

17

2ej.



Universidad Nacional Autónoma  
de México

FACULTAD DE CIENCIAS

ESPECTROSCOPIA DE LA EXCITACION POR  
DESCARGA EN LAS MEZCLAS DE  
VAPOR DE In-Hg

T E S I S  
Que para obtener el Título de  
F I S I C O  
p r e s e n t a

LUIS ARMANDO GONZALEZ GUTIERREZ



DIRECTOR DE TESIS:  
DR. ROBERTO ORTEGA MARTINEZ

México, D. F.

Septiembre, 1994

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

**M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE**

Jefe de la División de Estudios Profesionales

Facultad de Ciencias

Presente

Los abajo firmantes, comunicamos a Usted, que habiendo revisado el trabajo de Tesis que realiz(ó)ron el pasante(s) LUIS ARMANDO GONZALEZ GUTIERREZ

con número de cuenta 8852868-1 con el Título:

ESPECTROSCOPIA DE LA EXCITACION POR DESCARGA EN LAS MEZCLAS DE VAPOR In-Hg.

Otorgamos nuestro **Voto Aprobatorio** y consideramos que a la brevedad deberá presentar su Examen Profesional para obtener el título de FISICO

GRADO	NOMBRE(S)	APELLIDOS COMPLETOS	FIRMA
	DR. ROBERTO ORTEGA MARTINEZ		<i>R. Ortega M.</i>
Director de Tesis	DR. FERNANDO ALBA ANDRADE		<i>F. Alba Andrade</i>
	DR. JESUS LEONARDO HEIRAS AGUIRRE		<i>J. Heiras Aguirre</i>
	FIS. ANGEL ARTURO NOGUEIRA JIMENEZ		<i>A. Nogueira Jimenez</i>
Suplente	M. EN C. BEATRIZ ELIZABETH FUENTES MADARIAGA		<i>Beatriz P. Fuentes M.</i>
Suplente			

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres Ismael y Josefina les agradezco su paciencia, su comprensión y su apoyo. Sin los cuales no hubiera logrado esta meta. Por lo que esta tesis se la dedico a mis padres con todo el cariño y admiración que de mi merecen.

Agradezco a mis hermanos, Jorge, Víctor, Samael, Sergio, Hector, Eugenia, Antonio, a mi cuñada Verónica y a mis amigos, Laura, Leonor, Javier, Paly, Miguel, Verónica, Alejandro, Pablo y María. Por los momentos que hemos compartido.

Agradezco a el Dr. Robin Thomson por haber sugerido este trabajo.

Agradezco a el Dr. Roberto Ortega Martínez, por haber dirigido y revisado este trabajo. Así mismo a el Fis. A. Arturo Roquira Jiménez, por la codirección de este trabajo, y en especial por mas que ser mi tutor, por brindarme su amistad (¿que mas vale?)

Agradezco a el Ing. Exubador Nam por su colaboración en la construcción de las celdas

Extiendo este agradecimiento a mis sinodales, M. en C. Beatriz E. Fuentes Madariaga, Dr. Fernando Alba Andrade, Dr. Jesús L. Nolasco Aguirre. Por sus valiosos comentarios y sugerencias en la revisión de esta tesis.

Deseo reconocer el apoyo que me brindo el Centro de Instrumentos. de la UNAM, en especial a el Laboratorio de Optica Aplicada.

## CONTENIDO

Introducción.	1
Capítulo 1. La Espectroscopía de Absorción y Emisión.	3
1.1. La Absorción y la Emisión.	3
1.1.1. La Absorción.	3
1.1.2. Los Espectros Atómicos de Emisión.	4
1.1.3. Los Espectros Moleculares de Emisión.	5
1.2. Los Elementos Moleculares de los Grupos IIB y IIIA.	7
1.2.1. Las Moléculas de ZnIn y CdIn.	7
1.2.2. Las Moléculas de ZnTl y CdTl.	8
1.2.3. Las Moléculas de HgTl.	8
1.2.4. Las Moléculas de HgIn.	9
1.2.5. Las Moléculas de InBr-Hg.	10
Capítulo 2. El Arreglo Experimental.	11
2.1. La Excitación por Descarga Eléctrica.	11
2.1.1. El horno de Cápsula.	11
2.1.2. El horno de Niquel-Cromo.	12
2.1.3. La excitación de la descarga.	12
2.2. El Calentamiento y Excitación con Radiofrecuencia.	13
2.2.1. La fuente de corriente directa.	13
2.2.2. El control de potencia.	13
2.2.3. El circuito oscilador.	14
2.2.4. El circuito de acoplamiento.	14
2.2.5. La carga.	14
2.3. La Construcción de las Celdas de pyrex y Cuarzo.	15
2.4. La Integración del Sistema.	18
2.4.1. El Espectrofotómetro.	18
2.4.2. El Arreglo experimental para la medición de la absorción.	19
2.4.3. El Arreglo experimental para la emisión de las mezclas de [In-Hg]	20
Capítulo 3. Los Resultados Experimentales.	21
3.1. Los Espectros de absorción.	21
3.2. El Análisis Cualitativo de las Emisiones.	23
3.2. El Análisis de resultados por concentración.	38
3.3. Conclusiones.	41
Apéndices:	
A: Las celdas.	43
B: El fotomultiplicador RCA-1P21.	45
C: El Amplificador Optico Multicanal, OMA (IRY-S/RB).	47
D: Triodo Philips TB4/1500.	49
Referencias.	53

## INTRODUCCION

La espectroscopía es una técnica usada para caracterizar la radiación óptica de los átomos y de las moléculas. La radiación de los átomos aislados, por ejemplo de los átomos de un gas monoatómico rarificado (disminución de presión en el recinto) o del vapor de un metal (Na, Hg), se distingue por ser la más sencilla. Los electrones que entran en la composición de tales átomos se hallan bajo la acción de las fuerzas interatómicas y no experimentan influencia de excitación por parte de los átomos alejados que los rodean. Los espectros de semejantes gases constan de una serie de picos espectrales discretos de distinta intensidad, correspondientes a diversas longitudes de onda.

El espectro discreto de los gases se puede obtener al excitar mediante diversos procedimientos, estos son de seis tipos: el de *descarga de DC*, de *descarga de chispa*, de *catodo caliente*, de *lámpara de rayo de átomos*, de *descarga de arco*, y de *acordonado de radiofrecuencia*, todas estas operan mediante una descarga eléctrica inyectada a los gases, produciendo los espectros discretos, cuyas longitudes de onda son propias del gas sometido a estudio. Sin embargo, en función de las condiciones de excitación, la intensidad relativa de diversas líneas puede diferenciarse mucho, así que algunos picos pueden estar ausentes durante unos u otros procedimientos de excitación. Algunas veces es posible, incluso, excitar un sólo pico de todo el espectro, Así, pues, la forma exterior del espectro de un gas depende de las condiciones de excitación; de esto sabemos que variando las condiciones de excitación, podemos hacer que aparezcan o desaparezcan sólo determinados picos para una sustancia dada, cuyo conjunto de picos constituye el espectro típico de dicha sustancia.

Cada uno de estos picos espectrales no son la radiación de una longitud de onda estrictamente determinada, sino que es la radiación en un sector espectral muy estrecho, en el que la energía está distribuida de modo que la intensidad disminuye con rapidez desde el centro hacia los bordes. La medición de la anchura del pico espectral muestra que en la radiación de un gas rarificado, las dimensiones de este sector a menudo constituyen centésimas e incluso milésimas de angstrom. No obstante, las condiciones de excitación también pueden influir mucho sobre dichas dimensiones, al igual que sobre la posición del máximo en el pico espectral. El campo externo (eléctrico o magnético) provoca el ensanchamiento (o incluso la descomposición) del pico espectral, y tales campos externos (sobre todo el eléctrico<sup>(1)</sup>) pueden, en condiciones de descarga en un gas, caracterizarse por una alta concentración de iones en la descarga y alcanzar gran valor; el choque del átomo luminoso con los átomos vecinos en el proceso de radiación, también conduce al ensanchamiento de la línea.

Los átomos de Hg e In pertenecen a los grupos IIB y IIIA, respectivamente. En la Tabla periódica de los elementos. Los metales del grupo IIB (Zn, Cd, Hg) tienen temperaturas de fusión y de ebullición bajas; El cadmio y el zinc son metales electropositivos. Por otra parte, el mercurio no se disuelve en el ion hidrógeno y es casi tan inerte como la plata y el cobre. Además de presentar el estado de oxidación del ion  $Hg_2^{++}$ , los compuestos de esta especie tienen considerable estabilidad. A diferencia de esto, únicamente bajo condiciones muy especiales el Zn y el Cd forman el ion  $M_2^{++}$ . De este

modo, mientras que el zinc y el cadmio se parecen mucho uno al otro, el mercurio presenta propiedades bastante diferentes entre estos. Los elementos del grupo IIIA (B, Al, Ga, In, Tl), presentan similitudes y contrastes notables. Al pasar del boro al talio se tienen cambios de propiedades: de semimetálicas a metálicas, de ácido a anfótero y a óxidos básicos, y desde los halogenuros en los cuales el enlace es netamente covalente, hasta aquellos en los cuales es iónico. Una característica del grupo IIIA es que al formar halogenuros la temperatura de ebullición disminuye considerablemente.

El objetivo de esta tesis es investigar la espectroscopía en la excitación de las mezclas de vapor de Indio y Mercurio, para evaluar su potencial como un nuevo medio láser. En la mezcla de Tl-Hg, conocida en sus estados excitados<sup>[5]</sup>, se encontró la dependencia de presión y la temperatura en la emisión en el visible, bajo la excitación de descarga por RF (radiofrecuencia)<sup>[6]</sup>. Poco fue encontrado sobre la mezcla de vapor de InBr-Hg<sup>[7,8]</sup>, en las emisiones de las longitudes de onda 500 y 522 nm por excitación de descarga y de RF. Sin embargo se encontró que la densidad de población no es linealmente dependiente del bombeo de energía<sup>[8]</sup>. Estudios reportados por Santaram<sup>[10]</sup> de la producción de descarga en mezclas de TlI y Xe muestran que son un buen medio de excímero; explorando el medio de TlI en comparación con el Tl (metal) permite ver que la temperatura requerida para evaporar se reduce de 820 °C a 440 °C. Los estudios anteriores nos llevan a estudiar una mezcla similar, (InI-Hg), y poder evaluar su factibilidad en la producción de ciertas emisiones de interés en el intervalo del visible, por su posible uso como un medio activo para un láser y sus aplicaciones en la medicina y las comunicaciones.

El texto de la tesis contiene tres Capítulos. En el capítulo 1, se explican la espectroscopía de absorción y emisión de los grupos moleculares IIB y IIIA. El Capítulo 2, contiene la explicación del arreglo experimental usado para excitar las mezclas y la descripción de los sistemas principales de detección. En el Capítulo 3, se hace la presentación de los resultados cuantitativamente. El trabajo es completado con Apéndices, Gráficas, Tablas y Referencias.

# Capítulo 1

## LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION Y DE EMISION.

La información experimental sobre los niveles de energía de los átomos y moléculas provienen de la *espectroscopia*; adicionalmente, proporcionainformación sobre la radiación electromagnética en el visible, infrarrojo y ultravioleta cercano, emitida o absorbida por una sustancia. La colección de líneas espectrales absorbidas por una muestra, es su espectro de absorción; las emitidas constituyen el espectro de emisión. Un espectro de líneas comprende sólo frecuencias discretas. Un espectro continuo comprende un intervalo continuo de frecuencias. Por ejemplo, un gas calentado que no esté a una presión muy alta dá un espectro de líneas, correspondiente a las transiciones entre los niveles de energía permitidos de las moléculas individuales del gas<sup>[1]</sup> y un espectro continuo se obtiene del calentamiento de un metal como el tungsteno a temperaturas altas (3000°K).

### 1.1. La absorción y la emisión

#### 1.1.1. La absorción:

Un flujo de fotones  $N_0$  incide sobre un material absorbente de espesor  $dx$  y coeficiente de absorción  $\mu$ . El cambio de flujo en un haz, al pasar a través de un material de espesor  $dx$  es negativo y proporcional al espesor del absorbente y al flujo original y está dado por <sup>[2]</sup>

$$dN = -\mu N dx \quad (1)$$

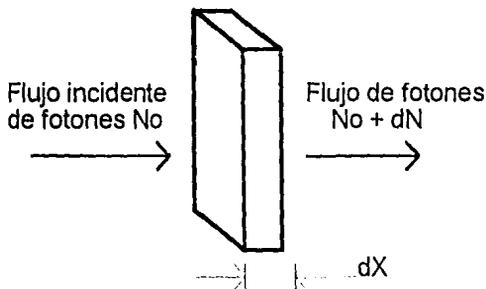


Figura 1.1. Flujo de fotones absorbidos al pasar a través de un material cuyo coeficiente de absorción es  $\mu$ .

donde  $\mu$  actúa como constante de proporcionalidad. Esta ecuación se integra

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = - \int_0^x \mu \cdot dx \quad (2)$$

para dar

$$N = N_0 e^{-\mu \cdot x} \quad (3)$$

el coeficiente de absorción  $\mu$  depende de la frecuencia  $\nu$  de la radiación incidente y del material absorbente. Los principales procesos que intervienen en la absorción son el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton, y la producción de pares, por lo que el coeficiente de absorción efectivo total se puede escribir como el coeficiente de absorción efectivo total.

$$\mu_{\text{total}} = \mu_{\text{compton}} + \mu_{\text{fotoeléctrico}} + \mu_{\text{producción de pares}} \quad (4)$$

La energía de la radiación absorbida se disipa principalmente por colisiones intermoleculares en forma de energía traslacional, rotacional, y vibracional de las moléculas, aumentando, por tanto, la temperatura de la muestra. Parte de la energía absorbida puede ser irradiada por las moléculas excitadas. Esto ocurre especialmente en gases a baja presión<sup>11</sup>, donde el tiempo promedio entre colisiones es más grande que en líquidos.

### 1.1.2. Los Espectros Atómicos de Emisión

Los átomos excitados de un gas a baja presión pueden irradiar fotones de la misma frecuencia en cualquier dirección al azar. Los átomos de metales alcalinos, tales como el mercurio, el cadmio, el zinc, tienen dos electrones de valencia fuera de las subcapas completamente llenas. Estos electrones de valencia con estado de energía base pueden elevarse a estados de mayor energía bombardeándolos con electrones, calentándolos, o permitiéndoles absorber energía radiante. Los átomos que se encuentren en estos estados excitados de energía regresan al estado de menor energía cediendo fotones, cuyas energías están dadas por la fórmula de Bohr,  $h\nu = E_i - E_f$ . El diagrama de niveles de energía de la Figura 1.2. muestra que los niveles excitados de los electrones de valencia de los núcleos de átomos de mercurio que tiene dos electrones exteriores; En esta Figura se muestran los niveles de energía de varios estados excitados y las transiciones permitidas más prominentes<sup>71</sup>.

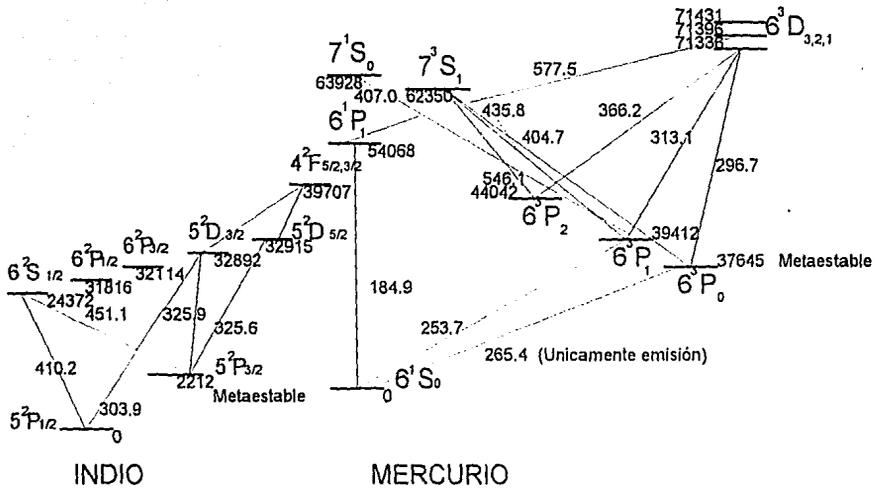


Figura 1.2. Diagrama de los niveles de energía en  $cm^{-1}$  del indio y mercurio. Se muestran las longitudes de onda en nm. (Thomson, R. G. C., Tesis Doctoral)<sup>(7)</sup>

### 1.1.3. Los Espectros Moleculares de Emisión.

La energía de una molécula aislada es

$$E = E_e + E_v + E_r + E_t \quad (5)$$

donde la energía total  $E$ , está compuesta de la energía electrónica  $E_e$ , la energía de vibración  $E_v$ , la energía rotacional  $E_r$ , la energía de traslación  $E_t$ . Estas energías, con la excepción de la energía de traslación  $E_t$ , están cuantizadas y especificadas por los números cuánticos. Como en el caso de espectros atómicos, la radiación de una energía  $E=hf$  es absorbida o emitida cuando ocurre una transición de un estado de energía a otro. Pueden tener lugar transiciones que impliquen cambios simultáneos de energía electrónica, de vibración, y rotacional.

La representación más sencilla de una molécula es la molécula diatómica, vista como un rotor rígido en forma de palanqueta que gira alrededor del centro de masa de los dos átomos, como se muestra en la Figura 1.3.

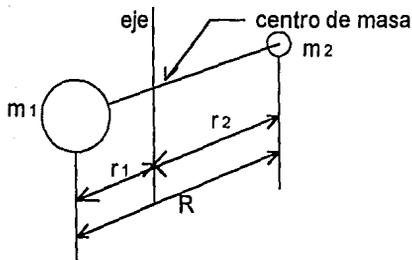


Figura 1.3. En el modelo de la molécula diatómica, los átomos giran alrededor de un centro de masa común.

El momento de inercia del sistema es

$$I = m' r^2 \quad (6)$$

donde  $m' = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  es la masa reducida y  $r = r_1 + r_2$ . De aquí se deduce una ecuación de energía rotacional, donde  $j_R$  es el número rotacional ( $j_R = 0, 1, 2, \dots$ )

$$E_{rot} = j_R (j_R + 1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (7)$$

La diferencia de energía entre dos números cuánticos sucesivos se refleja en el espectro molecular rotacional el cual consta de una serie de líneas igualmente espaciadas separadas en energía por  $\Delta E_{rot}$ .

$$E_{rot(j_R+1)} - E_{rot(j_R)} = \Delta E_{rot} = \frac{\hbar^2}{I} (j_R + 1) \quad (8)$$

Cuando una molécula diatómica recibe suficiente excitación, puede vibrar así como rotar. Para los menores valores de energía, las energías se asemejan a las del oscilador armónico, con la energía cuantizada por

$$E_n = (n + 1/2) h\nu_0 \quad (9)$$

donde  $n = 0, 1, 2, \dots$  ya que el estado de mínima energía vibracional tiene una energía igual a  $1/2 h\nu_0$ . Las transiciones vibracionales jamás ocurren solas, sino acompañadas de transiciones que dan lugar a un grupo de líneas en el espectro infrarrojo, conocidas como banda de vibración-rotación<sup>[2]</sup>.

Cuando hay suficiente energía disponible, se pueden excitar los estados electrónicos. Esto da lugar a la clase más general de transiciones, las transiciones electrónico-vibratorio-rotacionales.

Son los electrones exteriores de los átomos que componen las moléculas los que están involucrados, y estas transiciones son lo suficientemente energéticas como para

producir bandas electrónicas en las regiones visible y ultravioleta. Para cada estado electrónico existen estados de vibración asociados, y para cada estado de vibración hay asociados niveles rotacionales<sup>21</sup>.

## 1.2. Los Elementos Moleculares de los Grupos IIB y IIIA

Existen trabajos en los que se ha estudiado el potencial de las moléculas de Mercurio-Talio (HgTl) como un medio activo para un láser; estas son una revisión de emisiones moleculares excitadas del grupo IIB-III A, tales como las moléculas diatómicas Zinc-Talio (ZnTl), Cadmio-Talio (CdTl), Zinc-Indio (ZnIn), Cadmio-Indio (CdIn), y Mercurio-Indio (HgIn)<sup>14-81</sup>.

Se puede hacer notar que desde los trabajos experimentales y teóricos hechos del grupo de moléculas formadas por los grupos IIB (Zn, Cd, Hg) y IIIA (B, Al, Ga, In, Tl), tienden a determinar qué molécula es la más apropiada en las emisiones en el intervalo del visible, para el desarrollo de un láser. Los elementos del grupo IIIA forman compuestos con el grupo VIIA (F, Cl, Br, Y, At), que presentan una baja temperatura de ebullición.

La acción láser se basa en las propiedades específicas de las curvas de energía potencial del estado base y excitado del sistema molecular, que es formado durante la combinación de átomos del grupo IIB con moléculas de halogenuros del grupo IIIA (InI, InBr, GaI, GaCl, etc.). Si los átomos del grupo IIB se encuentran con el estado  $2P_{1/2}$ , dos diferentes cuasimoléculas pueden ser formadas con diferentes alianzas (Hg\* + InI o Hg + InI\*) a la proyección del momento angular del electrón en el eje de la unión nuclear. Este corresponde a dos términos  $(A)^2\Pi_{3/2}$  y  $(X)^2\Sigma_{1/2}$  que son caracterizados por una energía débil dependiente de la distancia internuclear (interacción Van Der Waals) y una fuerte pero corta repulsión sobre distancias pequeñas<sup>91</sup>.

### 1.2.1. Las Moléculas de ZnIn y CdIn.

El espectro de emisión atribuido a ZnIn fue observado por Chilukuri y Winans<sup>91</sup> usando luminiscencia tesla para excitar la mezcla de vapor de Zn-In. Observaron dos grupos de bandas con intensidades máximas en las longitudes de onda 530.8 y 562.5 nm en el visible. Las líneas atómicas del Indio son 451 y 410 nm, que se extienden casi con intensidad uniforme de las líneas de longitud de onda limitadas a 453.9 y 413.4 nm respectivamente. Los picos de 453.9 y 413.4 nm son considerados debido a la transición de los estados moleculares correspondientes al  $In^*(6^3S_{1/2}) + Zn(4^1S_0)$  a  $In(5^2P_{1/2}) + Zn(4^1S_0)$ , y  $In^*(6^2S_{1/2}) + Zn(4^1S_0)$  a  $In^*(5^2P_{3/2}) + Zn(4^1S_0)$  asintóticos, respectivamente. Chilukuri y Winans explican que la banda en 530 y 562 nm son debido a las transiciones entre los estados moleculares que se correlacionan con el  $Zn^*(4^1P_1) + In(5^2P_{1/2})$  y  $Zn^*(4^3P) + In(5^2P_{1/2})$  asintóticos. Esto determina los posibles estados moleculares de Zn\*In asumiendo que se cumple el acoplamiento Russell-Saunders. La banda de 530 y 562 nm son asignados específicamente a estados moleculares.

Cuando Santaram y Winans estudiaron la luminiscencia tesla de mezclas de vapor de Cd-In<sup>5)</sup>, estos observaron dos bandas difusas en longitud de onda de 410 y 451 nm de líneas atómicas de In, y la banda de 554 y 576 nm. Las emisiones del CdIn se originan del estado molecular relacionado con el Cd\*(6<sup>3</sup>S<sub>1</sub>) + In (5<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) asintótico, pero la emisión asignada al ZnIn originada del estado molecular relacionado con Zn\*(4<sup>1</sup>P<sub>1</sub>) + In (5<sup>1</sup>P<sub>1/2</sub>) asintótico por la diferencia de energía entre los estados Cd\*(6<sup>3</sup>S<sub>1</sub>) y Cd\*(5<sup>3</sup>P<sub>0</sub>) (esto es los estados del Cd que son directamente equivalentes al Zn\*(4<sup>1</sup>P<sub>1</sub>) y Zn\*(4<sup>3</sup>P<sub>0</sub>)).

### 1.2.2. Las Moléculas de ZnTl y CdTl.

Santaram<sup>10)</sup> reporta la luminiscencia tesla en las mezclas de vapor de Zn-Tl; él observo bandas difusas que aparecen constantemente relacionadas a las longitudes de onda de 377 y 535 nm de líneas atómicas del Tl. Un espectro continuo en 468 nm, este fue atribuido a ZnTl. Una banda en 620 nm fue atribuida a ZnTl<sub>2</sub>. En algunos artículos Santaram estudia la luminiscencia tesla de mezclas de vapor de Cd-Tl<sup>10,11)</sup>. También reporta la banda difusa que aparece continuamente adjunta a la longitud de onda 487 nm que es intensa seguida de las longitudes de onda de los 377 y 535 nm, de las líneas atómicas del Tl y un espectro continuo en 487 nm que se muestra intensamente es una longitud de onda que es atribuida a CdTl, una banda a 640 nm es atribuida a CdTl<sub>2</sub>.

### 1.2.3. Las Moléculas de HgTl

Los cálculos teóricos del potencial de energía (PEC) de TlHg hechos por Celestino y Ermler<sup>12)</sup>, comparados con los resultados experimentales reportados, el cálculo del PEC predice que el TlHg no es excitado al estado más alto que deja la transición repulsiva del estado base. Sin embargo, Winans y Pearce<sup>5)</sup> llevaron a cabo experimentos de luminiscencia tesla en mezclas de vapor de Tl-Hg y reportaron la observación de bandas de emisión en 381, 485, 520 y 655 nm. Santaram y Nayfeh<sup>6)</sup> intentaron medir por excitación de descarga en el TlHg a 458.5 nm usando un láser de argón sin embargo, el sistema no tubo ganancia óptica. La emisión de 522.5 y 429.6 nm son atribuidas a HgTl<sub>2</sub>. Es interesante hacer notar que la emisión en 335 nm observada fue extremadamente intensa debida a la molécula de Hg<sub>2</sub>\*.

Chilikuri, Pearce, y Winans<sup>5)</sup> hicieron experimentos de luminiscencia tesla y de fluorescencia con mezclas de vapor de Tl-Hg ([Tl] ≈ 5x10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>, [Hg] ≈ 3x10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>). La emisión de máxima intensidad es observada en las longitudes de onda 380.8, 429.6, 458.5, 522.5, 538.5 y 655.8 nm. Las emisiones en 458, 522 y 655 nm son en la dirección al violeta, y muestran una estructura característica vibracional de una molécula diatómica y son solamente observadas en emisión. Para mezclas de vapor con presiones bajas de Hg, las líneas atómicas del Hg son observadas a 253, 313, 365, 435, 546, 577 y 579 nm.

Las líneas 377, 535 y 458 nm son vistas claramente durante los experimentos de luminiscencia tesla y de fluorescencia de mezcla de vapores con presiones de Hg sobre 3 atm, pero son altas las de Tl y las de Hg son completamente suprimidas. Chilikuri<sup>5)</sup> argumenta que el estado Tl\*7<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub> es el estado atómico formador de la emisión a 458 nm y para todas las otras bandas en el visible. La emisión de 522 nm, puede no ser una ambigüedad asignada y fue asumida debido a la formación de la molécula HgTl<sub>2</sub> porque esta

compleja estructura y frecuencia vibracional son similares a las de  $\text{ZnTl}_2$  y  $\text{CdTl}_2$ . Chilikuri sugiere que el estado superior excitado del 522 nm fue energéticamente próximo al estado de transición  $\text{B}^2\Sigma_{1/2}$  ( $\text{Hg}(6^1\text{S}_0) + \text{In}^*(6^2\text{S}_{1/2})$ ) por que la emisión ha sido previamente observada durante la excitación óptica de la línea 377 nm del Tl. Con bajas densidades de Tl y altas de Hg ( $\approx 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  y  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) la emisión molecular en el ancho de banda se extiende desde 280 a 700 nm, que son observadas y asumidas a la formación de  $\text{Hg}^*2$  (330 nm) y  $\text{Hg}^*3$  (490 nm). Sin embargo, experimentos con altas densidades de Tl ( $> 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) y altas también de Hg ( $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) muestran que el espectro de la descarga fue dominado por emisiones de  $\text{Tl}^*(7^2\text{S}_{1/2})$  y  $\text{TlHg B}^2\Sigma_{1/2}$ . Esta observación sugiere que la energía es más eficiente en la transferencia desde el estado atómico  $\text{Hg}^*(6^3\text{P}_1)$ , vía los estados moleculares de  $\text{Hg}^*_2$  y  $\text{Hg}^*_3$ , al nivel atómico  $\text{Tl}^*7^2\text{S}_{1/2}$ .

#### 1.2.4. Las Moléculas de HgIn.

Las fuertes emisiones en las bandas de 499 y 522 nm fueron observadas durante la investigación usando luminiscencia tesla y técnicas de descarga para la excitación de mezclas de vapor de In-Hg. Las emisiones son atribuidas a la excitación del estado molecular de  $\text{InHg}$  puesto que las emisiones solamente son observadas desde la fluorescencia de celdas que contienen ambos In y Hg, y no desde celdas que contienen solo In o Hg, y también porque la emisión espectral muestra estructura vibracional característica de una molécula diatómica. La línea de emisión en 522 nm del nivel de excitación de  $\text{Hg}^*(7^3\text{S}_1)$  decrece en intensidad a altas temperaturas, las emisiones de 499 y 522 nm son asignadas a estados moleculares relacionados con el estado base del Hg y del átomo excitado del  $\text{In}^{7,8,9}$ .

La emisión espectral atribuida al  $\text{InHg}$  fue observada primeramente por Winans<sup>51</sup> en 1940, en mezclas de vapor de  $\text{InHg}$ . La fluorescencia susceptible del vapor de  $\text{InHg}$ , usando luz de 253.7 nm, produce líneas atómicas de emisión conocidas del In (246.5, 277.5 y 286.0 nm). Igualmente para la luminiscencia tesla, la mezcla de vapor produce bandas de emisión con estructura vibracional a 453.9, 499.8, 522.7 y 580 nm. Winans<sup>51</sup> notó que la intensidad de la línea 522 nm y 453 nm fueron dependientes de la temperatura y de la presión de la mezcla de los gases, y que estas bandas son obtenidas solamente en las mezclas de vapor que contienen altas concentraciones de In y Hg. Todas las emisiones las atribuye a la molécula de  $\text{In}_2$  excepto las líneas de 522 y 580 que las asigna a la molécula de  $\text{InHg}$ .

Pubrick<sup>141</sup> con un experimento similar de luminiscencia tesla, usó un espectrómetro de 33 cm para examinar con más detalle las mezclas de vapor de  $\text{InHg}$ . Observó bandas muy débiles con intensidades máximas en 435.0, 474.0, 482.5, y 610.4 nm. Una banda de estructura vibracional es vista en 499.4, 522.6, 554.4 y 576.0 nm. Las emisiones en 554 y 576 nm fueron mostradas por Santaram y Winans<sup>111</sup>, y afirman que se deben a emisiones de  $\text{CdHg}$ ; después, se reportó que el In utilizado por Pubrick estaba contaminado por Cd.

Pubrick<sup>141</sup> reporta que la línea de 522 nm decrece en intensidad si la temperatura es incrementada. También las líneas de emisión atómica de 404, 435 y 546 nm de  $\text{Hg}^*(7^3\text{S}_1)$ , muestran esta conducta. El sugiere que la emisión en 522 nm es originada de la relación de los estados  $\text{Hg}^*(7^3\text{S}_1) + \text{In}(5^2\text{P}_{1/2})$  asintóticas y terminan en la relación de estados  $\text{Hg}^*(^3\text{P}_1) + \text{In}(5^2\text{P}_{1/2})$  asintótico es mostrado en la Figura 1.4.

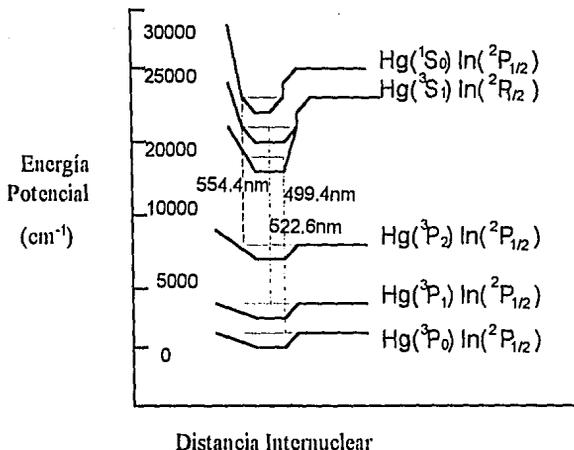


Figura 1.4. Los estados electrónicos posibles de 499, 522 y 554 nm, atribuidos a InHg por Purbrick (Phys. Rev.81, 89 (1951))<sup>141</sup>.

### 1.2.5. Las Moléculas de InBr-Hg.

A las mezclas de InBr-Hg, contenidas en celdas, se les cambió la temperatura<sup>81</sup>; Fueron fotodisociadas con un láser de excímero que emite en 308 nm (Lambda Physik 210i) con una intensidad baja de  $\approx 0.1 \text{ MW cm}^{-2}$  y los átomos de In ( $5^2\text{P}_{1/2,3/2}$ ) y también son selectivamente excitados al estado  $\text{In}^*(6^2\text{S}_{1/2})$ , usando cualquier de los láser de colorantes (dye Lambda Physik FL2002) a 410 o 451 nm. Se encontró una fuerte emisión en la banda de 480-515 nm (con un máximo en 505 nm) y también en 522 nm<sup>81</sup>.

La emisión de 522 nm en mezclas de vapor de InBr-Hg puede ser atribuida al salto de estado de  $\text{InHg}^*$  correspondiente con el  $\text{In}^*(6^2\text{S}_{1/2}) + \text{Hg}(6^1\text{S}_0)$  asintótico. El bajo estado de la emisión de 522 nm es debido probablemente al estado base de  $\text{InHg}^*$  correspondiente a  $\text{In}^*(5^2\text{P}_{3/2}) + \text{Hg}(6^1\text{S}_0)$ <sup>51</sup>. Los correspondientes estados son directamente comparables con las mezclas de TlHg; ambos muestran bastantes similitudes<sup>5,81</sup>. Una banda alrededor de 500 nm se levanta como producto de una reacción de  $\text{In}^*(6^2\text{S}_{1/2})$  con InBr probablemente, se debe a la emisión de estados excitados de  $\text{In}_2$  o de  $\text{In}_2\text{Br}$ <sup>81</sup>.

## Capítulo 2

### EL ARREGLO EXPERIMENTAL

Se presenta el arreglo experimental para el control térmico, la excitación y la detección de intensidades de emisión de mezclas de halogenuros (InI-Hg e InBr-Hg), en particular, las líneas espectrales 521 y 522 nm. Las temperaturas de vaporización de las mezclas, en el intervalo de 200 a 500 °C, se obtuvieron con los hornos de calentamiento de cápsula, de níquel-cromo. Se emplearon una fuente de alto voltaje en AC y una fuente de radio-frecuencia como equipo de excitación. La luz emitida por las mezclas excitadas, es conducida a través de una fibra óptica de cuarzo a un monocromador y es detectada por un fotomultiplicador o un arreglo multicanal óptico (OMA).

#### 2.1. La Excitación por Descarga Eléctrica.

##### 2.1.1. El horno de cápsula.

Se diseñó un horno para temperaturas de hasta 500°C. para lo cual se utiliza como aislante de temperatura un material refractario poroso y ligero, un contenedor de tubo de vidrio pyrex; el tubo tiene una ventana de 1.5 cm. para observar las emisiones de los gases excitados de In-Hg, contenidas en las celdas, Fig. 2.1

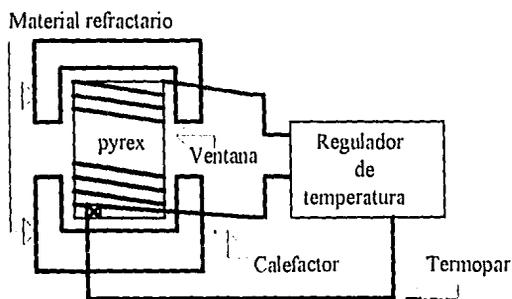


Fig. 2.1 Esquema del horno de cápsula.

Para obtener la temperatura de 500°C, el tubo de vidrio pyrex ha sido enrollado con alambre de kanthal; esta espiral cubre dos áreas de 10 vueltas cada una, dejando una ventana de 1.5 cm. entre éstas; la espiral es adherida al tubo pyrex con cemento refractario por lo que la disipación de temperatura es mínima, manteniéndose uniforme dentro del cilindro de pyrex.

La temperatura máxima de operación es 500 °C. la cual está dada por el tubo de pyrex. Para obtener el intervalo de temperatura requerida ( de 30 a 500 °C ) se hace mediante el intercambio de calor por el alambre de kanthal, conectado a un regulador. Para calibrar la temperatura del regulador se utiliza un termopar (Digital Thermocouple Thermometer model No.39658); que permite medir en un intervalo de -80.0 °C a +1100 °C y variación de 0.1 °C en 1 °C a 199 °C.

### 2.1.2. El horno de Níquel-Cromo.

En la experimentación se notó que la temperatura se podía variar más rápidamente si a las celdas se les enrolla una espiral de alambre, de manera que la celda quede sin aislamiento; se eligió alambre de níquel-cromo, que tiene forma cilíndrica, en comparación con en el caso del alambre de kanthal que es laminar lo cual permite su más fácil manejo.

Con un regulador de temperatura se varía el voltaje, cambiando la temperatura del horno. La espiral está unida a las celdas directamente, lo que nos proporciona un rápido incremento de la temperatura.

La temperatura se registra por medio del termopar, el cual está aislado en una celda de vidrio pyrex. Esta celda con el termopar es colocada junto a la espiral de níquel-cromo (Ni-Cr), expuestas a las condiciones del ambiente Fig. 2.2..

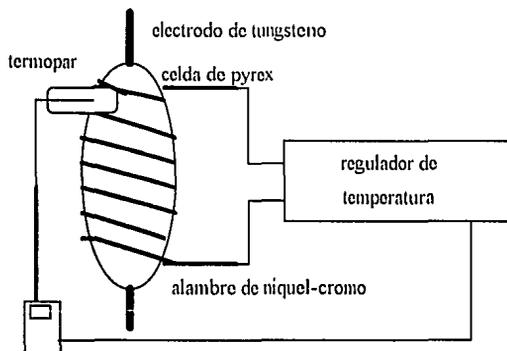


Fig.2.2. La Celda de pyrex con horno de níquel-cromo alimentado por un autotransformador

### 2.1.3. La excitación de la descarga eléctrica

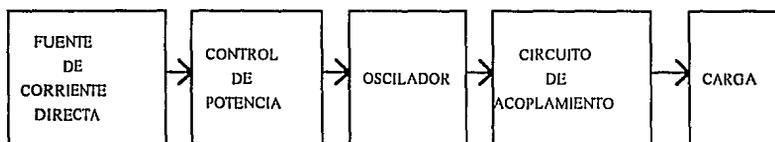
El mecanismo fundamental para excitar un átomo a un nivel de energía superior al correspondiente a su estado fundamental y capacitarlo para irradiar energía, consiste en producir un choque de un átomo con otra partícula, de modo que parte de la energía cinética de la unión la absorbe el átomo. Un átomo excitado de esta manera volverá a su estado fundamental en un tiempo medio de  $10^{-8}$  s<sup>[2]</sup>, emitiendo uno o más fotones. Para producir una descarga eléctrica en un gas enrarecido, se establece un campo eléctrico que acelera a los electrones y a los iones atómicos hasta que la energía cinética sea suficiente para excitar a los átomos que chocan entre ellos.

La excitación de las celdas se lleva a cabo por medio de una fuente de alto voltaje de 2 KVolts en AC, la cual se conecta a las celdas. Los conectores para el alto voltaje son de plata de una longitud de 2.5 cm y un diámetro de 0.5 cm y que cuenta con los orificios para los electrodos de las celdas; la unión de la plata con el tungsteno forman un excelente conector evitando los falsos contactos por la oxidación.

La excitación se da por la ionización de los vapores de la mezcla de In-Hg, Cuando la temperatura produce un medio de vapor adecuado para la excitación. Para obtener estos vapores se utiliza el horno explicado en las Secciones 2.1.1. y 2.1.2. y una fuente de alto voltaje.

## 2.2. El Calentamiento y Excitación por Radiofrecuencia

Se utiliza un circuito oscilador de radiofrecuencia (RF) de 450 KHz y de 1500 W de potencia diseñado en el CI-UNAM <sup>[15,16]</sup>, el cual consta de las siguientes partes: fuente de corriente directa, control de potencia, oscilador, circuito de acoplamiento y carga, *Fig. 2.3.*



*Fig. 2.3. Diagrama de bloques de un generador de RF.*

### 2.2.1. La fuente de corriente directa.

Esta fuente transforma la corriente alterna de la línea en corriente directa para la polarización eléctrica del circuito oscilador; la tensión de hasta 5Kvolts CD se obtienen de la transformación del voltaje de la red de 220 VCA y su consiguiente rectificación. Esta tensión es regulada por medio de un autotransformador que funciona como regulador principal de potencia, además de suministrar la corriente necesaria para el filamento del triodo de potencia Philips TB4/1500, (ver Apéndice D).

### 2.2.2. EL control de potencia.

La potencia de salida está determinada por el acoplamiento del "circuito tanque-carga", este circuito ofrece máxima eficiencia o máxima transferencia de energía<sup>[16]</sup>. La excitación es controlada por la variación del potencial en placa, con lo cual se controla la amplitud de oscilación; esto es obtenido con un autotransformador variable, a la entrada del transformador de alto voltaje, pudiendo en esta forma hacer una variación de voltaje de 0 a 5 KVolts.

### 2.2.3. El circuito oscilador.

Este es un circuito de un oscilador con bobina de retroalimentación separada (entonado en placa ver Fig.2.4.), y es el que se encarga de transformar la corriente directa de la fuente de alimentación en corriente alterna de radio-frecuencia, en nuestro caso contamos con un circuito cuya eficiencia en potencia es máxima.

Un oscilador es esencialmente un amplificador dispuesto en tal forma que parte de la señal de salida es retroalimentada con una magnitud y una fase adecuadas para sostener una oscilación

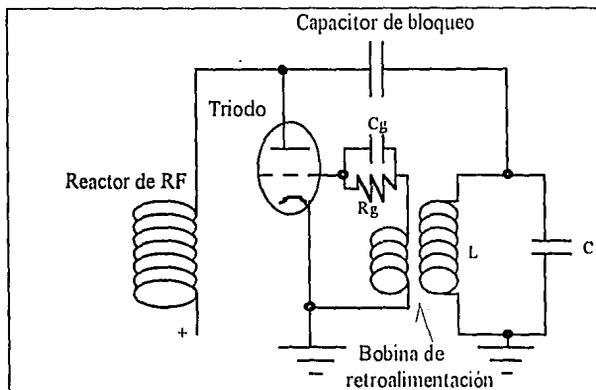


Fig.2.4. Diagrama simplificado de un oscilador con bobina de retroalimentación separada (en placa).

### 2.2.4. El circuito de acoplamiento.

Este circuito se encarga de transferir la energía entregada por el circuito oscilador a la carga, haciendo uso de un enbobinado secundario acoplado a la bobina osciladora, a la cual se le pueden cambiar el número de vueltas y dimensión, para lograr el mejor acoplamiento con la carga

### 2.2.5. La carga.

La carga para este circuito oscilador son las celdas que contienen las mezclas de In-Hg; las celdas tienen una impedancia alta. Para lograr la máxima transferencia del generador a la carga la impedancia del generador debe de ser igual a la de la carga. La transferencia de potencia a la carga se hizo con una bobina de veintiuna espiras de tubo de cobre con un diámetro interior de 10.5 cm y exterior de 12 cm. El diseño considera un sistema de enfriamiento, en el cual se le conduce agua por el interior de los reactores de RF para disipar el calor que puede ser producido por la falta de un buen acoplamiento Fig, 2.5.

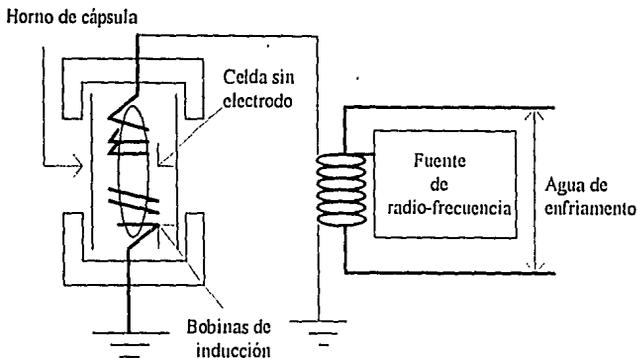


Fig 2.5. Esquema de la carga del horno de radio-frecuencia y su sistema de enfriamiento

### 2.3. La Construcción de las Celdas de pyrex y Cuarzo.

Las celdas se hicieron de vidrio pyrex y de cuarzo, estas fueron de tres tipos con uno, con dos y sin electrodos de tungsteno; el volumen de éstas es de aproximadamente  $4.5 \text{ cm}^3$  Fig. 2.6.

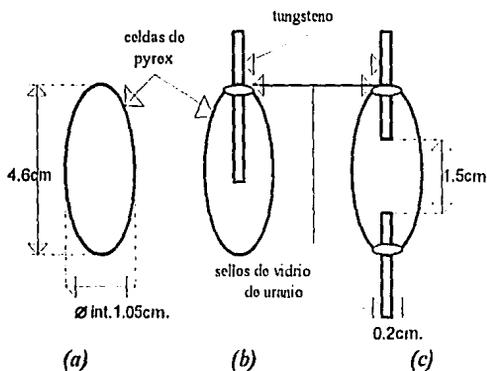


Fig.2.6.. Se muestran los tres tipos de celdas construidas a) sin electrodo, b) un electrodo, c) dos electrodos.

Los electrodos se limpian calentándolos y poniéndolos en contacto con nitrato de sodio ( $\text{Na}_2\text{NO}_3$ ), limpios se adhieren al vidrio pyrex con vidrio de uranio (borosilicato y óxido de uranio). Para limpiar las celdas de impurezas, estas son enjuagadas con ácido nítrico y agua destilada, se secan en una mufla, y se les agrega una concentración conocida

de [ln-Hg]. Esta concentración depende de la temperatura de trabajo, y es pesada en una balanza analítica. A las celdas se les hace vacío hasta de 1.3 Pa, para eliminar gases que afectan el análisis espectroscópico. La concentración se evalúa por medio de la aproximación de Clapeyron-Clausius [7]. Si se admite que el vapor en equilibrio con un sólido se comporta como un gas perfecto, y si se desprecia el volumen del sólido frente al del vapor, la ecuación de Clapeyron expresa la pendiente de la curva de presión de vapor a cualquier temperatura, en función del calor latente de vaporización a una temperatura y a los volúmenes específicos del vapor y del líquido, toma la forma siguiente:

$$\frac{dP}{P} = \frac{Le}{RT^2} dT \quad (10)$$

donde P es presión (Pa), Le es calor latente (J mol<sup>-1</sup>), T es temperatura (K), y R es la constante de los gases (J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>),

Si además de comportarse como un gas perfecto suponemos que la presión de vapor es muy pequeña, se puede usar la ecuación de Kirchoff donde c<sub>p</sub> es la capacidad calorífica, c<sub>p</sub><sup>m</sup> es la capacidad calorífica molar de un gas; éste puede representarse como la suma de un término constante, mas otro que es función de la temperatura donde c<sub>p</sub><sup>m</sup> = c<sub>0</sub><sup>m</sup> + c<sub>1</sub><sup>m</sup>.

$$l_s = l_0 + \int_0^T c_p^m dT - \int_0^T c_p^l dT \quad (11)$$

sustituyendo la ecuación (11) en la de Clapeyron (10) se obtiene la siguiente ecuación (Clapeyron- Clausius)

$$\frac{dP}{P} = \frac{l_0}{RT^2} dT + \frac{c_0^m}{RT} dT + \frac{\int_0^T c_1^m dT}{RT^2} dT - \frac{\int_0^T c_p^l dT}{RT^2} dT \quad (12)$$

La Tabla 2.1. muestra los valores de las constantes de la ecuación 13, estos fueron calculados por varios autores<sup>[17]</sup> para el Hg e Inl.

$$\ln P_{mm} = a - \left( \frac{b}{T} \right) - c \ln T + e T - f T^4 + g T^3 + h e^{-\lambda/T} \quad (13)$$

Tabla 2.1. Valores de las constantes de la ecuacion de Clapeyron-Clausius

	a	b	c	e	f	g	h
Hg	11.2575	3339.202	1.153092	2.95x10 <sup>-4</sup>	7.45x10 <sup>-8</sup>	1.5x10 <sup>-11</sup>	3.600
Inl	-7.66	4700.27	-	-	-	-	-

Tabla 2.1. Presión de vapor con respecto a la temperatura

°C	Hg ( mm Hg )	Ini ( mm Hg )
20	$1.268 \times 10^{-3}$	$4.1514 \times 10^{-9}$
60	$2.604 \times 10^{-3}$	$3.5088 \times 10^{-7}$
100	$0.27 \times 10^{-2}$	$1.145 \times 10^{-5}$
160	$4.17 \times 10^{-2}$	$6.3817 \times 10^{-4}$
200	$17.27 \times 10^{-2}$	$5.2834 \times 10^{-3}$
240	$56.93 \times 10^{-2}$	$3.1458 \times 10^{-2}$
300	$247.41 \times 10^{-2}$	$2.8651 \times 10^{-2}$
340	$559.22 \times 10^{-2}$	$9.826 \times 10^{-2}$
400	$1140.60 \times 10^{-2}$	$474.22 \times 10^{-2}$
440	$2137.70 \times 10^{-2}$	$1168.95 \times 10^{-2}$
500	$4822.40 \times 10^{-2}$	$3797.36 \times 10^{-2}$

Los tres tipos de celdas que se construyeron permitieron optimizar su diseño para el acoplamiento con el horno de radiofrecuencia. Al principio se utilizaron las celdas con dos electrodos para la fuente de alto voltaje, posteriormente se utilizaron las que no tienen electrodos, las cuales se emplearon con la fuente de radiofrecuencia. Los cambios se efectuaron conforme se avanzó en la experimentación, las celdas excitadas por radiofrecuencia tienen en la espectroscopía las mismas líneas de emisión, por lo que las celdas óptimas son las de dos electrodos en descarga eléctrica. Las celdas al ser utilizadas en el horno de cápsula presentaron el problema de que la temperatura no debe ser mayor que 480 °C, debido a que a esta temperatura en la unión del tungsteno y el vidrio de uranio con el pyrex se presentan fracturas causando la fuga de los vapores de las mezclas.

Con el horno de radiofrecuencia los tres tipos de celdas fueron utilizadas, esto fue para obtener las emisiones más intensas en alguno de los picos de interés. Los problemas que se presentaron en ellas fueron: las celdas de pyrex sin electrodo al ser calentadas a temperaturas de 500 °C, se ablandan, produciendo debilitamiento en algunas partes de las paredes de las celdas; las celdas de uno y de dos electrodos presentan el límite de su máxima temperatura de uso admisible, y que al tener la inducción de la radiofrecuencia se producen caminos de descargas de iones desde el electrodo hacia los potenciales de la bobina de inducción, produciendo una fractura en la celda, permitiendo la fuga del material contenido en ésta, (ver Apéndice A).

## 2.4. La Integración del Sistema Experimental

### 2.4.1. El Espectrofotómetro

Un espectrofotómetro es un instrumento para medir la razón entre dos concentraciones espectrales de una cantidad radiométrica con la misma longitud de onda. El espectrofotómetro está compuesto de diversos accesorios como son un detector, un monocromador, una computadora tipo PC y una fibra óptica o una lente convergente Fig. 2.7.

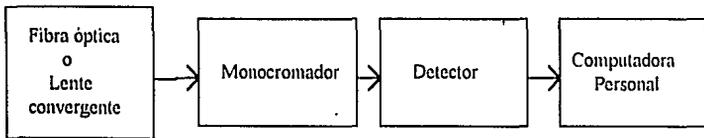


Figura 2.7. Esquema del espectrofotómetro.

La lente convergente se utiliza con el fin de enfocar en el monocromador la luz proveniente de una lámpara de tungsteno-halógeno que va a través del horno de cápsula, como se muestra en la Fig. 2.8.

La fibra óptica es para conducir la luz emitida por las celdas de nuestras mezclas de [InI-Hg] hacia el monocromador.

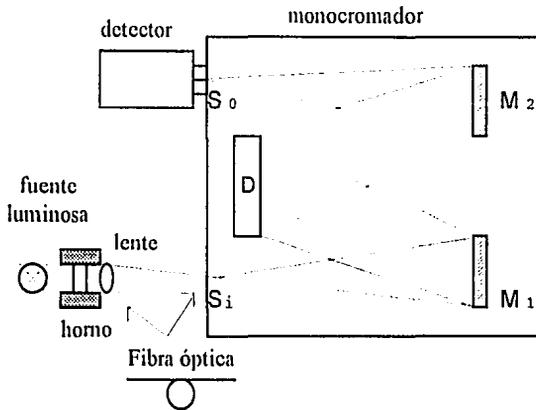


Figura 2.8. Monocromador con arreglo óptico Czerny-Turner de rejilla de difracción (D), donde  $M_1$  y  $M_2$  son los espejos parabólicos,  $s_1$  y  $s_0$  las rendijas de entrada y de salida.

El monocromador (Acton AM-505) con arreglo Czeny-Turner, es el instrumento que nos da espectrométricamente la luz en sus distintas longitudes de onda, por medio de una rejilla de difracción (D); tiene un sistema óptico con espejos parabólicos M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub> de 50.5 cm de distancia focal y tiene un mecanismo de precisión que asocia un ángulo de incidencia de la luz sobre la rejilla con la longitud de onda de salida<sup>118,191</sup> Fig. 2.8.

El detector óptico es un instrumento de detección de luz que produce una señal electrónica (corriente o voltaje), esta señal es medida y nos representa una intensidad de energía incidente en el detector. El Laboratorio de Óptica Aplicada del Centro de Instrumentos de la UNAM, cuenta con dos tipos de detectores: un fotomultiplicador 1P21, Apéndice B y un arreglo de fotodiodos conocido como analizador óptico multicanal (OMA), Apéndice C.

La calibración del analizador óptico multicanal (OMA) fue de la siguiente manera: se colocó una lámpara de Hg a la entrada del monocromador, la rejilla se posiciona en la región a estudiar procurando obtener al menos dos líneas de emisión de la lámpara ampliamente conocidas (435.83, 546.07, 576.95, 579.06 nm). El enfoque sobre la ventana del detector es fundamental ya que de no estar perfectamente alineados el detector con el monocromador, se producen ganancias no lineales con respecto a cada uno de los fotodiodos del arreglo, esto es debido a que un solo diodo recibe la emisión de más de una línea. La correcta alineación se obtiene fijando dos líneas espectrales de intensidad conocida, se desplaza el espectro mediante el monocromador y se verifican las intensidades que estén en su intensidad máxima y bien definidas (en foco). Si no lo están, el arreglo se inclina hasta lograr que al desplazar los espectros el valor de su intensidad sea aproximadamente el mismo. Para las rejillas de 150 y 1200 //mm se obtiene una resolución de 2.4 Å/diodo y de 0.28 Å/diodo, respectivamente. De tal manera que obtenemos un intervalo espectral aproximado de 215 nm con una rejilla de 150//mm y de 27 nm con la de 1200//mm.

La computadora adquiere, almacena y procesa los datos. El OMA de Princeton Instruments, Inc. cuenta con un software propio que nos permite además de la adquisición, su tratamiento matemático. El fotomultiplicador (RCA-1P21) produce una salida de corriente proporcional a la intensidad de la luz, la cual es enviada a un fotómetro (Recording Photometer model 17). La lectura es mostrada en forma analógica y digitalizada ya que cuenta con un software desarrollado en este mismo laboratorio<sup>181</sup>.

## 2.4.2. El arreglo experimental para la medición de la absorción:

El arreglo experimental que se construyó para hacer las medidas de absorción, es básicamente una lámpara de tungsteno-halógeno calibrada en intensidad<sup>201</sup>, que ilumina una celda que contiene una mezcla de [In-Hg], Fig.2.8. El primer paso es introducir la luz con el arreglo, la celda en frío y después es calentada con el horno de cápsula, hasta alcanzar una temperatura de 220 °C, esto con el fin de obtener el espectro de absorción de las celdas mediante la densidad óptica, ecuación (14) de Sección 3.1.1.

### 2.4.3. El arreglo experimental para la medición de emisión de la mezcla [InI-Hg]:

Este arreglo se diferencia del anterior (Sección 2.4.2) en la forma de conducir la luz hacia el monocromador, que es por medio de una fibra óptica de cuarzo. Esta lleva la luz emitida por las celdas que contienen las mezclas de [InI-Hg], El arreglo se muestra en la Fig.2.9.

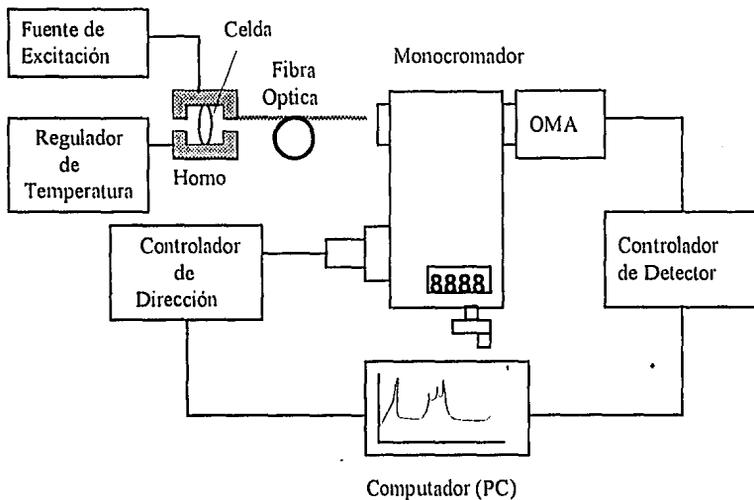


Figura 2.9. Arreglo experimental para la medición de emisión

En la Figura 2.9. se muestra a la celda excitada por una fuente de 2 KVolts en AC y es calentada por el horno de Niquel-Cromo. El detector puede ser intercambiado entre el OMA y en fotomultiplicador dependiendo del tipo de espectroscopía a realizarse (en tiempo real o de barrido a alta resolución, respectivamente)

## Capítulo 3.

### LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

#### 3.1. Los Espectros de absorción.

Las celdas que contienen la mezcla de Hg e InI se calentaron con el horno de cápsula a diferentes temperaturas de 150, 200 y 250°C. La celda se iluminó con una fuente de luminosidad constante de tungsteno-halógeno para obtener los espectros de absorción. La emisión espectral en el visible de interés está localizada en la longitud de onda de 522 nm.

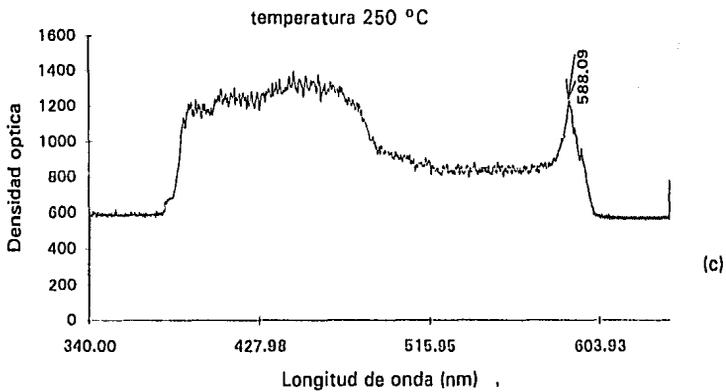
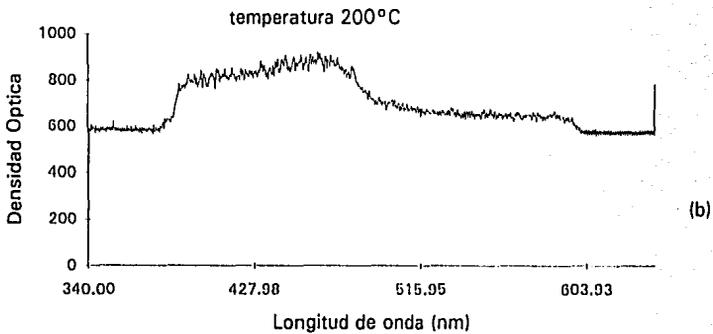
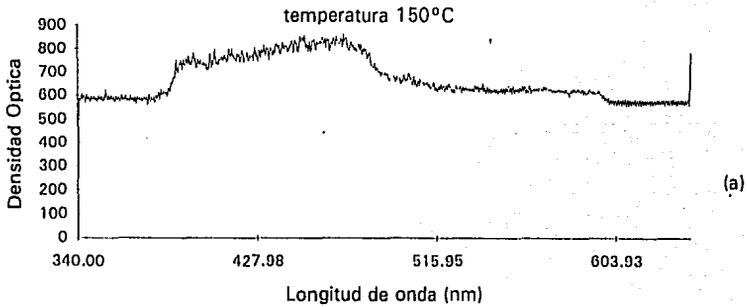
La absorción que se observa es debido a la densidad molecular de vapor en las celdas. Las moléculas son las que intervienen con un coeficiente  $\mu_{\text{total}}$  de la ecuación (4) de la Sección 1.1.

Estos espectros fueron tomados por el sistema anteriormente descrito en la Sección (2.4.2). El programa OSMA (software del OMA) nos permite desarrollar operaciones matemáticas para los datos almacenados en la memoria de la computadora, lo que permite graficar el logaritmo natural del cociente de la intensidad incidente ( $I_0$ ) en la muestra y la intensidad transmitida ( $I_1$ ), que se define como la "Densidad Óptica"

$$D.O = \log \frac{I_0}{I_1} \quad (14)$$

De las Gráficas 3.1.(a,b,c) se observa, el incremento de la intensidad de la banda espectral con la temperatura. La banda de absorción está en el intervalo de 389.01 a 473.9 nm. Aparece a una temperatura de 250°C un intenso pico en 588.09 nm, con casi la misma densidad óptica.

Estos experimentos sirven para buscar las emisiones de las mezclas de vapores de In-Hg y que no sea "apantallada" por las mismas emisiones de los átomos y moléculas formadas en las celdas. Lograr lo anterior nos da la posibilidad de utilizar la mezcla como medio de excitación para un láser.



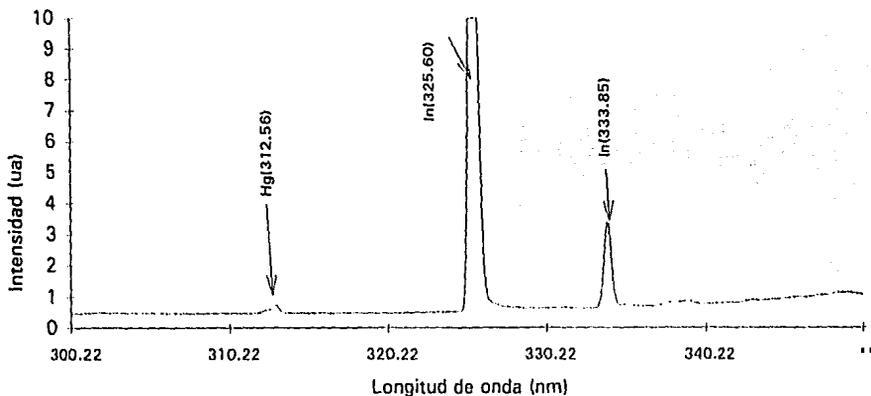
Gráfica.3.1.3. Espectro de absorción de las celdas que contienen la mezcla de Hg-InI a diferentes temperaturas (a) 150°C. (b) 200°C. (c) 250°C.

### 3.2. El Análisis Cualitativo de las Emisiones

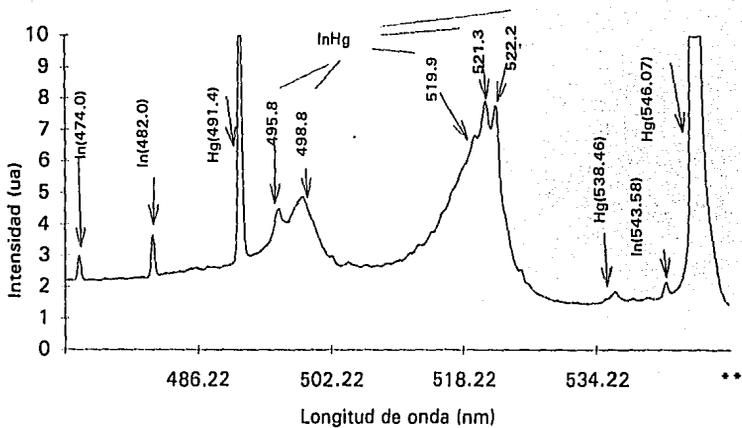
Las emisiones del Hg e InI en el intervalo del visible de 310 a 700 nm son ampliamente conocidas y se pueden identificar las líneas espectrales de emisión (los picos) más conspicuas y de algunas bandas espectrales que corresponden, a transiciones moleculares conocidas [5-14],

Los espectros aquí presentados fueron obtenidos por medio de los sistemas espectroscópicos descritos en el Capítulo 2. El análisis se realizó con el fin de identificar las emisiones más intensas y la búsqueda de las emisiones moleculares de Hg-In que se han reportado en la literatura.

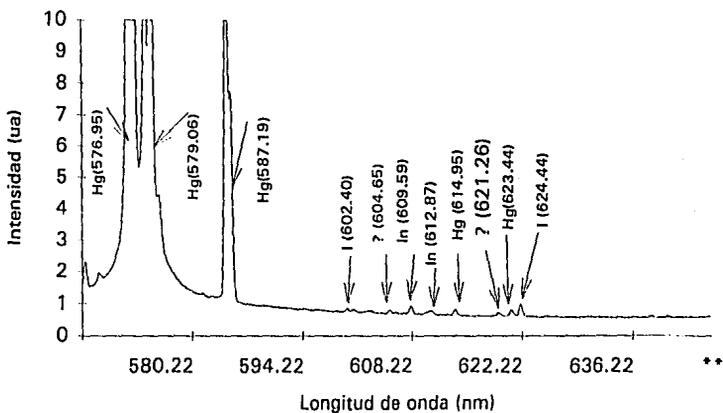
Los espectros registrados con el fotomultiplicador RCA-1P21, nos muestran las emisiones en el intervalo de 310 a 700 nm, a una temperatura de 200 a 220°C. De estos espectros se obtuvo una Tabla de las líneas de emisión en el cual se muestran de qué átomo o molécula provienen. Tabla 3.1.



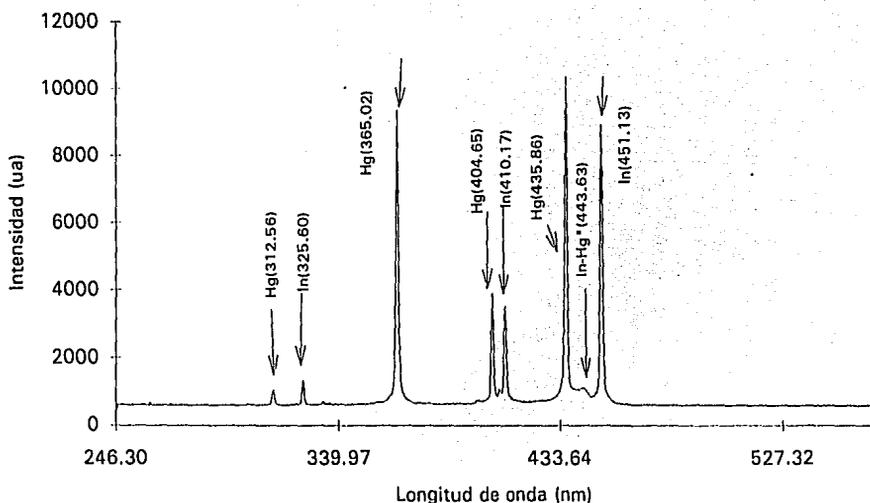
Gráfica. 3.2. El espectro de emisión registrado con un fotomultiplicador RCA-1P21 de la mezcla de InI-Hg a una temperatura de 220°C en el intervalo de 300 a 350 nm..



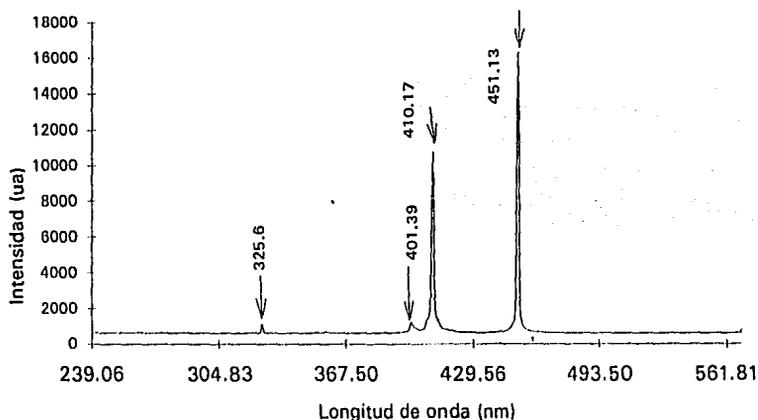
Gráfica 3.3. El espectro de emisión registrado con un fotomultiplicador RCA-IP21 de la mezcla de In-Hg a una temperatura de 220°C en el intervalo de 450 a 550 nm.



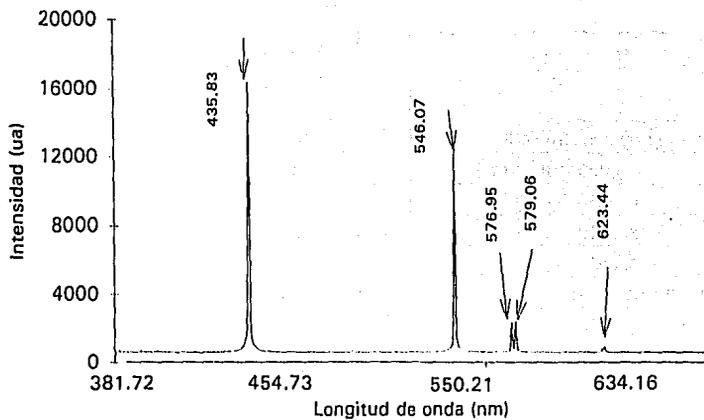
Gráfica 3.4. El espectro de emisión registrado con un fotomultiplicador RCA-IP21 de la mezcla de In-Hg a una temperatura de 220°C en el intervalo de 550 a 650 nm.



Gráfica 3.5. El espectro de emisión registrado con el OMA (IRY-S/RB) de la mezcla de Hg-Inl a una temperatura de 230 °C en el intervalo de 300 a 525 nm.



Gráfica 3.6. El espectro de emisión registrado con el OMA (IRY-S/RB), que contiene solamente Inl, a una temperatura de 300 °C.



Gráfica 3.7. El espectro de emisión registrado con el OMA (IRY-S/RB) , que contiene solamente Hg, a una temperatura de 150 °C.

Tabla 3.1. Los picos de emisión encontradas por la excitación de las mezclas de Hg-InI.

Longitud de Onda (nm)	Elemento Ref [26-29]	Elemento Experiment al		Comentarios
312.56	Hg	Hg	I	poco intensa (p.i)
325.60	In	In	I	muy intensa (m.i)
333.85	In	In	II	poco intensa
433.92	Hg	Hg	I	poco intensa
434.74	Hg	Hg	I	poco intensa
435.83	Hg	Hg	I	Línea de calibración (m.i)
445.28	I	I	II	poco intensa
451.13	In	In	I	muy intensa
453.37	?	Hg-InI		(p.i)
467.55	I	I	II	intensa
471.92	?	Hg-InI		(p.i)
482.00	?	?		poco intensa
491.60	Hg	Hg	I	poco intensa
495.68	?			(p.i)
498.69	I	I	II	intensa
518.44	In	In	I	a Temperatura de 140 °C (p.i)
520.80		InHg		Emisión para analizar (p.i)
522.04		InHg		Emisión para analizar (p.i)
546.07	Hg	Hg	I	Línea de calibración (m.i)
570.20	I	I	II	poco intensa
572.18	In	In	II	poco intensa
576.59	Hg	Hg	I	Línea de calibración (m.i)
579.06	Hg	Hg	I	Línea de calibración (m.i)
585.17	Hg	Hg	I	poco intensa
587.19	Hg	Hg	II	poco intensa
602.40	I	I	II	intensa
604.65	?	Hg-InBr		(p.i)
606.29	In	In	II	poco intensa
609.59	In	In	II	poco intensa
612.87	In	In	II	poco intensa
614.95	Hg	Hg	II	intensa
617.72	?	Hg-InBr		(p.i)
621.26	?	Hg-InBr		Identificada en este trabajo (p.i)
622.32	Hg	Hg	III	poco intensa
623.44	Hg	Hg	I	poco intensa
624.44	I	I	I	poco intensa

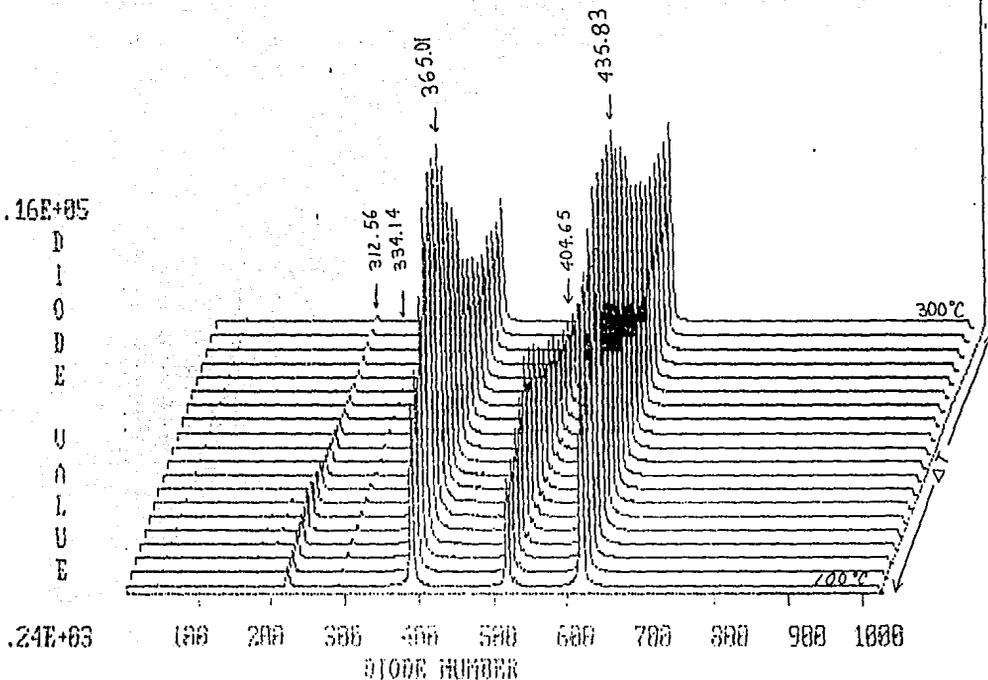
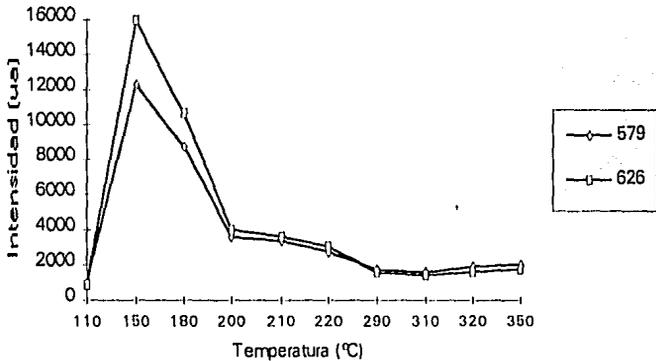


Figura 3.8. El cambio de la intensidad del espectro en tiempo real con la temperatura para las emisiones del mercurio en un intervalo de temperatura de 100 a 300 °C.

Los espectros registrados en tiempo real con el OMA, muestran el comportamiento de la excitación de la mezcla como función de la temperatura. La Gráfica 3. 8, nos muestra un comportamiento característico del espectro del Hg, al incrementar la temperatura de todas las emisiones 312.56, 334.14, 365.01, 404.65 y 435.83 nm. Las emisiones aumentan en intensidad hasta un nivel máximo para después disminuir suavemente en la intensidad de las emisiones; esta temperatura crítica (nivel máximo de intensidad para las diferentes longitudes de onda) se evalúa por medio de la obtención de espectros para diferentes temperaturas.

En la Gráfica 3. 9. se presentan las emisiones espectrales de una celda que contiene solamente Hg. Se observa que para cada una de las longitudes de onda (579, 626 nm) se encuentra un máximo de intensidad (ua) para una temperatura aproximada de 150°C con un potencial de excitación de 1500 Volts CA.



Gráfica 3.9. La variación en la intensidad de las emisiones espectrales del Hg (546, 626 nm) con la temperatura

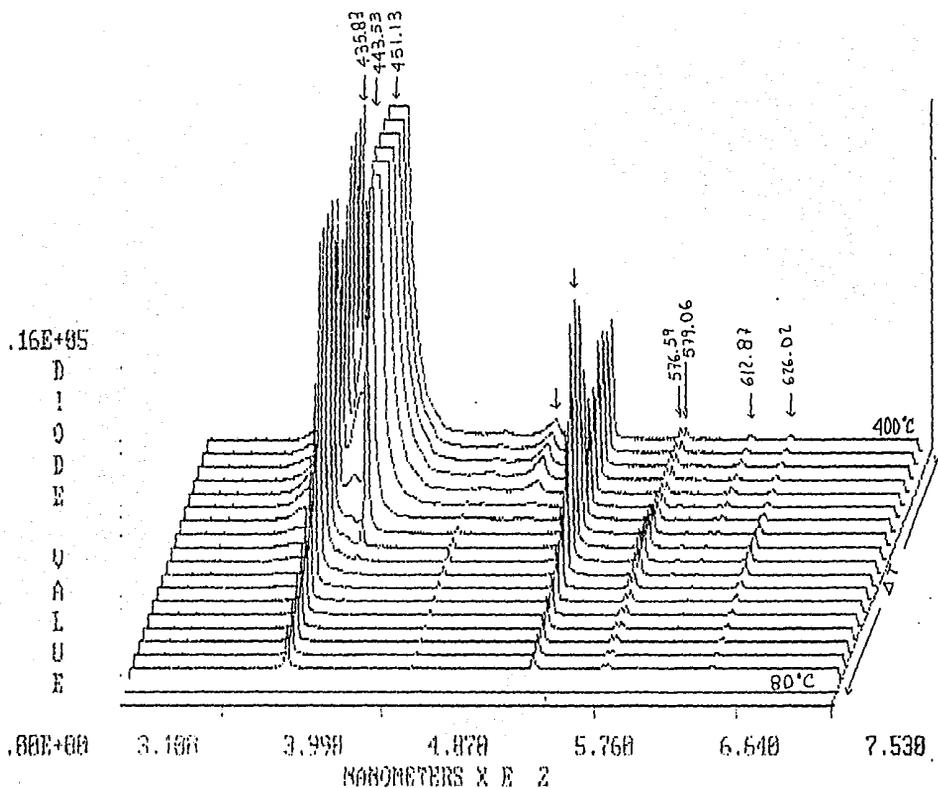
El error promedio  $a$  determinado por las medidas en las fluctuaciones en intensidad de los espectros, esta dada por la relación

$$a = \pm \frac{\sum v}{n\sqrt{n}}$$

donde  $\sum v$  es la suma de las variaciones y  $n$  es el número de medidas, de tal manera que de las medidas realizadas tenemos que

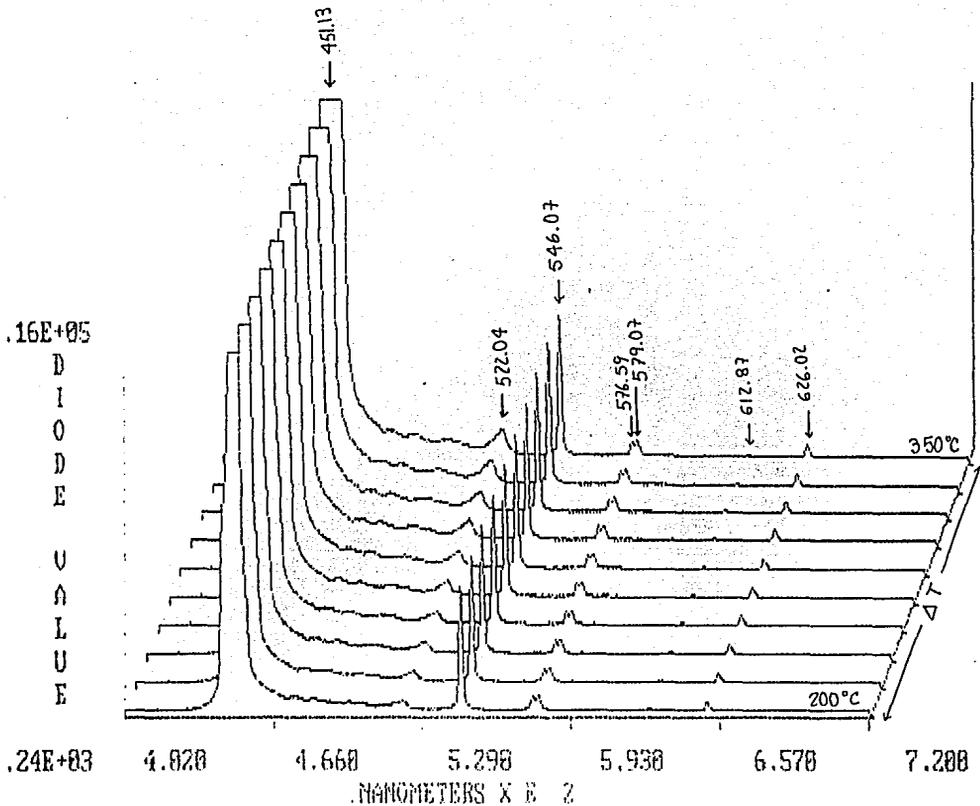
$$a = \pm \frac{\sum v}{n\sqrt{n}} = \pm \frac{408.00}{29\sqrt{29}} = 2.61$$

de tal manera que el error promedio es menor al 1%, el cual esta en el área de los cuadros de los puntos en las líneas.



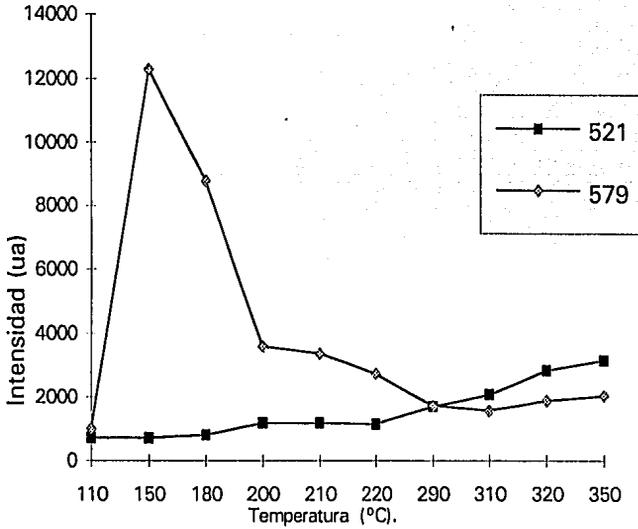
Gráfica 3.10. El cambio de la intensidad del espectro en tiempo real con la temperatura, para las emisiones de la mezcla de In-Hg, en un intervalo de 80 a 400 °C.

La Gráfica 3.10 muestra cómo la emisión en 521 nm crece con la temperatura, lo mismo que la emisión en 451 nm y las emisiones que sabemos son del mercurio (346, 576, 579 nm); estas tienen la variación similar a las de la Gráfica 3.9. Además de la transición en 522 nm se observa una emisión en 443.53 nm que crece al igual que la 521, pero con una intensidad mucho mayor. El pico en 451.13 nm es una emisión característica del In, que crece más intensidad que todas las demás emisiones que se enfocan en la ventana del arreglo de fotodiodos. Por lo que al no cambiar la ganancia del OMA se observa que su intensidad satura al fotodiodo. La ganancia del OMA no se varía en estos registros de los espectros para no cambiar las condiciones experimentales y no afectar las medidas en la emisión de 521 nm.

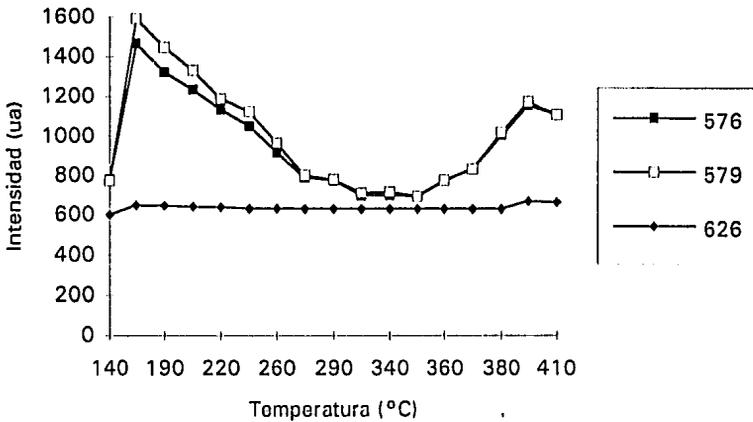


Gráfica 3.11. El cambio de la intensidad del espectro en tiempo real las emisiones de la mezcla de In-Hg en un intervalo de temperatura que va de 200 a 350 °C

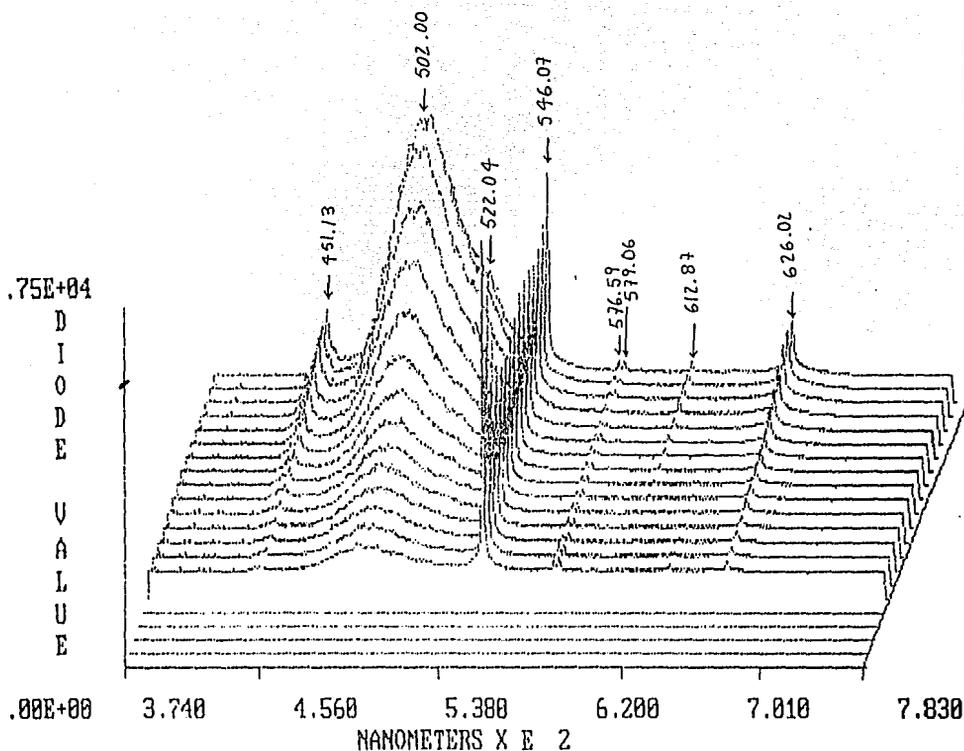
Las Gráfica 3.11 muestra que después de 200 °C las emisiones del Hg permanecen con una intensidad (ua) con poca variación como se observa en la Gráfica 3.9; mientras que las emisiones del In y las debidas a las emisiones moleculares de In-Hg crecen como se hizo notar en la Gráfica 3.10. En la Gráfica 3.12 se hace notar que las emisiones espectrales de Hg-In (521 nm) y Hg (579 nm) tienen un comportamiento característico que también se observa en las Gráficas (3.9, 3.10, 3.11 y 3.12). En la Gráfica 3.13 se encuentra que después de 350 °C las emisiones que son del mercurio comienzan a crecer nuevamente hasta un máximo de intensidad, pero de aproximadamente la mitad que el primer máximo; esto es a una temperatura de 400 °C .



Gráfica 3.12. La variación de la intensidad con la temperatura de las líneas espectrales del In-Hg (521 nm) y Hg (579 nm)

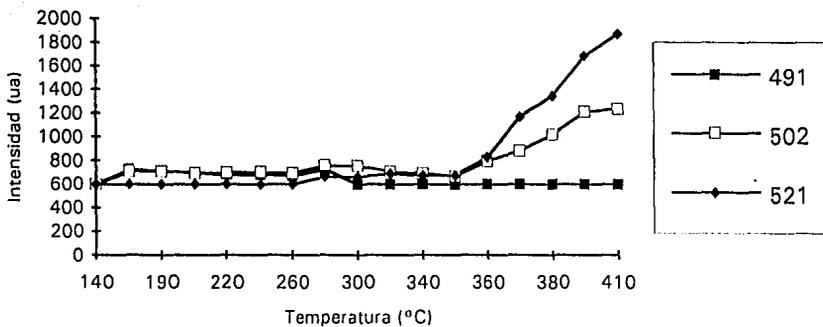


Gráfica 3.13. La variación de la intensidad con la temperatura de las líneas espectrales del mercurio (576 y 579 nm).

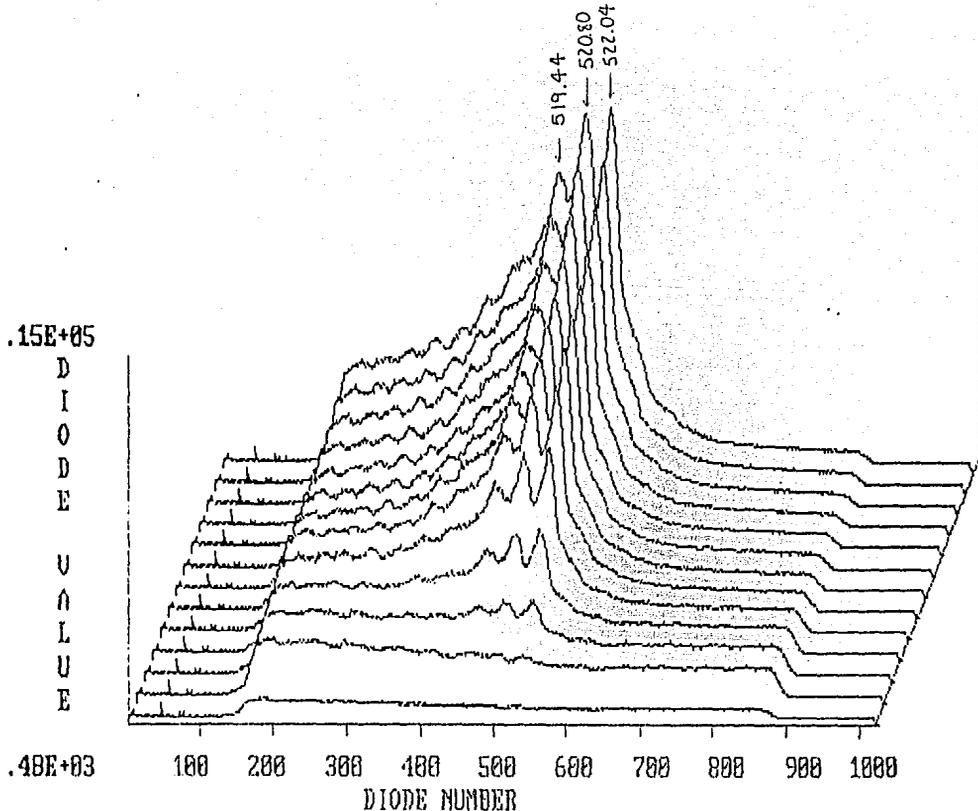


Gráfica 3.14 El cambio de la intensidad del espectro en tiempo real con la temperatura para las emisiones de la molécula de Hg-In en 502 nm, en un intervalo de temperatura de 300 a 410 °C.

La emisión espectral molecular de 502 nm que se muestra en la Gráfica 3.14 crece con el incremento de temperatura; esta aparece aproximadamente a los 280 °C. La Gráfica 3.15 muestra el crecimiento de las emisiones en 491, 502 y 521 nm con respecto a la temperatura. Se observa que la línea en 491 nm con un máximo a 280 °C tendiendo a disminuir su intensidad con un incremento de temperatura; este comportamiento de la línea 491.60 nm no es característico de lo que se ha observado para las emisiones del Hg que tienen una intensidad máxima en 150 °C.

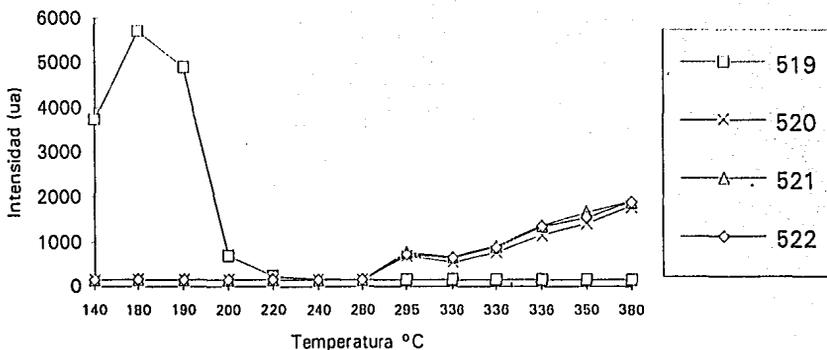


Gráfica 3.15. Las emisiones en 502 y 521 nm correspondientes a las moléculas de HgI<sub>2</sub> comienzan a aparecer en una temperatura de 350 °C

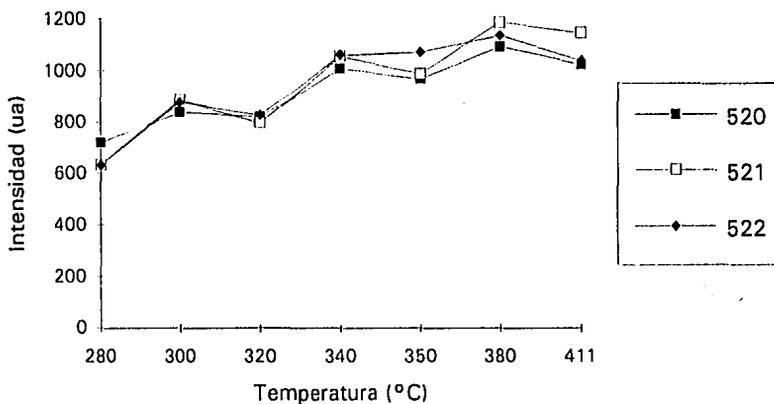


Gráfica 3.16 El cambio de la intensidad del espectro en tiempo real con la temperatura para las emisiones de la mezcla de Hg-InI en 519.44, 520.80 y 522.04 nm

La Gráfica 3.16 muestra el crecimiento en tiempo real con incrementos de temperatura que van de 280 a 411 °C. Las emisiones espectrales en 519.44, 520.80 y 522.04 nm, comienzan a aparecer a los 280 °C. En la Gráfica 3.18 se ve cómo las emisiones espectrales en 520.8 y 522.04 nm crecen y se van alternando en su crecimiento como se observa en las Gráficas 3.16 y 3.18. La emisión espectral en 519 nm aparece a temperaturas de alrededor de los 100 °C, teniendo un máximo en 180 °C y un mínimo en 220 °C. Esta característica es encontrada en todas las emisiones de Hg. Después de esta temperatura esta emisión es parte de la emisión molecular de Hg-In (vibratorio-rotacional); esta emisión es reportada en la bibliografía y aparece como emisión del In.



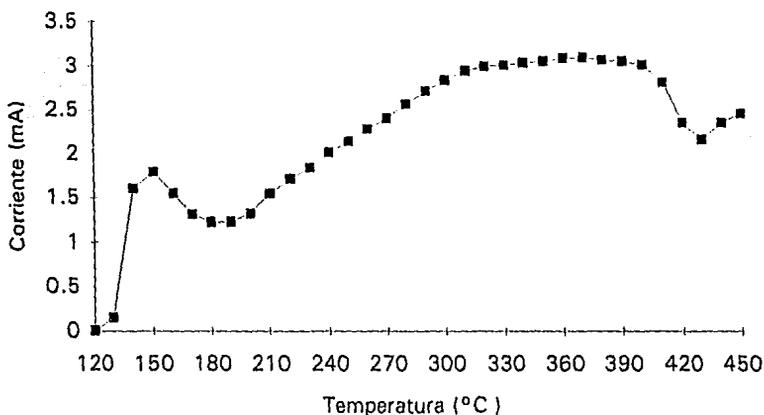
Gráfica 3.17 Emisión de las mezclas de Hg-Iml en 519, 520, 521 y 522 nm, en un intervalo de temperatura de 120 a 360 °C.



Gráfica 3.18. Las emisiones de la mezcla de Hg-Iml en 519.44, 520.80 y 522.04 que se observa el crecimiento practicamente lineal

De la Gráfica 3.13 vimos que después de 340 °C las emisiones del mercurio se intensifican junto con las del In y las de la molécula de HgIn, por lo que se decidió hacer un análisis de la conducción eléctrica en los gases de nuestra mezcla .

Con un multimetro digital, conectado en serie a la fuente de 2KVolts de AC, se midió la corriente con respecto a la temperatura a intervalos de 10 °C, Gráfica 3.19.



Gráfica 3.19. Comportamiento de la corriente con la temperatura para 2 Kvolts AC de excitación para una mezcla de Hg-InBr excitada.

Compararemos las mesetas de la Gráfica 3.13 y 3.19 a 150 °C y en 400 °C, el comportamiento de la primera meseta se debe a la sección eficaz de transferencia de cargas óptima del átomo del Hg, mientras que la segunda meseta se debe a la sección eficaz de las moléculas de InI, Hg-InI y a los átomos de Hg con mayor sección eficaz debido a la pérdida de velocidad por los choques inelásticos con las moléculas de InI. La meseta a 400 °C en la Gráfica 3.13, se debe a la pérdida de velocidad de los iones de Hg mencionada anteriormente.

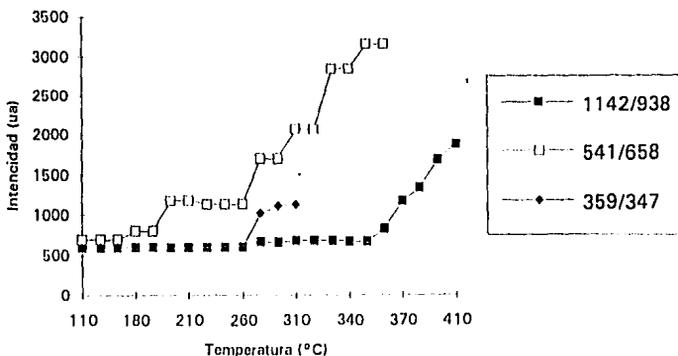
### 3.3. El Análisis de resultados por concentración

Se tienen siete concentraciones de las mezclas de Hg-InI a ciertas temperaturas de operación, las cuales se analizaron en relación a la intensidad de la línea espectral de 522 nm. Las máximas temperaturas a las cuales se experimentó están dadas por las concentraciones, debido a que éstas se recombinan (se unen los electrones a átomos neutros) terminando así la ionización. Las temperaturas de recombinación con respecto a su concentración se dan en la Tabla 3.2.

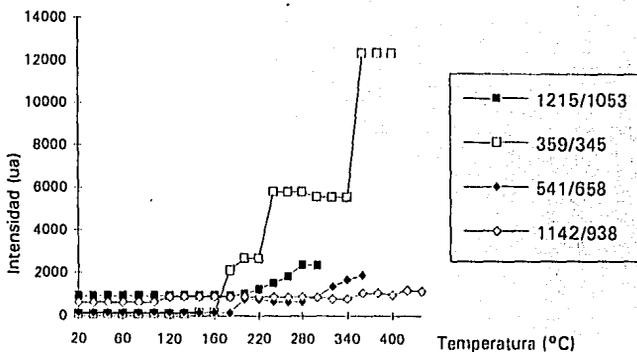
Tabla 3.2. Las concentraciones de las mezclas

	Concentración Hg μg	Concentración InI μg	Concentración InBr μg	Temperatura de Recombinación (°C)
a	72	50		200
b	91	100		220
c	158		278	240
d	345		359	310
e	658		541	360
f	938		1142	420
g	1215	1053		300

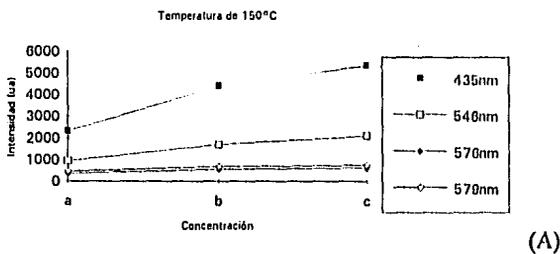
A continuación se presentan las Gráficas de intensidad contra temperatura de la línea espectral de 522 nm para las concentraciones de la Tabla 3.2.



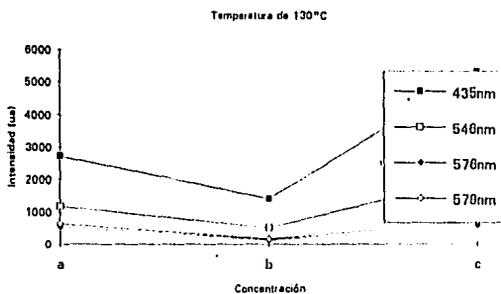
Gráfica 3.20. La dependencia de la intensidad de la línea 522 nm con la temperatura para diferentes concentraciones de la mezcla de Hg-InI o Hg-InBr.



Gráfica 3.21. La dependencia de la intensidad de la línea 522 nm con la temperatura para diferentes concentraciones de la mezcla de Hg-InI o Hg-InBr.

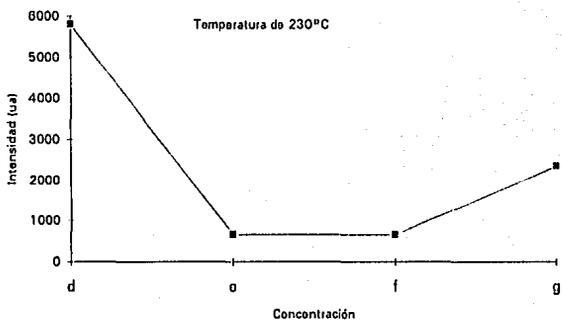


(A)

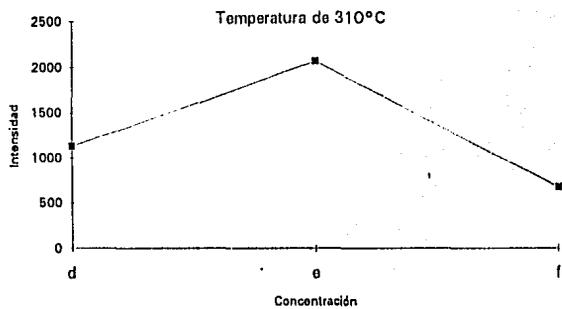


(B)

Gráfica 3.22. El comportamiento de la intensidad de las líneas espectrales para diferentes concentraciones de la mezcla de Hg-InI, (A) Temperatura de 150°C, (B) Temperatura de 130°C



(A)



(B)

Gráfica 3.22. El comportamiento de la intensidad de las líneas espectrales para diferentes concentraciones de la mezcla de Hg-Inl, (A) Temperatura de 230°C, (B) Temperatura de 310°C

## CONCLUSIONES

- El trabajo cumple con el objetivo propuesto que fue el de optimizar el método de excitación de las mezclas de InI-Hg (InBr-Hg).
- Los espectros de emisión de las mezclas claramente muestran las líneas espectrales de longitud de onda 521 y 522 nm. Estas emisiones comienzan a los 280 °C y tienen un incremento en intensidad hasta la temperatura de 410 °C. Se observó que al incrementar la temperatura las emisiones en 521 y 522 nm se alternan en el incremento de su intensidad.
- El uso de una fuente de radiofrecuencia para la excitación de las mezclas nos permitió verificar que la emisión encontrada en 522 nm, no es debida a la presencia de átomos excitados del filamento de Tungsteno tal como se reporta en la literatura<sup>[26]</sup>.
- Las líneas de emisión del Hg tienen una curva característica de intensidad contra temperatura en el intervalo de 140 a 350 °C, diferente a las emisiones del In en el intervalo de temperatura de 280 a 410 °C.
- Las líneas de emisión del Hg tienen el comportamiento que se predice en la literatura acerca de la dependencia de la sección eficaz con energía de excitación de los átomos, Las líneas de emisión del Hg presentan un segundo incremento en intensidad en el intervalo de temperatura de 340 a 410 °C, lo que se pudo comprobar al medir la corriente eléctrica en la mezcla del gas. De esto se concluye que al interaccionar los átomos de Hg con las moléculas de InI (o InBr) tienden a aumentar su sección eficaz, aumentando su ionización. La intensidad de la emisión en 519.44 del Hg se incrementa nuevamente a partir de 280°C.
- La recombinación de Hg con InI (o InBr) para formar las moléculas HgIn se lleva a cabo a temperaturas de 280 °C. Se encontró que la concentración óptima del Hg y del InI (o InBr) debe estar contenida en una relación de 1:0.8 (1215 µg de Hg y 1053 µg de InI en 4.5 cm<sup>3</sup>, respectivamente), la optimización se logró con la combinación de los hornos, las celdas con dos electrodos y de las fuentes de excitación.
- Las ventajas de utilizar un fotomultiplicador (monocanal) es que sirve para registrar una línea espectral de baja intensidad, por lo que es más sensible que el Amplificador Óptico Multicanal (OMA). La ventaja del OMA es que se registra un intervalo espectral ancho en una sola integración. Ambos detectores permiten hacer espectroscopía en tiempo real.

- Los hornos desarrollados permiten trabajar a una temperatura máxima de 520 °C, limitada a la temperatura de transformación (ablandamiento) del pyrex.
- Cuando se excita con una fuente de radiofrecuencia se tiene un error en la medición de la temperatura, debido a la inducción de corrientes pequeñas en el termopar, por la fuente de radiofrecuencia, produciendo calentamientos en la unión del termopar.

#### EL TRABAJO A CONTINUAR ES:

- Hacer medidas de iones  $\text{Hg}^+$  y  $\text{Hg}^{*(30)}$  a temperaturas de más de 410 °C; estudiar la absorción de la emisión 522 nm por  $\text{Hg}^{*(17,8)}$ .
- Construir las celdas de cuarzo y excitarlas con alto voltaje en AC y DC a temperaturas de 500 a 1200 °C, y analizar los espectros de las emisiones de 521 y 522 nm.
- Se investigará el espectro de emisión de la línea 621.26 nm de la mezcla de InI-Hg que reportamos en este trabajo y que no hemos encontrado reportada en la literatura.
- Una vez estabilizados los sistemas de excitación de la mezcla de InI-Hg se propondrán las líneas 521 y 522 nm como medio activo para la construcción de un láser de excímero.

## APÉNDICEA

### PYREX\* ( DURAN\* de Schott )

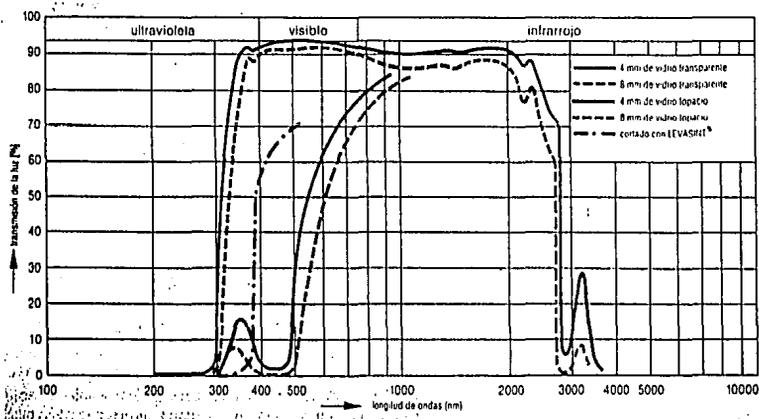
Como vidrio se entiende un producto inorgánico de fusión, que solidifica sin cristalizar. Sus componentes básicos, los formadores de la red y los modificadores están presentes en forma de óxido en el vidrio ordinario. Típicos formadores de la red son silice ( $\text{SiO}_2$ ), ácido bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), ácido fosfórico ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) y bajo ciertas circunstancias también óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Esas sustancias son capaces de absorber (disolver) cierta cantidad de óxidos de metal sin perder su carácter vítreo. Esto significa que los óxidos incorporados no participan como formadores del vidrio sino que modifican ciertas propiedades físicas de la estructura del vidrio.

El vidrio DURAN tiene la siguiente composición en peso aproximada\*\*:

$\text{SiO}_2$	81%
$\text{B}_2\text{O}_3$	13%
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2$	4%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2%

DURAN es un vidrio de borosilicato 3.3 determinado internacionalmente según la norma DIN/ISO 3585. Se caracteriza por una resistencia química máxima, una dilatación térmica ( $3.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  \*\*) mínima y, en consecuencia, una elevada resistencia al choque térmico

El rango espectral de Transmisión\*\* del vidrio DURAN es aproximadamente desde 310 nm hasta 2200 nm, Gráfica A.1.



Gráfica A.1. Curva de Transmisión de Duran

- Máxima temperatura de uso admisible 500 °C
- Temperatura de transformación 525 °C

El Cuarzo es de óxido de silicio SiO<sub>2</sub>; sus propiedades físicas son las siguientes:

Propiedades Físicas del cuarzo\*\*

-punto de fatiga	1070 °C
-punto de recocimiento	1140 °C
-punto de ablandamiento	1665 °C
-coeficiente de dilatación térmica	5.5x10 <sup>-7</sup> cm °C <sup>-1</sup>

El alambre de Níquel-Cromo tiene una composición aproximada en por ciento:

Carbón (0.59), Manganeso (0.95), Silicio (1.33), Fósforo (0.03), Azufre (0.021),  
Níquel (61.0), Cromo (13.1), Nitrógeno 0.009).

El alambre tiene un bajo deslizamiento en resistencia y alta ductibilidad a temperaturas entre 871 y 1149 °C\*\*\*\*

\*PYREX y DURAN son marcas registradas con similares propiedades físicas

\*\*DURAN material para laboratorio, catálogo N° 50022/1992

\*\*\*El vidrio PYREX fue sustituido por DURAN por disponibilidad inmediata

\*\*\*\*Metals Handbook, Vol.7 , Atlas of Microstructures of Industrial Alloys, 8th Edition (1972), Ed. American Society for Metals, pag.177.

## APÉNDICE B

### El Fotomultiplicador

Los fotomultiplicadores son detectores que tienen un cátodo fotoemisor, y un sistema de dinodos. Los fotones llegan al fotocátodo y originan la emisión de fotoelectrones, por el mecanismo fotoeléctrico. La mayoría de los materiales de los fotocátodos tienen más bien un rendimiento cuántico bajo (de 0.01 a 10 %) o relación de electrones emitidos a fotones incidentes. Dependiendo del tipo de cátodo fotoemisor, el pico de su respuesta espectral se encuentra en la zona entre 300 a 630 nm.<sup>[19]</sup> Los electrones se "enfocan" electrostáticamente y se aceleran hasta el primer dinodo, por medio de campos electrostáticos. En el primer dinodo tiene lugar una emisión de electrones secundarios. En la mayoría de las superficies de los dinodos el número de electrones secundarios extraídos por un electrón primario está en una relación de 1 y 5. Los electrones secundarios del primer dinodo se dirigen electrostáticamente al segundo dinodo y así sucesivamente durante varias etapas, resultando así una considerable multiplicación del número de electrones que alcanzan la placa. La ganancia total de corriente interna en un fotomultiplicador es del orden de  $10^5$  a  $10^8$ , con un tiempo de tránsito de varios nanosegundos. La corriente oscura y el ruido que existen en ausencia de radiación son ambas muy pequeños. La primera es debida a la emisión térmica del fotocátodo y varía una fracción de porcentaje por grado centígrado<sup>[21]</sup>.

#### Fotomultiplicador RCA ( 1P21 )

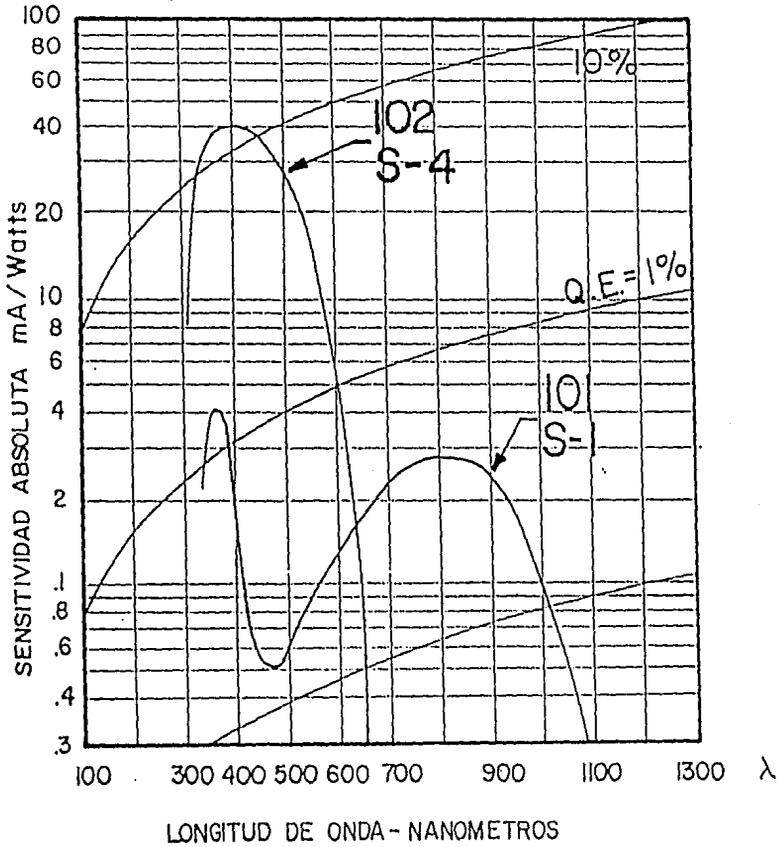
La respuesta típica espectral del fotocátodo S4 del fotomultiplicador 1P21 con una ganancia típica de aproximadamente  $3 \times 10^6$  a 22°C se muestra en la Gráfica B1 , donde se puede apreciar que prácticamente cubre todo el visible y parte del ultravioleta (300 - 630 nm).

El fotomultiplicador produce una salida de corriente proporcional a la intensidad de la luz, la cual es enviada a un fotómetro (Recording Photometer model 17). La lectura es mostrada en forma analógica y digitalizada<sup>[18]</sup> El fotómetro acepta señales de corriente del fotomultiplicador y muestra la amplitud de la señal en el medidor y paralelamente se almacenan los datos de estas señales en una PC.

1. La respuesta del fotomultiplicador depende del voltaje de polarización eléctrica y de la ganancia de operación<sup>[21]</sup>.
2. Las causas de la no linealidad en la respuesta pueden ser:
  - El uso de bajos voltajes de operación y altas corrientes en el ánodo.
  - Irradiación insuficiente sobre el área del cátodo, la parte no irradiada actúa como una serie de resistencias, las cuales causan una caída de voltaje. Así que en este caso, la no linealidad es una función del tamaño y la posición del área irradiada.

Espectrofotómetro CIUNAM ver. 1.0

Resolución máxima	0.02 nm
Reproducibilidad	0.02 nm
Intervalo de operación	185-12000 nm
Tiempo por muestra	2 min. aprox.
Funciones para procesamiento matricial	+ , - , * , / , Log.

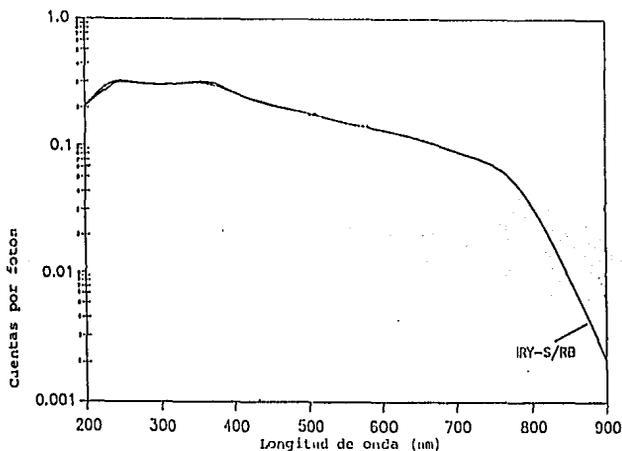


. Respuesta típica espectral del fotocátodo

## APÉNDICE C

### El Analizador Óptico Multicanal (OMA)

El analizador óptico multicanal, "Optical Multichannel Analyzer" (OMA) es un arreglo de fotodiodos colocados paralelamente entre ellos en una ventana activa de 2.54 cm. La respuesta espectral del arreglo de fotodiodos es de 180-910 nm, siendo prácticamente constante en el intervalo del visible (IRY-S/RB), Gráfica C.1. Las ventajas de estos detectores son su capacidad de monitorear y adquirir simultáneamente el espectro (espectroscopía de tiempo real).



Gráfica C.1. Curva de sensibilidad del Analizador Óptico Multicanal.

El arreglo de fotodiodos lineales "self-scanned photodetector", SPD, (detectores de auto-barrido) ha sido específicamente diseñado como un detector espectrométrico paralelo. Un SPD es un circuito integrado. Este contiene una fila de fotodiodos de 25µm junto con un circuito de barrido para tener una señal secuencial de salida. El detector consta de 1024 diodos con 700 de estos activos, tiene un tiempo de entrada (GATE TIME) mínimo de 50-120ns. Este detector tiene una ganancia de  $5 \times 10^{12}$ .

Con el propósito de conseguir una alta sensibilidad, el arreglo puede ser situado detrás de un tubo intensificador de imágenes, que se basa en una placa microcanal. La secuencia de funcionamiento del OMA comienza cuando un espectro ilumina un fotocátodo en que los electrones son liberados y éstos a su vez son absorbidos por los angostos canales de la placa multicanal, los canales son cubiertos de un material emisor de electrones secundarios y ocurre una multiplicación a lo largo del canal, impulsados éstos por la aplicación de un campo eléctrico. La lluvia de electrones (que son espacialmente arreglados), correspondientes al primer espectro, afectan una pantalla de fósforo. Producen una imagen ampliada del espectro original. La luz es entonces transferida al arreglo del diodo obteniendo información espacial<sup>[24]</sup>.

APÉNDICE D

Características técnicas del triodo TB4/1500 del generador de radio-frecuencia

INDUSTRIAL R.F. POWER TRIODE

QUICK REFERENCE DATA							
Industrial R.F. oscillator class C							
Freq. (Mc/s)	three phase			single phase		A.C operation	
	$V_a$ (V)	$W_o(W)$		$V_a$ (V)	$W_o(W)$	$V_a$ (V <sub>RMS</sub> )	$W_o(W)$
		CCS	ICAS				
50	6000	1640	3200	5400	1635	4500	1020
	5000	1670	2400	4500	1600		
	4000	1650					

HEATING: direct; filament thoriated tungsten

Filament voltage  $V_f = 5.0 \text{ V} \begin{matrix} + 5\% \\ - 10\% \end{matrix}$   
 Filament current  $I_f = 32.5 \text{ A}$

CAPACITANCES

Anode to all other elements except grid  $C_a = 0.2 \text{ pF}$   
 Grid to all other elements except anode  $C_g = 7.5 \text{ pF}$   
 Anode to grid  $C_{ag} = 5.1 \text{ pF}$

TYPICAL CHARACTERISTICS

Anode voltage  $V_a = 4000 \text{ V}$   
 Anode current  $I_a = 120 \text{ mA}$   
 Amplification factor  $\mu = 21$   
 Mutual conductance  $S = 3.3 \text{ mA/V}$

TEMPERATURE LIMITS (Absolute limits)

Temperature of all seals = max. 220 °C  
 Bulb temperature = max. 350 °C

**COOLING**

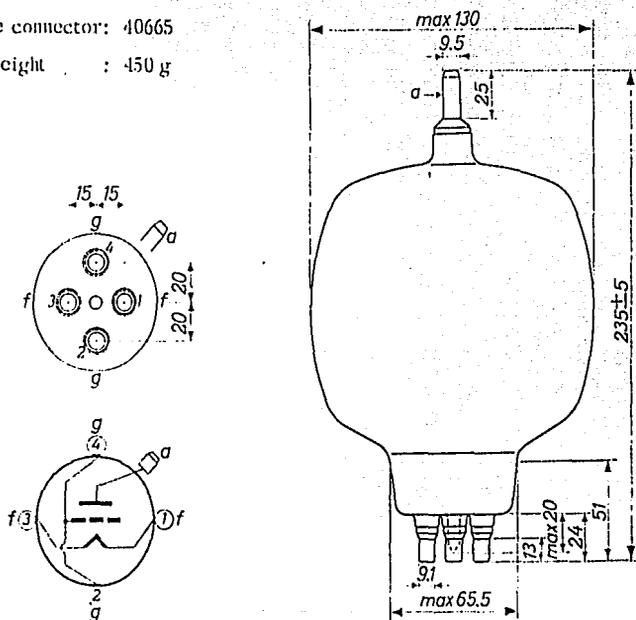
In general cooling of the tube working at the published operating conditions with matched load is not necessary. When the tube is mounted in a small cabinet adequate ventilation must be provided.

At non-matched load, combined with the highest operating frequencies a low-velocity air flow on the tube is necessary. A small fan will suffice; it is recommended to mount the fan underneath the tube socket.

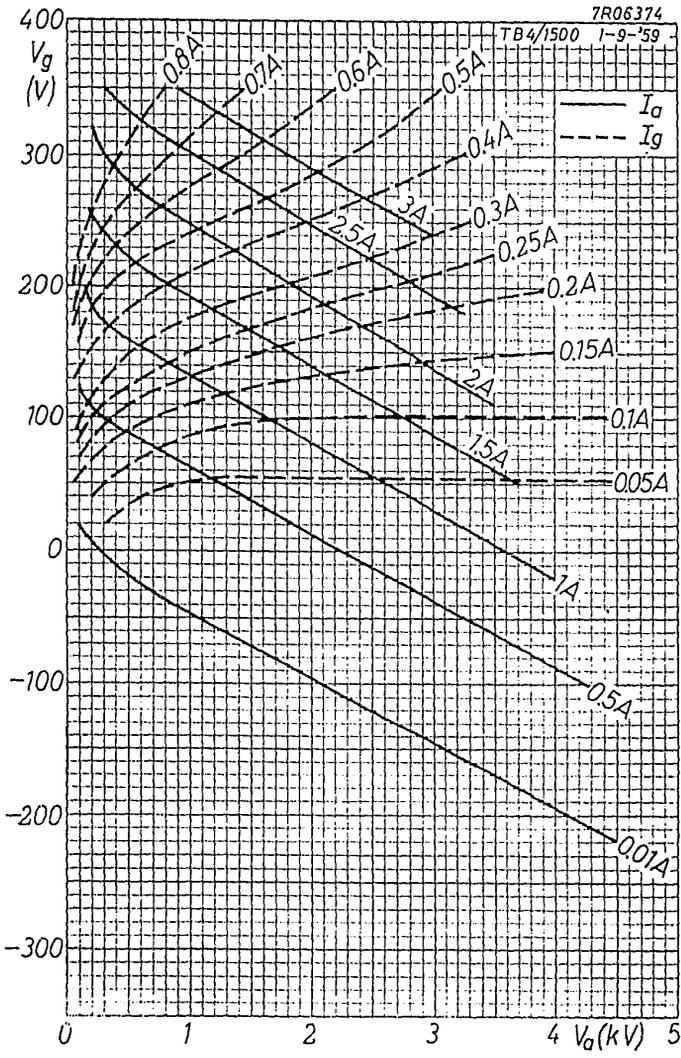
**MECHANICAL DATA**

Dimensions in mm

Socket : 2422 511 05001  
 Anode connector: 40665  
 Net weight : 450 g

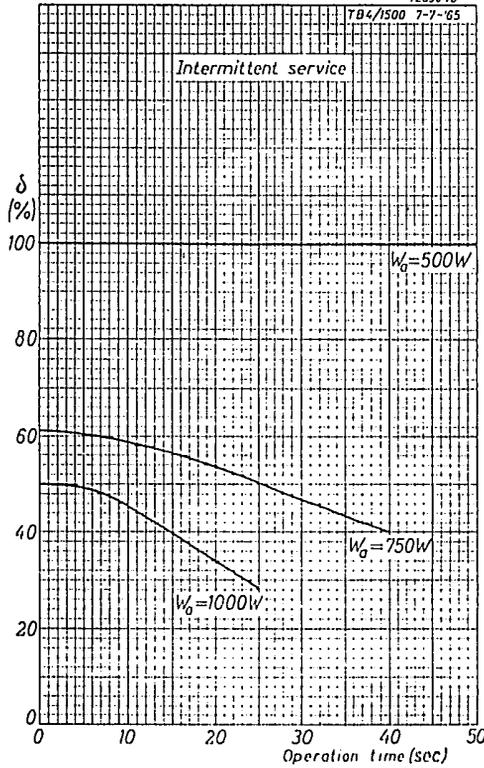


Mounting position: vertical



7201840

TB4/1500 7-7-65



## REFERENCIAS

- [1] Levine Ira N., *Físicoquímica*, (McGRAW-HILL), México, (1981).
- [2] V. Acosta, L. Cowan, J. Graham, *Curso de Física Moderna*, (Harla), México, (1975).
- [3] Beiser A., *Física Moderna*, (McGRAW-HILL), México, (1998).
- [4] Lándsberg G.S, *Optica*, (MIR, Moscú), p.(pag), ( 1980).
- [5] Chilikuri S., Pearse W.J. and Winans J. G., *J. Chem. Phys.* **82**, 4405 (1985).
- [6] Chilikuri S. and Nayfeh M. H., *J. Appl.* **49**, 5378 (1978).
- [7] Thomson R.G.C., Tesis doctoral, Universidad de Belfast, Irlanda del Norte. (1991).
- [8] Thomson, R.G.C., Duncan I. and Morrow. T., *Chem. Phys. Letters.* **187**, 4, 396 (1991).
- [9] Chester A.N, Letokhov V.S, Martelluci S. *Laser Science and Technology*, Plenum Press. NewYork, USA, 1988.
- [10] Santaram C., Vaidyan V.K. and Winans J. G., *J.Phys. B.* **4**, 133 (1971).
- [11] Santaram C. and Winans J. G., *Phys. Rev.* **136**, A57 (1964).
- [12] Celestino K.C. and Ermler W.C., *J. Chem. Phys.* **81**, 1872 (1984) y *J.Chem.Phys.* **82**, 1619 (1985).
- [13] Santaram C. and Winans J. G., *Mol. Spectrosc.* **16**, 309 (1965).
- [14] Pubrick R.L., *Phys. Rev.* **81**, 89 (1951).
- [15] Rivera, V, Anaszkievicz. P, de la Herrán, J.R., *Instrumentación y Desarrollo*, **2**, 9, 47, (1989).
- [16] Dorantes J., "Diseño y construcción de un oscilador de RF para calentamiento inductivo", Tesis de licenciatura de la Facultad de Ciencias, UNAM, 1970.
- [17] Nesmeyanov, A.N., *Vapor Pressure Of The Chemical Elements*, Elsevier Amsterdam, London, 1963.

- [18] Cervantes A. "Desarrollo de un sistema de adquisición de datos para un espectrofotometro", Tesis de licenciatura de la Facultad de Ciencias, UNAM, 1993.
- [19] Demtröder, W., *Laser Spectroscopy Basic Concepts and Instrumentation*, Springer-Verlag, New York, 1982.
- [20] Nogueira, A., Gonzalez, A., Torres, J., "Lampara de Tungsteno-Halogeno Calibrada", *Memorias del II Seminario Internacional y XI Nacional de METROLOGIA*, Asociación Mexicana de Metrología, A.C., Acapulco, Gro., México, Mayo 10-13, 1994.
- [21] Garcés, V. Ortega, R. y Nogueira, A., "Calibración de un sistema fotométrico para medir las Densidades Ópticas", *XXXI Congreso Nacional de Física*, Puebla, Pue, 26-30 de Octubre de 1992.
- [22] Grum, F., *Optical Radiation Measurements*, Academic Press, New York, 1979.
- [23] OSMA Manual, Operating and Service Manual for Models ST-100, ST-110, and ST-120, Princeton Instruments, Inc.
- [24] Svanberg S. *Atomic and Molecular Spectroscopy*, Springer-Verlag 1992.
- [25] González, A., Nogueira, A., Ortega, R., y Thomson, R., "Espectroscopia de las Mezclas de Vapor In-Hg" *Memoria del VIII Congreso Nacional de Instrumentación*, Sociedad Mexicana de Instrumentación, Zacatecas, Zac. Octubre de 1993. p.38
- [26] HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, The Chemical Rubber Co. 66 Edition, (1985-1986).
- [27] Herzberg. G., *Spectra of Atomic Molecules*, D Van Nostrand Company, inc. USA, (1950).
- [28] Pearse, R. W. B. and Gaydon, A. G., *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall Ltd, London, (1963).
- [29] Rosen, B., *Selected Constants Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules International Tables-*, Pergamon Press, USA, (1970).
- [30] Wamsley, R.C., Lawler, J.E., Ingold, J.H., Bigio, L., and Roberts, V.D., *Appl. Phys. Lett.* 57, 23, (1990).