que:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (\text{A2.16})$$

Concluyendo la ecuación completa la podemos escribir de la siguiente forma:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{A2.17})$$

De donde la función $\psi(x)$ es una ecuación independiente del tiempo.

A3.-Desarrollo de la ecuación de Schrödinger para un átomo monoeléctrico

Considérese un electrón de masa reducida μ^2 que se mueve bajo la influencia de un potencial *Coulombiano* de la forma:

$$V = V(x, y, z) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (\text{A3.1})$$

De donde:

- x, y, z =: Son las coordenadas rectangulares de la posición del electrón.
- $-e$ =: Es la carga del electro respecto al núcleo.
- $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ =: Es la distancia de separación núcleo-electrón.
- $+Ze$ =: La carga del núcleo ($Z=1$, para el hidrógeno neutro, $Z=2$, para el helio ionizado.)

De lo anterior podemos escribir una expresión clásica de la energía obteniendo:

$$E = \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$$

De donde:

p_x, p_y, p_z : Son las componentes x, y, z del impulso lineal del electrón.

Ahora sustituimos las cantidades dinámicas p_x, p_y, p_z y E por sus *operadores diferenciales*, y obtenemos la siguiente expresión:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (\text{A3.2})$$

Ahora operando con $\Psi(x, y, z, t)$ obtenemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial z^2} \right] + V(x, y, z) \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t} \quad (\text{A3.3})$$

² En este sistema planetario el electrón se mueve con relación al núcleo como si el núcleo estuviera fijo y la masa m del electrón estuviera reducida al valor μ , definido como: $\mu = \frac{mM}{m+M}$

Lo que es igual:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (\text{A3.4})$$

Ahora bien, nótese que la última ecuación planteada depende del tiempo, pero al aplicar el método de separación de variables podemos obtener una ecuación que no dependa de este, obteniendo:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)\psi(t) \quad (\text{A3.5})$$

Pero como ya hemos deducido anteriormente:

$$\psi(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{A3.6})$$

De tal forma nuestra ecuación (5) queda de la forma:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{A3.7})$$

Lo cual podemos representar como:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(x, y, z) + V(x, y, z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (\text{A3.8})$$

Cabe mencionar que en tres dimensiones, esta es una ecuación *diferencial parcial* ya que contiene tres variables independientes, las *coordenadas espaciales* x, y, z . Ahora bien, en este momento estamos en problemas ya que el método de separación de variables no lo podemos llevar a cabo con coordenadas rectangulares, ya que la energía potencial de Coulomb es una función $V = V(x, y, z) = -Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ de estas tres coordenadas. La separación de variables no podrá ser utilizada cuando se trabaje con coordenadas rectangulares, ya que el potencial mismo no puede dividirse en términos, tales que cada uno de ellos sea función de una sola coordenada, por este motivo recurrimos al cambio de *coordenadas rectangulares* a *coordenadas esféricas*, sabiendo que:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (\text{A3.9})$$

De tal forma que el potencial toma la forma:

$$V(r) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{A3.10})$$

Sabemos que el operador Laplaciano ∇^2 esta definido en coordenadas rectangulares de la siguiente forma:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{A3.11})$$

Este Laplaciano a coordenadas rectangulares, operando sobre $\psi(r)$ se puede escribir de la siguiente manera:

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \quad (\text{A3.12})$$

Aplicando regla de la cadena tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{x}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{\partial x}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \\ &\Rightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{x^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \end{aligned} \quad (\text{A3.13})$$

Haciendo lo mismo para y, z obteniendo:

$$\Rightarrow \frac{\partial \psi}{\partial y^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{y^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \quad (\text{A3.14})$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{z^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \quad (\text{A3.15})$$

Sumando estas tres últimas expresiones se obtiene:

$$\nabla^2 \psi = \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \quad (\text{A3.16})$$

Obsérvese que la expresión anterior se reduce a:

$$\nabla^2 \psi = \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + r \left(-\frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right)$$

La cual podemos reducir a:

$$\nabla^2 \psi = \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}$$

$$\Rightarrow \nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} \left(2r \frac{\partial \psi}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right)$$

$$\Rightarrow \nabla^2 \psi(r) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \quad (\text{A3.17})$$

Haciendo el mismo procedimiento considerando $\psi = \psi(\varphi)$ y a continuación $\psi = \psi(\theta)$ podemos obtener, después de sumar estos tres términos:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (\text{A3.18})$$

Ahora bien, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo la podemos escribir como:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(r, \theta, \varphi) + V(r) \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (\text{A3.19})$$

Y sabiendo que el método de separación de variables, nos conduce a:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (\text{A3.20})$$

Ahora evaluando el operador Laplaciano en la ecuación (19), tenemos que:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R \Theta \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 R \Theta \Phi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial R \Theta \Phi}{\partial \theta} \right) \right] + V(r) R \Theta \Phi = E R \Theta \Phi \quad (\text{A3.21})$$

Realizando las derivadas parciales, se tendrá:

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [E - V(r)] \quad (\text{A3.22})$$

Como el primer miembro de esta ecuación no depende ni de r ni de θ , mientras que el segundo miembro no depende de φ , su valor común no podrá depender de ninguna de estas variables. Por lo tanto, el valor común deberá ser una constante, que por conveniencia se designara por $-m_l^2$. Así pues, igualando ambos miembros de la ecuación anterior a esta constante, se obtienen las siguientes dos ecuaciones:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m_l^2 \Phi \quad (\text{A3.23})$$

$$-\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 [E - V(r)] = -\frac{m_l^2}{\sin \theta}$$

Rearreglando términos, esta ecuación la podemos escribir de la siguiente forma:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right)$$

Como aquí se obtiene una ecuación cuyo primer miembro no depende de una de las variables y cuyo segundo miembro no depende de la otra, de la misma forma podemos concluir que ambos miembros son iguales a una constante, que la denotaremos por $l(l+1)$. De esta manera obtenemos las dos siguientes ecuaciones:

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2 \Theta}{\sin^2 \theta} = l(l+1)\Theta \quad (\text{A3.24})$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)]R = l(l+1) \frac{R}{r^2} \quad (\text{A3.25})$$

Al resolver estas ecuaciones diferenciales ordinarias (23),(24) y (25), se encontrara que la ecuación tiene soluciones aceptables solo para ciertos valores de m_l . Usando estos valores de m_l en la ecuación para $\Theta(\theta)$, resulta que esta ecuación tiene soluciones aceptables para ciertos valores de l . Con estos valores de l en la ecuación para $R(r)$, se encuentra que esta solo tiene soluciones aceptables para ciertos valores de la energía total E ; es decir, la energía del átomo esta cuantizada.

Resolviendo la ecuación diferencial (23) llegamos a que la solución particular es:

$$\Phi(\varphi) = e^{im_l \varphi} \quad (\text{A3.26})$$

Dado que la función de onda debe ser *monovaluada*, tenemos que tanto $\varphi = 0$ como $\varphi = 2\pi$, deben ser iguales ya que el ángulo es el mismo, es decir:

$$\Phi(0) = \Phi(2\pi)$$

$$\Rightarrow e^{im_l(0)} = e^{im_l(2\pi)}$$

$$\Rightarrow 1 = \cos(m_l 2\pi) + i \sin(m_l 2\pi)$$

Condición que solo se satisface si el valor absoluto de m_l toma uno de los valores:

$$|m_l| = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A3.27})$$

Y las soluciones aceptables se pueden escribir como:

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = e^{im_l \varphi} \quad (\text{A3.28})$$

Para obtener las funciones $\Theta(\theta)$, que son soluciones de (24) requerimos tener algunos conocimientos sobre el potencial del *oscilador armónico* (cosa que no esta dentro del objetivo de esta tesis). Sin embargo el resultado que nos arrojaría este análisis, sería que las soluciones aceptables de esta ecuación serian del tipo:

$$l = |m_l|, |m_l| + 1, |m_l| + 2, |m_l| + 3, \dots \quad (\text{A3.29})$$

Y las soluciones aceptables se pueden escribir como:

$$\Theta_{l, m_l}(\theta) = \sin^{|m_l|} \theta F_{l, |m_l|}(\cos \theta) \quad (\text{A3.30})$$

Las $F_{l, |m_l|}(\cos \theta)$ son polinomios en $\cos \theta$, cuya forma depende del valor del *número cuántico* l y de $|m_l|$. Ahora bien el procedimiento para obtener las funciones $R(r)$, que son soluciones de (25), es también muy similar al utilizado en el caso de $\Theta(\theta)$, concluyendo que la soluciones correspondientes son aceptables si la constante E (la energía total) tiene uno de los valores E_n , donde:

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \quad (\text{A3.31})$$

Y el número cuántico n es uno de los enteros:

$$n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots \quad (\text{A3.32})$$

Y las soluciones aceptables se pueden escribir de la forma:

$$R_{n, l}(r) = e^{-Zr/n a_0} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^l G_{n, l}\left(\frac{Zr}{a_0}\right) \quad (\text{A3.33})$$

De donde a_0 es:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \quad (\text{A3.34})$$

Los términos $G_{n, l}(Zr/a_0)$ son polinomios en Zr/a_0 , que toman diferentes formas para diferentes valores de n y l . De tal forma que ambos números cuánticos son necesarios para identificar las diferentes funciones $R_{n, l}(r)$ que son soluciones aceptables de la ecuación. Sin embargo, los valores permitidos de E_n la energía total, son caracterizados solo por el número cuántico n , ya que solo dependen del valor que tome este número cuántico.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES



Medición de la Absorción Óptica, en Plasmas.

Cortes Rubio Manuel, Dr. Stephen Muhl Saunders.

Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM-UNAM.

Circuito Exterior, Ciudad Universitaria Del. Coyoacan, C.P. 04510 México, D.F.

e-mail: mancr3@hotmail.com

Retorno

Cuando la probabilidad de transición es una función de la energía E , la probabilidad de absorción A_{21} depende de E . En consecuencia, se puede usar energía E en el rango de 10^3 a 10^4 eV.

Las líneas de emisión y absorción dependen de la cantidad de energía involucrada en la transición de los electrones y neutrones (electrones \rightarrow protones, positrones \rightarrow electrones, muones \rightarrow positrones) y el tipo de línea (transición \rightarrow línea \rightarrow absorción) por el tipo de transición. En consecuencia, la absorción depende de la energía E .

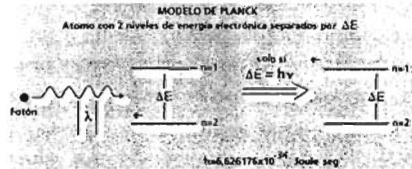
El ejemplo que se muestra en la figura ilustra el efecto de la absorción de energía en un plasma. El ejemplo que se muestra en la figura ilustra el efecto de la absorción de energía en un plasma. El ejemplo que se muestra en la figura ilustra el efecto de la absorción de energía en un plasma.

Proceso de transición orbital

Cuando una línea es absorbida por un átomo, el átomo que recibe la energía, cambia la vibración.

$$E = h\nu$$

Procesos que ocurren durante la absorción de energía en un átomo. El ejemplo que se muestra en la figura ilustra el efecto de la absorción de energía en un plasma.



Ley de Beer

Definición de la absorbancia como el porcentaje de la densidad de radiación incidente que es absorbida por una muestra de espesor d .

$$A = \frac{I_0 - I}{I_0}$$

Donde:

I_0 = intensidad de radiación incidente (antes de atravesar la muestra)

I = intensidad de radiación transmitida (después de atravesar la muestra)

Mientras que la absorbancia de una muestra viene dada por:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Esta ecuación se puede escribir en la siguiente forma:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Donde:

d = longitud de la trayectoria o espesor de la solución

c = concentración de la solución absorbente

La magnitud de ϵ depende de las unidades utilizadas para d y c .

ϵ se expresa en L mol⁻¹ cm⁻¹ o en cm² mol⁻¹ o en cm² mol⁻¹ cm⁻¹.

Cuando la concentración se expresa en mol/L, y la longitud de la trayectoria en cm, la absorbancia A es adimensional.

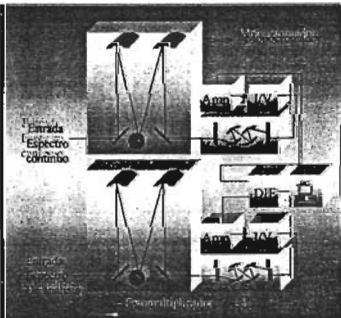
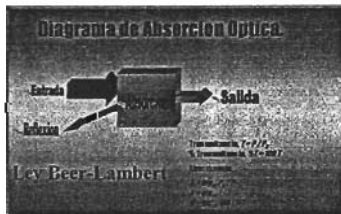
ϵ se expresa en L mol⁻¹ cm⁻¹, que para absorbancia A es adimensional y c es mol/L y d es cm.

Además:

La absorbancia es una medida de la Ley de Beer.

Equipo experimental

El experimento con el cual se mide la absorbancia de una muestra, consiste en hacer pasar una muestra de radiación a través de una muestra que produce una absorción de radiación. La muestra que produce la absorción de radiación se coloca en un recipiente que contiene una muestra de radiación. La muestra que produce la absorción de radiación se coloca en un recipiente que contiene una muestra de radiación.



Especies absorbentes

La absorción de radiación absorbente es viable por una especie atómica o molecular. En el caso de una especie atómica, la absorción de radiación absorbente es viable por una especie atómica o molecular.

El producto de la radiación absorbente A y el espesor d es una medida de la absorción de radiación absorbente. El producto de la radiación absorbente A y el espesor d es una medida de la absorción de radiación absorbente.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.

La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert. La relación puede ser expresada también por la ecuación de Beer-Lambert.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MÉXICO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN
MATERIALES



Measurement Optical Absorption in
Plasmas

Cortes Rubio Manuel, Dr. Stephen Muhi Saunders, Hermino Zarco García,
Luis Rene García García.

Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM-UNAM.

Circuito Exterior, Ciudad Universitaria Del Coyoacan, C.P. 04510 México, D.F.

e-mail: mancr_ing@hotmail.com

Introduction :

The investigation of absorption spectrum allows collection of important data on the processes that occur in the absorbent layer, the absorbent particle concentrations, the temperature, the type and the amount of atoms and ions collisions, the speed of the collective movements of particles, etc.

The experiment we wish to achieve consists of analyzing two electromagnetic radiation signals, one which is a continuous spectrum produced by the reference source and other that is this source as seen through the plasma under study. Both beams are made to enter in the spectroscope-monochromator, by means of optical fibers, when leaving this apparatus, each one of the signals is analyzed by its own photomultiplier, thus we obtain two electrical signals. These are independently amplified to differentiating between them and to obtain the difference signal, this is then detected and visualized by means of the computer. This difference signal represents the optical absorption of the plasma which we wish to study. Appropriate normalisation allows us to calculate the absorption coefficient and with this the number of species that take part in the absorption processes. (see figures 1,2)



Figure 1. absorption system

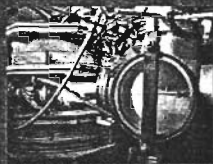


Figure 2. complete system

The plasmas that we are analyzing by means of this technique are mainly of Helium (He) and Argon (Ar). (see figures 3,4,5)



Figure 3. diagram of vacuum chamber with the absorption system.

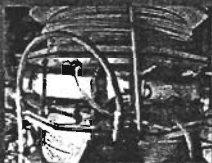


Figure 4. study of an argon plasma

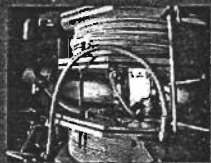


Figure 5. study of a helium plasma

Results:

by this system we obtained the behavior of the wavelength versus intensity in two regions different (748-754 nm) and (788 - 806 nm) with an argon plasma for different plasma powers(225,200,175 and 150 W). (see figures 6,7)

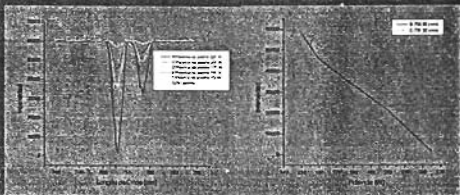


Figure 6. (a) wavelength vs. intensity, in the region from 748 to 754 (nm) to different pressures. (b) power vs. intensity in 750.65 and 751.50 (nm)

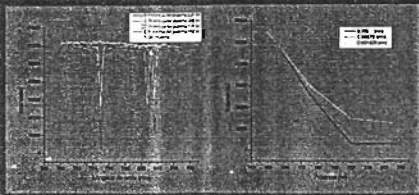


Figure 7. (a) wavelength vs. intensity, in the region from 788 to 806 (nm) to different pressures. (b) power vs. intensity in 795, 806.75 and 801.62 (nm)

Analysis of results:

We have found the absorption changes with respect to plasma power, also developed a system absorption spectroscop.

Referencias

Artículos:

TITULO: *"Detection of CH₃ during CVD growth of diamond by optical absorption."*

AUTORES: M.A. Childs, K.L. Menningen, P. Chevako, N.W. Spellmeyer, L.W. Anderson and J.E. Lawler.

REVISTA: Physics Letters A, Volume 171, number 1, 2.

TITULO: *"Methyl radical production in a hot filament CVD system."*

AUTORES: K.L. Menningen, M.A. Childs, P. Chevako, H. Toyoda, L.W. Anderson and J.E. Lawler.

REVISTA: Chemical Physics Letters, Volume 204, number 5, 6.

TITULO: *"High-sensitivity absorption spectroscopy in Fe II."*

AUTORES: S.D. Bergeson, K.L. Mullman, and J.E. Lawler.

REVISTA: The Astrophysical Journal, 464: 1050-1053, 1996 June 20.

Textos:

TITULO: **"Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission."**

AUTOR: L.H.J. Lajunen.

EDITORIAL: The Royal Society of Chemistry.

TITULO: **"Técnica y práctica de espectroscopia"**

AUTOR: A.N. Zaidel, G.V. Ostrovskaya, Yu. I. Ostrovski.

EDITORIAL: Mir Moscú.

TITULO: **"Análisis instrumental"**

AUTOR: Skoog / Leary.

EDITORIAL: Mc Graw Hill.

TITULO: **"Atomic absorption and fluorescence spectroscopy"**

AUTOR: G. F. Kirkbright, M. Sargent.

EDITORIAL: Academic Pres.

TITULO: **"Física cuántica"**

AUTOR: Eisberg, Resnick.

EDITORIAL: Limusa.