



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN LÁSER  
DEL  $CH_3OH$  EN LA REGIÓN DEL  
INFRARROJO MEDIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

OLLIN OPUCHTLI CACHEUX LUNA

TUTOR

DRA. MARCELA DOLORES GREYHER GONZÁLEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

## Hoja de datos del jurado

1. Datos del alumno  
Cacheux  
Luna  
Ollin Opuchtli  
55 6695 5073  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
310017929
2. Datos del tutor  
Dra.  
Marcela Dolores  
Grether  
González
3. Datos del sinodal 1  
Dr.  
Mayo  
Villagrán  
Muniz
4. Datos del sinodal 2  
Dr.  
Jorge Amin  
Seman  
Harutinian
5. Datos del sinodal 3  
Dr.  
Jesús  
Flores  
Mijangos
6. Datos del sinodal 4  
Dr.  
Naser  
Qureshi
7. Datos del trabajo escrito  
Espectroscopía de absorción láser del  $CH_3OH$  en la región del infrarrojo medio  
104 p  
2021

*A mis padres Elisa y Enrique.*

# Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México por la formación que me ha brindado y por permitirme ser parte de una comunidad con la responsabilidad social de generar mayor conocimiento. Agradezco a mi tutora la Dra. Marcela Dolores Grether González por el tiempo que ha dedicado en dirigir este trabajo, por permitirme formar parte de los proyectos que lleva a cabo en el Taller de luminiscencia y Resonancia Magnética de la Facultad de Ciencias y por haber confiado en mí todos estos años. De igual manera agradezco a los doctores Jesús Flores Mijangos y al Dr. Enrique López Moreno por guiarme a lo largo de este trabajo como por todas sus enseñanzas. A los tres les tengo una gran admiración y un profundo respeto. Su amistad es de enorme valor para mí.

A los sinodales:

Dr. Mayo Villagrán Muniz

Dr. Naser Qureshi

Dr. Jesús Flores Mijangos

Dr. Jorge Amin Seman Harutinian

por sus valiosos comentarios y aclaraciones que le han dado claridad a esta tesis.

Agradezco a mis padres Elisa Luna Torres y Enrique Alejandro Cacheux Enriquez por todo su apoyo y por enseñarme que los éxitos se obtienen con el trabajo y este no sería posible sin su ayuda.

A mis compañeros Josué Berriel Aguayo con quién curse gran parte de la carrera, a Erick Aguilera por enseñarme a escribir en LaTeX y a Atreyu Barrera por sus palabras de aliento.

También agradezco a la DGAPA por el apoyo otorgado a través de los proyectos PAPIIT-IN114816 titulado: “*Espectroscopia láser-fotoacústica para la detección de trazas moleculares orgánicas en fase gaseosa*”, PAPIME-PE106616 “*Espectroscopia fotoacústica de moléculas ligeras en el infrarrojo*”, PAPIIT-IN114821 “*Transiciones de fase cuánticas: sistemas hamiltonianos y singularidades en teorías alternativas de la relatividad general.*”, PAPIIT-IN120920 “*Espectroscopía de absorción resonante IR en moléculas orgánicas ligeras.*” y PAPIME-PE105921 “*Experimentos didácticos con láseres pulsados.*” por la fabricación de la celda fotoacústica en los talleres del ICAT, así como por el apoyo económico otorgado mediante las becas PAPIIT y PAPIME.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>IX</b>
<b>Introducción</b>	<b>X</b>
<b>Antecedentes</b>	<b>XII</b>
<b>1. Marco teórico</b>	<b>1</b>
1.1. Espectroscopia de absorción láser . . . . .	2
1.1.1. Interacción radiación-materia . . . . .	2
1.1.2. Energía molecular . . . . .	5
1.1.3. Espectros de absorción y emisión molecular . . . . .	8
1.2. Forma natural de línea y mecanismos de ensanchamiento . . . . .	9
1.2.1. Ensanchamiento por colisiones . . . . .	10
1.2.2. Ensanchamiento Doppler . . . . .	11
1.3. Ley de Beer-Lambert-Bouguer . . . . .	13
1.4. Efecto fotoacústico . . . . .	15
1.5. El láser de $CO_2$ . . . . .	18
1.5.1. Elementos del láser de $CO_2$ . . . . .	20
1.5.2. Molécula de $CO_2$ . . . . .	21
1.5.3. Emisión de líneas láser . . . . .	25
1.5.4. Selección de frecuencias . . . . .	26
1.6. Alcohol metílico ( $CH_3OH$ ) . . . . .	28
<b>2. Desarrollo experimental</b>	<b>30</b>
2.1. Diseño del experimento . . . . .	30
2.2. Elementos del experimento . . . . .	34
2.2.1. El láser de $CO_2$ sintonizable y elementos ópticos . . . . .	34
2.2.2. Celda de absorción y línea de vacío . . . . .	37
2.2.3. Medidores de potencia y detección de la señal fotoacústica . . . . .	39
2.3. Obtención de datos . . . . .	40
2.3.1. Espectros fotoacústicos del $CH_3OH$ . . . . .	40

2.3.2. Transmitancia del $CH_3OH$ . . . . .	44
<b>3. Resultados</b>	<b>47</b>
3.1. Perfiles de absorción del $CH_3OH$ . . . . .	47
3.1.1. Corridas en la línea 10R34 . . . . .	55
3.1.2. Corridas en la línea 10R38 . . . . .	65
3.2. Factor óptico . . . . .	75
3.3. Dependencia de los parámetros $A$ , $x_0$ y $B$ con la presión . . . . .	77
3.3.1. Parámetros para la línea 10R34 . . . . .	77
3.3.2. Parámetros para la línea 10R38 . . . . .	82
<b>4. Conclusiones</b>	<b>87</b>
4.1. Estabilidad en el láser de $CO_2$ . . . . .	88
4.2. Mejoras al experimento . . . . .	89
<b>Bibliografía</b>	<b>90</b>

# Índice de figuras

1.1. Mecanismos de absorción y emisión de la radiación por un sistema atómico o molecular. . . . .	3
1.2. Rotaciones, vibraciones y traslaciones de una molécula sobre un eje. . .	4
1.3. Estados rotovibracionales de una molécula diatómica con dos configuraciones electrónicas. . . . .	5
1.4. Ley de Beer-Lambert-Bouguer . . . . .	13
1.5. A) Emisión espontánea y B) emisión estimulada. . . . .	18
1.6. Modos de vibración en la cavidad láser. . . . .	19
1.7. Esquema del láser de $CO_2$ . . . . .	20
1.8. Vibraciones de la molécula de $CO_2$ . . . . .	22
1.9. Niveles de energía vibracional de la molécula de $CO_2$ . . . . .	24
1.10. Bandas de emisión del láser de $CO_2$ . . . . .	25
1.11. Rejilla de difracción. . . . .	26
1.12. Diagrama del alcohol metílico (metanol). . . . .	28
1.13. Espectro infrarrojo del $CH_3OH$ ( <a href="https://webbook.nist.gov/chemistry">https://webbook.nist.gov/chemistry</a> ). . . . .	29
2.1. Diagrama del experimento. . . . .	31
2.2. Espectroscopio fotoacústico montado en el laboratorio de <i>Resonancia Magnética y Luminiscencia</i> de la Facultad de Ciencias de la UNAM. . . . .	32
2.3. Celda de absorción y línea de vacío del alcohol metílico. . . . .	33
2.4. Láser de $CO_2$ sintonizable. CARLOS FLORES C. <i>Construcción, Calibración y Mediciones de Potencia de un Laser de <math>CO_2</math> Sintonizable</i> . Tesis de Licenciatura en Física. UNAM. 1991. . . . .	34
2.5. Bandas de emisión del láser de $CO_2$ . CARLOS FLORES C. <i>Construcción, Calibración y Mediciones de Potencia de un Laser de <math>CO_2</math> Sintonizable</i> . Tesis de Licenciatura en Física. UNAM. 1991. . . . .	35
2.6. Celda de absorción. . . . .	37
2.7. Arreglo experimental para obtener el espectro fotoacústico del $CH_3OH$ . . . . .	40
2.8. Espectro fotoacústico del alcohol metílico en la banda 10P. . . . .	41
2.9. Espectro fotoacústico del alcohol metílico en la banda 10R. . . . .	42
2.10. Espectro fotoacústico del alcohol metílico en la banda 9P. . . . .	42
2.11. Espectro fotoacústico del alcohol metílico en la banda 9R. . . . .	43
2.12. Potencia registrada por los medidores 1 (rojo) y 2 (azul) al desplazar el espejo del láser de $CO_2$ aplicando varias rampas de voltaje al piezoeléctrico. . . . .	44



2.13. Cambio en la transmitancia del $CH_3OH$ al desplazar el espejo del láser de $CO_2$ aplicando varias rampas de voltaje al piezoeléctrico. . . . .	46
3.1. Potencia medida en los calorímetros 1 y 2 para el $CH_3OH$ en la celda de absorción a una presión promedio de 21.6(2) mTorr. . . . .	48
3.2. Selección de los segmentos de la transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R34 a una presión promedio de 21.6(2) mTorr. . . . .	49
3.3. Segmentos de la transmitancia del $CH_3OH$ a una presión promedio de 21.6(2) mTorr, sintonizados en la línea láser 10R34. . . . .	49
3.4. Ajuste al promedio de los segmentos pares e impares de la transmitancia del $CH_3OH$ a una presión promedio de 21.6(2) mTorr, sintonizados en la línea 10R34. . . . .	51
3.5. Potencia en los calorímetros 1 y 2 para la línea 10R38. . . . .	52
3.6. Selección de los segmentos de la transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R38 a una presión promedio de 20.8(4) mTorr. . . . .	53
3.7. Segmentos de la transmitancia del $CH_3OH$ a una presión promedio de 20.8(4) mTorr en la celda de absorción sintonizando el láser en la línea 10R38. . . . .	53
3.8. Ajuste al promedio de los segmentos pares e impares de la transmitancia del $CH_3OH$ a una presión promedio de 20.8(4) mTorr en la línea láser 10R38. . . . .	54
3.9. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R34 a una presión promedio de 21.6(2) mTorr. . . . .	55
3.10. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R34 a una presión promedio de 34.8(7) mTorr. . . . .	56
3.11. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R34 a una presión promedio de 41.6(4) mTorr. . . . .	57
3.12. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R34 a una presión promedio de 50(1) mTorr. . . . .	58
3.13. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R34 a una presión promedio de 60.1(5) mTorr. . . . .	59
3.14. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R34 a una presión promedio de 69(1) mTorr. . . . .	60
3.15. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R34 a una presión promedio de 75.6(7) mTorr. . . . .	61
3.16. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R34 a una presión promedio de 83.4(9) mTorr. . . . .	62
3.17. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R34 a una presión promedio de 104(2) mTorr. . . . .	63
3.18. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R38 a una presión promedio de 20.8(4) mTorr. . . . .	65
3.19. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R38 a una presión promedio de 27.2(6) mTorr. . . . .	66
3.20. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R38 a una presión promedio de 31.7(2) mTorr. . . . .	67

3.21. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R38 a una presión promedio de 36.9(2) mTorr. . . . .	68
3.22. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R38 a una presión promedio de 43.3(7) mTorr. . . . .	69
3.23. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R38 a una presión promedio de 64.0(3) mTorr. . . . .	70
3.24. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R38 a una presión promedio de 81(1) mTorr. . . . .	71
3.25. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R38 a una presión promedio de 87.8(7) mTorr. . . . .	72
3.26. Transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R38 a una presión promedio de 118(4) mTorr. . . . .	73
3.27. Razón de $P_2/P_1$ en la celda de absorción sin la presencia de $CH_3OH$ en la línea 10R34. . . . .	75
3.28. Razón de $P_2/P_1$ en la celda de absorción sin la presencia de $CH_3OH$ en la línea 10R38. . . . .	76
3.29. Valores del ensanchamiento Doppler $x_0$ para los segmentos impares y pares de la transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R34 a distintas presiones; el promedio de los puntos impares es de 298(7.38 %) y el de los puntos pares de 293(10.92 %). . . . .	78
3.30. Valores de $A \cdot x_0$ en función de la presión para los segmentos pares e impares de la transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R34. . . . .	79
3.31. Valores de $B$ vs. $A \cdot x_0$ de los ajustes a los segmentos pares e impares de la transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R34 a distintas presiones. . . . .	79
3.32. Valores promedio de $A \cdot x_0$ para todos los segmentos de la transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R34 a distintas presiones. . . . .	81
3.33. Valores de $x_0$ a distintas presiones para los segmentos impares y pares de la transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R38; el promedio de los puntos impares es de 265(3.02 %) y el de los puntos pares de 325(2.15 %). . . . .	83
3.34. Valores de $A \cdot x_0$ en función de la presión para los segmentos pares e impares de la transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R38. . . . .	83
3.35. Valores de $B$ vs. $A \cdot x_0$ de los ajustes a los segmentos pares e impares de la transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R38 a distintas presiones. . . . .	84
3.36. Valores promedio de $A \cdot x_0$ para todos los segmentos de la transmitancia del $CH_3OH$ en la línea 10R38 a distintas presiones. . . . .	85
4.1. Visualización de la ventana del barrido del piezoeléctrico del láser de $CO_2$ en la transmitancia del $CH_3OH$ a una presión promedio de 21.6(2) mTorr en la celda de absorción. . . . .	88

# Resumen

En este trabajo se hace un estudio de los perfiles de absorción de una muestra de gas de alcohol metílico ( $CH_3OH$ ) en las líneas de emisión 10R34 y 10R38 del láser de  $CO_2$ , que corresponden a las frecuencias de 29.51 THz y 29.58 THz respectivamente, de la región del infrarrojo medio (2.5 a 50  $\mu m$ ); para esto, se identificaron las líneas que son absorbidas por la muestra mediante la obtención de su espectro fotoacústico en las bandas de emisión láser 10P, 10R, 9P y 9R. El estudio de estos perfiles permite caracterizar el compuesto proporcionando información sobre la dinámica molecular del gas.

Para llevar a cabo este trabajo se utilizó el espectroscopio infrarrojo montado en el *Taller de Luminiscencia y Resonancia Magnética* de la Facultad de Ciencias, constituido principalmente por un láser de  $CO_2$  con un rango de emisión de longitudes de onda entre las 9 y 11  $\mu m$ , una celda de absorción para el confinamiento de la muestra, un detector en fase (lock-in) y dos medidores de potencia. El  $CH_3OH$ , como otras moléculas orgánicas, absorbe característicamente a radiación infrarroja por lo que la obtención de su espectro fotoacústico se logra al excitar las moléculas en sus modos rotovibracionales, la luz absorbida aumenta la energía térmica del gas e incrementa la presión sobre las paredes de la celda, al interrumpir el paso del haz periódicamente, se producen cambios en la presión del gas por la excitación y desexcitación de las moléculas generando una onda térmica dentro de la cavidad que es registrada por un micrófono como una señal acústica; de este modo, la respuesta del gas a diferentes líneas láser produce o no esta señal que es filtrada por el lock-in con el que se obtiene el espectro fotoacústico que caracteriza a la muestra.

Una vez identificadas las líneas láser que son absorbidas por el gas, se obtiene su perfil de absorción comparando la intensidad de la radiación medida antes y después de atravesar la muestra haciendo un barrido fino de 200 MHz de cada línea alrededor de la posición de sintonía del láser, con una ventana de 50 MHz sin observar saltos de modo. A estos perfiles se les ajustó una función que compone la ley de Beer con la distribución de Gauss que caracteriza al gas con cuatro parámetros que identificamos como: *absorbancia*, *ensanchamiento Doppler*, *posición de sintonía* y *opacidad*; este método de caracterización además de brindarnos información sobre la dinámica del gas y su estructura molecular, nos proporciona información sobre la estabilidad del láser de  $CO_2$ . Estos resultados abren la puerta a estudios futuros para identificar transiciones específicas en la molécula de  $CH_3OH$ , así como un método para caracterizar otras sustancias orgánicas que absorban en esa región del espectro electromagnético.

# Introducción

La espectroscopia es una herramienta importante en el estudio de la estructura interna de la materia y de sus propiedades físicas al identificar los niveles de energía que pueden ser excitados por una fuente de radiación, la espectroscopia de absorción láser permite observar transiciones específicas entre ciertos niveles permitiendo una mayor resolución. Los sistemas atómicos o moleculares puede existir en diferentes estados según su configuración electrónica, momento angular, paridad o energía; a su vez, las transiciones entre estos estados se asocian a la absorción o emisión de radiación electromagnética en forma de paquetes discretos de energía llamados “fotones”, estas transiciones se dan cuando el sistema brinca de un estado energético a otro emitiendo u absorbiendo un fotón y la magnitud de estos saltos depende de la diferencia energética entre ambos estados. A diferencia del nivel atómico, los estados moleculares se caracterizan por las rotaciones y vibraciones de la molécula, por un lado, la rotación de la molécula entera respecto a un eje se describe por el momento angular de la molécula y la energía de vibración se caracteriza por las vibraciones relativas de sus átomos. Los espectros de absorción o emisión de la radiación en una muestra en función de su longitud de onda o frecuencia se obtienen aprovechando de estas propiedades y son una herramienta que permite caracterizar el compuesto y cuantificar la radiación que es absorbida o emitida.

Cuando un sistema transita de un estado de menor energía a un estado excitado, absorbe un fotón con energía igual a la diferencia energética entre ambos estados y en el sentido contrario, lo hace emitiendo un fotón con la misma energía; sin embargo, la absorción y emisión espontánea del fotón no es monocromática, sino que tiene una probabilidad de ser emitido u absorbido en una distribución continua de estados energéticos; la distribución espectral de estos fotones en la transición atómica o molecular tiene una descripción característica como la forma natural de la línea espectral de la transición. Naturalmente una línea espectral tiene una anchura que se define por el tiempo de vida del estado excitado y existen mecanismos que pueden ensanchar esta distribución como colisiones del sistema con otras partículas de la misma o de diferente especie o por el movimiento térmico de las moléculas. Los parámetros necesarios para describir esta distribución proporcionan información sobre la estructura interna de la muestra y la dinámica del medio.

El alcohol metílico ( $CH_3OH$ ), como otras moléculas orgánicas absorbe característicamente la radiación infrarroja; por medio de una fuente de radiación láser es posible hacer un estudio espectroscópico fino de la molécula a través de su espectro

de absorción. El objetivo de este trabajo es el análisis de los perfiles de línea de absorción de una muestra de gas de  $CH_3OH$  en las líneas de emisión del láser de  $CO_2$  que mejor se absorben; para ello se obtiene su espectro fotoacústico en la región de infrarrojo medio (9 a 11  $\mu m$ ) en las diferentes bandas del láser. Una vez identificadas las líneas que mejor se absorbieron se hace un barrido fino alrededor de la frecuencia de resonancia de las moléculas con la frecuencia de sintonía del láser y con esto se obtiene el perfil de absorción de la muestra que podemos caracterizar mediante cuatro parámetros: *absorbancia, ensanchamiento Doppler, posición de sintonía y opacidad*.

Este trabajo se divide en cuatro capítulos, en el primero se presenta el marco teórico del estudio espectroscópico de una muestra, los principios de la espectroscopia de absorción láser y la descripción de la forma natural de la línea espectral así como sus mecanismos de ensanchamiento, se presenta la ley de Beer que describe cuantitativamente como es absorbida la radiación en un medio material y el efecto fotoacústico por el que se obtiene el espectro de absorción de una muestra, también se dedica una sección para presentar los principios del funcionamiento del láser de  $CO_2$  y por último se expone la estructura y propiedades de la molécula de  $CH_3OH$ . El segundo capítulo se divide en tres secciones, la primera dedicada a la descripción general del experimento y la segunda a la presentación de cada uno de sus elementos, en la tercera sección se expone la metodología por la cual se obtuvieron los datos experimentales que corresponden a los espectros fotoacústicos del  $CH_3OH$  y las transmitancias de la muestra en las líneas de emisión láser que mejor se absorbieron. En el tercer capítulo, que corresponde a los resultados, se presentan los ajustes hechos a los perfiles de absorción de la muestra en cada una de las líneas láser, se hace una medición del factor óptico de la celda de absorción y se hace una descripción del modelo para hacer los ajustes, en el último capítulo se muestran las conclusiones de este trabajo.

En la antigüedad, el  $CH_3OH$  era utilizado por los egipcios en los procesos de embalsamamiento, el cual obtenían a través de la pirólisis de la madera; en 1661 Robert Boyle logró aislarlo al destilarlo del árbol de las buxáceas y desde de 1960 se obtiene en grandes cantidades a partir de la síntesis de  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2$  mediante el uso de catalizadores de cobre a bajas presiones. Durante la crisis del petróleo en EE.UU. en la década de 1970 hasta 1990, el uso del  $CH_3OH$  como combustible llamó la atención por su disponibilidad y bajo coste; tan solo en el año 2020 el mercado mundial del  $CH_3OH$  tiene un valor de 36,850 millones de dólares y se espera que a finales de 2026 tenga un valor de 49,170 millones de dólares[1][2]. Por su uso extenso e importancia en la economía mundial es importante un conocimiento amplio de esta molécula, de la cual se han estudiado sus niveles de energía electrónica y vibracional en la región infrarroja; este trabajo pretende ampliar este estudio en la región del infrarrojo medio con rangos de hasta 50 MHz alrededor de una frecuencia de resonancia y con esto abrir la puerta a determinar en estudios futuros los niveles de energía rotovibracional del sistema y las transiciones entre estos estados; por otro lado, establecer una metodología de operación del espectrómetro infrarrojo utilizado en este trabajo para estudiar y caracterizar otras sustancias que absorban en esa región del espectro y a su vez conocer los límites de operación de este instrumento.

# Antecedentes

Este trabajo amplía el estudio espectroscópico de la molécula de  $CH_3OH$  en la región del infrarrojo medio llevado a cabo en la tesis: “*Detección y cuantificación de concentraciones de Gases por medio de espectroscopía de absorción óptica*” de Manuel Calderón Padilla[21] y presenta algunas pruebas sobre la estabilidad en el funcionamiento del láser de  $CO_2$  descrito en la tesis: “*Construcción, Calibración y Mediciones de Potencia de un Láser de  $CO_2$  Sintonizable*” de Carlos Flores Cotera[20] donde se presenta una metodología para obtener los espectros de absorción de moléculas ligeras que absorban en esa región del espectro y un modelo para interpretar los datos obtenidos.

Parte importante de este trabajo ha sido el montaje de cada uno de los instrumentos que conforman el espectrómetro infrarrojo, en particular, el láser de  $CO_2$  es parte fundamental ya que de él depende todo el experimento; su correcta alineación, buen estado de sus elementos y óptimo funcionamiento permite obtener mediciones precisas y confiables. Con el sismo del 19 de septiembre de 2017 se quebró parte del tubo de vidrio del láser por el que circula el  $CO_2$  y fluye agua como parte del sistema de enfriamiento dañando varios elementos internos, por ello se tuvo que reemplazar la rejilla de difracción, el tubo del láser y limpiar los espejos; de igual modo se volvieron a alinear los elementos ópticos por lo que prácticamente se montó el láser de  $CO_2$  desde cero, trabajo que tomó un par de meses. Ya con el láser en funcionamiento se probaron distintas configuraciones del experimento con el fin de eliminar la contribución de la mayor cantidad de elementos posibles, en un principio se pensaba tomar una corrida de datos con la celda de absorción vacía y después tomar otra corrida con gas para así comparar ambas corridas y obtener la transmitancia de la muestra, el problema de esta metodología es que no tomaba en cuenta la variación en la estabilidad del láser con el tiempo y esto traería errores en los espectros. Una vez encontrada la configuración adecuada se hicieron barridos en todas las bandas de emisión del láser para identificar las líneas que mejor se absorbían en el  $CH_3OH$  y después se probaron distintos modelos para ajustar los perfiles de línea de absorción. Una vez encontrado el modelo que mejor ajustaba los espectros se tomaron corridas en las líneas 10R34 y 10R38 del láser y se analizaron los datos en *Mathematica* entre el 21 de febrero y el 7 de agosto del 2020. Debido al confinamiento causado por la pandemia de Covid-19 no se pudieron hacer más corridas; esta tesis comprende un trabajo de más de tres años donde se montó y diseñó un experimento para estudiar moléculas ligeras en la región del infrarrojo medio.

# Capítulo 1

## Marco teórico

La espectroscopia estudia la estructura de la materia a través de su interacción con la radiación electromagnética y los mecanismos por los que se vale de este estudio son la absorción y emisión de la radiación en sus átomos o moléculas; es bien sabido que los sistemas atómicos y moleculares pueden existir momentáneamente en diferentes estados que se caracterizan por su energía; en los átomos, la energía determina la distribución espacial de los electrones alrededor del núcleo atómico y en las moléculas, los estados de energéticos se asocian a rotaciones, vibraciones y traslaciones moleculares. Por otro lado, la radiación se constituye en esencia de partículas portadoras de energía llamadas fotones, por lo que los estados atómicos y moleculares se caracterizan por la energía que pueden absorber en cantidades discretas, de este modo se dice que los estados están cuantizados.

Los métodos espectroscópicos por los que se estudia una muestra consisten en medir la distribución de radiación que absorbe o emite un material en distintas longitudes de onda ó intervalos de frecuencias en el espectro electromagnético; como resultado, los espectros de emisión y absorción de la radiación en una muestra nos proporcionan una herramienta para caracterizar casi cualquier sustancia. En particular, el estudio espectroscópico de gases de compuestos orgánicos en la región infrarroja se centra en los estados roto-vibracionales de las moléculas, de los que se puede obtener información sobre su estructura y dinámica molecular de la muestra.

En este capítulo se presentaran los principios generales de la espectroscopía láser infrarroja así como los procesos de emisión y absorción de la radiación en la materia y como estos inducen transiciones entre diferentes estados energéticos. Se describe el perfil natural de la línea espectral de un estado excitado y sus mecanismos de ensanchamiento, se expone la ley de Beer-Lambert-Bouguer que describe de manera cuantitativa como se absorbe la radiación en cualquier material y se presenta el efecto fotoacústico haciendo una descripción de los elementos que interfieren para producirlo como el láser de  $CO_2$ , la cavidad acústica y la molécula de  $CH_3OH$  así como los instrumentos empleados en su detección; por medio de este efecto es que se obtuvo el espectro de absorción del  $CH_3OH$  en la región del infrarrojo medio.

## 1.1. Espectroscopia de absorción láser

Los sistemas atómicos y moleculares existen en diferentes estados energéticos y a su vez pueden darse transiciones entre estos estados a través de la emisión y absorción de la radiación electromagnética; ambos procesos se complementan entre sí e identificar cada una de las transiciones nos brinda información sobre su estructura interna[3]. Por un lado, cuando un sistema pasa de un estado excitado a un estado de menor energía lo hace emitiendo un fotón en el proceso mientras que en la absorción el sistema salta de un estado base a un estado excitado al absorber un fotón; la magnitud de estos saltos se caracteriza por la cantidad de energía que se absorbe o emite en el proceso, sin embargo, no cualquier fotón puede ser absorbido o emitido por el sistema, solo aquellos con una energía igual a la diferencia de energía entre ambos estados energéticos. En la práctica, las fuentes de radiación convencionales excitaban varios estados energéticos de algún compuesto a la vez, es por esta razón que en la actualidad, las fuentes de radiación láser son especialmente importantes ya que permiten excitar estados de energía específicos en cualquier material y por lo tanto se pueden observar transiciones específicas.

Las técnicas experimentales de espectroscopia buscan medir la variación de la intensidad de radiación absorbida o emitida por una muestra en función de la longitud de onda (o frecuencia) de la radiación y el registro de estas variaciones resulta en los espectros de absorción o emisión del compuesto y que son distintivos en cada uno de ellos; en este trabajo, se sabe que la molécula de  $CH_3OH$  absorbe característicamente la radiación en la región del infrarrojo medio, por lo que las técnicas empleadas para su estudio corresponden a una espectroscopia de absorción infrarroja, además, la fuente de radiación empleada para excitar las moléculas de  $CH_3OH$  fue un láser de  $CO_2$ , por lo que este estudio comprende una espectroscopia de absorción láser.

### 1.1.1. Interacción radiación-materia

La luz o radiación electromagnética se distingue por su frecuencia  $\nu$  o longitud de onda  $\lambda$  y a su vez estas magnitudes se relacionan entre sí por medio de la expresión  $\nu\lambda = c$ , donde  $c = 2.99792458 \times 10^8 m/s \approx 3 \times 10^8 m/s$  es la velocidad de la luz en el vacío. Dependiendo de la frecuencia de la radiación, la energía de cada fotón está descrita por la ecuación de Planck como  $E = h\nu$ , donde  $h \approx 6.626176 \times 10^{-34} Js$  denota la constante de Planck; de este modo, a la distribución energética de la radiación electromagnética se le conoce como el espectro electromagnético de la luz[3]. Los fotones con una longitud de onda  $\lambda < 0.01 nm$  se conocen como radiación gamma y es la región del espectro electromagnético con mayor energía, seguido de estos están los rayos X con longitudes de onda entre 0.01 y 10 nm, le sigue la radiación ultravioleta entre los 10 y 380 nm seguido por la región visible entre los 380 y 750 nm, después se encuentra la radiación infrarroja que abarca las 0.7 y 1,000 micras de longitud de onda mientras que las microondas y ondas de radio se encuentran arriba de  $\lambda > 1 mm$ ,



siendo esta última región la de menor energía. En este trabajo es de nuestro interés la región infrarroja que a su vez se divide en tres subregiones, el infrarrojo cercano *NIR* (por sus siglas en inglés), el infrarrojo medio *MIR* y el infrarrojo lejano *FIR*, abarcando las longitudes de onda entre  $0.78$  y  $2.5 \mu\text{m}$ ,  $2.5$  y  $50 \mu\text{m}$  y  $50$  a  $1,000 \mu\text{m}$  respectivamente.

La radiación electromagnética puede ser absorbida, emitida o esparcida (dispersada) por la estructura de un material; la absorción y emisión de la radiación involucran procesos de excitación y desexcitación de la materia y estos producen transiciones entre diferentes estados energéticos de un sistema. Cuando un fotón con energía  $h\nu_0$  es absorbido, el sistema brinca de un estado de menor energía a un estado excitado y al cabo de un tiempo el sistema regresa a su estado inicial por una de tres vías, emitiendo un fotón con la misma energía con la que fue absorbido, liberándose de la energía a través de colisiones con otras partículas o por una combinación de las anteriores, el fotón emitido siempre tendrá menor o igual energía que el fotón absorbido; estos procesos también se conocen como radiativos o no radiativos. Por otro lado, la dispersión de la radiación es un proceso por el cual la luz atraviesa un medio sin ser absorbida y solo se ve afectada su trayectoria, estos procesos dependen de la estructura del compuesto y de sus niveles energéticos. La figura 1.1 muestra un esquema de la absorción y emisión de la radiación por medio de procesos radiativos y no radiativos[3].

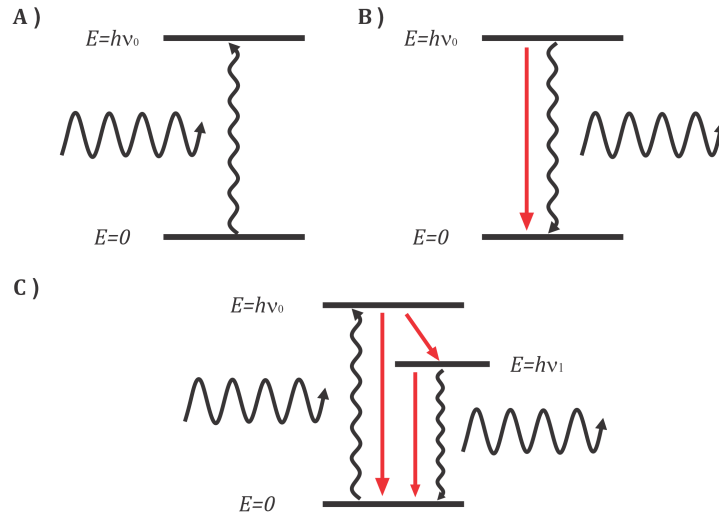


Figura 1.1: Mecanismos de absorción y emisión de la radiación por un sistema atómico o molecular.

En el esquema A) se representa un sistema de dos niveles de energía cuya diferencia es  $\Delta E = h\nu_0$ ; el sistema absorbe un fotón con energía  $h\nu_0$  y salta a un estado excitado. En el esquema B) el sistema se encuentra inicialmente en el estado excitado y decae a su estado base emitiendo un fotón de energía  $h\nu_0$  (línea ondulada) o transfiriendo

su energía a otro sistema colisionando con el (línea roja), el primer proceso se conoce como emisión espontánea de la radiación y es un mecanismo radiativo mientras que el segundo es un proceso no radiativo; el esquema C) representa un sistema de tres niveles de energía, que, al ser excitado por un fotón de energía  $h\nu_0$  regresa a su estado base por dos procesos, perdiendo parcialmente su energía por la colisión con otra partícula y después emitiendo un fotón de menor energía  $h\nu_1$  [3].

En un sistema molecular, la absorción de la radiación con diferentes energías puede excitar a las moléculas de distintas formas a lo largo del espectro electromagnético; la radiación en la región ultravioleta y rayos X tiene la energía suficiente como para excitar diferentes niveles electrónicos o arrancar los electrones de las capas más externas ionizando la molécula por lo que también se conoce como radiación ionizante; por otro lado, la región visible, infrarroja y de microondas tienen energía capaz de excitar a las moléculas en sus modos rotacionales y vibracionales o en una combinación de ambos, rotovibracionales; generalmente la excitación de estos modos en una molécula se traduce en el aumento de la temperatura del sistema. La siguiente figura muestra estos movimientos en una molécula de tres átomos (figura 1.2).

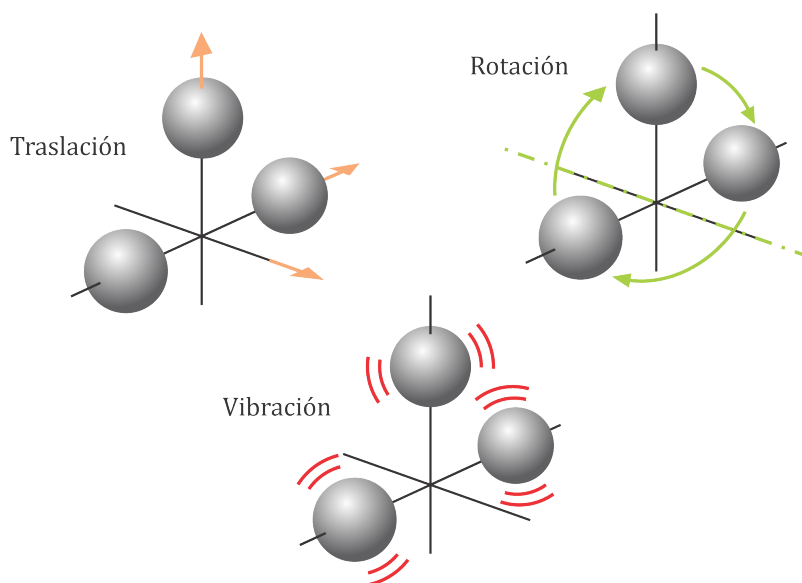


Figura 1.2: Rotaciones, vibraciones y traslaciones de una molécula sobre un eje.

La excitación de estos modos produce rotaciones de la molécula alrededor de un centro de masa y la vibración de sus átomos sobre sus enlaces electrónicos. En un gas a bajas presiones, las moléculas se mueven libremente en el espacio y ocasionalmente golpean unas con otras, por esta razón la energía almacenada principalmente en forma de vibraciones aumenta la temperatura del gas.

### 1.1.2. Energía molecular

Los estados energéticos que puede tener una molécula dependen de factores como su estructura interna o de las interacciones entre sus átomos; a su vez, estos estados pueden ser combinaciones de estados rotacionales, vibracionales y electrónicos. La energía de un estado vibracional de una molécula reside en los modos de vibración relativa entre sus átomos, en el estado rotacional la molécula entera rota sobre un eje adquiriendo un momento angular y por otro lado los estados electrónicos de una molécula, como en los átomos, existen diferentes configuraciones electrónicas según sus distribución espacial entorno a la molécula; sin embargo, la configuración de sus electrones suele ser más compleja de describir por el arreglo de sus átomos.

Las transiciones entre distintos estados energéticos se dan por los procesos descritos en la sección anterior y dependiendo de la región del espectro electromagnético que se encuentre la radiación, será el tipo de transición; por ejemplo: para la región de las microondas, las transiciones son del tipo rotacionales y son del orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  eV, en la región infrarroja se dan transiciones vibracionales del orden de 0.1 eV y las transiciones electrónicas corresponden a regiones por debajo del ultravioleta y son del orden de 1 eV.

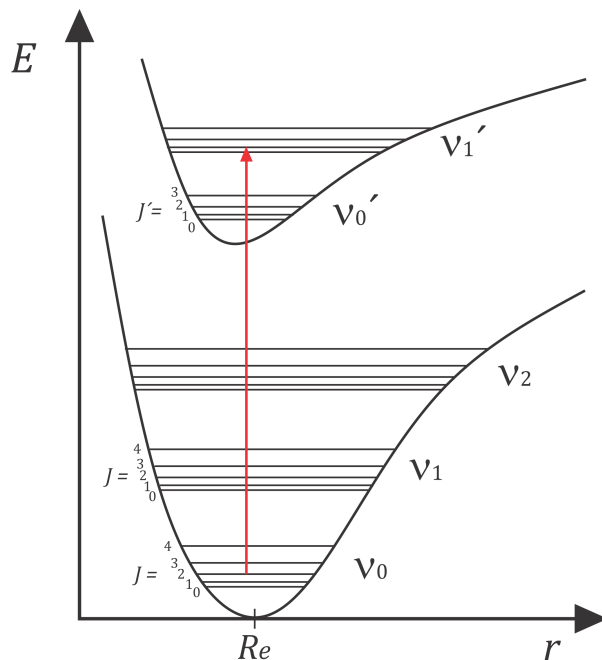


Figura 1.3: Estados rotovibracionales de una molécula diatómica con dos configuraciones electrónicas.

En la figura (1.3) se muestra un esquema de la energía de una molécula diatómica con dos estados electrónicos representados por una función de la distancia  $r$  al núcleo de sus átomos; dentro de estas curvas, el conjunto de líneas denotadas con la letra

griega  $\nu_i$  representa los estados vibracionales de la molécula y cada línea enumerada con un valor de  $J$  representa cada estado rotacional, por lo que si la molécula es excitada al absorber un fotón, el sistema pasa a su estado excitado con la notación prima[3].

Las transiciones entre estados rotacionales, representadas por las líneas horizontales en la figura (1.3), se dan típicamente por la interacción con la radiación de microondas, la energía entre dos líneas rotacionales consecutivas se encuentra entre los  $10^{-3}$  y  $10^{-2}$  eV. Por otro lado, la diferencia de energía entre los estados vibracionales es aproximadamente cien veces mayor a la de los estados rotacionales, por lo que la vibración molecular tiene un mayor peso en el efecto de ensanchamiento de la banda rotovibracional y la razón de esto es que las transiciones vibracionales se dan principalmente por la interacción con la radiación infrarroja, cuya energía es del orden de 0.1 eV, mayor a la de las microondas[5].

Una forma de entender los estados vibracionales es pensando a los átomos de la molécula como masas puntuales unidas por resortes, por lo que su estructura no es rígida, sino flexible; por esto, las vibraciones moleculares pueden ser tan complejas cuanto mayor sea el número de átomos en la molécula. La relación entre la vibración de los átomos y la radiación incidente debe ser del orden de las frecuencias de la radiación infrarroja, por lo que un estudio de las bandas de absorción en el espectro infrarrojo representa un análisis de la mecánica de la molécula[5].

Por lo anterior, existen frecuencias en la región infrarroja que no pueden absorberse en algunas moléculas debido a que el movimiento de los átomos está restringido a la estructura de la molécula y es por esto que existen vibraciones prohibidas. En general, una molécula puede tener dos formas distintas según la distribución de sus átomos: lineal o no lineal y dependiendo del número de átomos en ella será el número de grados de libertad en los que pueden vibrar internamente. Para una molécula no lineal con  $n$  átomos, existen  $3n - 6$  modos normales de vibración (donde el centro de gravedad de la molécula no se mueve y todos los átomos vibran con la misma frecuencia y fase) mientras que en una molécula lineal existen  $3n - 5$ [5].

Estos mecanismos, por los que se almacena energía se basan en un modelo mecánico de la molécula; sin embargo, esta energía también puede almacenarse en sus electrones. Los estados electrónicos, representados por las curvas de la figura (1.3), corresponden a cambios en la energía cinética y potencial en los electrones de la molécula y cada función representa una configuración electrónica distinta con su propio conjunto de estados rotovibracionales característicos en el estado base y en el estado excitado. La energía para excitar a los electrones de una molécula es típica de la radiación ultravioleta, mientras que para electrones en capas internas la energía es la de los rayos X.

Encontrar las energías de estos estados implica resolver la ecuación de Shrödinger para un sistema particular y es un hecho que para sistemas de más de dos partículas, esta ecuación no puede resolverse analíticamente; por esta dificultad se recurre a la

aproximación de Born-Oppenheimer la cual hace uso de la gran diferencia que hay entre la masa de los electrones y el núcleo de la molécula u átomo. Como la posición de los electrones se adapta casi instantáneamente a la posición del núcleo se emplea la siguiente función de onda.

$$\psi_{molécula}(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{electrones}(\vec{r}, \vec{R}) \psi_{núcleo}(\vec{R}) \quad (1.1)$$

Donde  $\vec{r}$  representa la posición de los electrones y  $\vec{R}$  la posición del núcleo. De esta forma podemos separar las propiedades rotacionales, vibracionales y electrónicas de las moléculas en términos de la energía. Así, la energía total de una molécula puede expresarse como la suma de sus energías traslacional, rotacional, vibracional y electrónica:

$$E_{molécula} = E_T + E_R + E_V + E_e \quad (1.2)$$

Donde los subíndices  $T$ ,  $R$ ,  $V$  y  $e$  representan las energías traslacional, rotacional, vibracional y electrónica respectivamente; siendo:

$$E_T \ll E_R < E_V < E_e \quad (1.3)$$

Sin embargo estas energías no son continuas, están cuantizadas por lo que solo ciertos valores se permiten en el sistema ya que se absorben o emiten en forma de fotones individuales y es por estas restricciones que se pueden estudiar las propiedades moleculares por métodos espectroscópicos.

Por otro lado, si se tiene una muestra en su estado gaseoso confinada en un volumen fijo, es de utilidad saber que cantidad de moléculas se encuentran en un determinado estado de energía. Para un gas a bajas presiones, la energía cinética de sus moléculas es  $\frac{1}{2}kT$  para cada una de sus componentes perpendiculares entre sí  $x$ ,  $y$  y  $z$ , donde  $k = 1.38 \times 10^{-23} J/K$  es la constante de Boltzman y  $T$  es la temperatura del gas, de tal modo que la energía del gas en sus tres componentes será  $\frac{3}{2}kT$  [4].

Como los estados de energía están cuantizados, las moléculas se distribuyen en los distintos niveles permitidos de acuerdo a la distribución de Boltzmann como:

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-\left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{kT}\right)} \quad (1.4)$$

Donde  $n_i$  es el número de moléculas que ocupan un determinado estado energético y  $n_0$  es el número de moléculas en el estado base o de menor energía;  $\epsilon_i - \epsilon_0 = \Delta E$  es la diferencia de energía entre dos niveles energéticos[4].

### 1.1.3. Espectros de absorción y emisión molecular

Los espectros de absorción y emisión son una herramienta que permite caracterizar un compuesto y cuantificar la radiación que absorbe o emite en función de su longitud de onda (frecuencia) o número de onda; estos muestran el trazo de una curva continua con variaciones pronunciadas en ciertas longitudes de onda que son características en cada sustancia; estas variaciones representan la intensidad con la que se absorben ciertas longitudes de onda y se relaciona con la concentración o densidad de partículas del material en la muestra, por otro lado, la intensidad con la que se emiten algunas frecuencias depende de la probabilidad de que se den determinadas transiciones en el sistema y a su vez de la cantidad de fotones que son emitidos. En general, los espectros de absorción y emisión son distintivos del compuesto, para una mezcla de diferentes sustancias, su espectro resultará de la suma de sus espectros individuales.

El estudio espectroscópico de una muestra en diferentes regiones del espectro electromagnético tiene por objetivo entender diferentes aspectos de su naturaleza; por ejemplo, las regiones de la luz visible y ultravioleta se emplean para estudiar los enlaces químicos de los compuestos, las regiones del infrarrojo y de microondas proveen información sobre la forma y tamaño de las moléculas. En particular, este trabajo pretende estudiar como se absorbe la radiación en la región del mediano infrarrojo, por lo que la excitación de los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas juegan un papel importante en la obtención del espectro de absorción.

En los procesos de emisión de radiación, la energía térmica de un sistema se transforma en energía radiante mediante el proceso de emisión espontánea, la tasa de transferencia de energía por unidad de tiempo generalmente se mide en unidades de potencia como watts (W); como en dicho proceso se da la transición de un estado energético a otro, la distribución de la radiación emitida a lo largo del espectro electromagnético se identifica en forma de líneas espectrales que son distintivas y con una anchura finita, al conjunto de estas líneas se les conoce como una banda espectral. Por otro lado, en la espectroscopia de absorción intervienen tres elementos: la fuente de radiación, la muestra que absorbe la luz y los detectores de potencia; el espectro de absorción de una muestra puede modelarse por una función del coeficiente de absorción en función de la frecuencia, este se obtiene al comparar el cambio en la potencia de la radiación antes y después de atravesar la muestra. Como la energía se absorbe o emite en cantidades discretas, las líneas espectrales tienen una anchura finita, sin embargo existen mecanismos que las pueden ensanchar.

## 1.2. Forma natural de línea y mecanismos de ensanchamiento

Una molécula en un estado excitado, con energía  $E_0$ , al cabo de un tiempo  $\tau$  decaerá a un estado de menor energía (o a su estado base, donde  $E = 0$ ), emitiendo una onda de radiación electromagnética de la forma[3]:

$$\overrightarrow{E}(t) = \overrightarrow{E}_0 e^{-\delta t} \cdot \cos(\omega_0 t + \varphi) \quad (1.5)$$

Donde  $\delta = 1/\tau$  es una constante de amortiguamiento de las oscilaciones de la onda,  $\omega_0 = 2\pi E_1/h$  representa la frecuencia de la onda y  $\varphi$  la fase de oscilación; la amplitud de la energía con la que la onda es emitida decaerá exponencialmente en el tiempo  $t$  de la forma:

$$E(t) = E_0 e^{-\delta t} \quad (1.6)$$

La energía de oscilación, al estar amortiguada por la constante  $\delta$  no será monocromática; esto significa que los fotones tienen la probabilidad de ser emitidos en una distribución de estados energéticos cuya intensidad  $I(\omega)$  tiene la siguiente forma:

$$I(\omega) d\omega = I_0 \frac{\frac{\delta^2}{4}}{(\omega - \omega_0^2) - \frac{\delta^2}{4}} d\omega \quad (1.7)$$

A esta distribución espectral se le conoce como el perfil natural de línea de emisión de un átomo o molécula aislada y es un tipo de distribución Lorentziana, donde  $\omega_0$  representa la frecuencia de resonancia donde la intensidad de la radiación alcanza su valor máximo y  $\delta$  denota el ancho de la línea espectral a la mitad de su altura; sin embargo, una molécula en un estado excitado puede decaer a más de un nivel de energía dependiendo de la estructura de la molécula, por lo que el término  $\delta$  se suele sustituir por  $\delta_L = \sum \delta_i$ , donde  $\delta_i$  representa la frecuencias de las transiciones en los diferentes estados donde puede decaer la molécula; de esta forma, se tiene una mejor aproximación a la distribución de estados finales de la molécula como:

$$I(\omega) d\omega = I_0 \frac{\frac{\delta_L^2}{4}}{(\omega - \omega_0^2) - \frac{\delta_L^2}{4}} d\omega \quad (1.8)$$

La cual se conoce como la forma de línea natural de la distribución espectral de los fotones emitidos en la transición molecular. La anchura natural de línea  $\delta_L$  surge de la incertidumbre en la energía  $\Delta E$  en un tiempo  $\Delta t$  entre los estados involucrados en la transición por lo que dependerá de la vida media  $\tau$  del estado excitado como:

$$\Delta E = \frac{\delta_L}{2} = \frac{\hbar}{2\tau} \quad (1.9)$$

Si la vida media se hace corta, la línea espectral se ensancha; no obstante, existen otros mecanismos que pueden modificar la forma y anchura de esta distribución y tienen que ver con factores externos al sistema como pueden ser las colisiones con otras moléculas en un gas o por el efecto Doppler debido al movimiento relativo de las moléculas con la dirección de propagación de la radiación[3].

### 1.2.1. Ensanchamiento por colisiones

Las partículas de un gas se mueven libremente en el volumen que las contiene y eventualmente chocarán unas con otras, para una molécula excitada, los choques con otras partículas reducirán la vida media del estado excitado y por lo tanto, el ancho de línea de la distribución espectral de los fotones aumentará; de este modo, si el número de partículas dentro del mismo volumen aumenta o la temperatura del gas asciende, la frecuencia de estos choques crecerá y tendrá un mayor efecto en el ancho de línea; por lo tanto, el ensanchamiento de la línea espectral  $\delta_p$  depende de la presión  $p$  del gas como de su temperatura  $T$  de la forma:

$$\delta_p = \delta_p(p, T) = \delta_p(p_0, T_0) \cdot \frac{p}{p_0} \cdot \sqrt{\frac{T_0}{T}} = \delta_0 \cdot \frac{p}{p_0} \cdot \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (1.10)$$

Donde  $\delta_p(p_0, T_0)$  denota el ensanchamiento de línea a una presión y temperatura de referencia[3]. Puesto que la vida media de un estado excitado es menor al lapso entre dos choques consecutivos, el fotón emitido mantiene la distribución Lorentziana de la ec. (1.7) con un ancho de línea mayor a la anchura natural de una molécula aislada  $\delta_p > \delta_L$ . Los choques con otras partículas no solo acortan el tiempo de vida del estado excitado; una onda puede cambiar de fase repentinamente al momento de la colisión o bien el proceso radiativo puede detenerse por completo y la molécula transferirá su energía a otra durante la colisión mediante un proceso no radiativo.



### 1.2.2. Ensanchamiento Doppler

En un gas, el movimiento térmico molecular tiene dos principales consecuencias, el ensanchamiento de la línea espectral debido a las colisiones entre sus moléculas y por otro lado, la frecuencia de los fotones que se pueden absorber o emitir en las moléculas cambia debido al movimiento relativo a causa del efecto Doppler; esto es, la frecuencia observada es distinta a la frecuencia emitida y en ese sentido, la molécula podrá absorber fotones con frecuencias cercanas a la frecuencia natural de la transición molecular.

Para describir este efecto se descompone la velocidad  $v$  de una molécula en sus componentes  $(v_x, v_y, v_z)$  respecto a un sistema de referencia fijo; por el efecto Doppler, si un haz luminoso con frecuencia  $\omega_0$  se propaga en una dirección, digamos, sobre  $z$ , una molécula con velocidad en la componente  $v_z$  observará la frecuencia:

$$\omega = \omega_0 \cdot \sqrt{\frac{1 + \frac{v_z}{c}}{1 - \frac{v_z}{c}}} \quad (1.11)$$

Que será ligeramente mayor o menor a la frecuencia de los fotones del haz, dependiendo de si la molécula se acerca o se aleja de la fuente emisora respectivamente. Si la radiación se propaga a lo largo del eje  $z$ , las componentes  $x$  y  $y$  de la velocidad de la molécula no observaran ningún cambio en la frecuencia puesto que el efecto Doppler solo se da sobre el eje de propagación de la luz. Por otro lado, como las velocidades de las moléculas en un gas son pequeñas en comparación a la velocidad de la luz, se puede hacer la siguiente aproximación[3]:

$$\omega = \omega_0 \cdot \left(1 + \frac{v_z}{c}\right) \quad (1.12)$$

De tal modo que al despejar el término  $v_z$  de la ecuación (1.12) se obtiene el corrimiento Doppler de la frecuencia central; esto es:

$$v_z = c \cdot \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}\right) \quad (1.13)$$

La consecuencia directa de este fenómeno será el ensanchamiento de la línea espectral del gas sobre la componente de velocidad en que se propaga la radiación; por esto es importante saber la proporción de moléculas  $N(v_z)$  que se mueven sobre el eje de propagación del haz para obtener su distribución de velocidades. La energía térmica de las moléculas en un gas hace que estas se muevan libremente en todas direcciones; para un gas ideal, la forma en que se distribuyen sus velocidades a una cierta temperatura esta representada por la distribución de Maxwell-Boltzmann como:

$$f(v) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \quad (1.14)$$

Donde  $m$  es la masa de las moléculas,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta del gas, con  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ . Debido al movimiento de las moléculas es que la distribución de frecuencias de los fotones que son emitidos o absorbidos hereda la forma de la distribución de Maxwell-Boltzmann como:

$$G(\omega) = \frac{c}{\omega_0} \cdot \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT} \left( \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \right)^2} \quad (1.15)$$

Que por su forma tiene un perfil Gaussiano[6]; reescribiendo la expresión anterior en términos de la intensidad de la radiación, la distribución de frecuencias centrada en  $\omega_0$  tiene la forma:

$$I(\omega) = I_0 \cdot e^{-\frac{mc^2}{2kT} \left( \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \right)^2} \quad (1.16)$$

Donde la intensidad  $I_0$  es proporcional a la amplitud de la distribución Gaussiana de la expresión (1.15). Al escribir  $\delta_D$  como la anchura a la mitad de la distribución a causa del efecto Doppler[3] se tiene:

$$\frac{\delta_D}{2} = \omega_0 \cdot \sqrt{\frac{2kT}{mc^2}} \quad (1.17)$$

Con lo que se puede reescribir la ecuación (1.16) como:

$$I(\omega) = I_0 \cdot e^{-\left( \frac{\omega - \omega_0}{\delta_D/2} \right)^2} \quad (1.18)$$

Por otro lado, al integrar una función gaussiana como la de la expresión anterior, se tiene:

$$\int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega = \sqrt{\pi} I_0 \delta_D \quad (1.19)$$

Que puede interpretarse como el número de partículas que emiten o absorben la radiación.

### 1.3. Ley de Beer-Lambert-Bouguer

Los métodos experimentales por los que se cuantifica la absorción de la radiación en un compuesto consisten en comparar las intensidades de la radiación antes y después de atravesar la muestra, esta diferencia permite saber cuanta radiación se absorbe en el proceso. La Ley de Beer-Lambert-Bouguer (o simplemente Ley de Beer) cuantifica esta absorción y fue descubierta independientemente por August Beer en 1852, Johann Heinrich Lambert en 1760 y Pierre Bouguer en 1729.

De acuerdo con la ley de Beer, un haz de radiación que atraviese un gas cualquiera verá disminuida su intensidad según la distancia recorrida y la composición de la muestra; no todo tipo de radiación puede ser absorbida, solo algunas frecuencias del espectro electromagnético pueden absorberse debido a la estructura molecular del gas y es por esta razón es que se puede caracterizar casi cualquier compuesto mediante su espectro de absorción. Para expresar la ley de Beer se considera un haz de radiación cuasimonocromático de intensidad  $I = I_0$  que incide sobre un gas y recorre una longitud  $z$ , como el de la figura (1.4), verá disminuida su intensidad una magnitud  $-dI$  al atravesar un segmento diferencial  $dz$  de este gas. El decaimiento de la intensidad puede expresarse mediante la siguiente ecuación diferencial (1.20)[5].

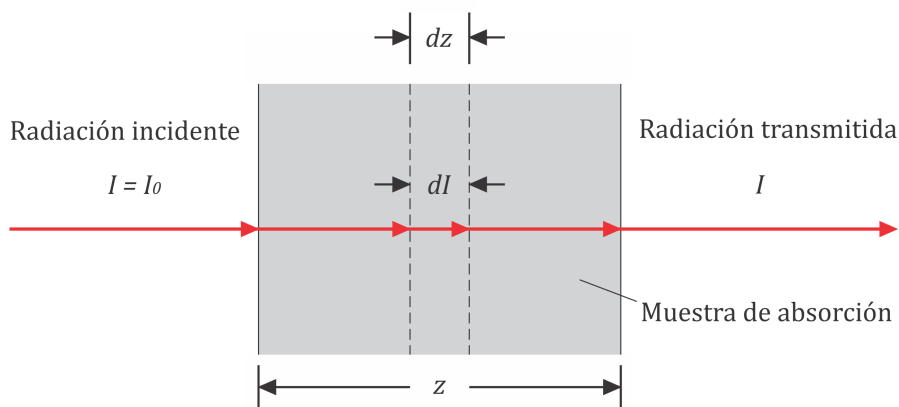


Figura 1.4: Ley de Beer-Lambert-Bouguer

$$-dI = \alpha I dz \quad (1.20)$$

Donde  $\alpha$  es un factor de proporcionalidad conocido como coeficiente de absorción de la muestra y se asume como hipótesis que depende de la densidad  $\rho$  del gas, o lo que es la razón de la presión y temperatura  $p/T$ . El valor de este coeficiente permanece igual incluso si  $p$  o  $T$  varían siempre y cuando no cambie la composición del gas o no

contribuyan las colisiones intermoleculares. Suponiendo que el valor de este coeficiente es constante, al integrar la ecuación (1.20) se tiene:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^z \alpha \cdot dz \quad (1.21)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{I}{I_0} = -\alpha z \quad (1.22)$$

Donde  $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = A$  es la absorbancia de la muestra; esta ecuación (1.22) es válida solo cuando  $\alpha$  es constante. Reescribiendo la ecuación anterior se obtiene la ley de Beer en su forma más conocida como:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha z} \quad (1.23)$$

El término  $\frac{I}{I_0} = T$  representa la transmitancia de la muestra; de tal modo que  $A$  y  $T$  son dos formas equivalentes de expresar la razón de  $I$  entre  $I_0$ . Así, la ley de Beer (1.23) describe como la intensidad de la radiación decae exponencialmente conforme atraviesa un gas una longitud  $z$  multiplicado por un factor de proporcionalidad  $\alpha$  que depende de la muestra. Como la transmitancia es una magnitud adimensional y la distancia recorrida por el haz se mide en metros, el coeficiente de absorción  $\alpha$  tiene unidades de  $m^{-1}$ .

En este trabajo se consideran procesos de absorción resonante de la radiación láser en un gas molecular y es natural pensar que para campos de radiación extremadamente intensos, como los generados por un láser de  $CO_2$ , puedan darse fenómenos de saturación en las transiciones moleculares las cuales pueden producir efectos de transparencia autoinducida en el gas que a su vez invalidarían esta ley; sin embargo, en nuestro experimento no se observa tal efecto, porque la saturación bombea a las moléculas a un nivel no absorbente más rápido de lo que pueden regresar a su estado base mediante procesos de relajamiento cinético en un gas confinado y en nuestro caso se tiene un flujo continuo semiestacionario, con lo que se evita la saturación además de que para las intensidades alcanzadas en este láser se sigue observando absorción resonante. Cuando la ley de Beer ya no es válida, el coeficiente de absorción  $\alpha(\nu, I)$  se puede modelar con una ley más fuerte, la *Ley de Booze* que para dos niveles se tiene  $\alpha_0(\nu)$  el coeficiente de absorción a intensidad cero e  $I_s$  la intensidad de saturación:

$$\alpha(\nu, I) = \frac{\alpha_0(\nu)}{1 + \frac{I}{I_s}} \quad (1.24)$$

## 1.4. Efecto fotoacústico

El efecto fotoacústico consiste en la generación de ondas acústicas a partir de un haz luminoso, inicialmente fue descubierto en 1880 por Alexander Graham Bell junto con Charles Sumner Tainter cuando trabajaban en la transmisión de sonido a larga distancia por medio de la emisión de luz con lo que llamaron "fotófono", este instrumento era capaz de modular un haz luminoso hacia un receptor fotosensible que generaba una resistencia eléctrica que variaba según la iluminación, la modulación de la luz se obtenía por medio de un espejo vibratorio ó por un disco rotatorio que oscurecía periódicamente el haz, de esta forma los cambios en la intensidad luminosa eran transformados en una señal de sonido conocida como señal fotoacústica[11]. Este efecto se probó por primera vez en un material sólido y más tarde se comprobaría que también es posible en gases como líquidos.

En la actualidad, una de las aplicaciones del efecto fotoacústico, junto con la espectroscopia óptica, es el análisis de trazas y mezclas de gases; con la implementación de láseres en el mediano infrarrojo con medio activo de  $CO$  ó  $CO_2$  y el uso de cavidades acústicas, se puede amplificar la señal fotoacústica de una muestra haciendo más sensible su detección[12].

Para un gas confinado en una cavidad, la generación de la señal fotoacústica puede entenderse en cuatro etapas:

1. La emisión de un haz de luz pulsado ó modulado que sea absorbido por una muestra y que excite los niveles roto-vibracionales de las moléculas.
2. La energía absorbida es convertida total o parcialmente en calor a través de la desexcitación no radiativa y posteriormente en la relajación por medio de colisiones moleculares.
3. La generación de ondas térmicas (ó de presión) en el gas, debido al mecanismo de absorción pulsada de la luz.
4. La detección de la señal fotoacústica en una cavidad resonante por medio de un micrófono.

La primer etapa constituye el proceso de interacción de la radiación con la materia; es fundamental que la fuente de radiación sea pulsada o modulada y además excite los niveles roto-vibracionales de las moléculas. Como se describió en las secciones anteriores, la región infrarroja del espectro electromagnético excita los modos roto-vibracionales de las moléculas, por lo que en nuestro estudio se empleó un láser de  $CO_2$  que emite un haz de luz continuo en la región del infrarrojo medio y que se modula por medio de un chopper óptico o disco rotatorio. Por otro lado, la muestra puede ser una mezcla de diferentes gases siempre y cuando el compuesto absorba

la radiación; el alcohol metílico ( $CH_3OH$ ), como otras moléculas orgánicas, absorbe característicamente la radiación infrarroja por lo que se hizo el estudio para esta molécula.

La absorción molecular de la radiación infrarroja se traduce en un calentamiento de la muestra y a su vez en un aumento de la presión del gas; por otro lado, los procesos de desexcitación molecular pueden darse por la emisión espontánea de la radiación o por colisiones con otras moléculas, sin embargo, la emisión radiativa es menos probable ya que el tiempo de vida de los niveles roto-vibracionales es mayor al tiempo promedio entre dos colisiones consecutivas con otras moléculas[12]; de este modo, la energía se libera principalmente por colisiones, relajando la energía cinética del gas y disminuyendo la presión; este proceso (de absorción y relajamiento de la energía) ocurre en el intervalo entre dos pulsos consecutivos de luz y produce localmente una expansión y contracción sostenida del gas.

La expansión y contracción del gas genera una onda de presión dentro de la cavidad, que al repetirse periódicamente con cada pulso de luz se traduce en la generación de ondas acústicas. El sonido producido en este proceso constituye la señal fotoacústica, la cual es inversamente proporcional al volumen de la cavidad y a la modulación de la frecuencia de los pulsos de luz; además, la intensidad de la señal fotoacústica es proporcional a la intensidad de la radiación incidente y al coeficiente de absorción de la muestra[12].

Tratándose de sonido, la señal fotoacústica se detecta por medio de un micrófono, sin embargo, en la mayoría de los casos la intensidad de la señal es débil y el ruido de fondo puede dificultar su detección, por esto, es crucial la amplificación de la señal y el diseño de la cavidad juega un papel importante ya que es donde se genera el sonido. Como el gas se confina en una cavidad cerrada, la geometría de la celda se define de tal modo que se produzca interferencia constructiva de las ondas acústicas, por lo que la celda constituye una cavidad resonante; usualmente, además del diseño, se hace detección en fase para filtrar la señal fotoacústica del ruido de fondo.

La detección en fase es una técnica que permite detectar la amplitud y fase de una señal respecto a una frecuencia de referencia  $f_0$ . Los amplificadores lock-in hacen uso de esta frecuencia para implementar una demodulación síncrona de la señal de un micrófono; para la señal fotoacústica, el amplificador lock-in recibe dos señales, la señal del micrófono y la señal de referencia de la modulación del haz, ya sea la frecuencia de los pulsos de luz o la frecuencia del chopper óptico.

La onda térmica o acústica en el gas se modela a partir de las leyes de la termodinámica y dinámica de fluidos; las ondas de presión en una cavidad acústica pueden modelarse dejando de lado la temperatura y densidad mediante la ecuación de onda inhomogénea[12]:

$$\partial_t^2 p(\bar{r}, t) - v_s^2 \nabla^2 p(\bar{r}, t) = (\sigma - 1) \partial_t H(\bar{r}, t) \quad (1.25)$$

Donde  $\bar{r}$  es la posición de una partícula en el gas,  $t$  es el tiempo,  $v_s$  la velocidad del sonido,  $\sigma$  el coeficiente adiabático del gas y  $H$  la densidad de calor depositado por la absorción de la luz; cuya solución es:

$$p(\bar{r}, t) = A_0(t) + \sum_n A_n(t) p_n(\bar{r}) \quad (1.26)$$

El valor  $A_0$  es la amplitud de la onda de presión y es la magnitud que mide el micrófono como señal fotoacústica que es proporcional al coeficiente de absorción del gas  $\alpha$ , a la longitud de la cavidad acústica  $L$ , a la potencia de la radiación  $W_L$  e inversamente proporcional a la frecuencia de los pulsos de luz  $f_0$  y al volumen de la cavidad  $V$  como[12]:

$$A_0 = \frac{(\sigma - 1) \alpha L W_L}{f_0 V} \quad (1.27)$$

Los términos  $A_n$  y  $p_n$  son las componentes n-ésimas de la amplitud y presión de la onda acústica respectivamente. Por otro lado, el confinamiento de las ondas acústicas en una cavidad resonante produce una ondas estacionarias, por ello es importante que el micrófono no se coloque a la altura de un nodo, ya que de lo contrario no detectaría ninguna señal.

## 1.5. El láser de $CO_2$

Un láser es un dispositivo que amplifica la luz por el proceso de emisión estimulada de la radiación. A diferencia de la emisión espontánea, la *emisión estimulada* es un mecanismo por el que se induce a un átomo (o molécula) a emitir radiación; en él, un fotón de frecuencia  $\nu = \nu_0$  incide sobre un átomo ya excitado con energía  $E = h\nu_0$ , como el fotón incidente tiene la misma frecuencia que la energía del estado excitado, este induce al átomo a decaer a un estado de menor energía emitiendo otro fotón idéntico al fotón incidente, es decir, con la misma frecuencia, fase y polarización; como resultado, se dice que ambos fotones están en coherencia[15]. El esquema de la figura (1.5) ilustra ambos procesos, la emisión espontánea y emisión estimulada en un sistema de dos niveles. Si este mecanismo se reproduce para varios átomos o moléculas, uno detrás de otro repetidas veces se tiene el principio de un láser; la probabilidad de que ocurra uno u otro proceso es mayor para la emisión espontánea, ya que el tiempo de vida de un estado excitado es demasiado corto (del orden de nanosegundos); para favorecer la emisión estimulada, los sistemas atómicos y moleculares deben llevarse a un estado metaestable, esto es, como en la figura (1.1. c) un nivel de energía por debajo del estado excitado, al que se acceda por procesos no radiativos y cuyo tiempo de vida sea mayor o relativamente largo (del orden de milisegundos).

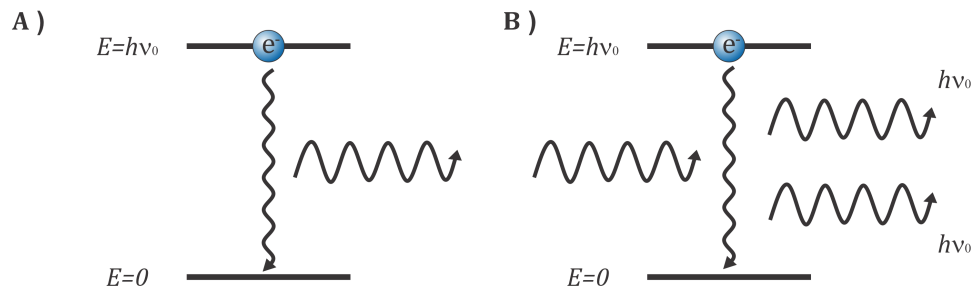


Figura 1.5: A) Emisión espontánea y B) emisión estimulada.

Para producir emisión estimulada en varios sistemas, uno tras otro, es necesario que en el medio activo haya un mayor número de sistemas en el estado metaestable que en su estado base, para ello se invierte la población de átomos o moléculas en el estado base al estado metaestable bombeando adecuadamente el medio activo, de lo contrario, si hubiese mayor cantidad de átomos en el estado inferior, predominaría la absorción y el medio activo amortiguaría la luz en lugar de amplificarla. La *inversión de población* se logra introduciendo ciertos materiales con al menos tres niveles de energía; cuando el número de niveles es mayor, el proceso se vuelve más eficiente.

La amplificación de la luz por emisión estimulada se logra cuando se han obtenido varios fotones en coherencia a partir de unos cuantos, para conseguir esto habría que



colocar varios átomos en su estado base, uno detrás de otro, hasta que por emisión estimulada se alcance un número considerable de fotones; sin embargo, este mecanismo no sería práctico ya que se tendrían cadenas muy largas de átomos, otra alternativa es confinar varios átomos del medio activo dentro de una cavidad resonante, de tal modo que la luz emitida se amplifique interfiriendo constructivamente varios fotones en coherencia dentro de la cavidad; este principio se sigue de un *interferómetro Fabry-Pérot*, el cual consiste de dos superficies reflejantes paralelas sobre un mismo eje que refleje la luz produciendo interferencia; en una cavidad láser, en un extremo se coloca en un espejo reflector y en el extremo opuesto un espejo semirelector para que algunas de las ondas de luz escapen; las ondas electromagnéticas producidas por emisión estimulada en el medio activo viajan en todas direcciones, pero solo las que lo hacen perpendicularmente a los espejos de la cavidad se reflejan creando dos ondas que viajan en sentidos opuestos; las amplitudes de las ondas reflejadas que interfieren constructivamente resultan en una onda estacionaria con una frecuencia de resonancia como efecto de la cancelación de las componentes longitudinales de las ondas.

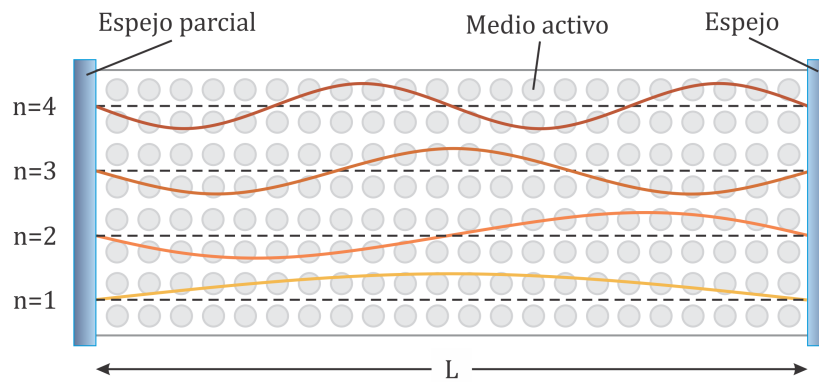


Figura 1.6: Modos de vibración en la cavidad láser.

Al interior de la cavidad resonante de láser se crean varias ondas estacionarias que se distinguen por sus modos de vibración; de esta forma, la frecuencia de cada una de las ondas se expresa como:

$$f = n \frac{c}{2L} \quad (1.28)$$

Donde  $n = 1, 2, 3, \dots$  son los modos vibratoriales de la onda electromagnética,  $c$  es la velocidad de propagación de la luz y  $L$  es la distancia entre cada espejo; las frecuencias permitidas de la onda estacionaria dentro de la cavidad láser dependen de la longitud y de los modos de vibración, por lo que la separación entre cada frecuencia

en un espectro de emisión láser será  $\frac{v}{2L}$ . Por lo tanto, para que un láser emita a una frecuencia específica se debe de modificar la longitud de la cavidad.

En la practica, los espejos no son perfectamente reflectores y pueden tener variaciones sobre su superficie, por lo que las líneas de emisión láser no serán monocromáticas, sino que tendrán una anchura debida a las imperfecciones, además, por la estructura del material y la dinámica del medio activo, las líneas de emisión son envueltas por una curva de ganancia que depende de la sustancia.

El medio activo empleado dentro de la cavidad láser es el responsable de producir los distintos tipos de luz, cada material tiene diferentes niveles de energía y por lo tanto producirá fotones a distintas frecuencias; un láser que emite en el mediano infrarrojo tiene como medio activo  $CO_2$ .

### 1.5.1. Elementos del láser de $CO_2$

Los láseres de dióxido de carbono emplean una mezcla de gas comprimido para su funcionamiento, principalmente  $CO_2$  como medio activo además de nitrógeno  $N_2$  y helio  $He$  como amortiguadores en una proporción de 1 : 2 : 8 partes respectivamente. El  $CO_2$  es excitado por una descarga eléctrica produciendo un plasma dentro de la cavidad del láser, el cual emitirá fotones en el mediano infrarrojo con longitudes de onda entre las 9 y 11.5  $\mu m$ ; la radiación emitida puede alcanzar potencias por encima de los 10W. La figura (1.7) tomada del *Springer Handbook of Lasers and Optics*[16], muestra el esquema de un láser de  $CO_2$  con sus principales componentes.

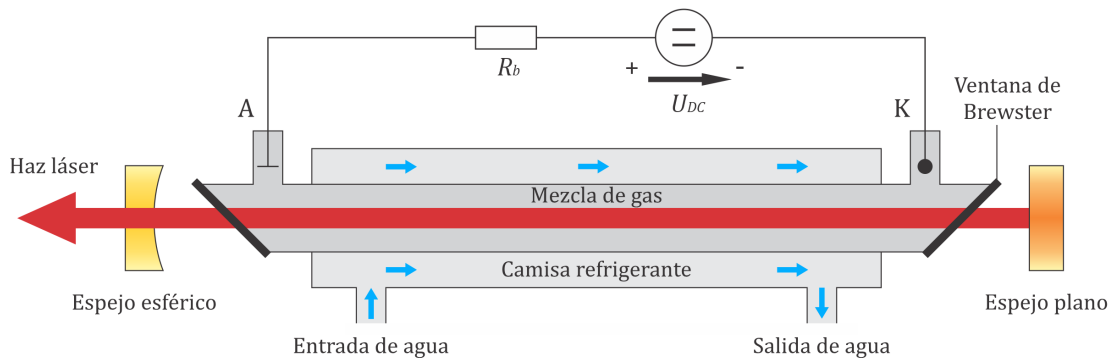


Figura 1.7: Esquema del láser de  $CO_2$ .

La cavidad de un láser de  $CO_2$  está compuesta por un tubo de cuarzo debido a su alta resistencia a altas temperaturas o en algunos casos se puede sustituir por un tubo de vidrio, en un extremo se sitúa un espejo reflector de cobre y una rejilla

de difracción en el extremo opuesto; en la cavidad se confina una mezcla de gases a unas decenas de  $hPa$  o bien se crea un flujo de gas dentro de la misma mediante una bomba de vacío. Dos cátodos en contacto con el gas producen una diferencia de potencial llevando a las moléculas de  $CO_2$  del medio activo a su estado excitado, el gas se convierte en plasma aumentando su temperatura por encima de los  $400K$ ; el voltaje requerido por cada metro de descarga será alrededor de  $15kV$  y una corriente directa  $U_{DC}$  entre  $40$  y  $60mA$ , por esto, es necesario el uso de una fuente de alto voltaje y una resistencia  $R_b$  para mantener estable el flujo de descarga y evitar arcos eléctricos. Por otra parte, el plasma dentro de la cavidad láser calienta las paredes del tubo pudiendo quebrarlo, para ello se crea un flujo de agua constante que envuelve completamente el tubo sirviendo como camisa refrigerante, de esta forma se mantiene una temperatura estable en el sistema y el gas entre  $400$  y  $500K$ . El sobrecalentamiento del gas puede afectar la ganancia óptica del haz, por lo que el proceso de enfriamiento de las paredes del tubo debe ser eficiente, para esto, el diámetro óptimo de la cavidad láser debe estar entre los  $5$  y  $10mm$  sin afectar el paso del haz.

Una vez alcanzada cierta estabilidad en la temperatura del gas, el rango de frecuencias emitidas por el láser de  $CO_2$  se encontrará en el mediano infrarrojo; las ventanas ópticas del láser están hechas generalmente de seleniuro de zinc ( $ZnSe$ ), germanio o silicio, ya que estos materiales son transparentes al infrarrojo medio permitiendo el paso libre del haz[16]. En el esquema de la figura (1.7), las ventanas colocadas al ángulo de Brewster tienen dos propósitos, sellar la cavidad resonante y polarizar el haz eliminando reflexiones no deseadas.

### 1.5.2. Molécula de $CO_2$

Los mecanismos de acción que utiliza el láser de  $CO_2$  para emitir radiación en la región del infrarrojo medio consisten en excitar los distintos niveles de energía del medio activo y la probabilidad de las transiciones en el sistema determinará las longitudes de onda que emita; para la molécula de  $CO_2$ , las transiciones involucradas corresponden a niveles de energía rotovibracional en su estado electrónico base, por lo que los procesos de este tipo de láser estarán sujetos a la estructura interna del medio activo.

El dióxido de carbono ( $CO_2$ ) es una molécula lineal simétrica; esta puede rotar con dos grados de libertad y vibrar con cuatro grados de libertad. La figura (1.8) muestra los modos de vibración fundamentales de la molécula de  $CO_2$ , siendo la más simple la extensión longitudinal simétrica representada como  $\nu_1$ , le sigue el modo de flexión de la molécula como  $\nu_2$  y el modo asimétrico de vibración  $\nu_3$ ; los modos  $\nu_2$  y  $\nu_3$  se distinguen por que el átomo de carbono ( $C$ ) se mueve respecto a un eje de simetría y en particular, el modo de flexión  $\nu_2$  tiene doble degeneración debido al movimiento relativo entre el átomo de carbono y los átomos de oxígeno; por esta razón la molécula de  $CO_2$  vibra con cuatro grados de libertad. Naturalmente, el dióxido de carbono tiene

varios isotopos:  $O^{16}C^{12}O^{16}$ ,  $O^{18}C^{12}O^{18}$  o  $O^{16}C^{13}O^{16}$ ; en nuestro estudio y en el láser de  $CO_2$  se considera el más abundante que es el de  $^{12}C^{16}O_2$ .

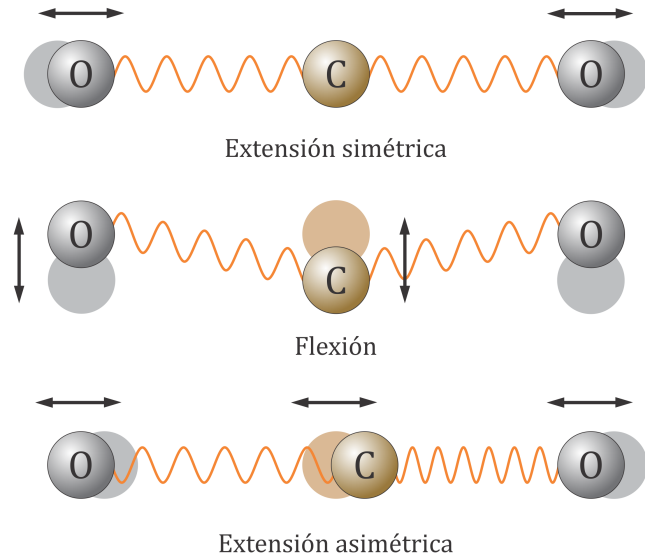


Figura 1.8: Vibraciones de la molécula de  $CO_2$ .

En el modelo clásico del oscilador armónico sin perturbaciones, cada modo de vibración tiene asociada una frecuencia o número de onda; en la molécula de  $CO_2$  estos son:

$$f_1 = 40.51 THz \rightarrow \omega_1 = 1351.2 cm^{-1} \quad (1.29)$$

$$f_2 = 20.15 THz \rightarrow \omega_2 = 672.2 cm^{-1} \quad (1.30)$$

$$f_3 = 71.84 THz \rightarrow \omega_3 = 2396.4 cm^{-1} \quad (1.31)$$

Determinar las propiedades de la estructura rotovibracional de la molécula de  $CO_2$  implica resolver su ecuación de onda, no obstante, encontrar una solución exacta puede ser una tarea difícil ya que se deben considerar todas las interacciones entre sus átomos; sin embargo, se puede obtener una solución simple separando la energía de la molécula en dos partes, una para la rotación y otra para la vibración, de esta forma podemos escribir su ecuación de onda como:

$$(H_r + H_v) \psi_{rv} = E_{rv} \psi_{rv} \quad (1.32)$$

Donde  $E_{rv} = E_r + E_v$  representa la energía total de la molécula como combinación de energía su rotacional y vibracional, por otro lado  $\psi_{rv} = \psi_r \psi_v$  es la función de onda de la molécula de  $CO_2$  descompuesta en su parte rotacional y vibracional respectivamente; para su solución se desprecia cualquier perturbación, con lo que se obtienen dos ecuaciones[17]:

$$H_r \psi_r = E_r \psi_r \quad (1.33)$$

$$H_v \psi_v = E_v \psi_v \quad (1.34)$$

Una para la rotación de la molécula y otra para la vibración; de este modo, la energía de rotación  $E_r$  esta dada por valores discretos como:

$$E_r = B \cdot J(J + 1) \quad (1.35)$$

Donde  $B$  es la constante rotacional y  $J$  es el número cuántico del momento angular rotacional. Por otro lado, la energía de vibración total de la molécula se puede expresar como una combinación de vibraciones simples características como:

$$E_v = hf_1 \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) + hf_2 (n_2 + 1) + hf_3 \left( n_3 + \frac{1}{2} \right) \quad (1.36)$$

Donde  $n_i$  son los números cuánticos vibracionales de la molécula. Para caracterizar completamente el estado vibracional del modo degenerado  $\nu_2$  de flexión de la molécula, se requiere del número cuántico  $l$  de momento angular, el cual puede tener los valores:

$$|l| = n_2, \quad n_2 - 2, \quad n_2 - 4, \dots, 1 \quad \text{ó} \quad 0 \quad (1.37)$$

Siendo  $|l| = 0$  si  $n_2$  es par y  $|l| = 1$  si  $n_2$  es impar; por ejemplo, en el modo de vibración degenerada, si se excitan dos estados, esto es:  $n_2 = 2$ , existen tres posibles eigenfunciones para ese estado, es decir,  $l$  toma los valores de  $l = -2$ ,  $l = 0$  y  $l = 2$ , donde  $l = 0$  se considera un movimiento lineal,  $l = -2$  y  $l = 2$  son movimientos circulares en direcciones opuestas y las distancias interatómicas permanecen iguales, por lo que se distingue de los modos  $\nu_1$  y  $\nu_3$ ; de este modo, la onda vibracional total de un estado particular se escribe como:

$$\psi_v = \psi_{n_1} \psi_{n_2}^l \psi_{n_3} \quad (1.38)$$

De esta forma, los estados vibracionales de la molécula de  $CO_2$  son caracterizados por la notación de Herzberg como  $(n_1 n_2^l n_3)$ . La figura (1.9) muestra una tabla con los distintos niveles observados de absorción y emisión de la radiación en la molécula de  $CO_2$ .

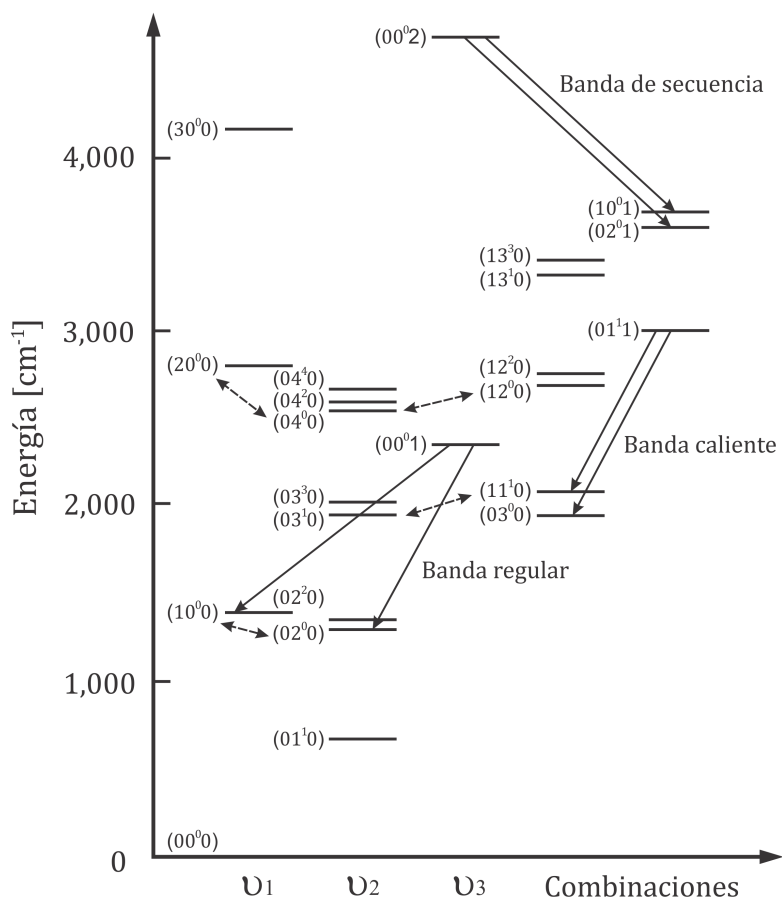


Figura 1.9: Niveles de energía vibracional de la molécula de  $CO_2$ .

Por otro lado, la energía de rotación de la molécula de  $CO_2$  es mucho menor comparada a la energía de vibración, por lo que el movimiento de rotación está superpuesto a la vibración y solamente la rotación alrededor del átomo de carbono tiene un momento de inercia significativo.

### 1.5.3. Emisión de líneas láser

La emisión de las distintas líneas en el láser de  $CO_2$  está determinada por las transiciones entre los distintos niveles de energía de la molécula de  $CO_2$ ; las transiciones permitidas se rigen por reglas de selección basadas en la conservación del espín, el momento angular y a propiedades de simetría en la función de onda. De acuerdo con la figura (1.9), la transición del nivel  $(00^01) \rightarrow (10^00)$  resulta en la emisión de líneas con longitudes de onda alrededor de las  $10.4\mu m$ , también llamada banda  $10\mu m$  y de  $(00^01) \rightarrow (02^00)$  alrededor de  $9.4\mu m$  o banda  $9\mu m$ ; estas transiciones corresponden a la banda conocida como *banda regular*.

Para la banda regular, la probabilidad de emisión de las diferentes líneas se rige por la regla de selección de los números cuánticos rotacionales  $J_i$  como:

$$\Delta J = J_2 - J_1 = \pm 1 \quad (1.39)$$

En este caso, el número cuántico rotacional  $J_2$  corresponde al estado  $(00^01)$  y  $J_1$  a los estados  $(10^00)$  y  $(02^00)$ ; así, si  $\Delta J = -1$ , las transiciones se etiquetan con el nombre de la *banda P* y para  $\Delta J = +1$  como *banda R*; de este modo, la figura (1.10) tomada del *Springer Handbook of Lasers and Optics*[16], muestra las diferentes líneas de emisión correspondientes a cada banda, para una temperatura en el láser de  $T = 500K$ .

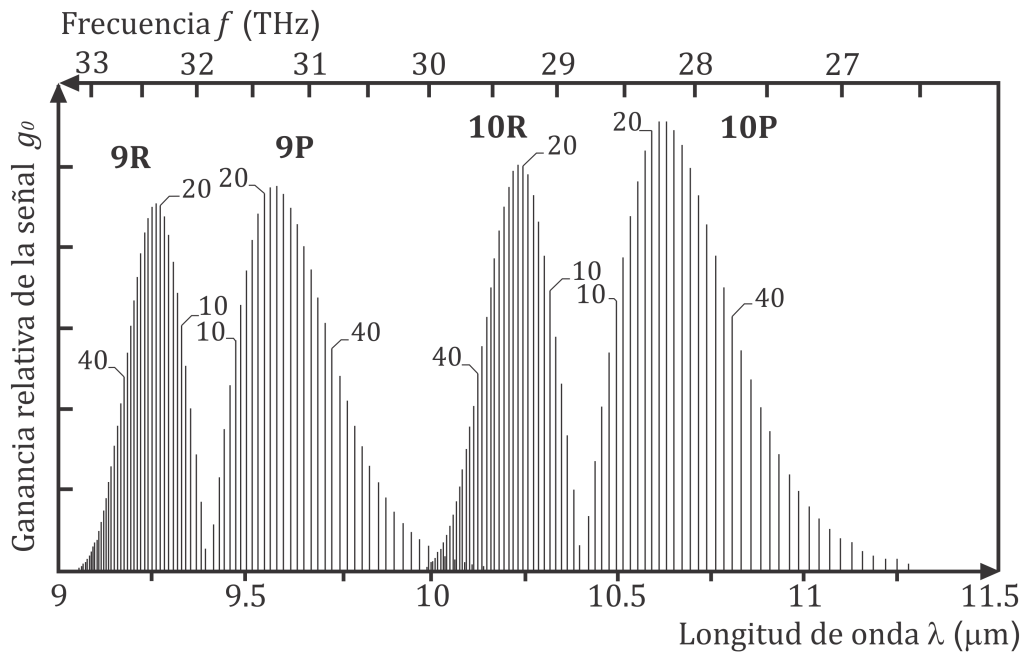


Figura 1.10: Bandas de emisión del láser de  $CO_2$ .

La intensidad de la ganancia óptica de la señal por unidad de longitud  $g_0$ , es proporcional a la diferencia de densidad de población entre los estados de energía; así, por ejemplo, para la línea  $10P20$ , como se mostró en la figura (1.3), la emisión del fotón corresponde a una transición de la banda  $10\mu m$ , con  $J = 20$  y  $\Delta J = -1$  [16].

Las bandas *caliente* y *de secuencia* de la figura (1.9), corresponden a transiciones vibracionales referentes a otras longitudes de onda que se usan en otro tipo de láseres; en cambio, la *banda regular* es donde operan los láseres de  $CO_2$ . Por ultimo, las flechas punteadas en la figura (1.9) indican la *resonancia de Fermi* de parejas de niveles de energía en el espectro del  $CO_2$ ; esto quiere decir que existen diferentes niveles vibracionales, que pertenecen a distintos modos de vibración que tienen cercanamente la misma energía, esto se debe a perturbaciones en los niveles vibracionales por fuerzas anarmónicas entre las dos vibraciones.

#### 1.5.4. Selección de frecuencias

La selección de cada una de las distintas líneas de emisión en el láser de  $CO_2$  se hace por medio de un sistema que separa a cada línea individual del resto de la banda; en algunos láseres convencionales, este mecanismo se hace recubriendo el espejo semireflector con un material que solo deja pasar las longitudes de onda de las líneas más intensas de cada banda, por ejemplo la  $9.3\mu m$ ,  $9.6\mu m$  o la  $10.3\mu m$ . Por otro lado, los *láseres de  $CO_2$  sintonizables* utilizan una rejilla de difracción para la selección particular de cada una de las transiciones rotovibracionales.

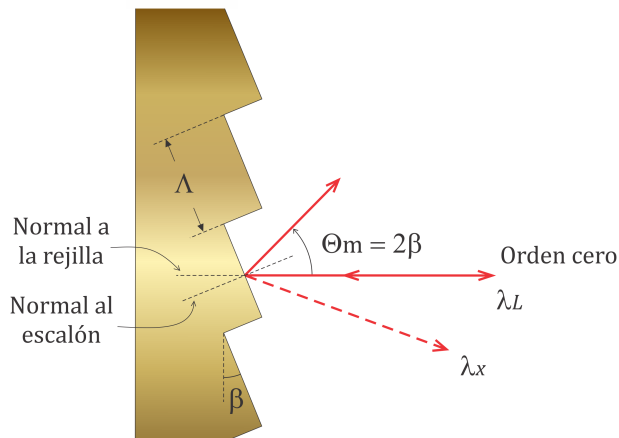


Figura 1.11: Rejilla de difracción.

La figura (1.11) muestra un diagrama de la superficie amplificada de una rejilla de difracción; dependiendo del ángulo de incidencia  $\beta$  del haz respecto a la superficie



normal de la rejilla, la longitud de onda  $\lambda_L$  se reflejará completamente en la dirección del haz incidente, paralela al eje de la cavidad resonante, permitiendo que se amplifique dentro de la cavidad según la siguiente expresión.

$$\lambda_L = 2 \Lambda \sin \beta \quad (1.40)$$

Donde  $\Lambda$  representa el periodo de los escalones en la rejilla y debe ser ligeramente menor a las longitudes de onda para evitar una mayor difracción de los órdenes del láser; para la longitud de onda  $\lambda_L$ , la rejilla actúa como espejo reflector mientras que las demás longitudes de onda  $\lambda_x$  se reflejan a diferentes ángulos donde no resuenan. La selección de las distintas líneas se hace rotando la rejilla pasando por cada una de ellas; las rejillas de difracción suelen estar hechas de cobre o cubiertas por una capa de oro para una mayor reflexión.

La separación entre cada línea láser se encuentra entre los 30 y 90  $GHz$  y la anchura por colisiones de cada línea es de alrededor de 100  $MHz$ ; además, se puede hacer un barrido fino de cada línea modificando la longitud de la cavidad láser por medio de un piezoeléctrico[16].

## 1.6. Alcohol metílico ( $CH_3OH$ )

Existe un enorme grupo de compuestos orgánicos conformados únicamente por átomos de carbono e hidrógeno llamados hidrocarburos, también conocidos como alcanos, cuya fórmula general es  $C_nH_{2n+2}$  y de ellos, el compuesto más simple recibe el nombre de metano ( $CH_4$ ). Aparte del carbono e hidrógeno, el oxígeno es un elemento común en las moléculas orgánicas y una de las más abundantes es la del agua; si se reemplaza un hidrógeno de la molécula de agua con un metano surge el alcohol metílico, también conocido como metanol, cuya fórmula química es  $CH_3OH$  ( $CH_4O$ )[18].

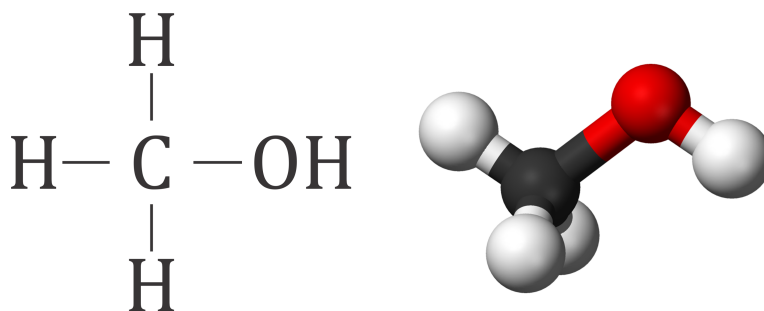


Figura 1.12: Diagrama del alcohol metílico (metanol).

A temperatura ambiente, el alcohol metílico se encuentra en estado líquido, lo que hace más fácil su manejo, es incoloro, volátil e inflamable y además es nocivo para la salud; el metanol se oxida rápidamente en un par de días por la luz solar, produciendo  $CO_2$  y agua; por lo que, experimentalmente debe apartarse de los rayos del sol. El principal método analítico para su detección es la cromatografía de gases con detección por ionización de llama (CG-DIL) por lo que se puede detectar en diversos medios como el agua, aire, suelo y sedimentos; además, el alcohol metílico, como otras moléculas orgánicas, absorbe característicamente la radiación infrarroja por lo que se puede detectar por medio del efecto fotoacústico.

Un estudio funcional del alcohol metílico ( $CH_3 - OH$ ) se hace separando a la molécula en dos partes, el grupo metilo que corresponde a los enlaces  $C - H$  y el grupo alcohol para los enlaces  $O - H$  y  $C - O$ . Al ser enlaces simples, se han observado cuatro modos de vibración para el grupo metilo, extensión simétrica y asimétrica de los enlaces y deformación simétrica y asimétrica (o de flexión); para el grupo alcohol, solo se han observado de tipo extensión. Por su parte, las frecuencias de vibración de extensión simétrica y asimétrica del grupo metilo ( $CH_3$ ) se encuentran entre las ( $3.33 - 3.57\mu m$ ) y las vibraciones de deformación simétrica y asimétrica entre las ( $6.80 - 7.25\mu m$ ); para el grupo hidroxilo ( $O - H$ ), las frecuencias que absorbe el enlace fuertemente se encuentran entre las ( $2.73 - 3.13\mu m$ ) y para el grupo alcohol ( $C - O$ ) las frecuencias que absorbe, debido a su vibración de extensión, se encuentran entre las ( $8.33 - 10.00\mu m$ )[19].

El espectro infrarrojo del alcohol metílico se muestra en la figura (1.13), tomada del *NIST Chemistry WebBook*, la cual muestra su transmitancia en función de su longitud de onda, en estado gaseoso y a una presión de  $70\text{mmHg}$ , con  $N_2$  añadido a una presión total de  $600\text{mmHg}$ .

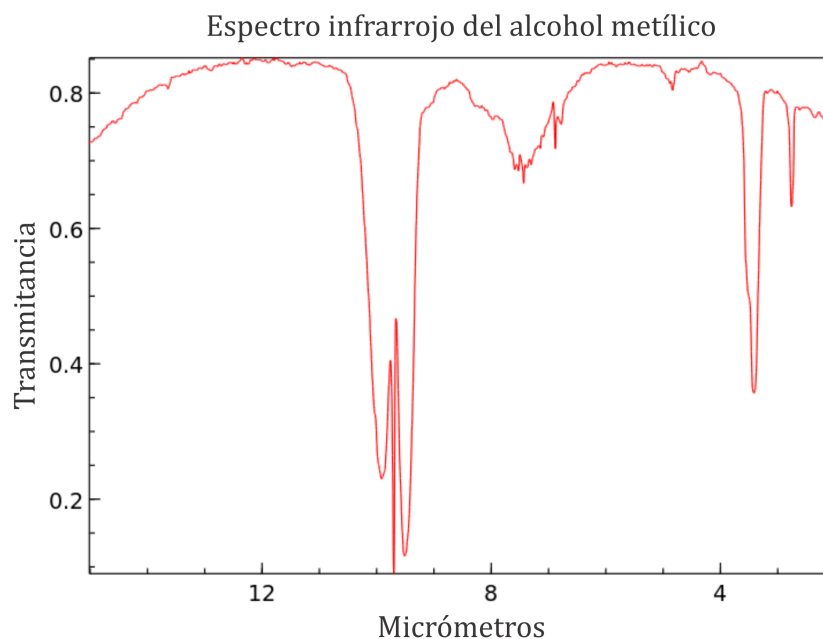


Figura 1.13: Espectro infrarrojo del  $CH_3OH$  (<https://webbook.nist.gov/chemistry>).

La absorción de ciertos intervalos de frecuencias en la región infrarroja depende de la naturaleza de la molécula y de las interacciones entre sus átomos; un mayor estudio de la dinámica del alcohol metílico como de los distintos niveles de energía puede hacerse estudiando su perfil de línea de absorción.

# Capítulo 2

## Desarrollo experimental

En este capítulo se hace una descripción de la instrumentación que conforma el experimento y constituye el espectroscopio infrarrojo por el cual se obtuvieron los espectros fotoacústicos del  $CH_3OH$  en las bandas 10P, 10R, 9p y 9R del láser de  $CO_2$  correspondientes a la región del infrarrojo medio y que sirvieron para identificar las líneas que se absorben con mayor intensidad en la muestra, de este modo se seleccionaron las líneas con mayor absorción y se obtuvieron sus perfiles de línea. La descripción de cada uno de los elementos del experimento se hace de acuerdo a su función, para el láser de  $CO_2$  y la óptica láser se dedicó una sección al manejo de la radiación láser infrarroja, para el control del flujo de la muestra se empleó una línea de vacío y una celda de absorción y por último se describen los instrumentos empleados en la detección de la señal fotoacústica como de la medición de la potencia de la radiación láser. Al final se expone la metodología por la cual se obtuvieron los perfiles de absorción del  $CH_3OH$  en las líneas de emisión láser seleccionadas a distintas presiones, los cuales constituyen una medición de la transmitancia de la muestra.

### 2.1. Diseño del experimento

Los elementos que conforman el experimento son el láser de  $CO_2$  sintonizable y la óptica láser que da dirección al haz conformada por dos espejos, un divisor de haz y un chopper óptico para la interrupción periódica de la radiación, la celda de absorción (o celda fotoacústica) donde ocurre el proceso de absorción y un medidor de presión de gas, dos medidores de potencia de la radiación infrarroja, un micrófono y un espectrómetro para identificar las líneas de emisión del láser de  $CO_2$  además del equipo electrónico que sostiene el experimento como fuentes de voltaje, un amplificador lock-in, un generador de funciones, un osciloscopio y dos ordenadores.

La figura (2.1) muestra el arreglo de los elementos del experimento con los que se obtuvieron los perfiles de absorción del  $CH_3OH$ .

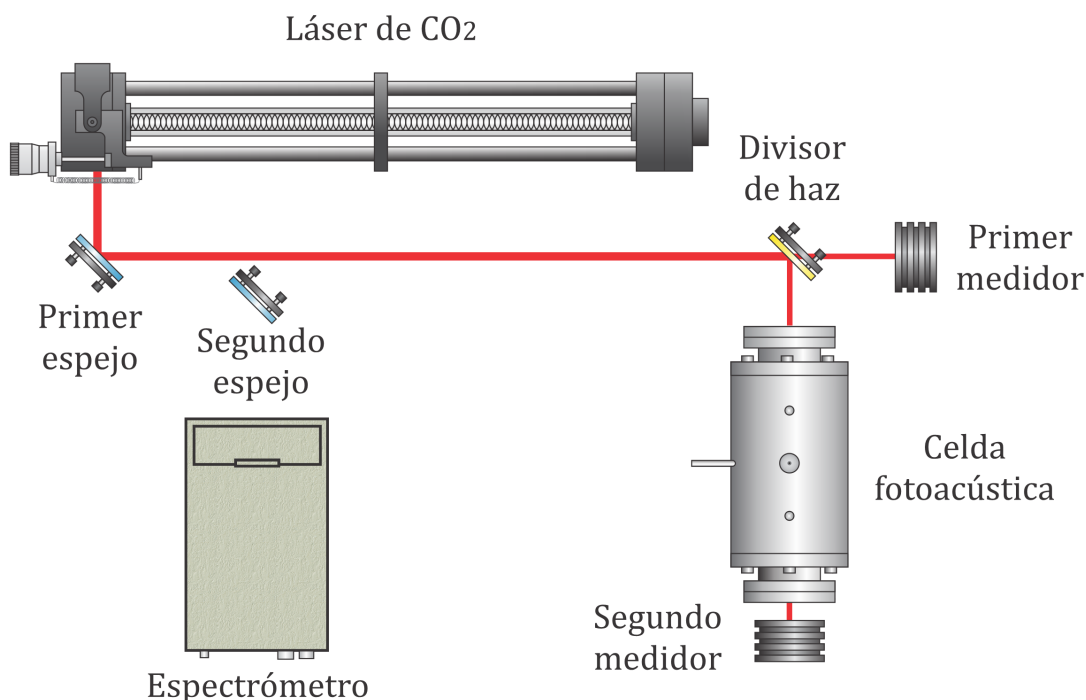


Figura 2.1: Diagrama del experimento.

Para obtener los perfiles de absorción del  $CH_3OH$  fue necesario conocer de antemano las líneas de emisión del láser de  $CO_2$  que eran absorbidas en la muestra, para ello se obtuvo su espectro fotoacústico con una configuración diferente del experimento que se presenta en la figura (2.7) en el que se agrega el chopper óptico, se sustituye el divisor de haz por el segundo espejo y se utiliza otro medidor de potencia.

El espectro fotoacústico del  $CH_3OH$  se obtiene barriendo cada una de las bandas del láser de  $CO_2$  mientras que los perfiles de absorción se obtienen haciendo un barrido fino de una sola línea de emisión láser. Para saber en que línea está emitiendo el láser de  $CO_2$  se dirige el haz con ayuda de un segundo espejo hacia un espectrómetro infrarrojo que identifica cada una de estas líneas.

El perfil de absorción del  $CH_3OH$  en una línea de emisión láser representa una medida de su transmitancia, para esto se compara el cambio en la potencia del haz antes y después de atravesar la celda de absorción; el tiempo promedio de captura de datos para cada espectro depende del número de muestras tomadas y de la velocidad del barrido de cada línea, en nuestro caso este tiempo promedio fue de trece minutos; las figuras (2.2) y (2.3) muestran dos fotografías del experimento, la primera corresponde a la distribución de los instrumentos en el experimento y la segunda es una toma de la celda de absorción conectada a la línea de vacío con la muestra de  $CH_3OH$ .

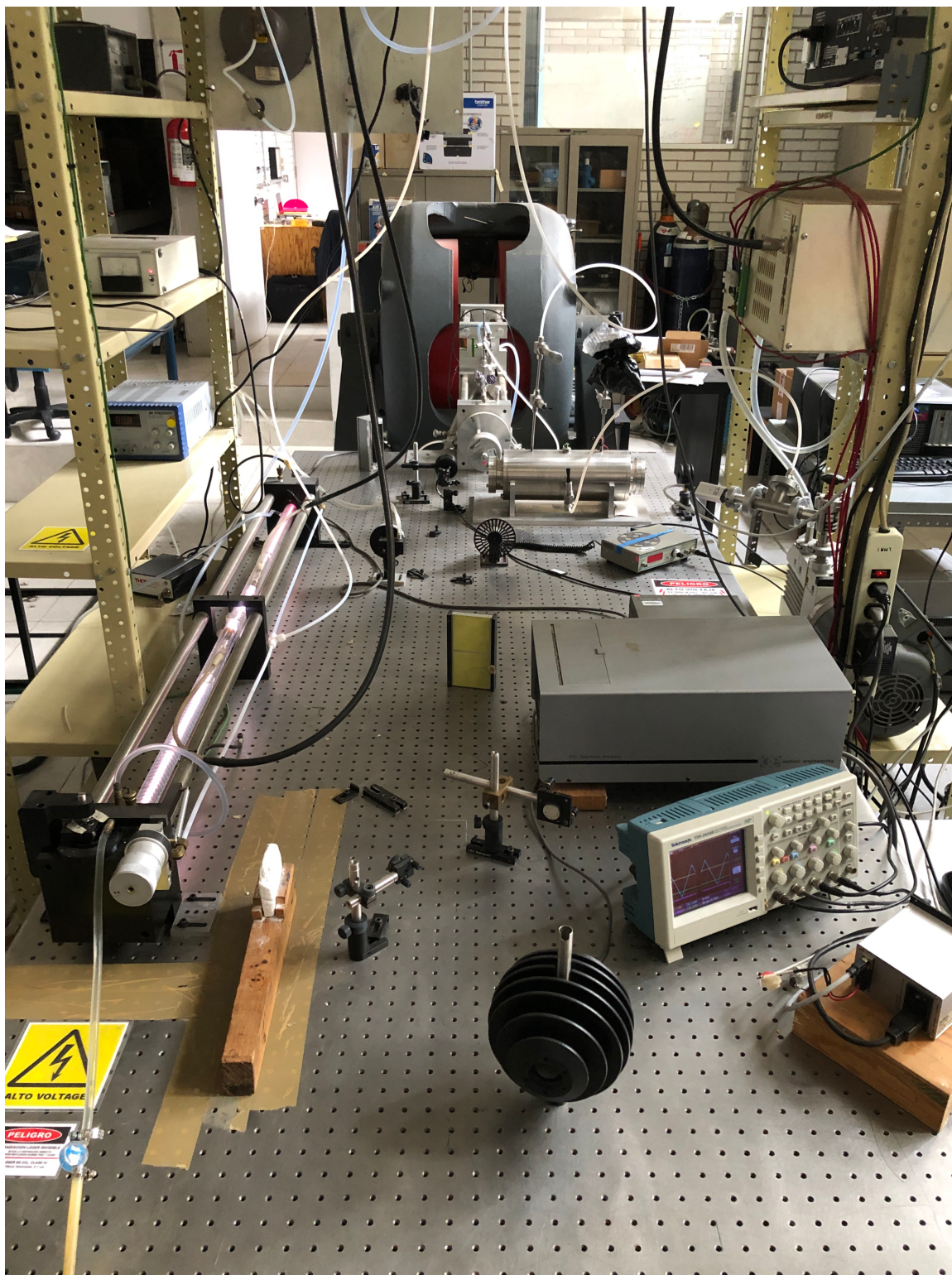


Figura 2.2: Espectroscopio fotoacústico montado en el laboratorio de *Resonancia Magnética y Luminiscencia* de la Facultad de Ciencias de la UNAM.

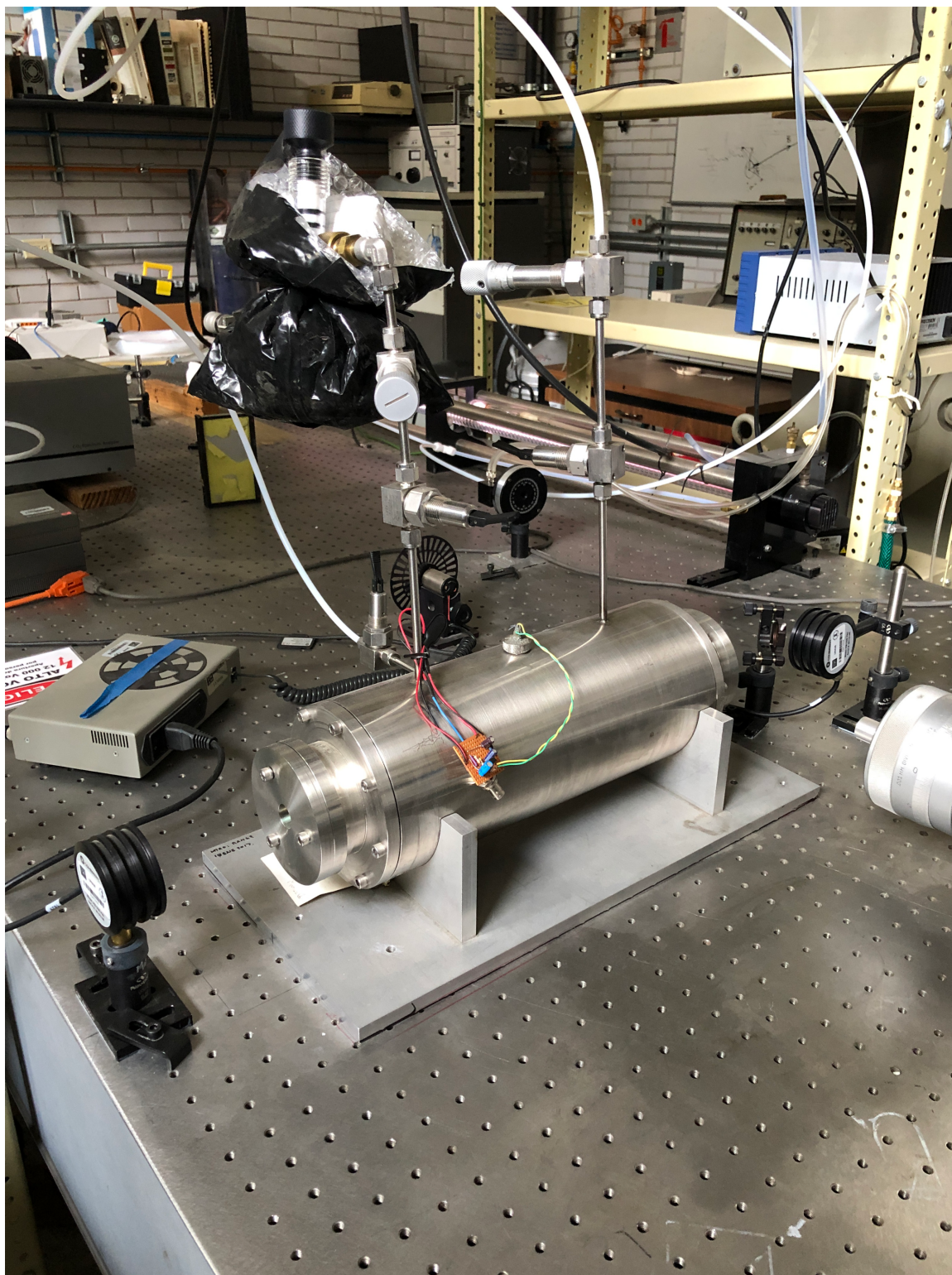


Figura 2.3: Celda de absorción y línea de vacío del alcohol metílico.

## 2.2. Elementos del experimento

Esta sección se divide en tres partes, la primera se dedica a la descripción de los elementos responsables de producir la radiación láser infrarroja y los elementos empleados para su control, en la segunda se describe el sistema de flujo de gas de la muestra de  $CH_3OH$  y el medio donde se produce el proceso de absorción, por último se enuncian las características de los instrumentos empleados para la obtención de los datos como son la detención de la señal fotoacústica y la medición de la potencia de la radiación láser.

### 2.2.1. El láser de $CO_2$ sintonizable y elementos ópticos

El láser de  $CO_2$  está constituido por varios sistemas, que si bien no están separados físicamente, distinguirlos nos permite describir mejor su función[20]; estos sistemas son: a) óptico, b) mecánico, c) de flujo de gases, d) de enfriamiento y e) sistema eléctrico. La figura (2.4) muestra un diagrama del láser de  $CO_2$  con sus componentes principales.

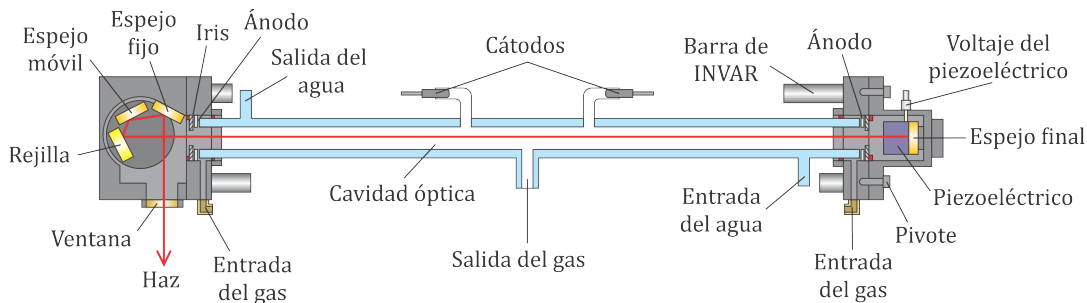


Figura 2.4: Láser de  $CO_2$  sintonizable. CARLOS FLORES C. *Construcción, Calibración y Mediciones de Potencia de un Laser de  $CO_2$  Sintonizable*. Tesis de Licenciatura en Física. UNAM. 1991.

El sistema óptico está compuesto por la cavidad óptica resonante y un sistema exterior de selección de frecuencias; la cavidad óptica del láser está formada por un tubo de descarga de doble pared de 1.50 m de largo, en un extremo se encuentra un espejo (espejo final) y en el extremo opuesto una rejilla de difracción móvil. La disposición del espejo y la rejilla sobre un eje común se asemeja a una cavidad Fabry-Perot, cuya función consiste en aumentar la probabilidad de producir ondas electromagnéticas estacionarias por el proceso de emisión estimulada y que queden confinadas dentro de la cavidad óptica del láser.



Al interior del tubo de descarga se introduce una mezcla de gases de  $CO_2$ ,  $N_2$  y  $He$  en una proporción de 1 : 2 : 8 en base al peso del gas, donde el  $CO_2$  constituye el medio activo y el  $N_2$  y  $He$  actúan como medios de bombeo óptico haciendo más eficiente la inversión de población en el medio activo; una diferencia de potencial entre los cátodos en contacto con el gas produce electrones libres dentro de la cavidad del láser, de tal modo que la mezcla de  $CO_2 - N_2$  es excitada por transferencia de energía por las colisiones con los electrones. Algunas transiciones energéticas de las moléculas de  $CO_2$  emitirán fotones con frecuencias dentro del mediano infrarrojo y estos serán amplificados por emisión estimulada. Las frecuencias emitidas por el láser corresponden a las transiciones de la banda regular en los niveles de energía de la molécula de  $CO_2$ [16].

La selección de frecuencias en el láser de  $CO_2$  se hace por medio de la rejilla de difracción, esta gira sobre un eje perpendicular al eje de la cavidad y paralelo a las líneas de emisión, el ángulo con el que incide la radiación sobre la rejilla cambia con el giro y con este la longitud de onda que sale por la ventana; el giro se hace por medio de un tornillo micrométrico localizado en un extremo del láser y este forma parte del sistema mecánico. En la tesis de Carlos Flores Cotera[20] se obtuvo el espectro de emisión de este láser girando la rejilla con el tornillo micrométrico por medio de un motor de pasos; la figura (2.5) muestra el espectro de emisión del láser en sus distintas bandas de emisión para diferentes posiciones del tornillo micrométrico; la altura de cada línea indica la potencia medida, siendo la más alta de 18W.

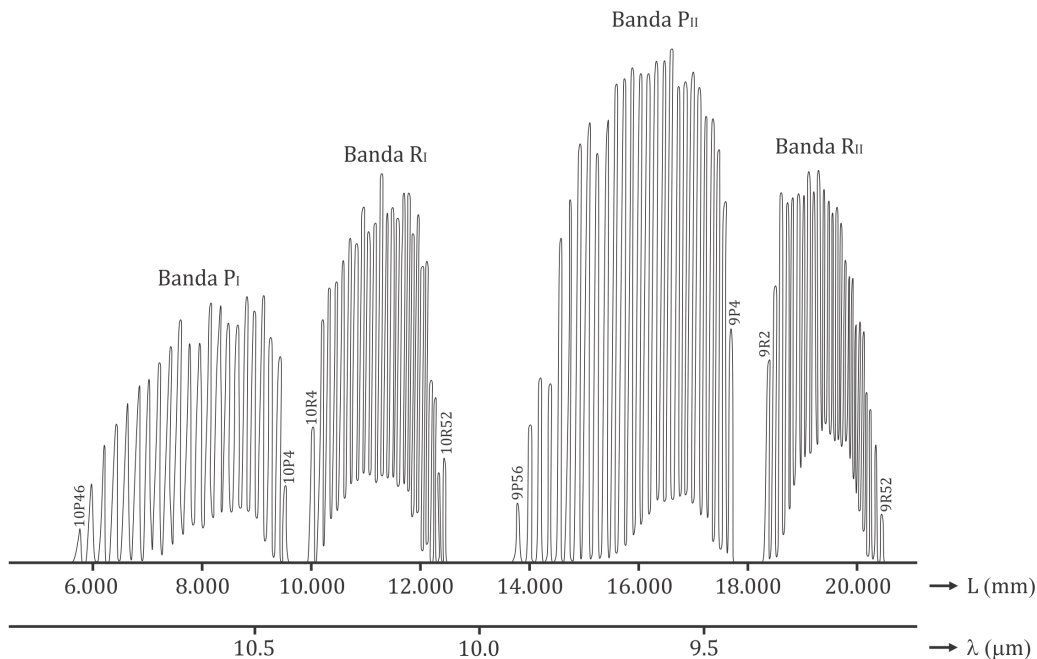


Figura 2.5: Bandas de emisión del láser de  $CO_2$ . CARLOS FLORES C. *Construcción, Calibración y Mediciones de Potencia de un Laser de  $CO_2$  Sintonizable*. Tesis de Licenciatura en Física. UNAM. 1991.

La selección de cada línea láser se hace por medio del tornillo micrométrico, bariendo cada una de las bandas de emisión del láser de  $CO_2$ ; por otro lado, el barrido fino de cada línea individual se hace aplicando un voltaje al piezoeléctrico del láser que se encuentra montado sobre el espejo final. El voltaje aplicado al piezoeléctrico va de 0kV a 2kV y este cambia la posición del espejo final acercándolo o alejándolo de la rejilla modificando la longitud de la cavidad óptica y pasando por los distintos modos de vibración de la molécula de  $CO_2$ . Este mecanismo permite hacer barridos de 200 MHz alrededor de la posición de sintonía del láser y hasta 50 MHz sin presentar saltos de modo.

Las piezas que dan soporte, estabilidad y mantienen la longitud del sistema óptico son las barras de INVAR y forman parte del sistema mecánico. El sistema de flujo de gas se encarga de la circulación de la mezcla formada en un 10 % de  $CO_2$ , 12 % de  $N_2$  y 78 % de  $He$ . El gas ingresa en la cavidad óptica por los extremos del láser y sale por el centro donde es expulsado por una bomba de vacío hacia el exterior; el flujo se regula por medio de una válvula de aguja junto a un medidor de presión hasta 50mmHg.

El plasma en el tubo de descarga puede alcanzar temperaturas demasiado altas que podrían dañar los elementos del láser o quebrar el mismo tubo, por esta razón se emplea un sistema de enfriamiento para el control de la temperatura. El tubo de descarga se envuelve por una camisa refrigerante de flujo de agua constante que enfría las paredes del tubo; por otro lado, el espejo final y la rejilla son enfriados por convección del aire que los rodea. La pared interna del tubo de descarga tiene una serie de hendiduras que hacen al flujo del gas turbulento, produciendo más colisiones entre el  $N_2$  y el  $CO_2$  haciendo más eficiente el proceso de inversión de población.

El sistema eléctrico se compone por los dos electrodos (cátodos) comunes que se encuentran cerca del centro de la cavidad óptica; los ánodos son dos discos de níquel montados en los extremos del tubo de descarga, protegiendo los elementos ópticos del láser de la descarga eléctrica. Para encender el plasma dentro del tubo de descarga se aplica un voltaje entre 4.5kV y 12kV y una corriente directa entre 30mA y 60mA dependiendo de la presión del gas en la cavidad.

Este tipo de láseres pueden alcanzar potencias de hasta 11W, en nuestro caso la potencia máxima alcanzada fue de 2W; los elementos ópticos con los que se manipuló el haz láser fueron dos espejos, un chopper óptico modelo SR540 y un divisor de haz; este último no separó el haz en partes iguales, una mayor fracción del haz fue reflejada de la que fue transmitida, sin embargo esta característica no afecta al experimento pero debe tomarse en cuenta al obtener la transmitancia de la muestra.

### 2.2.2. Celda de absorción y línea de vacío

La muestra de  $CH_3OH$  se estudia en su estado gaseoso, por lo que se construyó una cavidad donde ingresa el gas y a la vez amplifica la señal fotoacústica que produce la muestra. La figura (2.6) muestra un diagrama de la celda de absorción (o celda fotoacústica) que se utilizó en el experimento con cada uno de sus elementos principales; la celda de absorción esta hecha de acero inoxidable para prevenir la corrosión en las paredes internas y externas de la celda y tiene un espesor tal que se reduce el ruido externo; el haz láser atraviesa la cavidad a través de las ventanas de ZnSe dispuestas sobre el eje axial del cilindro y el interior de la cavidad cuenta con dos volúmenes que amortiguan la señal fotoacústica.

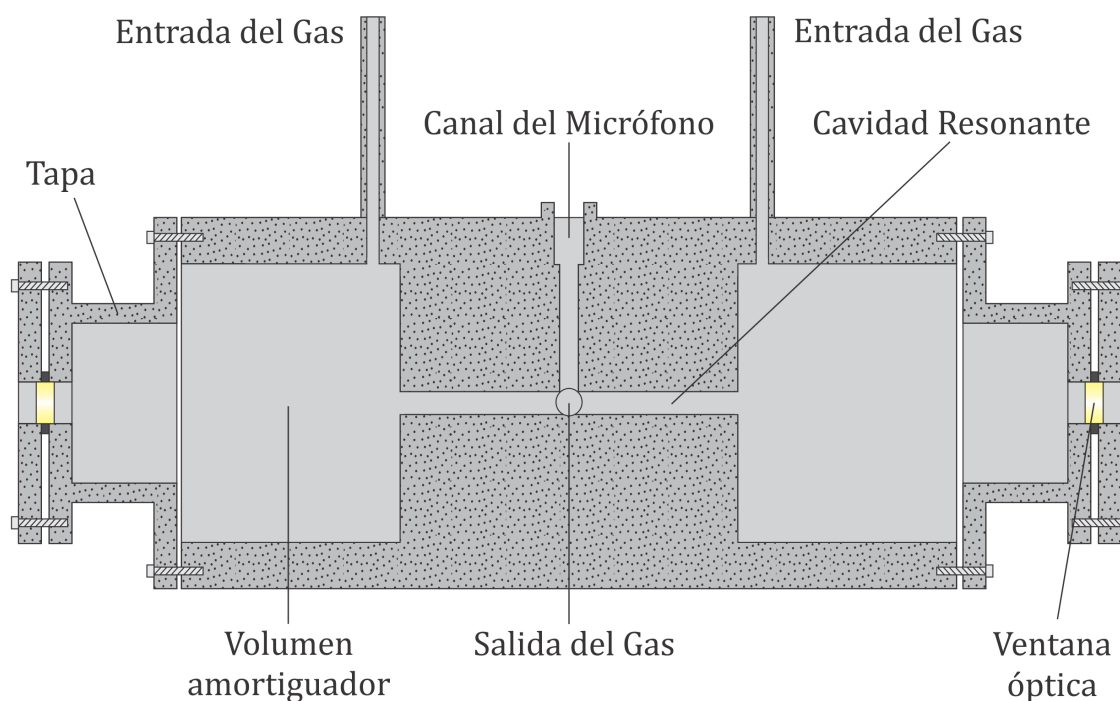


Figura 2.6: Celda de absorción.

El gas ingresa en la celda por dos tubos paralelos al canal del micrófono y sale por un tubo en el centro de la cavidad, de este modo se crea un flujo de gas en direcciones opuestas dentro de la celda. Las ventanas ópticas son selladas por medio de aro-sellos manteniendo el vacío en el interior y las tapas se aseguran por medio de tornillos. La celda de absorción tiene una longitud de 32cm, un diámetro de externo de 15.24cm y uno interno de 0.8cm, cada volumen amortiguador tiene una longitud de 8cm y las ventanas de ZnSe tienen un diámetro de 2.54cm.

Para evitar cualquier otra sustancia presente en la cavidad durante el experimento, se hace un vacío en la celda de absorción, para esto se utilizó una bomba de vacío

MARATHON ELECTRIC modelo CQH de 0.56 kW y un medidor de presión *Oerlikon Leybold Vacuum* modelo THERMOVAC TTR 91; sin embargo, este medidor no reporta una presión absoluta, por lo que la medición de la presión nos sirvió para identificar diferencias en la cantidad de gas que ingresa en la cavidad a distintas presiones. A temperatura ambiente, el  $CH_3OH$  se encuentra en estado líquido; de un matraz se extrae en forma gaseosa por medio de la bomba a través de una línea de vacío que se conecta a la celda de absorción por las entradas de la celda y sale por el tubo en el centro de la cavidad. La presión del gas se mide constantemente con el medidor de presión montado al final de la línea de vacío donde el gas es expulsado hacia el exterior por la bomba de vacío.

### 2.2.3. Medidores de potencia y detección de la señal fotoacústica

La obtención de los espectros fotoacústicos y los perfiles de absorción del  $CH_3OH$  se realizó utilizando diferentes medidores de potencia por el tipo de señal de cada medidor; para los espectros fotoacústicos se registró la potencia del haz al final de la celda de absorción a la vez que se obtuvo la señal fotoacústica por medio de un micrófono mientras que para los perfiles de absorción se registró el cambio en la potencia del haz al atravesar la celda usando dos medidores.

Los medidores de potencia (o calorímetros) empleados en el experimento fueron COHERENT modelos PM y LM; ambos medidores incorporan un sensor de temperatura adecuado para medir la potencia de varios tipos de láseres; el sensor absorbe la radiación incidente en forma de calor, al no incidir radiación en el sensor, este disipa la energía por convección hasta alcanzar la temperatura ambiente y la diferencia de temperatura se convierte en una señal eléctrica por la unión con un termopar. Ambos medidores utilizan el mismo sensor, sin embargo el modelo LM puede medir potencias más altas y el termopar se divide en cuatro cuadrantes permitiendo además medir la posición del haz.

Los perfiles de absorción del  $CH_3OH$  se obtuvieron registrando el cambio en la potencia del haz antes y después de atravesar la celda de absorción, para esto se emplearon dos calorímetros COHERENT modelo PM-USB PM3, cada uno de ellos registra la potencia individualmente y manda la señal en formato digital a una computadora. Las longitudes de onda que detectan estos medidores se encuentran entre las  $0.3\mu m$  y  $11\mu m$  y el rango de potencias que pueden medir se encuentran entre los  $500\mu W$  hasta  $2W$ ; el diámetro del sensor es de  $19mm$  y el ruido equivalente en potencia que manejan ambos detectores es de  $20\mu W$ .

El espectro fotoacústico del  $CH_3OH$  se obtuvo utilizando el calorímetro COHERENT modelo LM-100 con un rango en la detección de longitud de onda de  $0.25\mu m$  a  $10.6\mu m$ , cuyo alcance en la potencia es de  $100mW$  hasta  $100W$  y con un ruido equivalente en potencia de  $5mW$ ; el diámetro del sensor es de  $19mm$  y la señal de la potencia se manda de forma analógica. La razón por la que se utilizó este calorímetro fue porque su señal, como la del micrófono, son analógicas y ambas se pueden visualizar simultáneamente en un osciloscopio.

Por otro lado, la detección de la señal fotoacústica se hace a través de un micrófono electret colocado en medio de un tapón roscado de  $1.27cm$  de diámetro y  $1.5cm$  de longitud sobre el canal del micrófono en la celda de absorción, este último se conecta a un pequeño circuito amplificador y la señal analógica se manda a través de un cable BNC hacia un amplificador Lock-In y después a un osciloscopio *Tektronix* TDS 2024. Para obtener la señal fotoacústica se hace detección en fase por medio de un amplificador Lock-In tomando como referencia la frecuencia del chopper a  $660Hz$ [14].

## 2.3. Obtención de datos

En esta sección se presenta la metodología por la cual se obtuvieron los espectros fotoacústicos del  $CH_3OH$  en las diferentes bandas de emisión del láser de  $CO_2$ , así como los perfiles de absorción en las líneas que mejor se absorbieron en la muestra utilizando arreglos experimentales ligeramente diferentes.

### 2.3.1. Espectros fotoacústicos del $CH_3OH$

Para obtener los perfiles de absorción del  $CH_3OH$  fue necesario antes identificar las líneas de emisión del láser de  $CO_2$  que eran absorbidas por la muestra; para ello se obtuvieron los espectros fotoacústicos del  $CH_3OH$  en las bandas de emisión 10P, 10R, 9P y 9R del láser de  $CO_2$ , para esto se siguió el siguiente arreglo experimental.

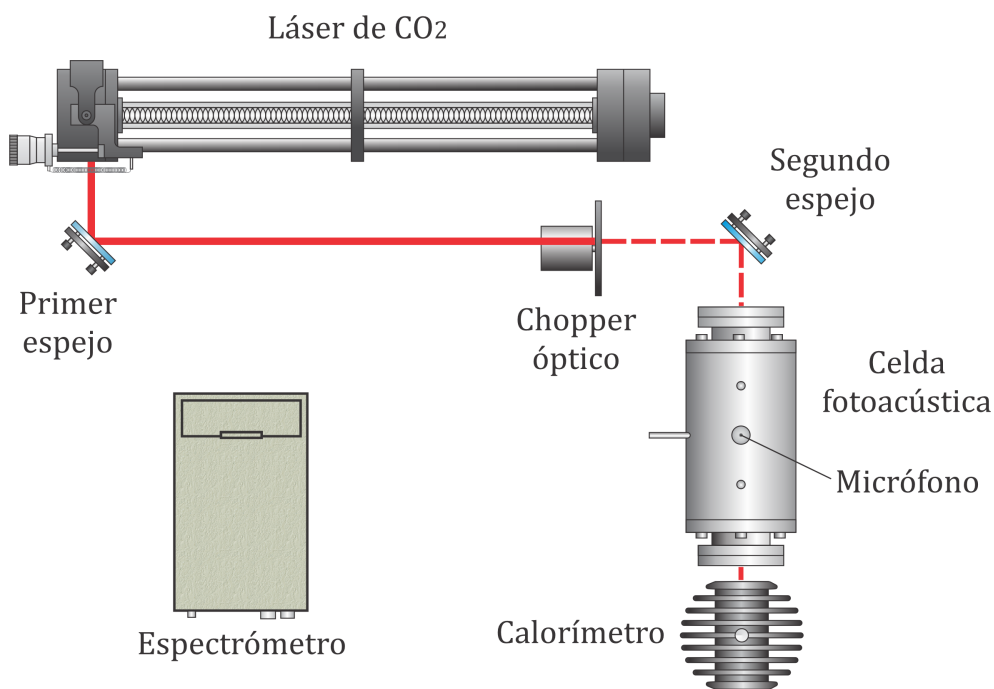


Figura 2.7: Arreglo experimental para obtener el espectro fotoacústico del  $CH_3OH$ .

En el arreglo de la figura (2.7) se sustituye el divisor de haz por el segundo espejo, se reemplazan los medidores de potencia por el calorímetro COHERENT LM-100 que manda la señal de la potencia en forma análoga a un osciloscopio *Tektronix* TDS 2024 y se coloca un chopper óptico entre ambos espejos; introduciendo la muestra de gas de  $CH_3OH$  en la celda de absorción (celda fotoacústica) a una presión entre 26 y 121

mTorr, se hizo pasar el haz a través de la cavidad acústica; en el láser se barren las bandas de emisión (figura 2.5) girando el tornillo micrométrico y simultáneamente se registra la señal fotoacústica del gas por medio de un micrófono y la potencia del calorímetro en el osciloscopio.

La señal del micrófono se obtiene haciendo detección en fase por medio del lock-in con una señal de referencia de 650Hz con lo que se elimina un porcentaje del ruido en la señal. El barrido de las bandas de emisión se hizo girando el tornillo micrométrico del láser a una velocidad constante; sin embargo, este giro no fue continuo ya que el osciloscopio guarda segmentos del barrido dependiendo de la escala ajustada, por lo que se tomaron fragmentos de cada espectro por separado y al final se juntaron en un solo gráfico.

Los ejes de cada gráfico representan diferentes unidades; el eje horizontal corresponde al número de muestra del osciloscopio que representa el barrido del tornillo micrométrico del láser mientras que el eje vertical representa la intensidad de la señal como voltaje en el osciloscopio, para el caso de la potencia del láser, esta unidad es igual a los Watts que midió el calorímetro.

La figura (2.8) muestra el espectro fotoacústico del  $CH_3OH$  en la banda 10P, el cual abarca la región entre las  $10.4\mu m$  y  $11.0\mu m$ . Esta banda de emisión láser casi no presenta señal fotoacústica, salvo por las líneas 10P12, 10P16 y 10P18, aunque muy débil a pesar de la potencia alta del láser.

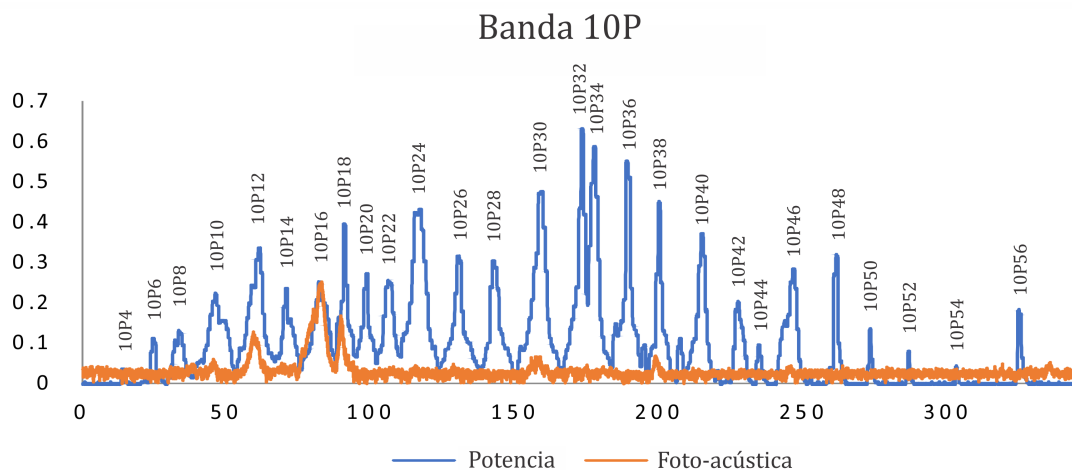


Figura 2.8: Espectro fotoacústico del alcohol metílico en la banda 10P.

El espectro fotoacústico en la figura (2.9) corresponde a la banda 10R y abarca la región entre las  $10.0\mu m$  y  $10.4\mu m$ ; las líneas que presentaron mayor intensidad de la señal fotoacústica fueron la 10R32, 10R34 y 10R38, siendo la 10R34 la más intensa

de todos los espectros, a pesar de su potencia baja, la señal fotoacústica sobrepasó la escala del osciloscopio.

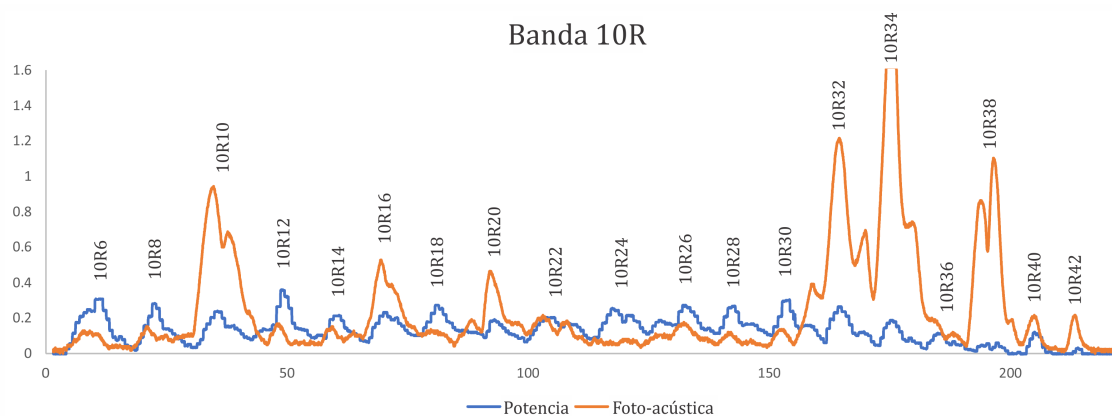


Figura 2.9: Espectro fotoacústico del alcohol metílico en la banda 10R.

El espectro fotoacústico que se muestra en la figura (2.10) corresponde a la banda 9P y abarca la región entre las  $9.4\mu\text{m}$  y  $9.9\mu\text{m}$ ; siendo las líneas 9P34 y 9P36 las que presentaron mayor intensidad en la señal fotoacústica del gas.

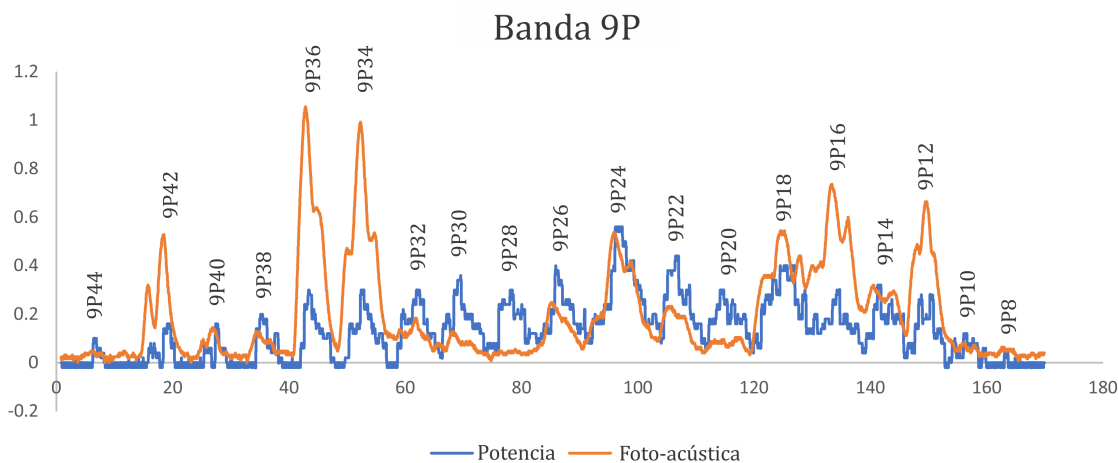


Figura 2.10: Espectro fotoacústico del alcohol metílico en la banda 9P.

Por último, la figura (2.11) muestra el espectro fotoacústico del  $\text{CH}_3\text{OH}$  en la banda 9R a la que no se le agregaron etiquetas debido a la dificultad para distinguir cada una de las líneas de emisión del láser por la cercanía de una con otra; este efecto puede atribuirse a que la alineación del láser no es la más óptima para esa banda, sin embargo se incluye este espectro para mostrar que las líneas con mayor intensidad



de la señal fotoacústica son las primeras, tomando en cuenta que el espectro en esa banda se recorrió de izquierda a derecha, empezando por la línea 9R2 y finalizando en la 9R52.

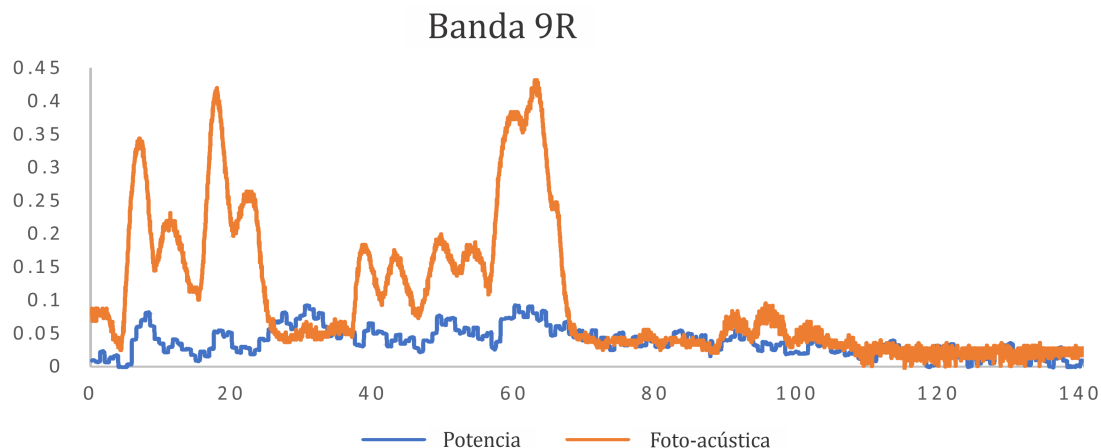


Figura 2.11: Espectro fotoacústico del alcohol metílico en la banda 9R.

Una vez obtenidos los espectros fotoacústicos en todas las bandas de emisión del láser de  $CO_2$ , se observó que el  $CH_3OH$  absorbe con mayor intensidad la banda 10R, particularmente las líneas 10R34 y 10R38 que corresponden a las frecuencias 29,511,066.6762 MHz y 29,576,545.1250 MHz[17] respectivamente, ya que con muy baja potencia del haz se obtiene una señal fotoacústica intensa, por esta razón se eligieron estas líneas para obtener sus perfiles de absorción en el  $CH_3OH$ .

### 2.3.2. Transmitancia del $CH_3OH$

Los perfiles de absorción del  $CH_3OH$  representan una medida de su transmitancia y para obtenerla se siguió el arreglo experimental de la figura (2.1) sintonizando el láser de  $CO_2$  en las líneas de emisión 10R34 y 10R38; introduciendo el gas de  $CH_3OH$  en la celda de absorción a distintas presiones se hizo pasar el haz láser a través de la cavidad y se registró el cambio en la potencia del haz a la entrada y a la salida de la celda con los medidores de potencia PM.

A diferencia de los espectros fotoacústicos, los perfiles de absorción del  $CH_3OH$  se obtienen haciendo un barrido fino de las frecuencias en las que se sintoniza el láser de  $CO_2$ , para esto se aplica una rampa voltaje al piezoeléctrico del láser que desplaza el espejo final modificando la longitud de la cavidad óptica; de este modo se barre una sola frecuencia pasando por los distintos modos de vibración de la molécula de  $CO_2$  en la cavidad del láser. Una rampa de voltaje aplicada al piezoeléctrico dura aproximadamente dos minutos y va desde -2V hasta +2V la cual se obtiene por medio de un generador de funciones *hp* 3310A. Los barridos obtenidos en una rampa son de hasta 200MHz alrededor de la posición de sintonía del láser.

En la figura (2.12) se muestra el cambio en la potencia del haz registrado por el medidor 1 (rojo) antes de la celda y el medidor 2 (azul) a la salida de la celda al aplicar una rampa de voltaje ascendente y descendente al piezoeléctrico del láser. El número de muestra es la medida de la potencia registrada por ambos calorímetros en un tiempo dado del barrido del espejo del láser.

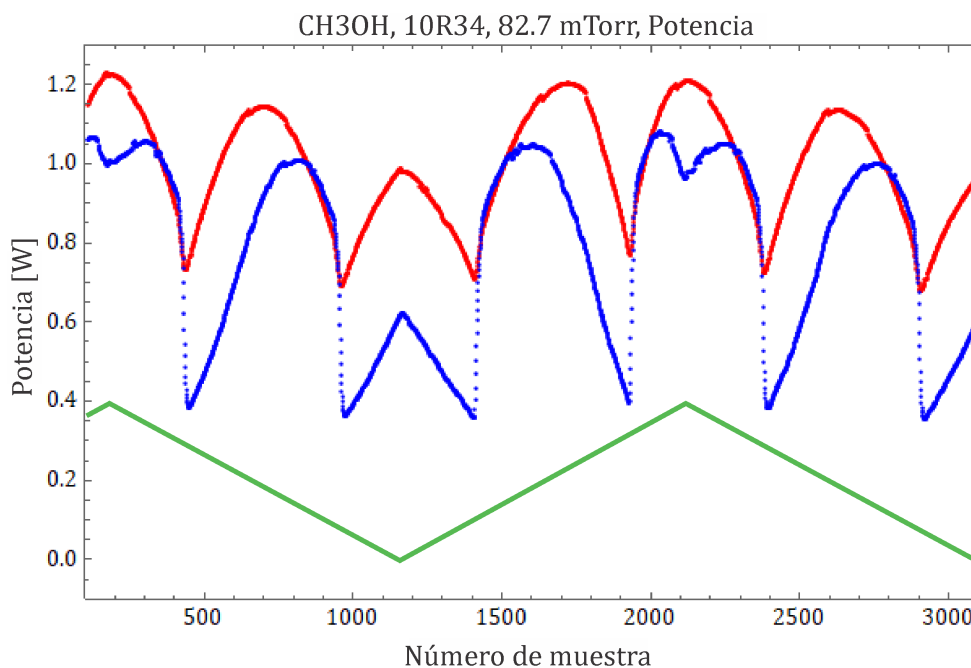


Figura 2.12: Potencia registrada por los medidores 1 (rojo) y 2 (azul) al desplazar el espejo del láser de  $CO_2$  aplicando varias rampas de voltaje al piezoeléctrico.

El espejo final en la cavidad óptica del láser se desplaza en una dirección cuando la rampa de voltaje es creciente y se desplaza en el sentido opuesto cuando la rampa es decreciente, de este modo, la potencia medida en una rampa de voltaje será el reflejo de la potencia medida en la rampa anterior. Cada segmento delimitado por las rampas de voltaje muestran dos puntos donde la potencia alcanza un mínimo y vuelve a crecer, estos cambios se deben a los saltos de modo en la cavidad del láser, por lo que el espejo final pasa por tres modos distintos en una sola rampa de voltaje.

La medición de la potencia del haz láser se registra independientemente en cada medidor con un número de muestra, al ser independientes, ambos medidores deben iniciar la captura de datos al mismo tiempo para que las muestras correspondan al mismo evento que se está midiendo, tomando en cuenta esto, al iniciar el barrido se bloquea el haz y cuando comienza la captura de datos se desbloquea para tener una referencia en ambos medidores del cambio en la potencia y del mismo modo se bloquea el haz al final del barrido para poder empatar los datos de ambos calorímetros. Por otro lado, al comparar las potencias uno esperaría que la potencia del medidor 1 siempre fuese mayor a la del medidor 2 (puesto que se pierde potencia al atravesar la celda), sin embargo esto no ocurre debido al efecto que tiene el divisor de haz de transmitir menor cantidad de luz que la reflejada, por lo tanto, el efecto del divisor tiene un peso al momento de comparar los valores de un medidor con otro y que llamaremos *factor óptico*.

El haz que llega a los medidores pasa por diferentes elementos en el experimento, por lo que la potencia medida en el calorímetro 1 ( $P_1$ ) y la potencia medida en el calorímetro ( $P_2$ ) la representamos como:

$$P_1 = t I_0 \quad (2.1)$$

$$P_2 = r c T I_0 \quad (2.2)$$

Donde  $t$  es el coeficiente que se le asignó a la parte transmitida de la radiación en el divisor de haz y  $r$  a la parte reflejada,  $c$  es la contribución de las ventanas en la celda de absorción y  $T$  es el valor de la transmitancia de la muestra cuando el haz atraviesa la celda; el término  $I_0$  corresponde a la intensidad inicial del haz y depende de la frecuencia en la que está sintonizado el láser de  $CO_2$ , es decir:  $I_0 = I_0(\nu)$  y cambia conforme se mueve el piezoeléctrico.

De esta forma, la razón entre  $P_2$  y  $P_1$  resulta en:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{r c}{t} T \quad (2.3)$$

El término  $\frac{r_c}{t}$  de la ec. (2.3) corresponde al *factor óptico* del espectroscopio y estará presente en todos los perfiles de absorción del  $CH_3OH$ . La figura (2.13) muestra la razón de  $P_2/P_1$  conforme cambia el voltaje en el piezoeléctrico y representa la transmitancia de la muestra.

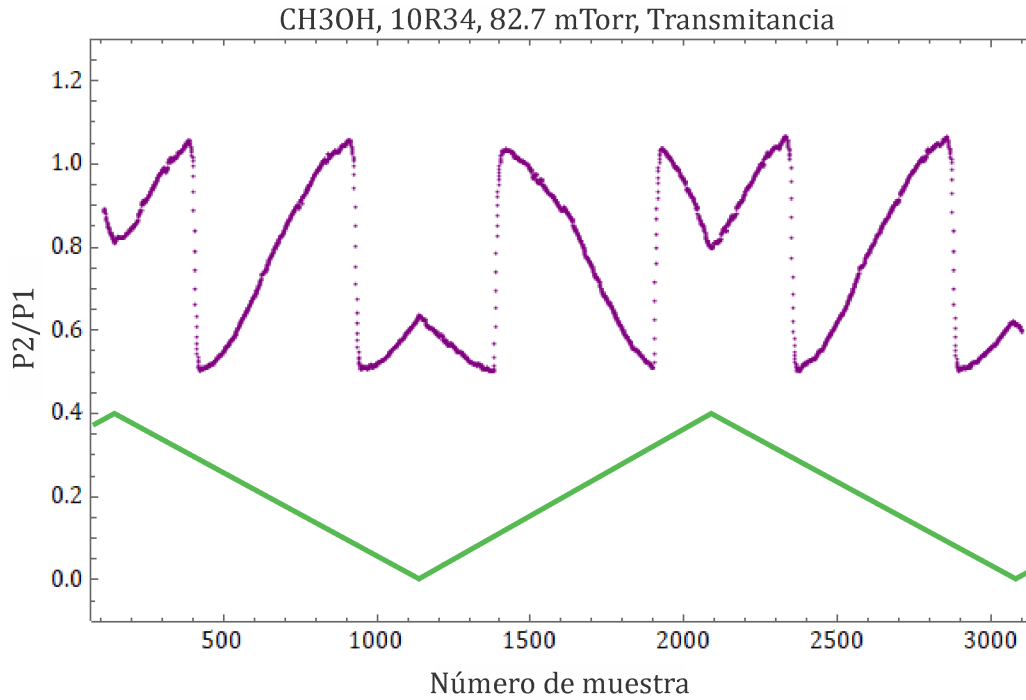


Figura 2.13: Cambio en la transmitancia del  $CH_3OH$  al desplazar el espejo del láser de  $CO_2$  aplicando varias rampas de voltaje al piezoeléctrico.

Los perfiles de absorción del  $CH_3OH$  en la línea de emisión que esté sintonizado el láser de  $CO_2$  son los segmentos de la curva  $P_2/P_1$  entre saltos de modo dentro de los intervalos que comprenden las rampas de voltaje del piezoeléctrico.

# Capítulo 3

## Resultados

En esta sección se presentan las transmitancias del  $CH_3OH$  en las líneas de emisión láser 10R34 y 10R38 para distintas presiones de la muestra en la celda de absorción y en cada espectro se agrega una tabla con los parámetros para ajustar la función que caracteriza cada perfil de absorción de la muestra. También se presenta una medición del factor óptico de la celda de absorción vacía en las líneas de emisión del láser de  $CO_2$  y al final se hace un análisis de la dependencia de los parámetros del ajuste con la presión del gas y el número de partículas en la celda.

### 3.1. Perfiles de absorción del $CH_3OH$

Los perfiles de absorción del  $CH_3OH$  se obtuvieron a partir de su transmitancia en función de la frecuencia de sintonía del láser de  $CO_2$ ; la transmitancia se obtuvo registrando el cambio en la potencia del haz antes y después de atravesar la celda de absorción, barriendo las líneas de emisión que presentaron mayor señal fotoacústica, la 10R34 y 10R38 que corresponden a las frecuencias de 29.51 THz y 29.58 THz respectivamente para la molécula de  $C^{12}O_2^{16}$ [17]; para cada línea láser se obtuvieron nueve barridos a distintas presiones y en cada uno se muestran cinco intervalos donde el voltaje del piezoeléctrico es creciente y cinco donde es decreciente, la longitud de los segmentos de cada rampa de voltaje es de aproximadamente mil muestras. La figura (3.1) muestra la potencia del haz medida por el calorímetro 1 (rojo) y el calorímetro 2 (azul) para una presión promedio del gas en la celda de 21.6(2) mTorr sintonizando el láser en la línea 10R34.

Al inicio y al final de la toma de datos se bloqueó el paso del haz de tal modo que se registrara un salto en la potencia medida por los calorímetros, así se tiene una referencia de que ambos medidores están registrando el mismo evento. El tiempo de captura en cada espectro depende del número de rampas de voltaje que se tomen y de la velocidad con la que el piezoeléctrico haga el barrido; para estos espectros, el tiempo promedio fue de trece minutos.

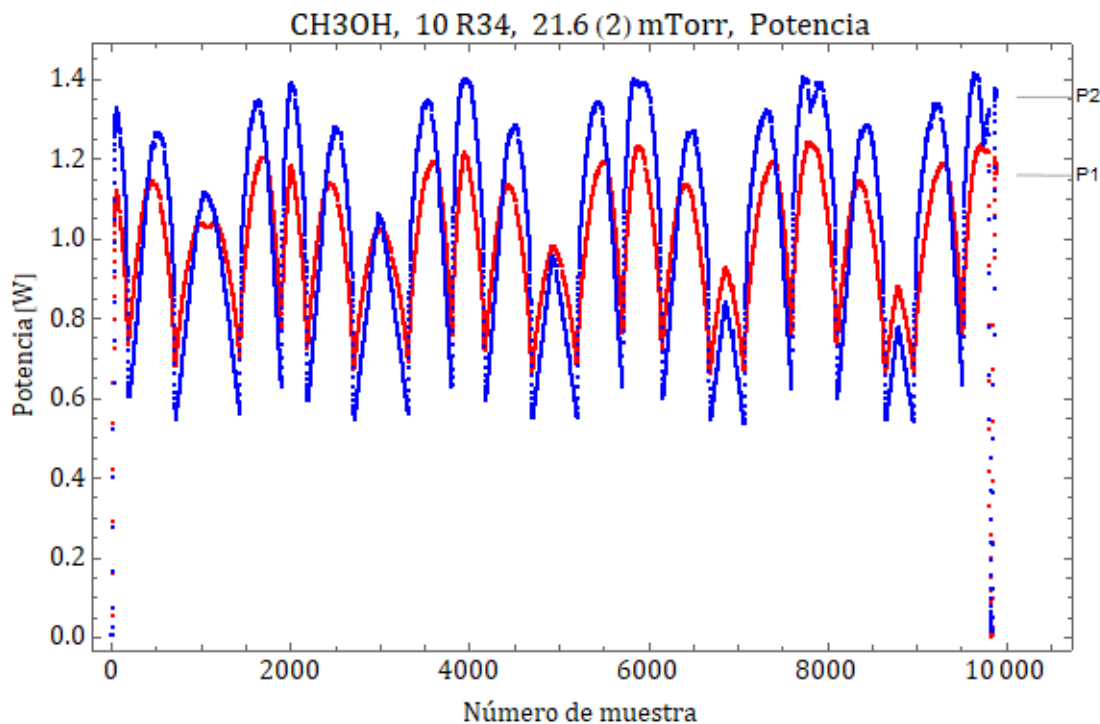


Figura 3.1: Potencia medida en los calorímetros 1 y 2 para el  $CH_3OH$  en la celda de absorción a una presión promedio de 21.6(2) mTorr.

El intervalo entre cero y mil muestras de la figura (3.1) muestra el cambio en la potencia del haz al pasar por dos saltos de modo en la cavidad láser cuando se barre el espejo final en una dirección, de tal modo que el siguiente intervalo, entre mil y dos mil muestras, se observa más o menos el mismo cambio en la potencia pero invertido debido a que el espejo se barre en la dirección opuesta y esto se repite en los intervalos sucesivos. Una vez registradas las potencias  $P_1$  y  $P_2$  en cada calorímetro, se obtiene la transmitancia haciendo el cociente entre  $P_2/P_1$ ; la figura (3.2) muestra esta razón.

Una vez obtenida la transmitancia, se identifican los segmentos que se encuentran entre dos saltos de modo y sobre estos se ajusta la función que los caracteriza; estos intervalos se escogen por ser los de mayor longitud y corresponden a las regiones donde la rampa de voltaje del piezoeléctrico es ascendente o descendente; de esta forma se distinguen dos conjuntos, segmentos pares e impares, donde la transmitancia es creciente o decreciente. La figura (3.3) muestra la diferencia entre ambos conjuntos distinguiendo los segmentos pares en color cian de los segmentos impares en color azul y en la figura (3.4) se compara el ajuste al promedio de los segmentos pares con el promedio de los segmentos impares. Los ajustes a los segmentos pares se hizo invirtiendo el orden los datos de tal modo que todos los segmentos tuvieran la misma orientación ya que el programa de *Mathematica* con el que se hicieron dichos ajustes no podía ajustar los segmentos pares con su orientación original.

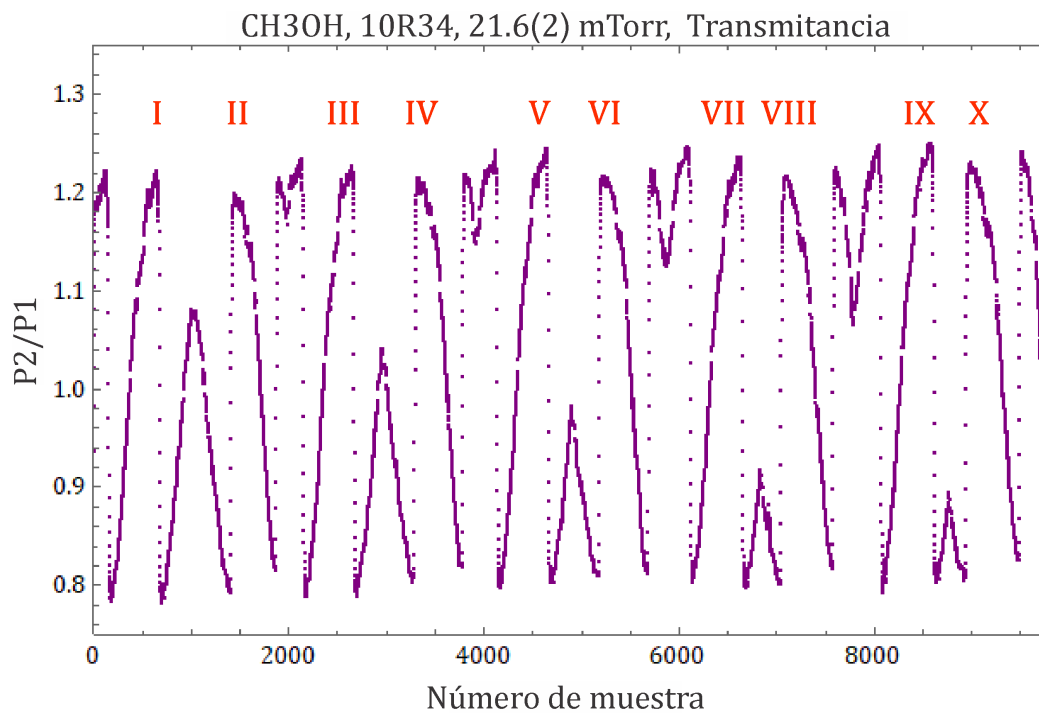


Figura 3.2: Selección de los segmentos de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 21.6(2) mTorr.

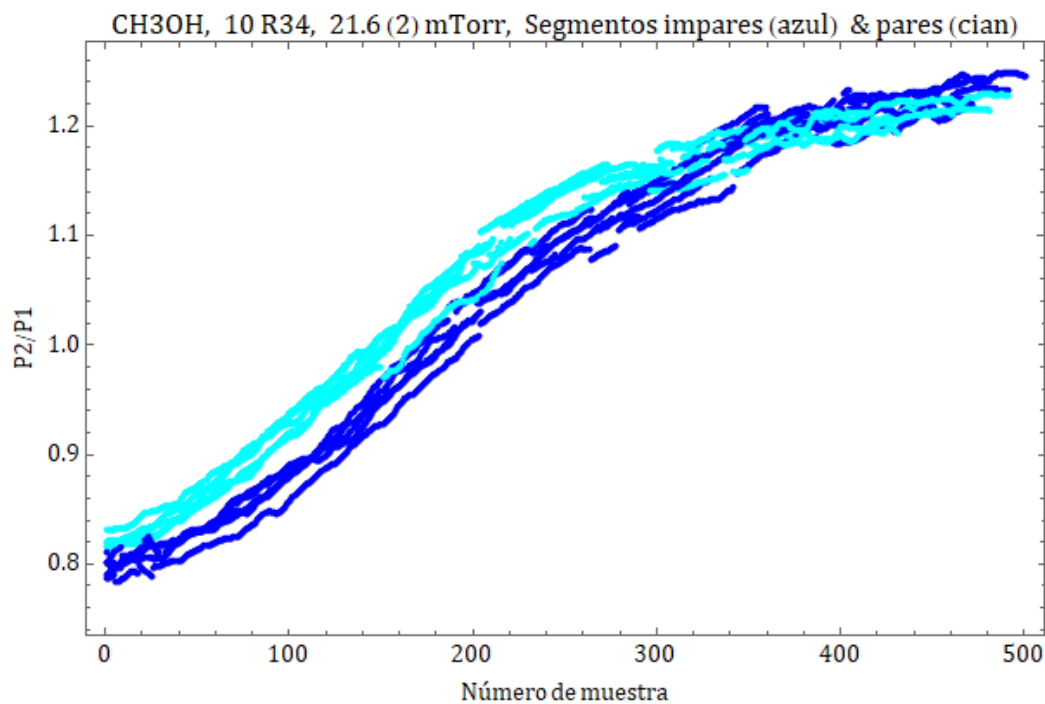


Figura 3.3: Segmentos de la transmitancia del  $CH_3OH$  a una presión promedio de 21.6(2) mTorr, sintonizados en la línea láser 10R34.

Para ajustar una función a cada uno de los segmentos de la transmitancia se desarrolló un modelo partiendo de la ley de Beer, sabiendo que para estas líneas hay absorción:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad (3.1)$$

En este caso es de nuestro interés modelar el coeficiente de absorción  $\alpha$  para este gas en particular; tomando como hipótesis de la ley de Beer que el coeficiente de absorción depende de la densidad de moléculas del gas y que a su vez son moléculas que se encuentran en un nivel de energía capaz de absorber la radiación, por decir, en un nivel  $n_i$ , por la distribución de Maxwell-Boltzmann tenemos que dicho número es proporcional a:

$$\alpha \propto n_i \propto e^{-\frac{E}{kT}} \quad (3.2)$$

Y además, sabiendo que para esta región del espectro se excitan principalmente los modos rotovibracionales de las moléculas, tenemos que la energía de las moléculas es principalmente energía cinética, por lo que:

$$e^{-\frac{E}{kT}} = e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (3.3)$$

Como se describió en la sección 1.2.2, al considerar el efecto Doppler debido al movimiento térmico de las moléculas, podemos expresar la ecuación (3.3) en términos de la frecuencia de la radiación que observan las moléculas del gas como:

$$e^{-\frac{mc^2}{2kT} \left( \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \right)^2} = e^{-\left( \frac{\omega - \omega_0}{\delta_D/2} \right)^2} \quad (3.4)$$

Con  $\delta_D$  el ensanchamiento Doppler; sin embargo, la expresión anterior está en términos de la frecuencia y en nuestros espectros no se mide directamente la frecuencia, sino un "numero de muestra" que representa una medición en un momento dado del barrido del espejo del láser, por lo que decimos que  $\omega \propto x$  el numero de muestra, donde la igualdad se obtendría por un factor de proporcionalidad que desconocemos pero que depende del piezoeléctrico del láser; de igual modo  $\omega_0 \propto \mu$  y al sustituir  $\delta_D/2$  por  $x_0$  se tiene:

$$\alpha l = Ae^{-\left( \frac{x - \mu}{x_0} \right)^2} \quad (3.5)$$



De este modo se tiene una expresión que modela los procesos de absorción de la radiación en el  $CH_3OH$ ; sin embargo, por si sola, esta expresión no ajusta del todo cada uno de los segmentos de la transmitancia por lo que se le tuvo que multiplicar por un término  $e^B$  de tal modo que ajustase mejor cada segmento:

$$\frac{P_2}{P_1} = e^B \cdot e^{-Ae^{-\left(\frac{x-\mu}{x_0}\right)^2}} \quad (3.6)$$

Así, la función que se ajustó a cada segmento seleccionado de la transmitancia (fig. 3.2) es de la forma:

$$G(x) = e^{B-Ae^{-\left(\frac{x-\mu}{x_0}\right)^2}} \quad (3.7)$$

Que es una composición de la ley de Beer (1.4) con la forma de una distribución de frecuencias debida al ensanchamiento por el efecto Doppler (1.16) a la que denominamos como *Beer-Gauss*. El parámetro  $A$  representan la absorbancia de la muestra,  $x_0$  y  $\mu$  son el ensanchamiento Doppler por temperatura y la posición de sintonía láser respectivamente; por otro lado, el parámetro  $B$  se piensa como un factor de opacidad del gas que cuantifica la contribución de procesos no absorbentes en la muestra como el esparcimiento del haz en la muestra o reflexiones internas dentro de la cavidad.

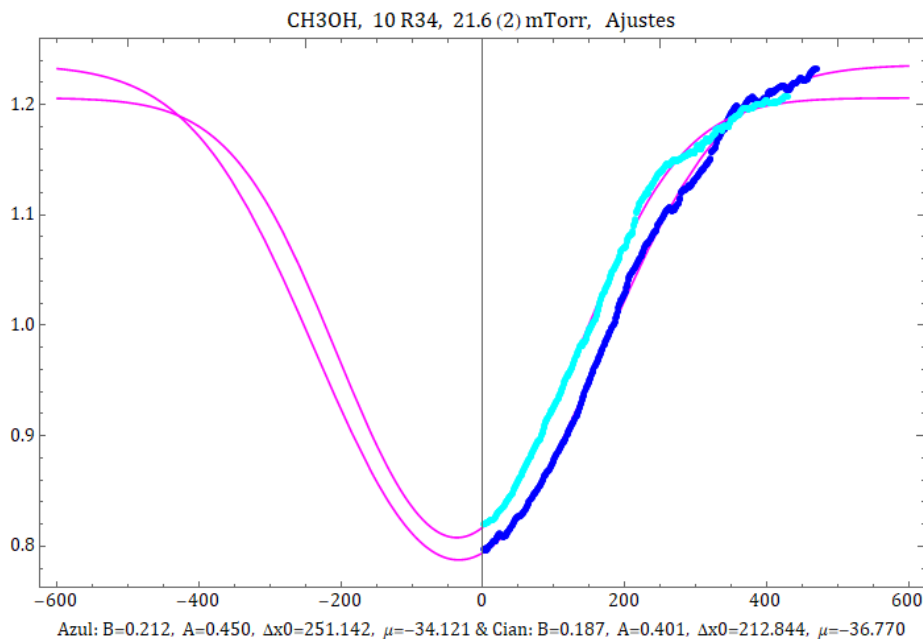


Figura 3.4: Ajuste al promedio de los segmentos pares e impares de la transmitancia del  $CH_3OH$  a una presión promedio de 21.6(2) mTorr, sintonizados en la línea 10R34.

En la figura (3.4) se comparan los ajustes al promedio de los segmentos pares e impares de la figura (3.3) con la muestra en la celda de absorción a una presión promedio de 21.6(2) mTorr; cada uno representa el perfil de absorción del  $CH_3OH$  con la rampa de voltaje en el piezoeléctrico creciente y decreciente.

De igual modo, en la figura (3.5) se muestra el registro de la potencia medida en los calorímetros 1 y 2 al barrer el espejo del láser aplicando varias rampas de voltaje al piezoeléctrico, sintonizando el láser en la línea 10R38 y en la figura (3.6) se muestra su transmitancia para una presión promedio de 20.8(4) mTorr.

De esta forma, para cada línea láser se obtuvieron nueve transmitancias a distintas presiones con diez ajustes cada una, cinco donde la rampa de voltaje es creciente (segmentos impares) y cinco donde es decreciente (segmentos pares). Cada transmitancia viene acompañada de una tabla con los parámetros para ajustar cada segmento y al final se promedian los segmentos pares, impares y todos juntos. La desviación estándar de los ajustes para los espectros en la línea 10R34 se encuentra entre 0.004 y 0.007 y el factor de correlación  $R^2$  entre 0.9976 y 0.9995; para la línea 10R38 estos valores se encuentran entre 0.003 y 0.005 con  $R^2$  entre 0.9987 y 0.9996 los cuales se obtuvieron tomando un ajuste de un segmento consecutivo en cada transmitancia.

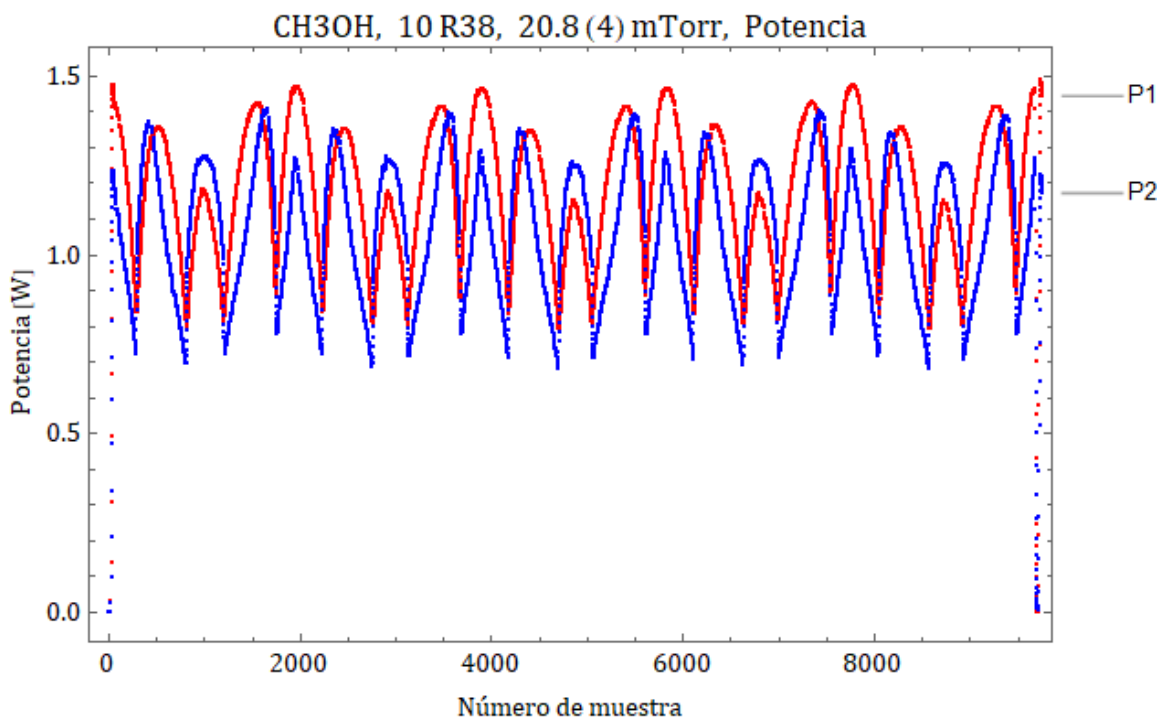


Figura 3.5: Potencia en los calorímetros 1 y 2 para la línea 10R38.

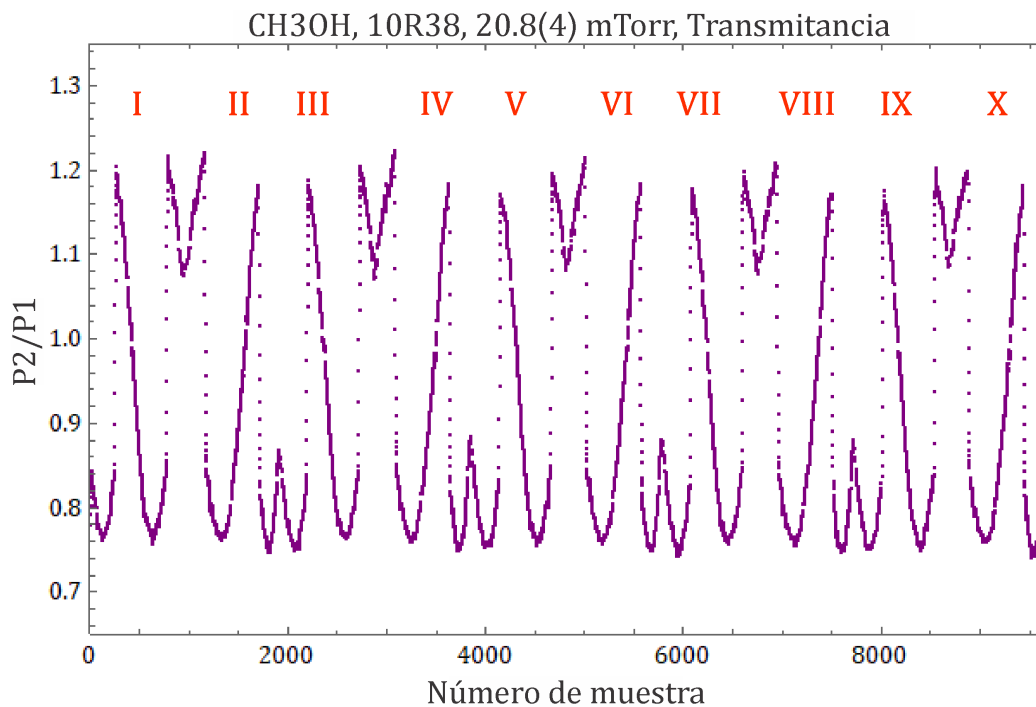


Figura 3.6: Selección de los segmentos de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 20.8(4) mTorr.

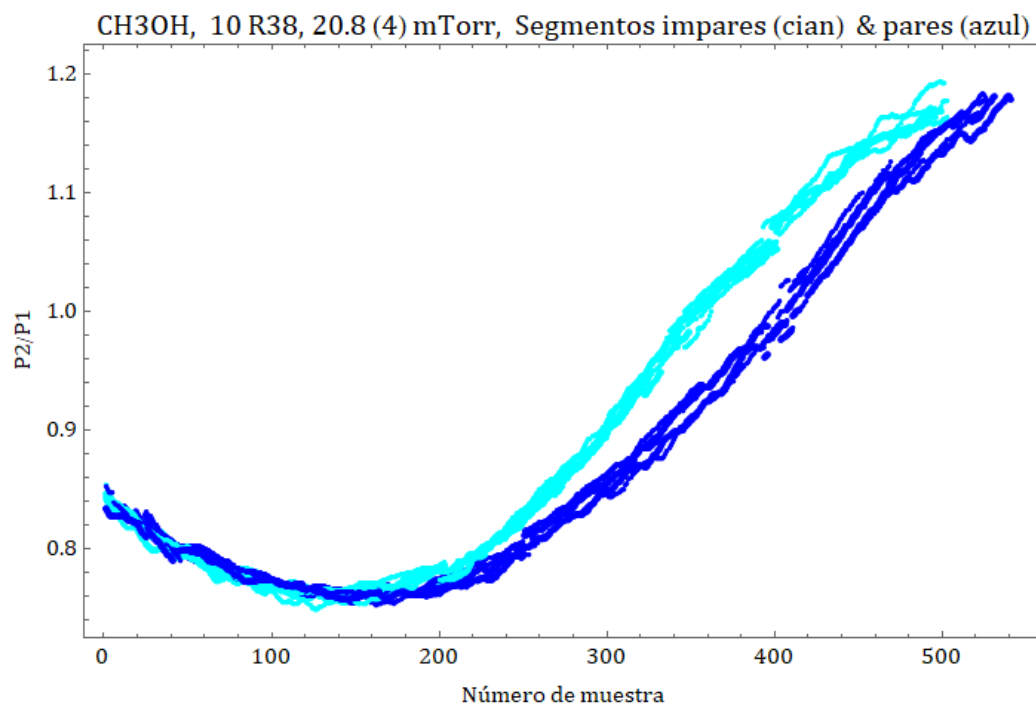


Figura 3.7: Segmentos de la transmitancia del  $CH_3OH$  a una presión promedio de 20.8(4) mTorr en la celda de absorción sintonizando el láser en la línea 10R38.

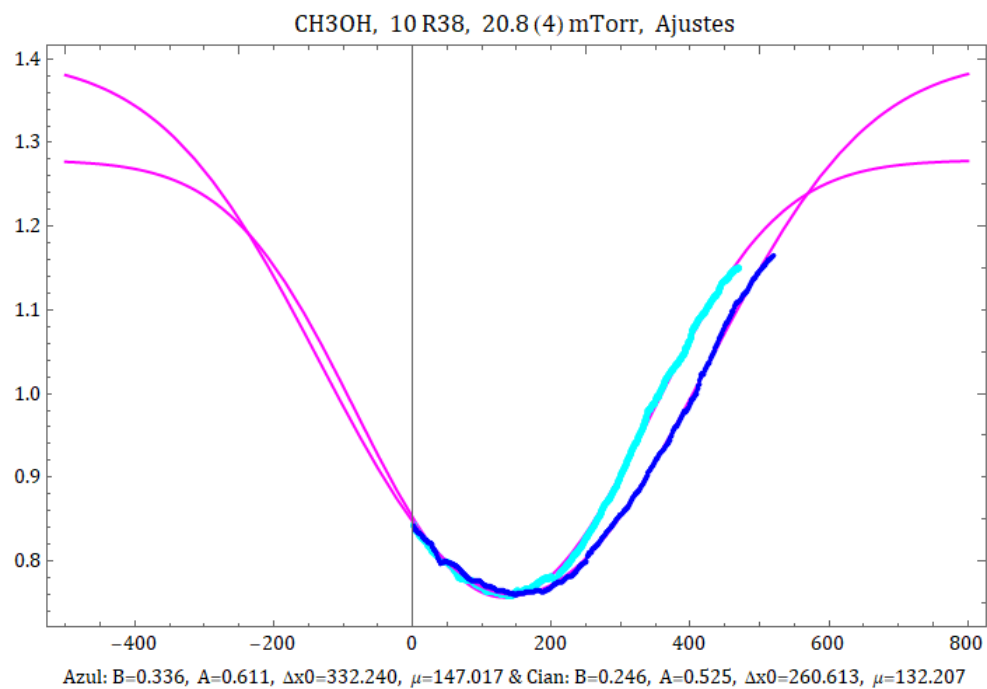


Figura 3.8: Ajuste al promedio de los segmentos pares e impares de la transmitancia del  $CH_3OH$  a una presión promedio de 20.8(4) mTorr en la línea láser 10R38.

### 3.1.1. Corridas en la línea 10R34

A continuación se muestran las transmitancias del  $CH_3OH$  en la línea láser 10R34 que corresponde a la frecuencia de 29.51 THz tomadas a distintas presiones en la celda de absorción y los parámetros para ajustar la función (3.7) a los segmentos indicados.

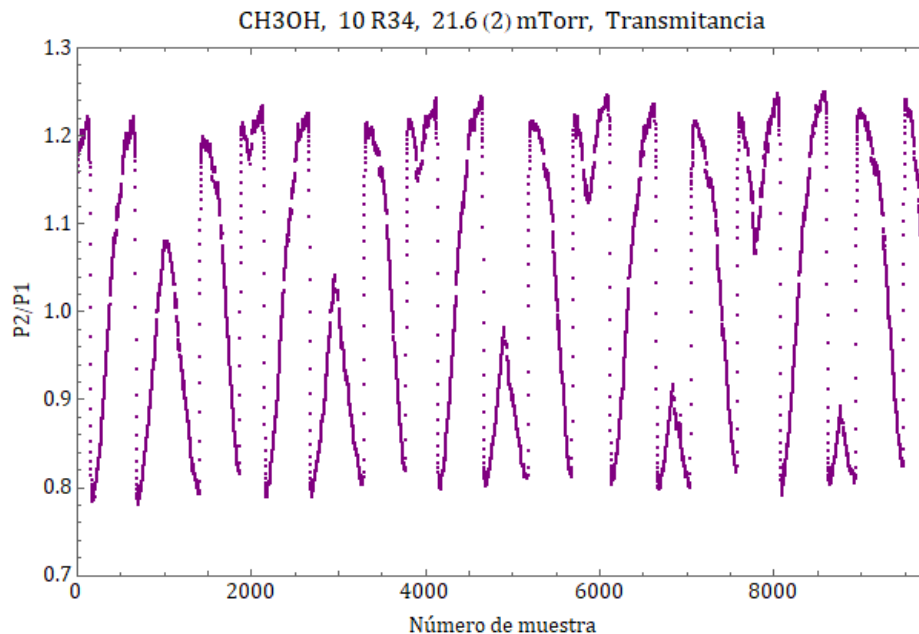


Figura 3.9: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 21.6(2) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.200	0.452	253.977	-31.124	21.5
II	0.178	0.389	195.039	-21.274	21.5
III	0.206	0.454	245.579	-44.167	21.3
IV	0.189	0.403	204.963	-36.295	21.3
V	0.219	0.450	241.023	-29.215	21.7
VI	0.195	0.423	215.452	-44.675	21.7
VII	0.214	0.445	260.474	-35.058	21.7
VIII	0.194	0.422	250.813	-58.918	21.7
IX	0.227	0.464	264.082	-37.635	21.7
X	0.203	0.430	248.304	-70.544	21.7
Promedio impares	0.213(11)	0.453(7)	253(10)	-35(6)	21.6(2)
Promedio pares	0.192(9)	0.413(17)	223(25)	-46(19)	21.6(2)
Promedio de todos	0.203(15)	0.433(24)	238(24)	-41(15)	21.6(2)

Tabla 3.1: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 21.6(2) mTorr.

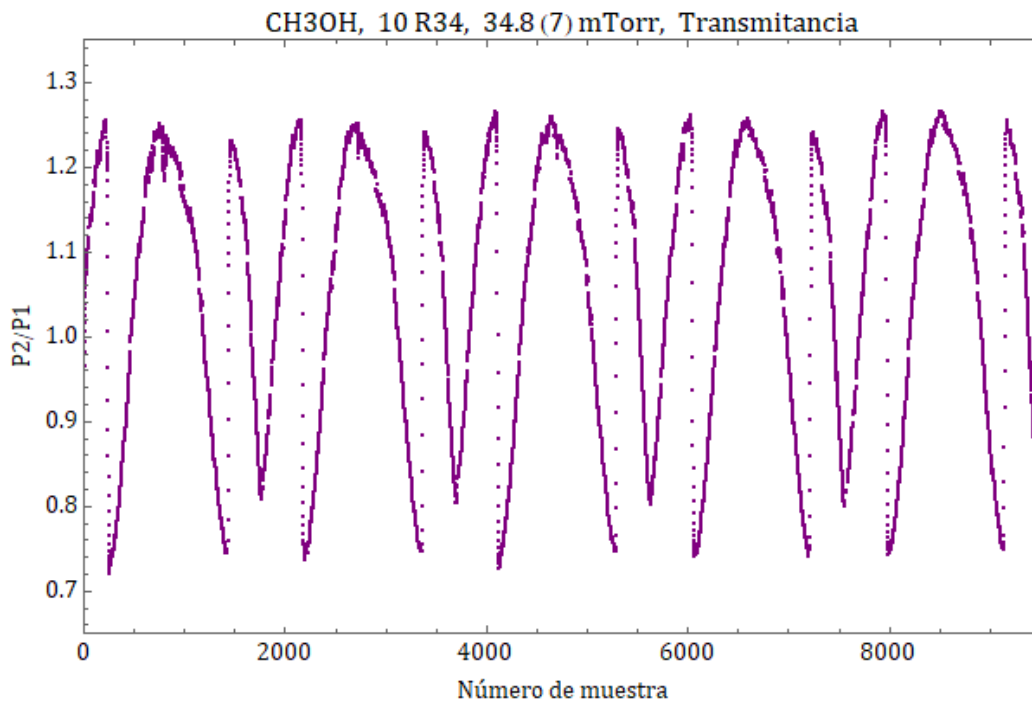


Figura 3.10: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 34.8(7) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.227	0.557	271.761	-34.066	33.7
II	0.202	0.528	300.103	-59.751	33.7
III	0.238	0.556	284.135	-38.770	35.0
IV	0.203	0.533	300.740	-65.114	35.0
V	0.239	0.567	287.507	-45.912	35.3
VI	0.216	0.549	317.786	-77.842	35.3
VII	0.238	0.561	286.662	-45.254	35.4
VIII	0.220	0.573	322.682	-88.665	35.4
IX	0.245	0.564	288.252	-46.970	34.5
X	0.225	0.544	300.370	-58.809	34.5
Promedio impares	0.237(7)	0.561(5)	284(7)	-42(6)	34.8(7)
Promedio pares	0.213(10)	0.545(17)	308(11)	-70(13)	34.8(7)
Promedio de todos	0.225	0.553(15)	296(16)	-56(17)	34.8(7)

Tabla 3.2: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 34.8(7) mTorr.

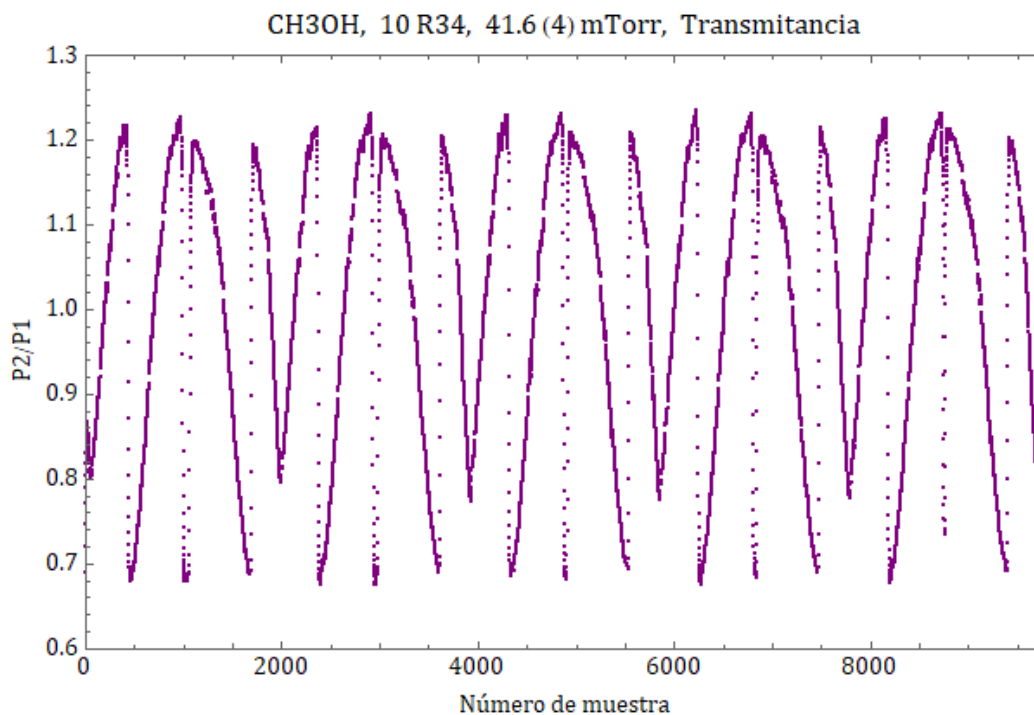


Figura 3.11: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 41.6(4) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.216	0.639	294.722	-60.669	41.0
II	0.183	0.601	303.790	-69.970	41.0
III	0.214	0.606	276.552	-29.157	41.7
IV	0.185	0.596	304.028	-74.590	41.7
V	0.221	0.630	295.658	-57.315	41.6
VI	0.189	0.596	307.567	-69.988	41.6
VII	0.220	0.627	294.517	-43.510	42.0
VIII	0.180	0.572	286.891	-53.002	42.0
IX	0.223	0.635	302.035	-53.945	41.7
X	0.192	0.602	315.554	-73.300	41.7
Promedio impares	0.219(4)	0.627(13)	293(10)	-49(13)	41.6(4)
Promedio pares	0.186(5)	0.593(12)	304(10)	-68(9)	41.6(4)
Promedio de todos	0.202(18)	0.610(21)	298(11)	-59(14)	41.6(4)

Tabla 3.3: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 41.6(4) mTorr.

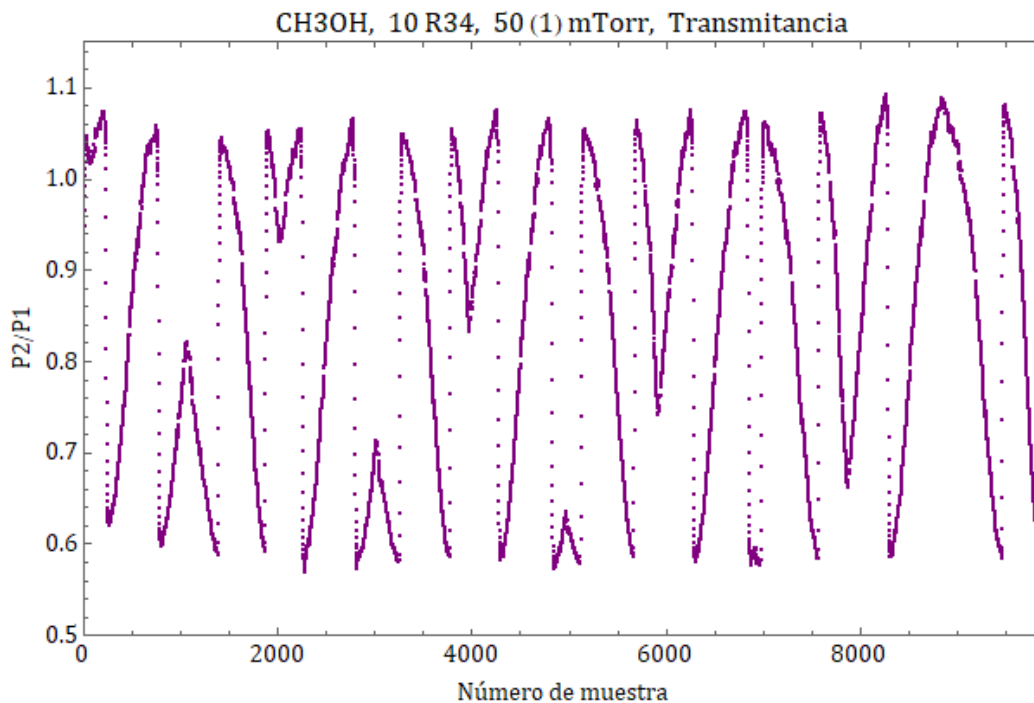


Figura 3.12: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 50(1) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.068	0.543	266.040	-13.574	48.0
II	0.041	0.576	226.800	-32.202	48.0
III	0.079	0.643	299.115	-43.938	50.1
IV	0.051	0.610	254.607	-40.568	50.1
V	0.085	0.650	297.090	-47.399	50.2
VI	0.055	0.619	270.242	-47.732	50.2
VII	0.087	0.654	300.809	-43.570	50.2
VIII	0.059	0.622	290.941	-52.722	50.2
IX	0.094	0.653	300.257	-51.173	50.2
X	0.067	0.628	295.633	-51.244	50.2
Promedio impares	0.083(10)	0.629(48)	293(15)	-40(15)	49.7(1.0)
Promedio pares	0.055(10)	0.611(21)	268(28)	-45(9)	49.7(1.0)
Promedio de todos	0.069(17)	0.620(36)	280(25)	-42(12)	49.7(1.0)

Tabla 3.4: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 50(1) mTorr.



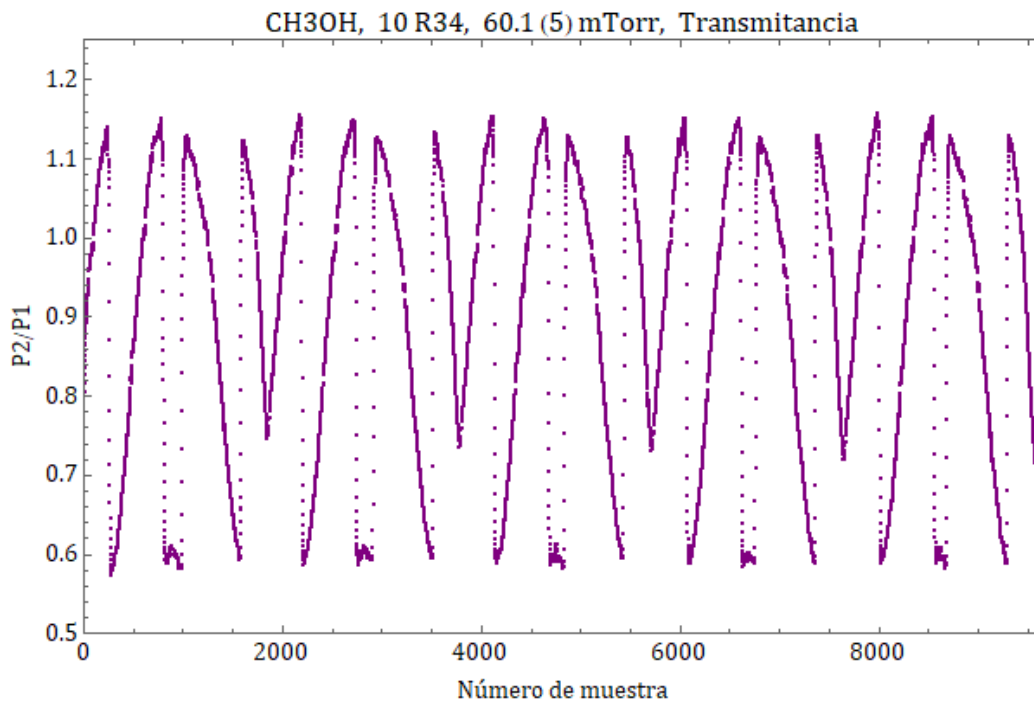


Figura 3.13: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 60.1(5) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.160	0.739	298.219	-47.898	60.1
II	0.124	0.695	310.156	-81.404	60.1
III	0.160	0.710	291.071	-41.782	60.5
IV	0.126	0.688	309.053	-71.810	60.5
V	0.167	0.722	296.424	-38.463	59.2
VI	0.123	0.678	303.748	-62.417	59.2
VII	0.167	0.731	309.023	-54.239	60.3
VIII	0.126	0.705	319.087	-76.170	60.3
IX	0.163	0.708	294.820	-38.210	60.3
X	0.120	0.683	310.161	-71.061	60.3
Promedio impares	0.163(4)	0.722(13)	298(7)	-44(7)	60.1(5)
Promedio pares	0.124(2)	0.690(10)	310(6)	-73(7)	60.1(5)
Promedio de todos	0.144(21)	0.706(20)	304(9)	-58(16)	60.1(5)

Tabla 3.5: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 60.1(5) mTorr.

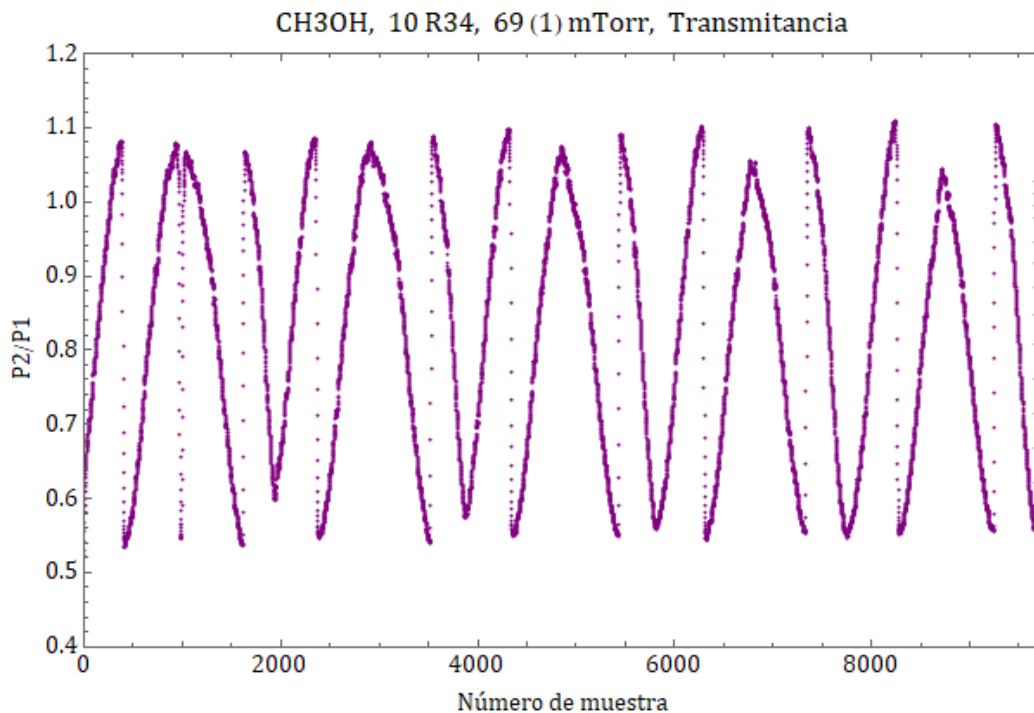


Figura 3.14: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 69(1) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.097	0.737	309.246	-38.327	70.3
II	0.071	0.730	326.447	-71.166	70.3
III	0.107	0.735	324.901	-42.847	69.7
IV	0.073	0.721	325.500	-71.543	69.7
V	0.110	0.747	331.021	-62.346	69.5
VI	0.068	0.699	330.911	-68.157	69.5
VII	0.103	0.741	328.686	-58.678	67.8
VIII	0.057	0.647	296.481	-25.264	67.8
IX	0.122	0.763	350.839	-69.491	68.2
X	0.065	0.666	319.613	-41.337	68.2
Promedio impares	0.108(9)	0.745(11)	329(15)	-54(13)	69.1(1.1)
Promedio pares	0.067(6)	0.693(35)	320(14)	-56(21)	69.1(1.1)
Promedio de todos	0.087(23)	0.719(37)	324(14)	-55(17)	69.1(1.1)

Tabla 3.6: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 69(1) mTorr.

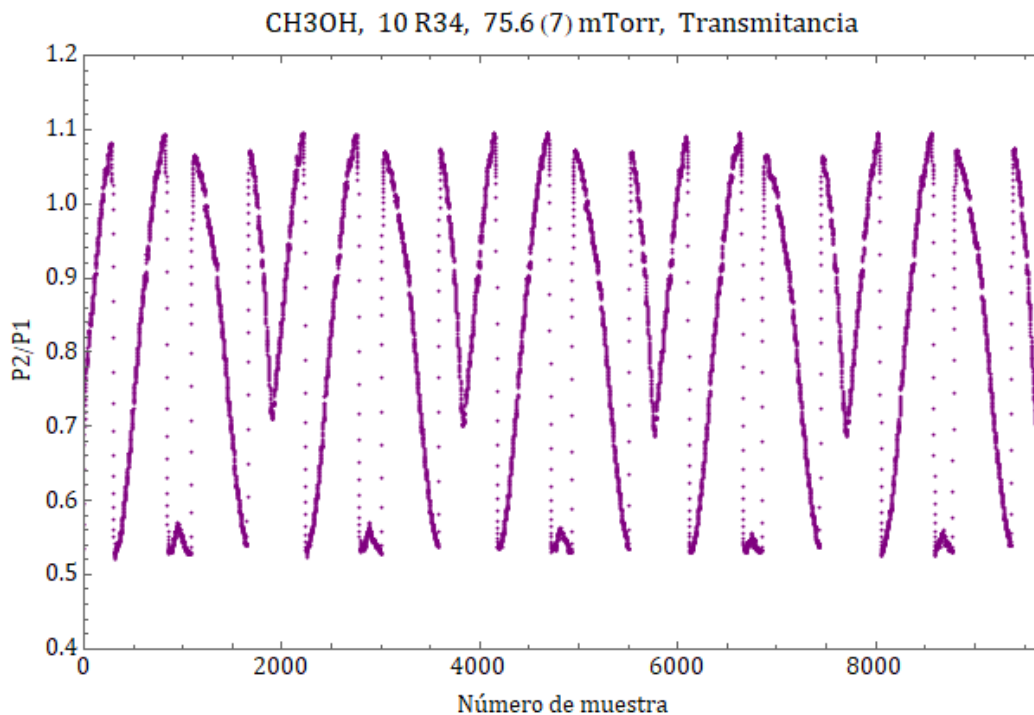


Figura 3.15: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 75.6(7) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.125	0.811	325.490	-59.850	74.9
II	0.079	0.761	326.550	-89.100	74.9
III	0.120	0.786	312.630	-50.806	75.2
IV	0.076	0.745	314.348	-74.376	75.2
V	0.126	0.801	320.451	-62.587	75.9
VI	0.088	0.798	344.987	-105.366	75.9
VII	0.119	0.798	312.841	-57.347	76.6
VIII	0.073	0.746	320.284	-74.782	76.6
IX	0.114	0.778	304.423	-43.483	75.5
X	0.079	0.744	321.404	-84.822	75.5
Promedio impares	0.121(5)	0.795(13)	315(8)	-55(8)	75.6(7)
Promedio pares	0.079(6)	0.759(23)	326(12)	-86(13)	75.6(7)
Promedio de todos	0.100(23)	0.777(26)	320(11)	-70(19)	75.6(7)

Tabla 3.7: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 75.6(7) mTorr.

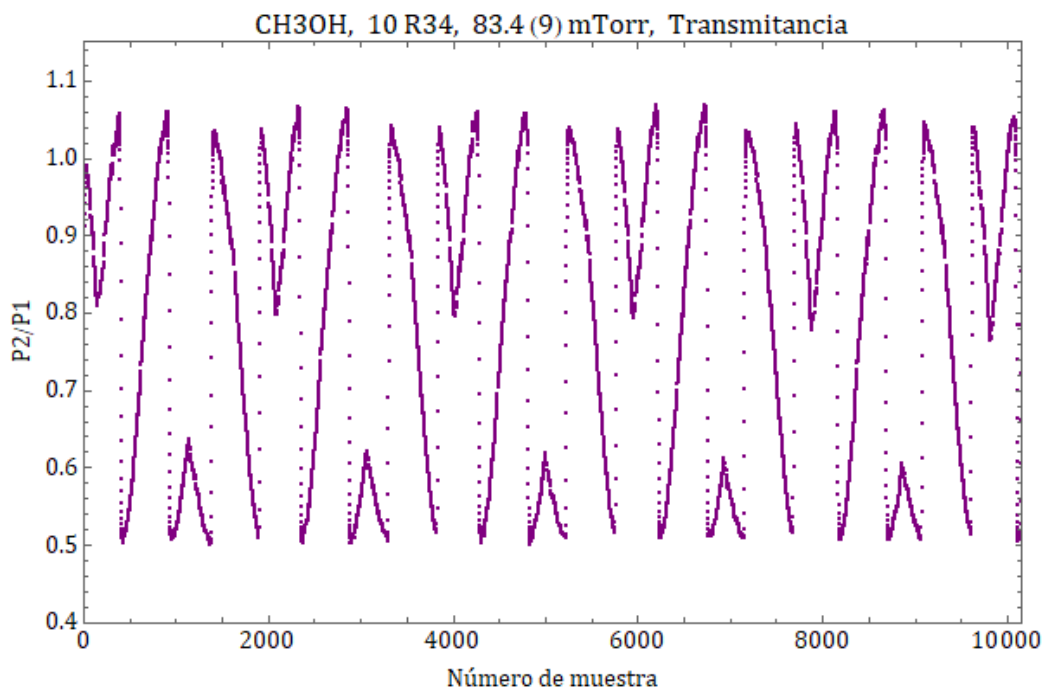


Figura 3.16: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 83.4(9) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.087	0.790	295.891	-32.576	84.0
II	0.050	0.768	294.252	-66.204	84.0
III	0.096	0.811	306.205	-51.319	84.6
IV	0.051	0.778	301.038	-80.145	84.6
V	0.103	0.824	322.147	-54.382	82.6
VI	0.052	0.773	299.451	-76.718	82.6
VII	0.103	0.802	303.534	-46.924	83.1
VIII	0.057	0.775	305.859	-74.473	83.1
IX	0.093	0.838	314.191	-72.084	82.7
X	0.049	0.737	282.276	-44.094	82.7
Promedio impares	0.096(7)	0.813(19)	308(10)	-51(14)	83.4(9)
Promedio pares	0.052(3)	0.766(17)	297(9)	-68(14)	83.4(9)
Promedio de todos	0.074(24)	0.790(30)	302(11)	-60(16)	83.4(9)

Tabla 3.8: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 83.4(9) mTorr.

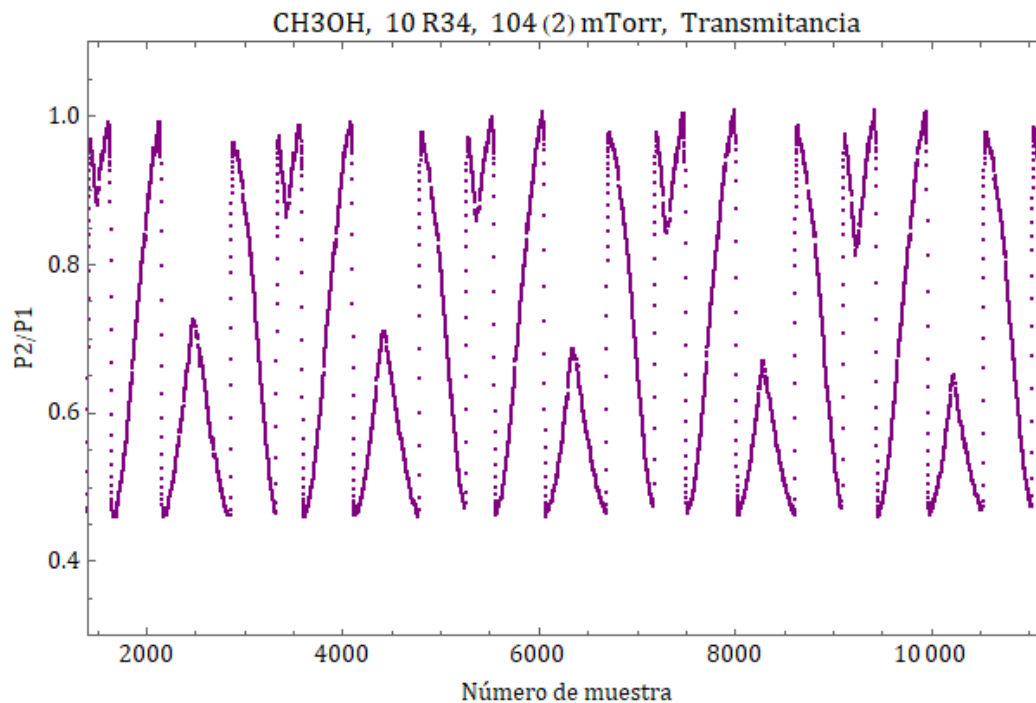


Figura 3.17: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 104(2) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.037	0.840	309.978	-39.047	106.0
II	-0.014	0.789	262.012	-53.819	106.0
III	0.042	0.839	309.239	-36.150	104.0
IV	0.004	0.822	289.219	-83.454	104.0
V	0.058	0.853	315.884	-46.995	104.0
VI	-0.002	0.785	274.658	-56.748	104.0
VII	0.040	0.827	297.656	-38.023	103.0
VIII	0.003	0.794	279.028	-60.836	103.0
IX	0.060	0.872	330.556	-55.968	101.0
X	0.002	0.776	279.606	-50.957	101.0
Promedio impares	0.047(11)	0.846(17)	313(12)	-43(8)	103.6(1.8)
Promedio pares	-0.001(7)	0.793(17)	277(10)	-61(13)	103.6(1.8)
Promedio de todos	0.023(27)	0.820(32)	295(22)	-52(14)	103.6(1.8)

Tabla 3.9: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a una presión promedio de 104(2) mTorr.

En las tablas 3.10 y 3.11 se muestran los promedios de los ajustes a los segmentos impares y pares a distintas presiones.

#	$B$ & error %	$A$ & error %	$x_0$ & error %	$\mu$ & error %	Presión (mTorr) & error %
1	0.213(11) $\rightarrow$ 5.16 %	0.453(7) $\rightarrow$ 1.55 %	253(10) $\rightarrow$ 7.51 %	-35(6) $\rightarrow$ 17.14 %	21.6(2) $\rightarrow$ 0.93 %
2	0.237(7) $\rightarrow$ 2.95 %	0.561(5) $\rightarrow$ 0.89 %	284(7) $\rightarrow$ 2.46 %	-42(6) $\rightarrow$ 14.29 %	34.8(7) $\rightarrow$ 2.01 %
3	0.219(4) $\rightarrow$ 1.83 %	0.627(13) $\rightarrow$ 2.07 %	293(10) $\rightarrow$ 3.41 %	-49(13) $\rightarrow$ 26.53 %	41.6(4) $\rightarrow$ 0.96 %
4	0.083(10) $\rightarrow$ 12.05 %	0.629(48) $\rightarrow$ 7.63 %	293(15) $\rightarrow$ 5.12 %	-40(15) $\rightarrow$ 37.50 %	49.7(1.0) $\rightarrow$ 2.01 %
5	0.163(4) $\rightarrow$ 2.45 %	0.722(13) $\rightarrow$ 1.80 %	298(7) $\rightarrow$ 2.35 %	-44(7) $\rightarrow$ 15.91 %	60.1(5) $\rightarrow$ 0.83 %
6	0.108(9) $\rightarrow$ 8.33 %	0.745(11) $\rightarrow$ 1.48 %	329(15) $\rightarrow$ 4.56 %	-54(13) $\rightarrow$ 24.07 %	69.1(1.1) $\rightarrow$ 1.59 %
7	0.121(5) $\rightarrow$ 4.13 %	0.795(13) $\rightarrow$ 1.64 %	315(8) $\rightarrow$ 2.54 %	-55(8) $\rightarrow$ 14.55 %	75.6(7) $\rightarrow$ 0.93 %
8	0.096(7) $\rightarrow$ 7.29 %	0.813(19) $\rightarrow$ 2.34 %	308(10) $\rightarrow$ 3.25 %	-51(14) $\rightarrow$ 27.45 %	83.4(9) $\rightarrow$ 1.08 %
9	0.047(11) $\rightarrow$ 23.40 %	0.846(17) $\rightarrow$ 2.01 %	313(12) $\rightarrow$ 3.83 %	-43(8) $\rightarrow$ 18.60 %	103.6(1.8) $\rightarrow$ 1.74 %

Tabla 3.10: Promedios de los ajustes a los segmentos impares a distintas presiones.

#	$B$ & error %	$A$ & error %	$x_0$ & error %	$\mu$ & error %	Presión (mTorr) & error %
1	0.192(9) $\rightarrow$ 4.69 %	0.413(17) $\rightarrow$ 4.12 %	223(25) $\rightarrow$ 11.21 %	-46(19) $\rightarrow$ 41.30 %	21.6(2) $\rightarrow$ 0.93 %
2	0.213(10) $\rightarrow$ 4.69 %	0.545(17) $\rightarrow$ 3.12 %	308(11) $\rightarrow$ 3.57 %	-70(13) $\rightarrow$ 18.57 %	34.8(7) $\rightarrow$ 2.01 %
3	0.186(5) $\rightarrow$ 2.69 %	0.593(12) $\rightarrow$ 2.02 %	304(10) $\rightarrow$ 3.29 %	-68(9) $\rightarrow$ 13.24 %	41.6(4) $\rightarrow$ 0.96 %
4	0.055(10) $\rightarrow$ 18.18 %	0.611(21) $\rightarrow$ 3.44 %	268(28) $\rightarrow$ 10.45 %	-45(9) $\rightarrow$ 20.00 %	49.7(1.0) $\rightarrow$ 2.01 %
5	0.124(2) $\rightarrow$ 1.61 %	0.690(10) $\rightarrow$ 1.45 %	310(6) $\rightarrow$ 1.94 %	-73(7) $\rightarrow$ 9.59 %	60.1(5) $\rightarrow$ 0.83 %
6	0.067(6) $\rightarrow$ 8.96 %	0.693(35) $\rightarrow$ 5.05 %	320(14) $\rightarrow$ 4.38 %	-56(21) $\rightarrow$ 37.50 %	69.1(1.1) $\rightarrow$ 1.59 %
7	0.079(6) $\rightarrow$ 7.59 %	0.759(23) $\rightarrow$ 3.03 %	326(12) $\rightarrow$ 3.68 %	-86(13) $\rightarrow$ 15.12 %	75.6(7) $\rightarrow$ 0.93 %
8	0.052(3) $\rightarrow$ 5.77 %	0.766(17) $\rightarrow$ 2.22 %	297(9) $\rightarrow$ 3.03 %	-68(14) $\rightarrow$ 20.59 %	83.4(9) $\rightarrow$ 1.08 %
9	-0.001(7) $\rightarrow$ 700 %	0.793(17) $\rightarrow$ 2.14 %	277(10) $\rightarrow$ 3.61 %	-61(13) $\rightarrow$ 21.31 %	103.6(1.8) $\rightarrow$ 1.74 %

Tabla 3.11: Promedios de los ajustes a los segmentos pares a distintas presiones.

En la siguiente tabla se presentan los parámetros para ajustar todos los segmentos sin distinguir entre subidas y bajadas en el piezoeléctrico (segmentos pares e impares juntos).

#	$B$ & error %	$A$ & error %	$x_0$ & error %	$\mu$ & error %	Presión (mTorr) & error %
1	0.203(15) $\rightarrow$ 7.39 %	0.433(24) $\rightarrow$ 5.54 %	238(24) $\rightarrow$ 10.08 %	-41(15) $\rightarrow$ 36.59 %	21.6(2) $\rightarrow$ 0.93 %
2	0.225(15) $\rightarrow$ 6.67 %	0.553(15) $\rightarrow$ 2.71 %	296(16) $\rightarrow$ 5.41 %	-56(17) $\rightarrow$ 30.36 %	34.8(7) $\rightarrow$ 2.01 %
3	0.202(18) $\rightarrow$ 8.91 %	0.610(21) $\rightarrow$ 3.44 %	298(11) $\rightarrow$ 3.69 %	-59(14) $\rightarrow$ 23.73 %	41.6(4) $\rightarrow$ 0.96 %
4	0.069(17) $\rightarrow$ 24.64 %	0.620(36) $\rightarrow$ 5.81 %	280(25) $\rightarrow$ 8.93 %	-42(12) $\rightarrow$ 28.57 %	49.7(1.0) $\rightarrow$ 2.01 %
5	0.144(21) $\rightarrow$ 14.58 %	0.706(20) $\rightarrow$ 2.83 %	304(9) $\rightarrow$ 2.96 %	-58(16) $\rightarrow$ 27.59 %	60.1(5) $\rightarrow$ 0.83 %
6	0.087(23) $\rightarrow$ 26.44 %	0.719(37) $\rightarrow$ 5.15 %	324(14) $\rightarrow$ 4.32 %	-55(17) $\rightarrow$ 30.91 %	69.1(1.1) $\rightarrow$ 1.59 %
7	0.100(23) $\rightarrow$ 23.00 %	0.777(26) $\rightarrow$ 3.35 %	320(11) $\rightarrow$ 3.44 %	-70(19) $\rightarrow$ 27.14 %	75.6(7) $\rightarrow$ 0.93 %
8	0.074(24) $\rightarrow$ 32.43 %	0.790(30) $\rightarrow$ 3.80 %	302(11) $\rightarrow$ 3.64 %	-60(16) $\rightarrow$ 26.67 %	83.4(9) $\rightarrow$ 1.08 %
9	0.023(27) $\rightarrow$ 117.39 %	0.820(32) $\rightarrow$ 3.90 %	295(22) $\rightarrow$ 7.46 %	-52(14) $\rightarrow$ 26.92 %	103.6(1.8) $\rightarrow$ 1.74 %

Tabla 3.12: Promedios de los ajustes a todos los segmentos sin distinción entre pares e impares.

### 3.1.2. Corridas en la línea 10R38

A continuación se muestran las transmitancias del  $CH_3OH$  en la línea láser 10R38 que corresponde a la frecuencia de 29.58 THz a distintas presiones en la celda de absorción y los parámetros para ajustar la función (3.7) a los segmentos indicados.

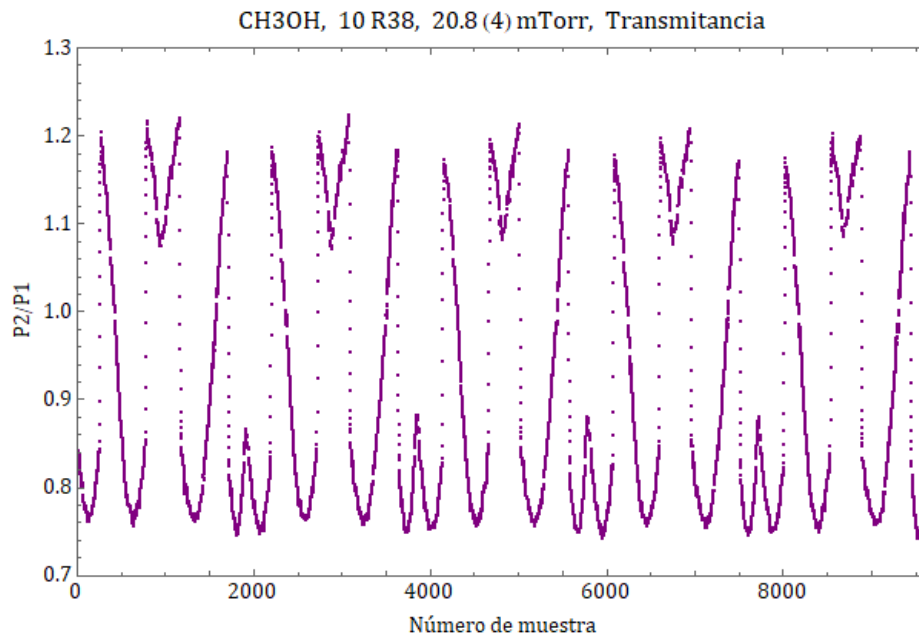


Figura 3.18: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 20.8(4) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.244	0.519	255.348	132.015	21.5
II	0.308	0.580	315.357	145.328	21.5
III	0.231	0.507	255.737	131.831	20.6
IV	0.330	0.602	327.836	145.177	20.6
V	0.218	0.501	247.367	131.511	20.4
VI	0.318	0.593	324.458	144.965	20.4
VII	0.230	0.513	254.448	133.384	20.6
VIII	0.360	0.637	341.912	152.243	20.6
IX	0.217	0.502	250.989	133.243	20.8
X	0.310	0.588	327.037	147.977	20.8
Promedio impares	0.228(11)	0.508(8)	253(4)	132(1)	20.8(4)
Promedio pares	0.325(21)	0.600(22)	327(10)	147(3)	20.8(4)
Promedio de todos	0.277(54)	0.554(51)	290(40)	140(8)	20.8(4)

Tabla 3.13: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 20.8(4) mTorr.

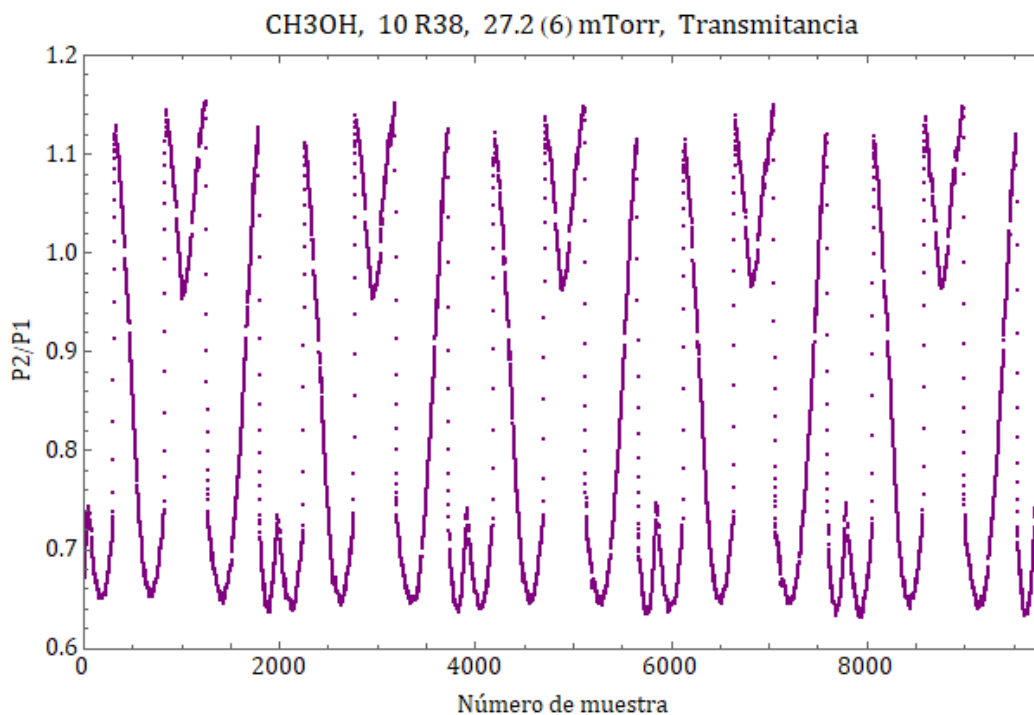


Figura 3.19: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 27.2(6) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.207	0.640	255.660	130.435	27.7
II	0.326	0.757	324.170	143.148	27.7
III	0.199	0.640	260.655	131.586	26.2
IV	0.308	0.750	313.106	140.962	26.2
V	0.197	0.636	255.303	131.995	27.0
VI	0.348	0.786	335.443	140.741	27.0
VII	0.193	0.633	259.486	130.439	27.5
VIII	0.352	0.790	338.735	138.553	27.5
IX	0.196	0.641	257.988	132.077	27.5
X	0.302	0.746	320.222	138.844	27.5
Promedio impares	0.198(5)	0.638(3)	258(2)	131(1)	27.2(6)
Promedio pares	0.327(23)	0.766(21)	326(11)	140(2)	27.2(6)
Promedio de todos	0.263(70)	0.702(69)	292(37)	136(5)	27.2(6)

Tabla 3.14: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 27.2(6) mTorr.



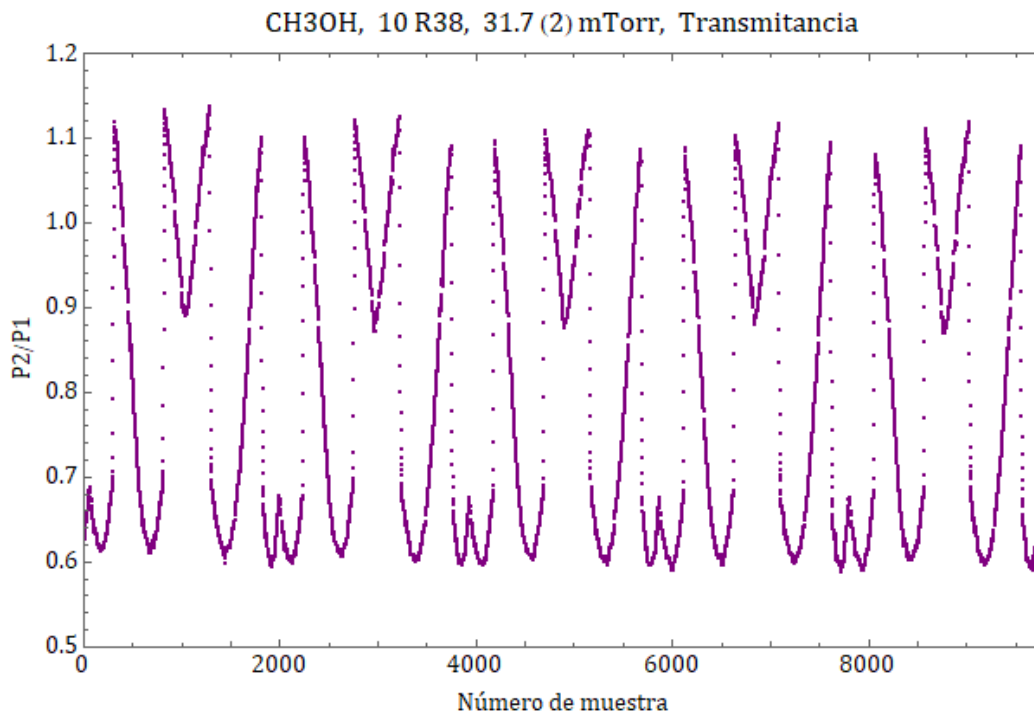


Figura 3.20: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 31.7(2) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.209	0.703	260.021	126.861	32.0
II	0.319	0.817	317.986	139.937	32.0
III	0.189	0.694	258.356	129.926	31.7
IV	0.315	0.826	317.633	135.846	31.7
V	0.185	0.697	260.789	128.786	31.8
VI	0.307	0.819	319.670	137.240	31.8
VII	0.159	0.675	252.774	127.396	31.4
VIII	0.325	0.839	328.015	137.635	31.4
IX	0.198	0.713	265.031	128.911	31.8
X	0.308	0.826	321.807	139.248	31.8
Promedio impares	0.188(19)	0.696(14)	259(4)	128(1)	31.7(2)
Promedio pares	0.315(8)	0.825(9)	321(4)	138(2)	31.7(2)
Promedio de todos	0.251(68)	0.761(69)	290(33)	133(5)	31.7(2)

Tabla 3.15: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 31.7(2) mTorr.

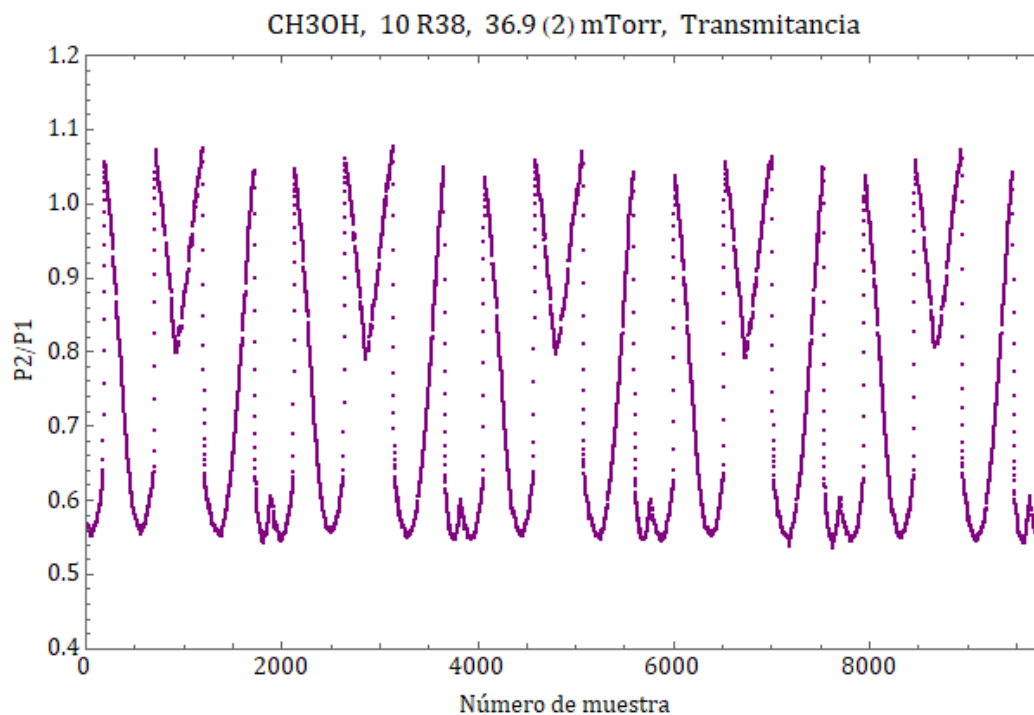


Figura 3.21: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 36.9(2) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.170	0.758	268.330	127.595	36.8
II	0.313	0.907	328.745	134.194	36.8
III	0.164	0.759	266.483	128.137	36.7
IV	0.321	0.918	330.384	132.276	36.7
V	0.140	0.739	261.253	123.904	37.1
VI	0.317	0.918	328.403	130.060	37.1
VII	0.144	0.746	261.950	125.115	37.2
VIII	0.290	0.892	322.736	132.110	37.2
IX	0.134	0.740	258.840	125.532	36.8
X	0.306	0.910	328.604	128.814	36.8
Promedio impares	0.150(16)	0.748(10)	263(4)	126(2)	36.9(2)
Promedio pares	0.309(12)	0.909(11)	328(3)	131(2)	36.9(2)
Promedio de todos	0.230(85)	0.829(85)	296(34)	129(3)	36.9(2)

Tabla 3.16: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 36.9(2) mTorr.

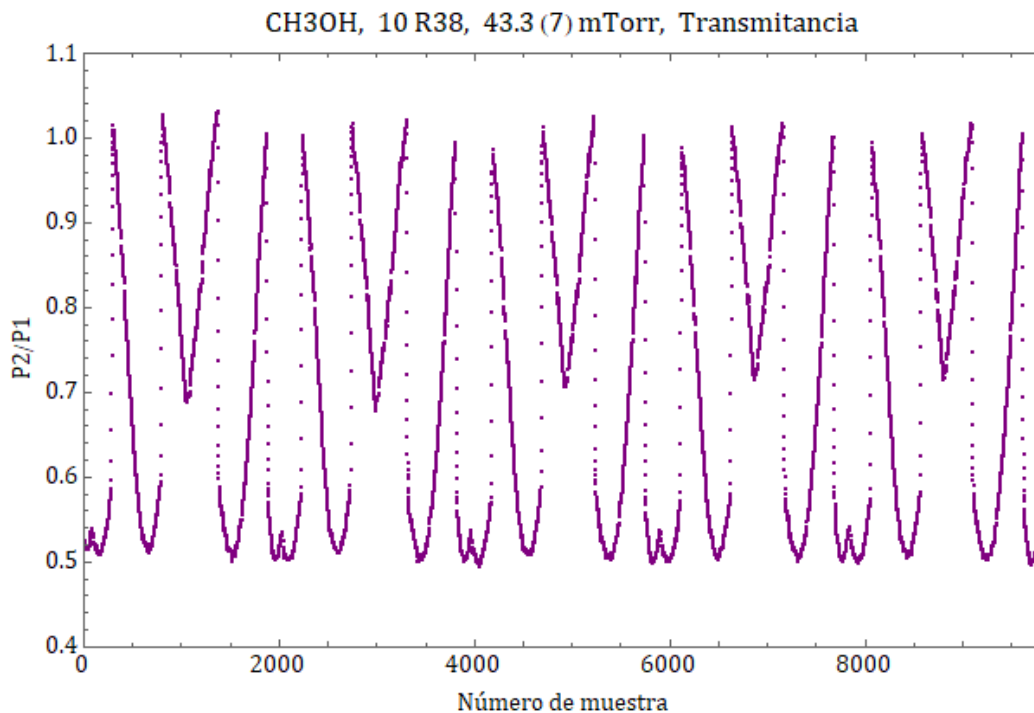


Figura 3.22: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 43.3(7) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.152	0.821	269.698	122.475	44.2
II	0.269	0.951	312.939	131.123	44.2
III	0.114	0.797	258.683	119.662	43.4
IV	0.300	0.988	324.831	123.711	43.4
V	0.099	0.788	261.188	125.818	43.1
VI	0.267	0.957	319.893	131.859	43.1
VII	0.108	0.794	264.548	123.334	42.3
VIII	0.301	0.988	329.741	128.699	42.3
IX	0.109	0.798	263.753	121.912	43.6
X	0.318	1.006	341.036	128.738	43.6
Promedio impares	0.116(21)	0.800(13)	264(4)	123(2)	43.3(7)
Promedio pares	0.291(22)	0.978(23)	326(11)	129(3)	43.3(7)
Promedio de todos	0.204(94)	0.889(96)	295(34)	126(4)	43.3(7)

Tabla 3.17: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 43.3(7) mTorr.

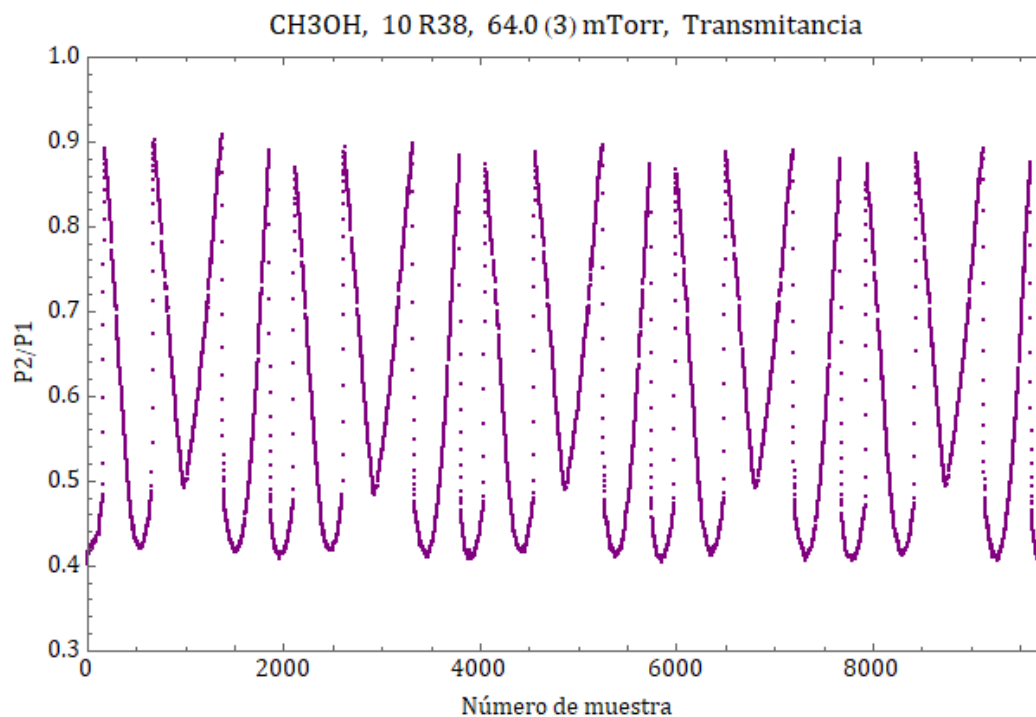


Figura 3.23: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 64.0(3) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.034	0.901	269.140	111.634	63.5
II	0.264	1.141	324.628	120.339	63.5
III	0.005	0.885	268.642	116.394	63.8
IV	0.240	1.129	318.310	120.006	63.8
V	-0.026	0.859	260.092	119.023	64.1
VI	0.200	1.090	318.606	118.676	64.1
VII	-0.013	0.873	263.670	117.708	64.4
VIII	0.236	1.128	324.220	113.913	64.4
IX	-0.021	0.866	264.744	118.437	64.0
X	0.257	1.151	326.373	121.520	64.0
Promedio impares	-0.004(24)	0.877(17)	265(4)	117(3)	64.0(3)
Promedio pares	0.239(25)	1.128(23)	322(4)	119(3)	64.0(3)
Promedio de todos	0.118(130)	1.002(134)	294(30)	118(3)	64.0(3)

Tabla 3.18: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 64.0(3) mTorr.

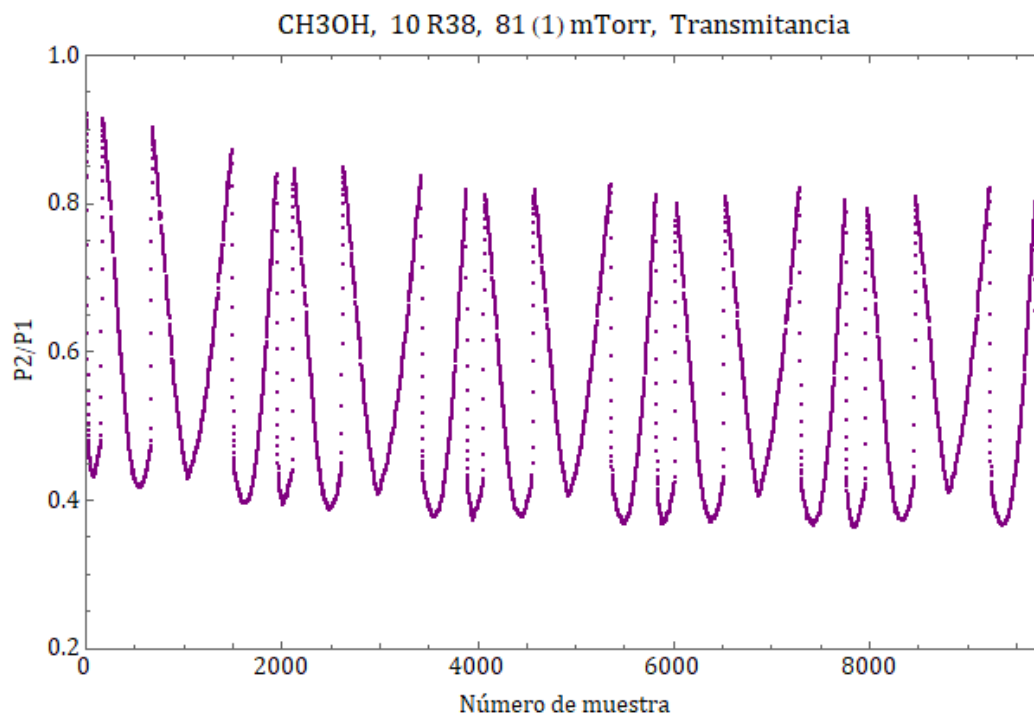


Figura 3.24: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 81(1) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.075	0.953	281.416	113.324	82.9
II	0.314	1.246	331.714	107.840	82.9
III	-0.025	0.929	271.347	117.690	80.0
IV	0.259	1.237	328.389	111.164	80.0
V	-0.057	0.924	271.246	116.580	80.0
VI	0.285	1.283	336.148	114.912	80.0
VII	-0.066	0.929	273.365	114.230	81.2
VIII	0.255	1.260	333.518	111.474	81.2
IX	-0.054	0.943	277.156	119.732	79.2
X	0.239	1.247	332.332	108.338	79.2
Promedio impares	-0.025(58)	0.936(12)	275(4)	116(3)	80.7(1.4)
Promedio pares	0.270(29)	1.255(15)	332(3)	111(3)	80.7(1.4)
Promedio de todos	0.123(162)	1.095(169)	304(31)	114(4)	80.7(1.4)

Tabla 3.19: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 81(1) mTorr.

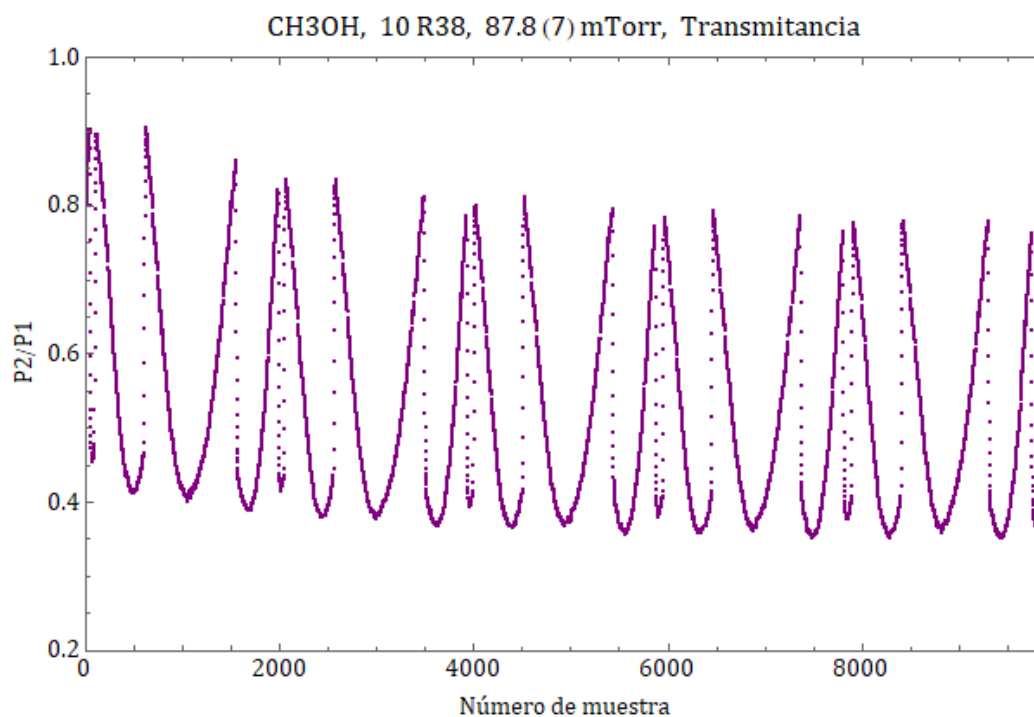


Figura 3.25: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 87.8(7) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	0.012	0.906	262.474	107.096	88.1
II	0.263	1.212	308.909	100.942	88.1
III	-0.049	0.922	273.456	113.241	86.7
IV	0.224	1.228	309.952	100.443	86.7
V	-0.053	0.959	281.634	109.628	87.4
VI	0.183	1.211	308.460	102.823	87.4
VII	-0.092	0.941	274.343	114.019	88.0
VIII	0.174	1.218	310.012	104.853	88.0
IX	-0.126	0.918	266.322	115.922	88.6
X	0.165	1.213	309.520	104.527	88.6
Promedio impares	-0.062(52)	0.929(21)	272(7)	112(4)	87.8(7)
Promedio pares	0.202(41)	1.216(7)	309(1)	103(2)	87.8(7)
Promedio de todos	0.070(146)	1.073(152)	291(21)	107(6)	87.8(7)

Tabla 3.20: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 87.8(7) mTorr.

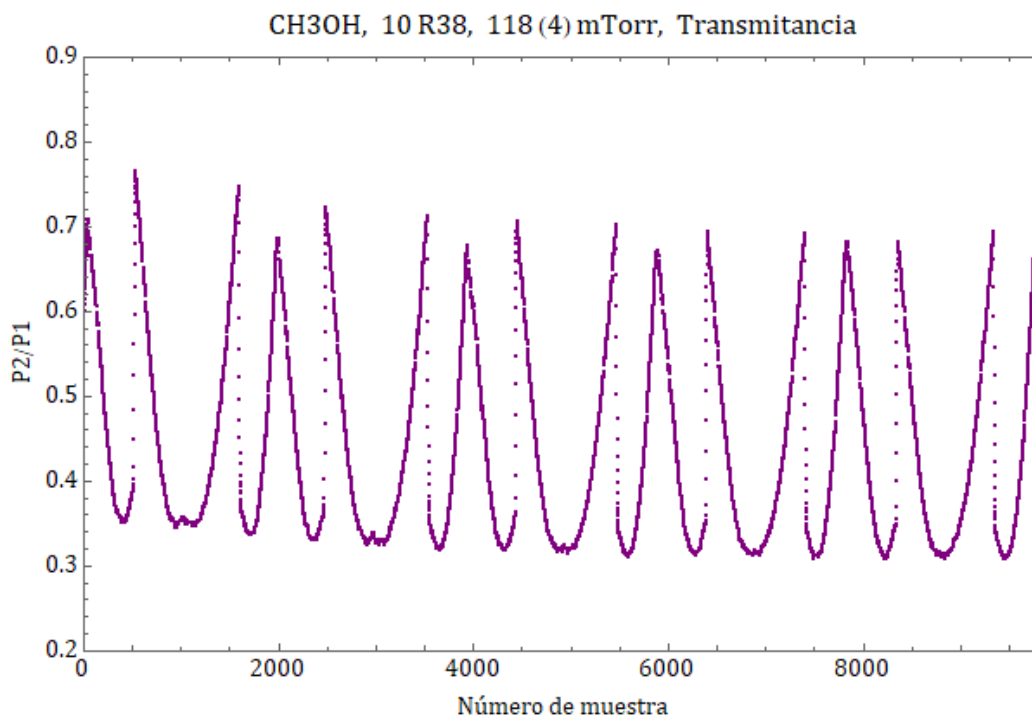


Figura 3.26: Transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 118(4) mTorr.

Segmento	$B$	$A$	$x_0$	$\mu$	Presión (mTorr)
I	-0.232	0.820	261.904	111.016	124.0
II	0.376	1.471	335.495	93.488	124.0
III	-0.218	0.897	282.869	110.068	120.0
IV	0.344	1.488	337.963	101.089	120.0
V	-0.270	0.880	276.590	109.461	117.0
VI	0.284	1.452	336.943	96.569	117.0
VII	-0.269	0.897	278.415	112.313	115.0
VIII	0.220	1.396	330.082	100.603	115.0
IX	-0.254	0.919	280.486	112.951	114.0
X	0.253	1.433	335.774	100.897	114.0
Promedio impares	-0.249(23)	0.883(38)	276(8)	111(1)	118.0(4.1)
Promedio pares	0.295(64)	1.448(36)	335(3)	99(3)	118.0(4.1)
Promedio de todos	0.023(290)	1.165(300)	306(32)	105(7)	118.0(4.1)

Tabla 3.21: Parámetros para ajustar cada segmento de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a una presión promedio de 118(4) mTorr.

En las tablas 3.22 y 3.23 se muestran los promedios de los ajustes a los segmentos impares y pares a distintas presiones.

#	$B$ & error %	$A$ & error %	$x_0$ & error %	$\mu$ & error %	Presión (mTorr) & error %
1	0.228(11) → 4.82 %	0.508(8) → 1.57 %	253(4) → 1.58 %	132(1) → 0.76 %	20.8(4) → 1.92 %
2	0.198(7) → 3.54 %	0.638(3) → 0.47 %	258(2) → 0.78 %	131(1) → 0.76 %	27.2(6) → 2.21 %
3	0.188(19) → 10.11 %	0.696(14) → 2.01 %	259(4) → 1.54 %	128(1) → 0.78 %	31.7(2) → 0.63 %
4	0.150(16) → 10.67 %	0.748(10) → 1.34 %	263(4) → 1.52 %	126(2) → 1.59 %	36.9(2) → 0.54 %
5	0.116(21) → 18.10 %	0.800(13) → 1.63 %	264(4) → 1.52 %	123(2) → 1.63 %	43.3(7) → 1.62 %
6	-0.004(24) → 600 %	0.877(17) → 1.94 %	265(4) → 1.51 %	117(3) → 2.56 %	64.0(3) → 0.47 %
7	-0.025(58) → 232 %	0.936(12) → 1.28 %	275(4) → 1.45 %	116(3) → 2.59 %	80.7(1.4) → 1.73 %
8	-0.062(52) → 83.87 %	0.929(21) → 2.26 %	272(7) → 2.57 %	112(4) → 3.57 %	87.8(7) → 0.80 %
9	-0.249(23) → 9.24 %	0.883(38) → 4.30 %	276(8) → 2.90 %	111(1) → 0.9 %	118.0(4.1) → 3.47 %

Tabla 3.22: Promedios de los ajustes a los segmentos impares a distintas presiones.

#	$B$ & error %	$A$ & error %	$x_0$ & error %	$\mu$ & error %	Presión (mTorr) & error %
1	0.325(21) → 6.46 %	0.600(22) → 3.67 %	327(10) → 3.06 %	147(3) → 2.04 %	20.8(4) → 1.92 %
2	0.327(23) → 7.03 %	0.766(21) → 2.74 %	326(11) → 3.37 %	140(2) → 1.43 %	27.2(6) → 2.21 %
3	0.315(8) → 2.54 %	0.825(9) → 1.09 %	321(4) → 1.25 %	138(2) → 1.45 %	31.7(2) → 0.63 %
4	0.309(12) → 3.88 %	0.909(11) → 1.21 %	328(3) → 0.91 %	131(2) → 1.53 %	36.9(2) → 0.54 %
5	0.291(22) → 7.56 %	0.978(23) → 2.35 %	326(11) → 3.37 %	129(3) → 2.33 %	43.3(7) → 1.62 %
6	0.239(25) → 10.46 %	1.128(23) → 2.04 %	322(4) → 1.24 %	119(3) → 2.52 %	64.0(3) → 0.47 %
7	0.270(29) → 10.74 %	1.255(18) → 1.43 %	332(3) → 0.90 %	111(3) → 2.70 %	80.7(1.4) → 1.73 %
8	0.202(41) → 20.30 %	1.216(7) → 0.58 %	309(1) → 0.32 %	103(2) → 1.94 %	87.8(7) → 0.80 %
9	0.295(64) → 21.69 %	1.448(36) → 2.49 %	335(3) → 0.90 %	99(3) → 3.03 %	118.0(4.1) → 3.47 %

Tabla 3.23: Promedios de los ajustes a los segmentos pares a distintas presiones.

En la siguiente tabla se presentan los parámetros para ajustar todos los segmentos sin distinguir entre subidas y bajadas en el piezoeléctrico (segmentos pares e impares juntos).

#	$B$ & error %	$A$ & error %	$x_0$ & error %	$\mu$ & error %	Presión (mTorr) & error %
1	0.277(54) → 19.49 %	0.554(51) → 9.21 %	290(40) → 13.79 %	140(8) → 5.71 %	20.8(4) → 1.92 %
2	0.263(70) → 26.62 %	0.702(69) → 9.83 %	292(37) → 12.67 %	136(5) → 3.68 %	27.2(6) → 2.21 %
3	0.251(68) → 27.09 %	0.761(69) → 9.07 %	290(33) → 11.38 %	133(5) → 3.76 %	31.7(2) → 0.63 %
4	0.230(85) → 36.96 %	0.829(85) → 10.25 %	296(34) → 11.49 %	129(3) → 2.33 %	36.9(2) → 0.54 %
5	0.204(94) → 46.08 %	0.889(96) → 10.80 %	295(34) → 11.53 %	126(4) → 3.17 %	43.3(7) → 1.62 %
6	0.118(130) → 110.17 %	1.002(134) → 13.37 %	294(30) → 10.20 %	118(3) → 2.54 %	64.0(3) → 0.47 %
7	0.123(162) → 131.71 %	1.095(169) → 15.43 %	304(31) → 10.20 %	114(4) → 3.51 %	80.7(1.4) → 1.73 %
8	0.070(146) → 208.57 %	1.073(152) → 14.17 %	291(21) → 7.22 %	107(6) → 5.61 %	87.8(7) → 0.80 %
9	0.023(290) → 1260.87 %	1.165(300) → 25.75 %	306(32) → 10.46 %	105(7) → 6.67 %	118.0(4.1) → 3.47 %

Tabla 3.24: Promedios de los ajustes a todos los segmentos sin distinción entre pares e impares.



### 3.2. Factor óptico

De acuerdo con la expresión (2.3), el factor óptico  $\frac{r_c}{t}$  es un valor que se obtiene experimentalmente cuando la transmitancia de la muestra es  $T = 1$ ; es decir, cuando no hay presencia de  $CH_3OH$  en la celda de absorción.

Las figuras (3.27) y (3.28) muestran la razón entre las potencias  $P_2$  y  $P_1$  cuando la celda de absorción se encuentra libre de  $CH_3OH$ ; en cada corrida se obtuvo el promedio del cociente  $P_2/P_1$  que corresponde al factor óptico de la celda para cada línea láser.

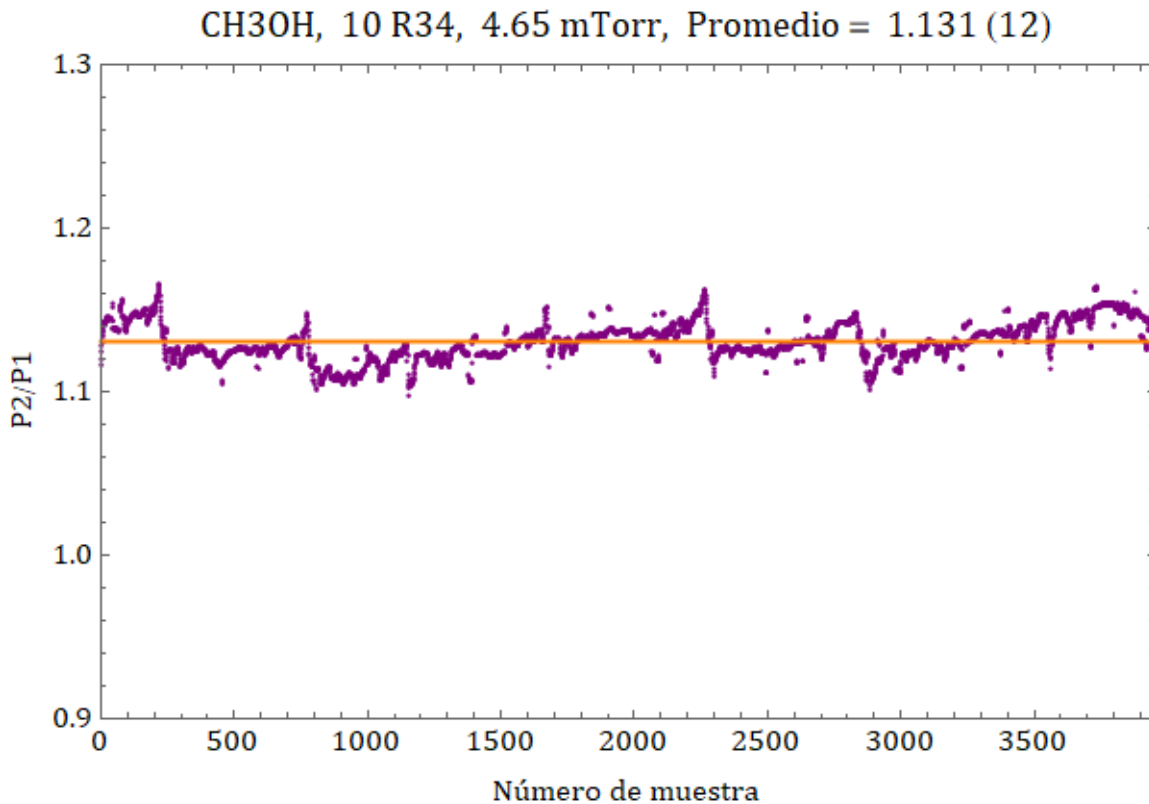


Figura 3.27: Razón de  $P_2/P_1$  en la celda de absorción sin la presencia de  $CH_3OH$  en la línea 10R34.

Como se puede apreciar, el promedio de  $P_2/P_1$  para cada corrida es diferente por lo que el factor óptico depende de la frecuencia de sintonía del láser de  $CO_2$  o bien, el espectrómetro es lo suficientemente sensible como para notar ligeras variaciones en la dirección del haz entre una frecuencia y otra, tomando en cuenta que el haz atraviesa por un diámetro interno de 0.8 cm, pueden darse reflexiones internas que podrían afectar la potencia a la salida de la celda.

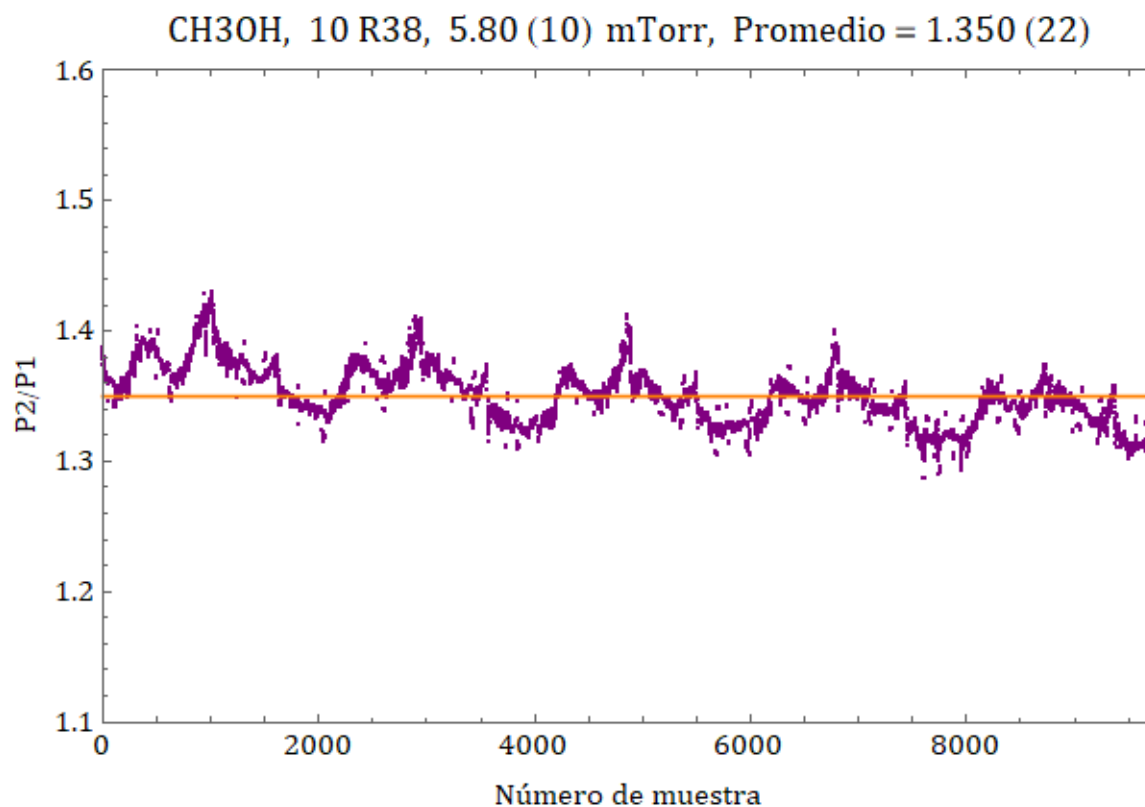


Figura 3.28: Razón de  $P_2/P_1$  en la celda de absorción sin la presencia de  $CH_3OH$  en la línea 10R38.

Para la corrida en la línea 10R38 se observa un patrón en la razón de  $P_2/P_1$  que puede deberse a que en la celda aún quedaba rastro de  $CH_3OH$ , lo que prueba la sensibilidad del espectrómetro para detectar trazas de gas en la celda de absorción.

### 3.3. Dependencia de los parámetros $A$ , $x_0$ y $B$ con la presión

En esta sección presentamos una serie de gráficas que muestran los valores que toman los parámetros  $A$ ,  $x_0$  y  $B$  de los ajustes a las transmitancias a diferentes presiones del  $CH_3OH$  en la celda de absorción. De acuerdo con la expresión (3.7) que denominamos como *Beer-Gauss* se obtienen, por un lado, los parámetros  $A$ ,  $x_0$  y  $\mu$  que relacionamos con procesos de absorción resonante en la muestra; el parámetro  $A$  mide la cantidad de moléculas que absorben la radiación y la probabilidad de transición entre los estados cuánticos involucrados, el ensanchamiento Doppler  $x_0$  es una medida de la temperatura del gas al interior de la celda, que en nuestros espectros no cambia significativamente de una presión a otra, el producto de  $A \cdot x_0$  es proporcional al número de partículas que absorben la radiación, el cual se obtiene de integrar el área debajo de la distribución gaussiana de la función *Beer-Gauss* y el parámetro  $\mu$  indica la posición relativa de resonancia de las moléculas de  $CH_3OH$  a lo largo del barrido de la frecuencia de sintonía del láser de  $CO_2$ . Al aumentar la presión de la muestra en la celda aumentará el número de partículas que absorben la radiación, por lo que el parámetro  $A$  tiene una dependencia con este factor mientras que  $x_0$  y  $\mu$  no la tienen. Por otro lado, se observó que el parámetro  $B$  también tiene una dependencia con la presión y este cuantifica otras formas de interacción no radiativa de la muestra con la radiación. En esta sección hace una interpretación de la dependencia de estos parámetros con la presión del gas en la celda de absorción para cada una de las líneas de emisión láser y se identifican algunos elementos que pueden afectar estos valores.

#### 3.3.1. Parámetros para la línea 10R34

En las tablas (3.25) y (3.26) se retoman los parámetros promedio de  $B$ ,  $A$  y  $x_0$  para ajustar los segmentos pares e impares de la transmitancia del  $CH_3OH$  para la línea 10R34 a distintas presiones en la celda de absorción; el parámetro  $\mu$  se dejó de lado ya que este no depende de la presión.

#	$B$ & error %	$A \cdot x_0$ & error %	$x_0$ & error %	Presión (mTorr) & error %
1	0.213(11) $\rightarrow$ 5.16 %	115(6) $\rightarrow$ 5.22 %	253(10) $\rightarrow$ 7.51 %	21.6(2) $\rightarrow$ 0.93 %
2	0.237(7) $\rightarrow$ 2.95 %	159(5) $\rightarrow$ 3.14 %	284(7) $\rightarrow$ 2.46 %	34.8(7) $\rightarrow$ 2.01 %
3	0.219(4) $\rightarrow$ 1.83 %	184(10) $\rightarrow$ 5.43 %	293(10) $\rightarrow$ 3.41 %	41.6(4) $\rightarrow$ 0.96 %
4	0.083(10) $\rightarrow$ 12.05 %	184(23) $\rightarrow$ 12.5 %	293(15) $\rightarrow$ 5.12 %	49.7(1.0) $\rightarrow$ 2.01 %
5	0.163(4) $\rightarrow$ 2.45 %	215(9) $\rightarrow$ 4.19 %	298(7) $\rightarrow$ 2.35 %	60.1(5) $\rightarrow$ 0.83 %
6	0.108(9) $\rightarrow$ 8.33 %	245(15) $\rightarrow$ 6.12 %	329(15) $\rightarrow$ 4.56 %	69.1(1.1) $\rightarrow$ 1.59 %
7	0.121(5) $\rightarrow$ 4.13 %	251(11) $\rightarrow$ 4.38 %	315(8) $\rightarrow$ 2.54 %	75.6(7) $\rightarrow$ 0.93 %
8	0.096(7) $\rightarrow$ 7.29 %	251(14) $\rightarrow$ 5.58 %	308(10) $\rightarrow$ 3.25 %	83.4(9) $\rightarrow$ 1.08 %
9	0.047(11) $\rightarrow$ 23.40 %	265(15) $\rightarrow$ 5.66 %	313(12) $\rightarrow$ 3.83 %	103.6(1.8) $\rightarrow$ 1.74 %

Tabla 3.25: Parámetros promedio para ajustar los segmentos impares de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a distintas presiones (subida del piezoeléctrico).

#	$B$ & error%	$A \cdot x_0$ & error%	$x_0$ & error%	Presión (mTorr) & error%
1	0.192(9) $\rightarrow$ 4.69%	92(14) $\rightarrow$ 15.22%	223(25) $\rightarrow$ 11.21%	21.6(2) $\rightarrow$ 0.93%
2	0.213(10) $\rightarrow$ 4.69%	168(11) $\rightarrow$ 6.55%	308(11) $\rightarrow$ 3.57%	34.8(7) $\rightarrow$ 2.01%
3	0.186(5) $\rightarrow$ 2.69%	180(10) $\rightarrow$ 5.56%	304(10) $\rightarrow$ 3.29%	41.6(4) $\rightarrow$ 0.96%
4	0.055(10) $\rightarrow$ 18.18%	164(23) $\rightarrow$ 14.02%	268(28) $\rightarrow$ 10.45%	49.7(1.0) $\rightarrow$ 2.01%
5	0.124(2) $\rightarrow$ 1.61%	214(7) $\rightarrow$ 3.27%	310(6) $\rightarrow$ 1.94%	60.1(5) $\rightarrow$ 0.83%
6	0.067(6) $\rightarrow$ 8.96%	222(21) $\rightarrow$ 9.46%	320(14) $\rightarrow$ 4.38%	69.1(1.1) $\rightarrow$ 1.59%
7	0.079(6) $\rightarrow$ 7.59%	247(16) $\rightarrow$ 6.48%	326(12) $\rightarrow$ 3.68%	75.6(7) $\rightarrow$ 0.93%
8	0.052(3) $\rightarrow$ 5.77%	227(12) $\rightarrow$ 5.29%	297(9) $\rightarrow$ 3.03%	83.4(9) $\rightarrow$ 1.08%
9	-0.001(7) $\rightarrow$ 700%	220(13) $\rightarrow$ 5.91%	277(10) $\rightarrow$ 3.61%	103.6(1.8) $\rightarrow$ 1.74%

Tabla 3.26: Parámetros promedio para ajustar los segmentos pares de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a distintas presiones (bajada del piezoeléctrico).

Los valores de la tabla (3.25) muestran los parámetros cuando la rampa de voltaje del piezoeléctrico va de subida mientras que los de la tabla (3.26) corresponden a la rampa de bajada. Las figuras (3.29) y (3.30) muestran el cambio de  $x_0$  y  $A \cdot x_0$  con la presión y la figura (3.31) el cambio de  $B$  en función de  $A \cdot x_0$ . En todas las gráficas se distinguen dos conjuntos de puntos, en rojo los ajustes a los segmentos impares y en azul los ajustes a los segmentos pares.

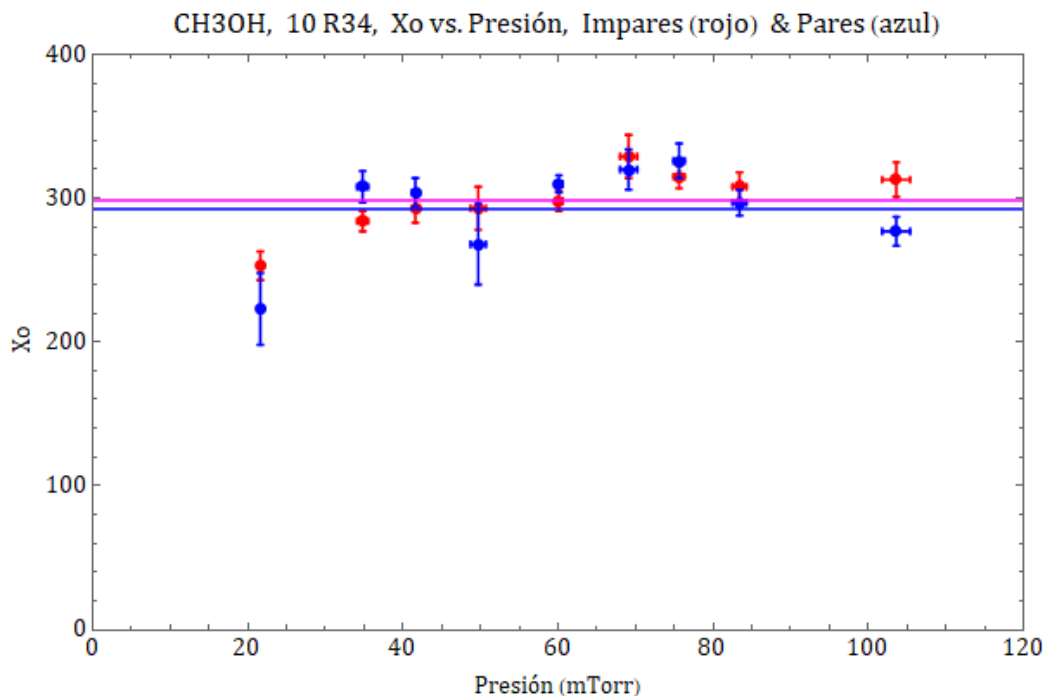


Figura 3.29: Valores del ensanchamiento Doppler  $x_0$  para los segmentos impares y pares de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a distintas presiones; el promedio de los puntos impares es de 298(7.38%) y el de los puntos pares de 293(10.92%).

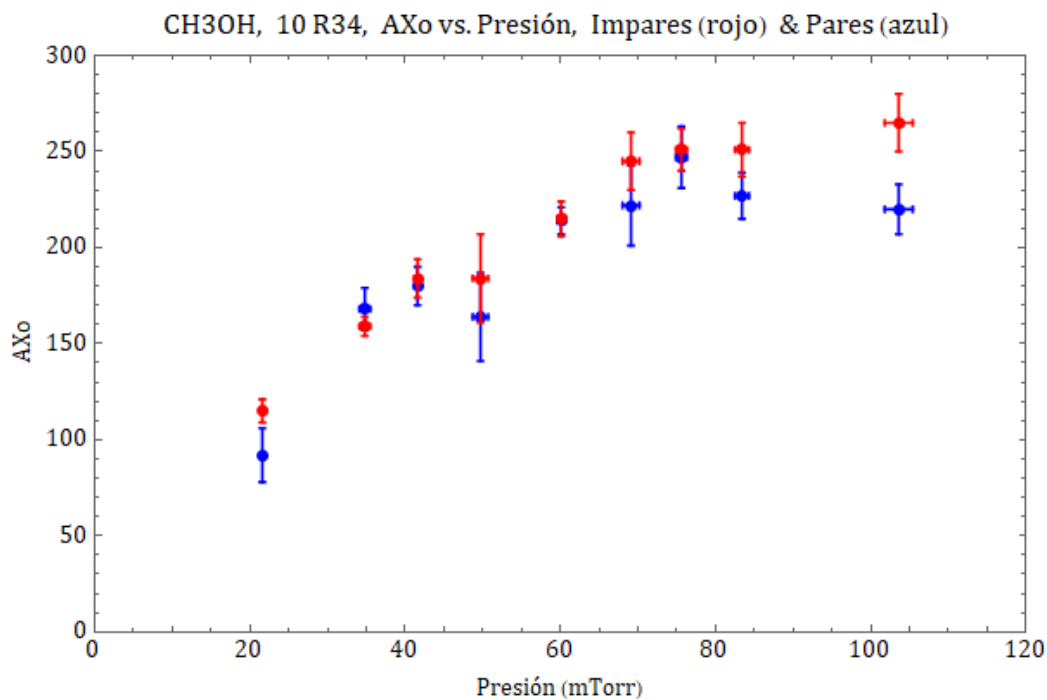


Figura 3.30: Valores de  $A \cdot x_0$  en función de la presión para los segmentos pares e impares de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34.

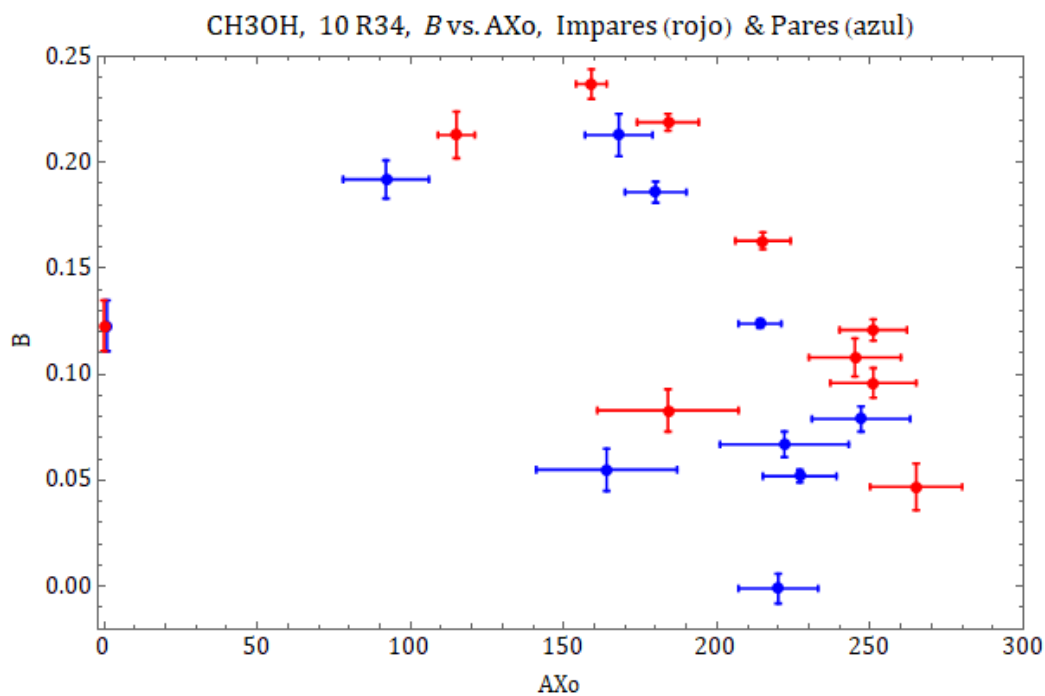


Figura 3.31: Valores de  $B$  vs.  $A \cdot x_0$  de los ajustes a los segmentos pares e impares de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a distintas presiones.

La figura (3.29) muestra los valores que se obtuvieron para el ensanchamiento Doppler  $x_0$  en el  $CH_3OH$  a distintas presiones; sabiendo que este valor depende únicamente de la frecuencia central  $\omega_0$  a la que resuenan las moléculas de la muestra con la radiación láser y de la temperatura  $T$  del gas, se esperaba que este valor fuese constante dentro del error experimental del 5%, sin embargo se observó que el conjunto de puntos que representan los segmentos impares (rojo) tienen un error respecto de su valor promedio de 7.38% mientras que los segmentos pares (azul) tienen un error del 10.92%; esto indica que no se está reproduciendo el experimento de la mejor forma posible en cada corrida, para esta línea láser. Por otro lado, cabe mencionar que el orden en que se muestran los espectros en este trabajo fue tomando las corridas de menor a mayor presión, no obstante, la captura de datos no siguió ese orden, de hecho, el orden en que se tomó cada corrida fue el siguiente: 4, 1, 6, 9, 8, 7, 5, 3 y por último la corrida # 2; se puede apreciar que las últimas tres corridas son las que menor dispersión presentaron respecto de su valor promedio, lo que revela que debe dejarse pasar un cierto tiempo para que circule el gas por la celda y de este modo tal vez se obtengan menores dispersiones. El tiempo promedio entre una corrida y otra fue de quince minutos, por lo que pasó más de una hora entre las primeras corridas y las últimas, estos datos indican que la temperatura del gas podría haber variado ligeramente al cabo de una hora y por otro lado sugiere que deben tomarse las corridas con presiones sucesivas, ascendentes o descendentes.

La figura (3.30) muestra como cambia el producto de  $A \cdot x_0$  para diferentes presiones del gas en la celda de absorción; este producto indica que el número de partículas que absorben la radiación crece al aumentar la presión y debería ser el mismo independientemente de la dirección del barrido del piezoeléctrico, sin embargo solo se observa esto en las corridas # 2, 3, 5 y 7 donde los valores son casi iguales, no está claro por que hay diferencias entre los conjuntos de puntos pares e impares. Por otro lado, la dependencia de  $A \cdot x_0$  con la presión refleja la respuesta del medidor de presión con la muestra, mismo que no mide presión absoluta y está calibrado para  $N_2$  pero que sirvió de referencia para identificar presiones altas de presiones bajas; en cambio el valor de  $A \cdot x_0$  es una mejor referencia de la cantidad de moléculas al interior de la celda.

Tomando el producto de  $A \cdot x_0$  como una mejor referencia de la cantidad de  $CH_3OH$  en la celda, se buscó una dependencia del parámetro  $B$  con este producto. La figura (3.31) muestra el cambio de este parámetro con el número de moléculas en la celda aunque no queda claro como depende de este valor; la primer pareja de puntos, donde  $A \cdot x_0$  es cero, el valor de  $B$  se tomó como el factor óptico para esa línea láser, el cual se obtuvo en la figura (3.27); la razón por la que se toma así este punto, es por que de acuerdo con la expresión (3.7), la parte  $-A \exp\left(\frac{x-\mu}{x_0}\right)^2$  de la función *Beer-Gauss* describe el efecto de absorción resonante del  $CH_3OH$  mientras que  $B$  cuantifica el efecto de esparcimiento del haz al pasar por los distintos elementos del experimento, al no haber gas en la celda, el único efecto que describe  $B$  es el de los elementos ópticos de la celda y del divisor de haz, el factor óptico.

Para la línea 10R34 se obtuvieron corridas con diferencias significativas entre los parámetros para ajustar los segmentos pares e impares de cada transmitancia; la tabla (3.27) retoma los parámetros promedio para ajustar todos los segmentos de las transmitancias sin diferenciar entre subidas o bajadas del piezoeléctrico con el fin de comparar la magnitud del error en cada corrida partiendo de que el número de moléculas no debe cambiar de un barrido a otro.

#	$B$ & error%	$A \cdot x_0$ & error%	$x_0$ & error%	Presión (mTorr) & error%
1	0.203(15) $\rightarrow$ 7.39%	103(16) $\rightarrow$ 15.53%	238(24) $\rightarrow$ 10.08%	21.6(2) $\rightarrow$ 0.93%
2	0.225(15) $\rightarrow$ 6.67%	164(13) $\rightarrow$ 7.93%	296(16) $\rightarrow$ 5.41%	34.8(7) $\rightarrow$ 2.01%
3	0.202(18) $\rightarrow$ 8.91%	182(13) $\rightarrow$ 7.14%	298(11) $\rightarrow$ 3.69%	41.6(4) $\rightarrow$ 0.96%
4	0.069(17) $\rightarrow$ 24.64%	174(26) $\rightarrow$ 14.94%	280(25) $\rightarrow$ 8.93%	49.7(1.0) $\rightarrow$ 2.01%
5	0.144(21) $\rightarrow$ 14.58%	215(12) $\rightarrow$ 5.58%	304(9) $\rightarrow$ 2.96%	60.1(5) $\rightarrow$ 0.83%
6	0.087(23) $\rightarrow$ 26.44%	233(22) $\rightarrow$ 9.44%	324(14) $\rightarrow$ 4.32%	69.1(1.1) $\rightarrow$ 1.59%
7	0.100(23) $\rightarrow$ 23.00%	249(17) $\rightarrow$ 6.83%	320(11) $\rightarrow$ 3.44%	75.6(7) $\rightarrow$ 0.93%
8	0.074(24) $\rightarrow$ 32.43%	239(18) $\rightarrow$ 7.53%	302(11) $\rightarrow$ 3.64%	83.4(9) $\rightarrow$ 1.08%
9	0.023(27) $\rightarrow$ 117.39%	242(27) $\rightarrow$ 11.16%	295(22) $\rightarrow$ 7.46%	103.6(1.8) $\rightarrow$ 1.74%

Tabla 3.27: Parámetros promedio para ajustar todos los segmentos de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a distintas presiones sin distinción entre pares e impares (subidas y bajadas).

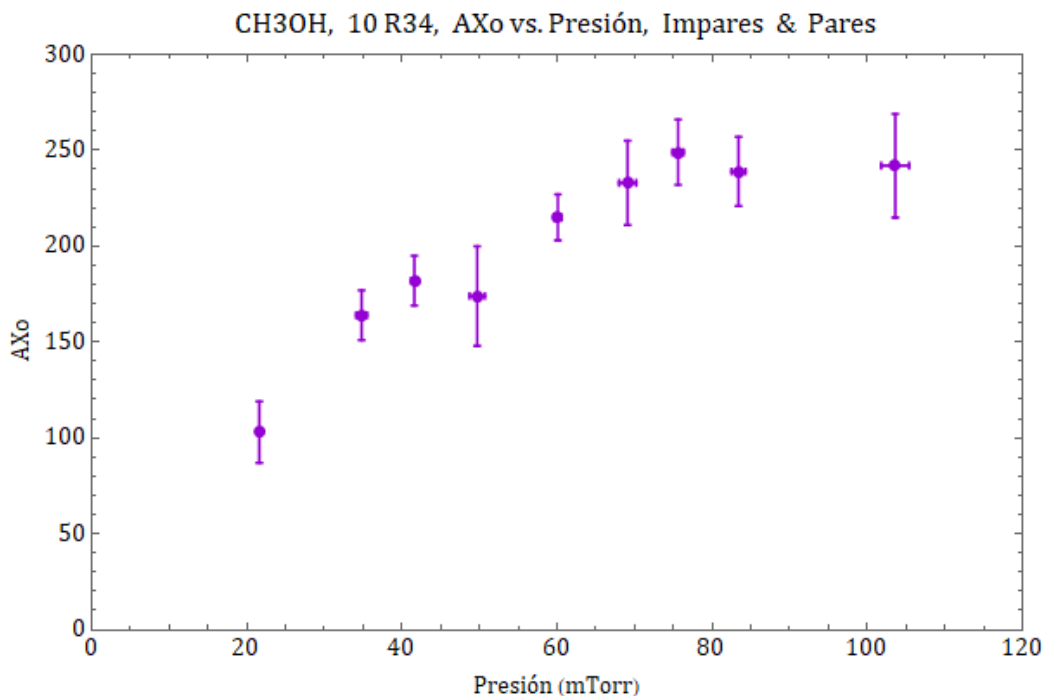


Figura 3.32: Valores promedio de  $A \cdot x_0$  para todos los segmentos de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R34 a distintas presiones.

### 3.3.2. Parámetros para la línea 10R38

En las siguientes tablas se retoman los valores promedio de los parámetros  $B$ ,  $A$  y  $x_0$  para ajustar los segmentos pares e impares de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 para distintas presiones del gas en la celda de absorción.

#	$B$ & error %	$A \cdot x_0$ & error %	$x_0$ & error %	Presión (mTorr) & error %
1	0.228(11) → 4.82 %	128(4) → 3.13 %	253(4) → 1.58 %	20.8(4) → 1.92 %
2	0.198(7) → 3.54 %	164(2) → 1.22 %	258(2) → 0.78 %	27.2(6) → 2.21 %
3	0.188(19) → 10.11 %	181(7) → 3.87 %	259(4) → 1.54 %	31.7(2) → 0.63 %
4	0.150(16) → 10.67 %	197(6) → 3.05 %	263(4) → 1.52 %	36.9(2) → 0.54 %
5	0.116(21) → 18.10 %	211(7) → 3.32 %	264(4) → 1.52 %	43.3(7) → 1.62 %
6	-0.004(24) → 600 %	233(8) → 3.43 %	265(4) → 1.51 %	64.0(3) → 0.47 %
7	-0.025(58) → 232 %	257(7) → 2.72 %	275(4) → 1.45 %	80.7(1.4) → 1.73 %
8	-0.062(52) → 83.87 %	252(13) → 5.16 %	272(7) → 2.57 %	87.8(7) → 0.80 %
9	-0.249(23) → 9.24 %	244(18) → 7.38 %	276(8) → 2.90 %	118.0(4.1) → 3.47 %

Tabla 3.28: Parámetros promedio para ajustar los segmentos impares de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a distintas presiones (subida del piezoeléctrico).

#	$B$ & error %	$A \cdot x_0$ & error %	$x_0$ & error %	Presión (mTorr) & error %
1	0.325(21) → 6.46 %	196(13) → 6.63 %	327(10) → 3.06 %	20.8(4) → 1.92 %
2	0.327(23) → 7.03 %	250(15) → 6.00 %	326(11) → 3.37 %	27.2(6) → 2.21 %
3	0.315(8) → 2.54 %	265(6) → 2.26 %	321(4) → 1.25 %	31.7(2) → 0.63 %
4	0.309(12) → 3.88 %	298(6) → 2.01 %	328(3) → 0.91 %	36.9(2) → 0.54 %
5	0.291(22) → 7.56 %	319(18) → 5.64 %	326(11) → 3.37 %	43.3(7) → 1.62 %
6	0.239(25) → 10.46 %	364(12) → 3.30 %	322(4) → 1.24 %	64.0(3) → 0.47 %
7	0.270(29) → 10.74 %	417(10) → 2.40 %	332(3) → 0.90 %	80.7(1.4) → 1.73 %
8	0.202(41) → 20.30 %	376(3) → 0.80 %	309(1) → 0.32 %	87.8(7) → 0.80 %
9	0.295(64) → 21.69 %	485(16) → 3.30 %	335(3) → 0.90 %	118.0(4.1) → 3.47 %

Tabla 3.29: Parámetros promedio para ajustar los segmentos pares de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a distintas presiones (bajada del piezoeléctrico).

Las figuras (3.33), (3.34) y (3.35) muestran la evolución de estos valores con la presión en la celda de absorción y el número de partículas absorbentes para el caso del parámetro  $B$ ; de igual manera se distinguen dos conjuntos de puntos, en rojo los valores de los ajustes a los segmentos impares y en azul los ajustes a los segmentos pares de las transmitancias del  $CH_3OH$  en la línea 10R38. Para este caso, el número # de cada corrida coincide con el orden en que se hicieron las mediciones, por lo que la presión al interior de la celda fue aumentando de corrida en corrida en este experimento.



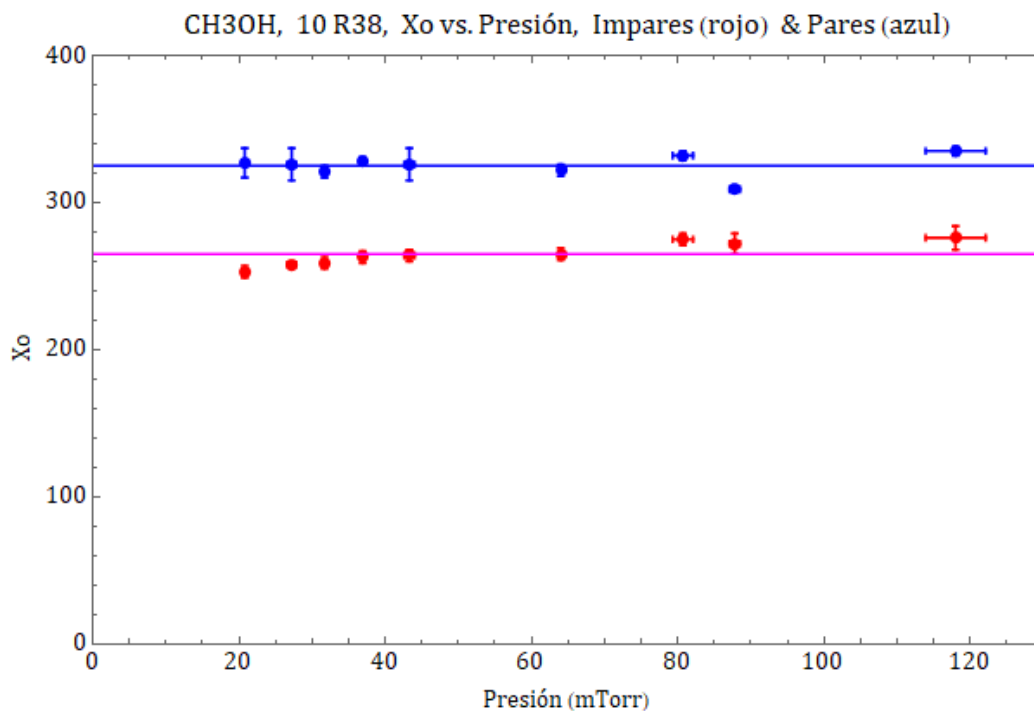


Figura 3.33: Valores de  $x_0$  a distintas presiones para los segmentos impares y pares de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38; el promedio de los puntos impares es de 265(3.02%) y el de los puntos pares de 325(2.15%).

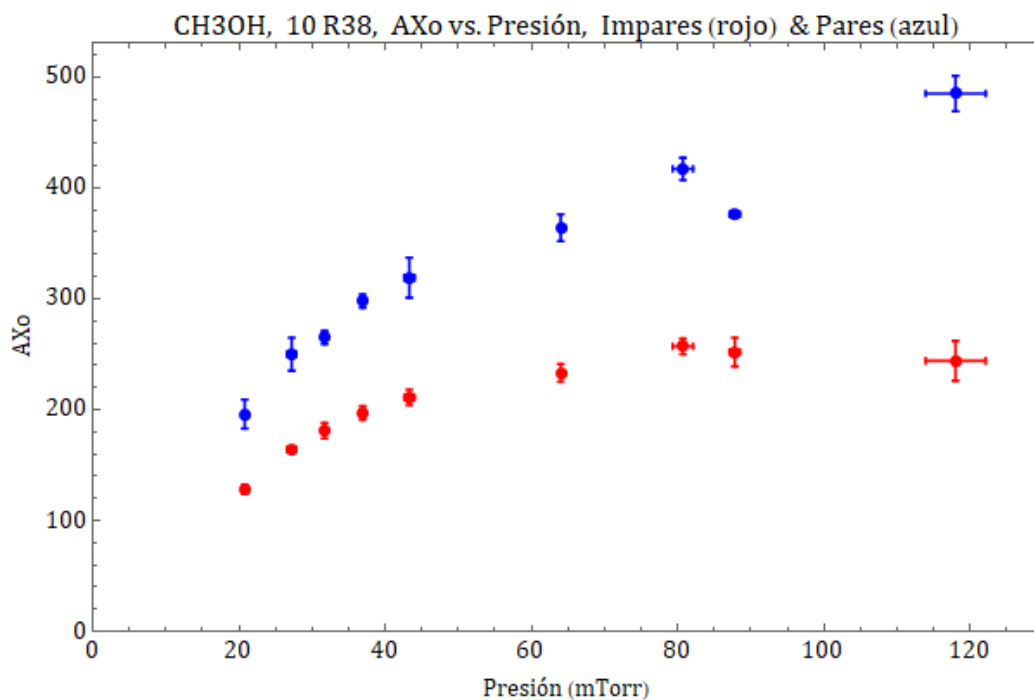


Figura 3.34: Valores de  $A \cdot x_0$  en función de la presión para los segmentos pares e impares de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38.

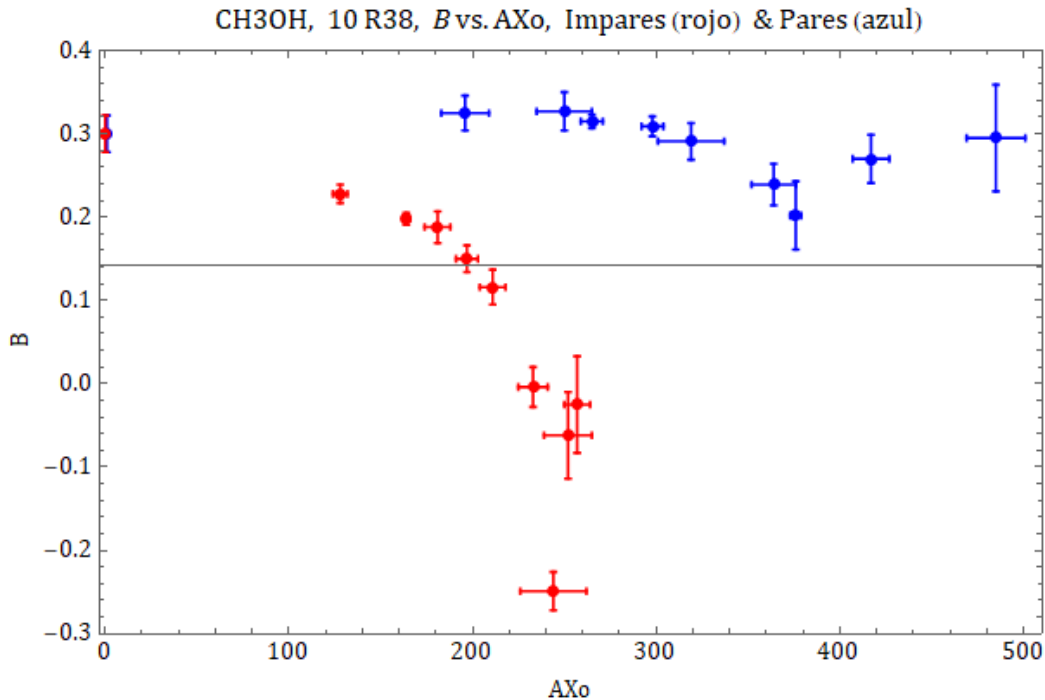


Figura 3.35: Valores de  $B$  vs.  $A \cdot x_0$  de los ajustes a los segmentos pares e impares de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a distintas presiones.

Para la línea 10R38, los valores del ensanchamiento Doppler  $x_0$  a distintas presiones parecen sostenerse más a diferencia de la línea 10R34; la dispersión de los ajustes a los segmentos impares (rojo) es del 3.02% y para los segmentos pares (azul) del 2.15%, por lo que se puede decir que el experimento se está reproduciendo mejor de una corrida a otra, sin embargo se aprecia una mayor diferencia entre los valores de los ajustes a los segmentos pares de los segmentos impares. Para esta línea láser está claro que existe una diferencia al tomar la rampa de subida en el piezoeléctrico para hacer los ajustes que la rampa de bajada, pero a pesar de esta diferencia la consistencia en los datos es mayor que para la línea 10R34 entre una corrida y otra; esta diferencia puede deberse a un defecto en los barridos de piezoeléctrico y es que el tiempo de barrido es ligeramente mayor para la bajada que para la subida, por lo que las pendientes de las rampas de voltaje son diferentes; este efecto puede contribuir en el valor del ensanchamiento Doppler, ya que los espectros no están en función de la frecuencia, sino del número de muestra que es proporcional a la frecuencia de emisión del láser por un factor de escala  $\gamma$  como:  $x = \gamma\nu$ .

De igual manera, para el producto  $A \cdot x_0$  de la figura (3.34), existe una clara diferencia entre los ajustes a los segmentos pares de los segmentos impares cuando se esperaba una coincidencia dentro del error experimental entre los valores para la subida y bajada del piezoeléctrico, aún así la tendencia se mantiene como en la línea 10R34, el producto  $A \cdot x_0$  crece al aumentar la presión en ambos casos. Por otro lado, el cambio de  $B$  en función del número de moléculas es más claro para esta línea pero no así su dependencia ni porque los últimos puntos tienen mayor dispersión.

Queda claro que al separar los datos de los ajustes para las subidas y bajadas del voltaje en el piezoeléctrico se obtienen menores dispersiones que si se toman las rampas juntas; por lo que en la siguiente tabla se muestran los parámetros promedio para ajustar todos los segmentos de la transmitancia sin hacer distinción entre subidas y bajadas para compararlas.

#	$B$ & error %	$A \cdot x_0$ & error %	$x_0$ & error %	Presión (mTorr) & error %
1	0.277(54) $\rightarrow$ 19.49 %	161(37) $\rightarrow$ 22.98 %	290(40) $\rightarrow$ 13.79 %	20.8(4) $\rightarrow$ 1.92 %
2	0.263(70) $\rightarrow$ 26.62 %	205(46) $\rightarrow$ 22.44 %	292(37) $\rightarrow$ 12.67 %	27.2(6) $\rightarrow$ 2.21 %
3	0.251(68) $\rightarrow$ 27.09 %	220(45) $\rightarrow$ 20.45 %	290(33) $\rightarrow$ 11.38 %	31.7(2) $\rightarrow$ 0.63 %
4	0.230(85) $\rightarrow$ 36.96 %	245(53) $\rightarrow$ 21.63 %	296(34) $\rightarrow$ 11.49 %	36.9(2) $\rightarrow$ 0.54 %
5	0.204(94) $\rightarrow$ 46.08 %	262(58) $\rightarrow$ 22.14 %	295(34) $\rightarrow$ 11.53 %	43.3(7) $\rightarrow$ 1.62 %
6	0.118(130) $\rightarrow$ 110.17 %	294(70) $\rightarrow$ 23.81 %	294(30) $\rightarrow$ 10.20 %	64.0(3) $\rightarrow$ 0.47 %
7	0.123(162) $\rightarrow$ 131.71 %	333(85) $\rightarrow$ 25.53 %	304(31) $\rightarrow$ 10.20 %	80.7(1.4) $\rightarrow$ 1.73 %
8	0.070(146) $\rightarrow$ 208.57 %	312(66) $\rightarrow$ 21.15 %	291(21) $\rightarrow$ 7.22 %	87.8(7) $\rightarrow$ 0.80 %
9	0.023(290) $\rightarrow$ 1260.87 %	356(129) $\rightarrow$ 36.24 %	306(32) $\rightarrow$ 10.46 %	118.0(4.1) $\rightarrow$ 3.47 %

Tabla 3.30: Parámetros promedio para ajustar todos los segmentos de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a distintas presiones sin distinción entre segmentos pares e impares (subidas y bajadas juntas).

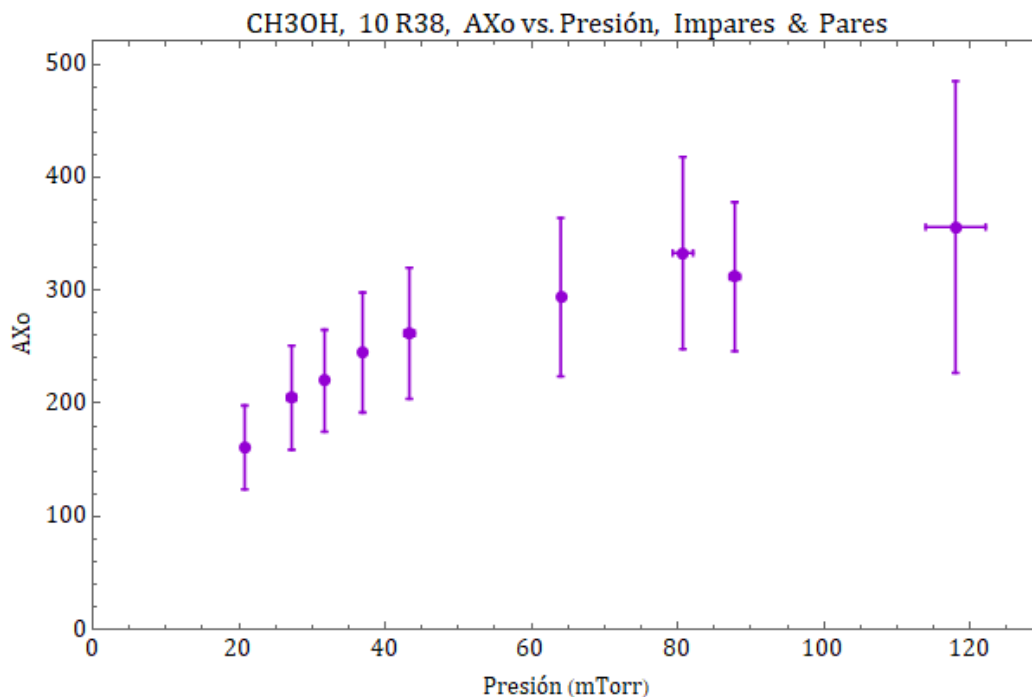


Figura 3.36: Valores promedio de  $A \cdot x_0$  para todos los segmentos de la transmitancia del  $CH_3OH$  en la línea 10R38 a distintas presiones.

Para esta línea láser, a pesar de que la desviación estándar del parámetro  $x_0$  es baja, el error porcentual en el valor de  $A \cdot x_0$  cuando se toman subidas y bajadas del piezoeléctrico juntas se encuentra por encima del 20 %, mucho mayor al 3.02 % y 2.15 % que cuando se toman por separado, lo cual nos indica de que hay un error sistemático que no hemos podido identificar y sobre el cual debe de trabajarse más para poder reducirlo; por lo que en nuestro experimento resulta necesario distinguir los segmentos de las transmitancias para obtener menores errores en los ajustes. Por lo tanto, para esta línea láser quedó claro que deben analizarse por separado los datos obtenidos de los ajustes para los dos sentidos del barrido del piezoeléctrico y por otro lado, al tomar las corridas aumentando gradualmente la presión en la celda de absorción se obtienen valores de los ajustes más consistentes que si se toman presiones sin un orden creciente o decreciente sucesivo.

Para cada línea láser se obtuvieron nueve corridas a distintas presiones con las cuales se pueden describir los procesos que ocurren al interior de la celda de absorción, sin embargo, puede ampliarse esta visión tomando más corridas a presiones bajas, entre los 0 y 20 mTorr y a presiones altas, por debajo de los 200 mTorr que es límite al se recomienda operar la bomba de vacío de nuestro sistema. Por un lado, los espectros que se tomen en las regiones de baja presión presentan la dificultad de poder ajustar una función a los perfiles de absorción mientras esta es cada vez menor y por otro lado, las presiones bajas del  $CH_3OH$  en el interior de la celda son más difíciles de sostener por lo que se tiene menor control del experimento. Para presiones altas es viable tomar más corridas pero debe dejarse pasar más tiempo para que se estabilice la presión en la celda, aún así podría observarse una mayor dispersión en los datos, tanto para la presión como para los ajustes, por lo que el rango óptimo al que se sabe que se puede trabajar se encuentra entre los 20 y 120 mTorr.

# Capítulo 4

## Conclusiones

Se ha presentado un espectrómetro infrarrojo con el cual se pueden obtener los perfiles de línea espectral de absorción de moléculas ligeras como el  $CH_3OH$  en la región del infrarrojo medio y se ha propuesto un modelo con el que se pueden caracterizar completamente estos perfiles mediante cuatro parámetros: posición relativa de resonancia de las moléculas  $\mu$ , anchura Doppler  $x_0$ , cantidad de moléculas presentes en el proceso de absorción  $\sqrt{\pi} A x_0$  y otras formas de interacción no radiativa entre la luz y las moléculas de la muestra  $B$ . Se ha observado que nuestros resultados muestran ciertos errores sistemáticos que a su vez requieren de un estudio más detallado realizando pruebas de operación de todo el sistema espectroscópico y monitoreo de las condiciones generales de la celda de absorción y del barrido del láser de  $CO_2$ .

Con este modelo se demostró que al aumentar la presión de la muestra en la celda de absorción crece el número de moléculas que absorben la radiación y este incremento refleja la respuesta del medidor de presión para esta muestra, también revela que la temperatura del gas prácticamente no cambia de una presión a otra y para hacer cada ajuste basta con tomar en cuenta el efecto del ensanchamiento térmico debido al efecto Doppler. Por otro lado, el parámetro  $B$  cuantifica los procesos de interacción no radiativa de la luz con las moléculas de la muestra, entre los que se encuentra el esparcimiento del haz al atravesar la cavidad, las reflexiones internas en las paredes de la misma y el efecto de las ventanas ópticas como del divisor de haz.

Este espectrómetro ha permitido obtener los espectros fotoacústicos del  $CH_3OH$  con el que se han identificado las líneas láser que se absorben en la muestra y la intensidad con la que se absorbe cada una al excitar los modos rotovibracionales de sus moléculas y por otro lado, su configuración permite hacer una evaluación de la estabilidad en el láser de  $CO_2$  al identificar los corrimientos en la ventana del barrido del piezoeléctrico. Estos resultados establecen una metodología para la toma de datos, su análisis e interpretación.

## 4.1. Estabilidad en el láser de $CO_2$

El arreglo experimental para la obtención de los perfiles de línea espectral también permite hacer una evaluación de la estabilidad del láser de  $CO_2$ , para esto se toma una corrida donde se aplicaron varias rampas de voltaje al piezoeléctrico y se compara el cambio en la transmitancia del  $CH_3OH$  en los intervalos donde la rampa va de subida o va de bajada, la figura (4.1) muestra un ejemplo donde los saltos de modo en una ventana del barrido se van desplazando hacia la derecha en las subidas y hacia la izquierda en las bajadas; las líneas verticales delimitan las ventanas del barrido del piezoeléctrico (verde) y se comparan los intervalos con numeración par e impar por separado.

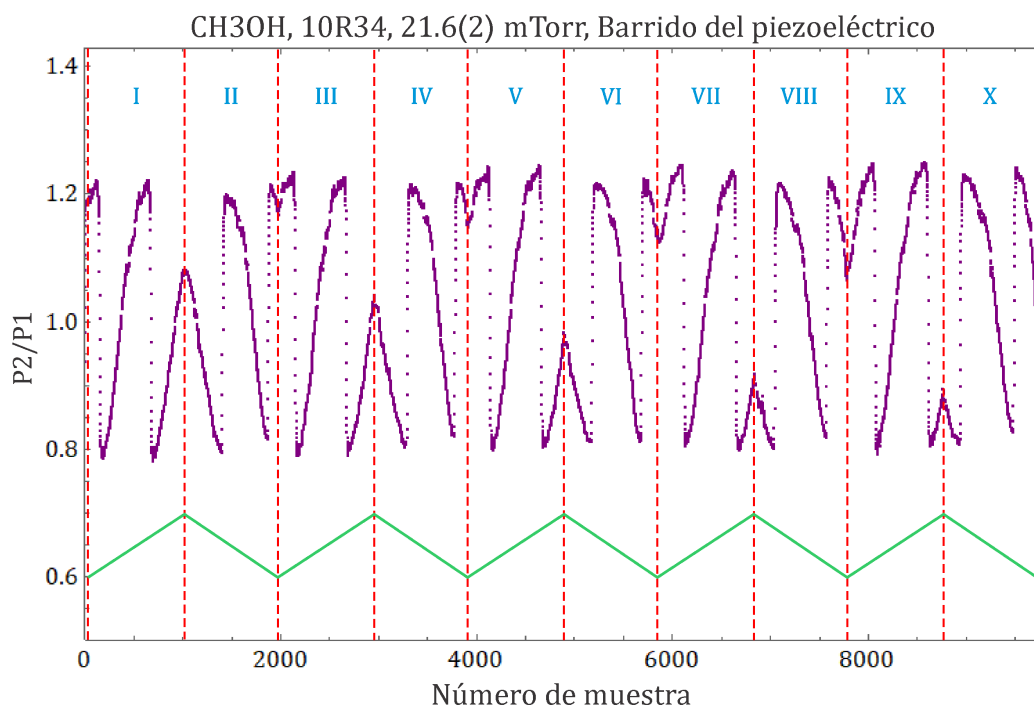


Figura 4.1: Visualización de la ventana del barrido del piezoeléctrico del láser de  $CO_2$  en la transmitancia del  $CH_3OH$  a una presión promedio de 21.6(2) mTorr en la celda de absorción.

Para esta corrida, se puede observar que los saltos de modo en el láser se van desplazando con el tiempo, por esta razón se tomó el intervalo entre los dos saltos de modo para hacer los ajustes ya que este segmento siempre queda dentro de la ventana del barrido. No está claro por qué se da este corrimiento, pero la obtención de estos espectros permite identificar este efecto en el láser; por otro lado, la posición de resonancia de las moléculas de  $CH_3OH$  es una referencia de la frecuencia de sintonía del láser a pesar de que esta se esté desplazando. Se requieren de más corridas a

mayor duración para observar si este corrimiento continua y poder identificar si el modo sobre el que se están haciendo los ajustes siempre es el mismo.

## 4.2. Mejoras al experimento

El modelo propuesto para ajustar los perfiles de línea espectral del  $CH_3OH$  revela aspectos sobre la estabilidad del láser de  $CO_2$ , los procesos de absorción resonante e interacción no radiativa de la radiación infrarroja con moléculas ligeras de  $CH_3OH$  puro y el efecto de los elementos ópticos del experimento sobre estos espectros; se propone tomar más corridas en los intervalos de presión que permita la bomba de vacío para obtener una mejor descripción de la dependencia de estos parámetros con esta magnitud, también se sugiere repetir el experimento para distintas líneas de emisión láser que se puedan ajustar con este modelo.

El valor del ensanchamiento Doppler permite saber si se está reproduciendo el experimento en cada corrida, siempre y cuando este parámetro se mantenga constante con un error estadístico por debajo del 5%; por otro lado, para comprobar que la temperatura del gas no está cambiando significativamente de una presión a otra, habría de colocarse un medidor de temperatura al interior de la celda que estuviese en contacto con la muestra. Los ajustes a los perfiles de absorción con el modelo *Beer-Gauss* se hacen considerando que el efecto térmico tiene mayor contribución en el ensanchamiento de la línea espectral que el efecto de las colisiones moleculares.

En futuros experimentos pueden tomarse corridas con mezclas de  $CH_3OH$  y  $N_2$  en la celda de absorción en distintas proporciones, ya que este último no absorbe en esa región del espectro y puede amortiguar el movimiento de las moléculas de  $CH_3OH$  con el objetivo de observar si existe algún cambio en la forma de línea, ya que podría transferirse energía de un gas a otro por procesos no radiativos.

Algunos de los elementos del experimento pueden afectar la obtención de los espectros de absorción, se observó que para otras líneas de emisión láser que absorbe el  $CH_3OH$ , las transmitancias difícilmente se pueden ajustar por su forma, tomando en cuenta que el haz del láser debe atravesar por una cavidad con una longitud de 32 cm y un diámetro menor a un centímetro, pueden darse reflexiones internas del haz entre una línea y otra por lo que una mejor alineación del haz podría corregir estos problemas.

# Bibliografía

- [1] <https://matthey.com/en/products-and-services/chemical-processes/licensed-processes/methanol-process> - Recuperado el 10 de enero del 2021.
- [2] <https://100tek.net/2021/01/05/metanol-mercado-informe-analiza-los-segmentos-y-proporciona-la-contribucion-relativa-al-desarrollo/> - Recuperado el 10 de enero del 2021.
- [3] PLATT U., STUTZ J. (2008) *Interaction of Molecules with Radiation*. In: *Differential Optical Absorption Spectroscopy. Physics of Earth and Space Environments*. Springer, Berlin, Heidelberg
- [4] GORDON M. BARROW. *Estructura de las Moléculas*. Primera Edición, México, Reverté S.A., 1967.
- [5] CONLEY R. T. *Espectroscopia Infrarroja*. Primera Edición, Madrid, Alhambra S.A., 1979.
- [6] G.B. ARFKEN & H.J. WEBER. *Mathematical Methods for Physicists*. Sixth Edition, Elsevier, 2005.
- [7] ELOISA ZEPEDA ALARCÓN. *Efecto de colisiones sobre ensanchamiento Doppler de líneas espectrales: efecto Dicke*. Tesis de Licenciatura en Física. UNAM. 2011.
- [8] TRINIDAD MARTINEZ CASTILLO. *Dosimetro gamma para altas dosis por efecto Mossbauer*. Tesis de Maestría en Ciencias Nucleares. UNAM. 1989.
- [9] KUZMANY H. (2009) *Spectroscopy with  $\gamma$  Rays*. In: *Solid-State Spectroscopy*. Springer, Berlin, Heidelberg
- [10] NASU S. (2013) *General Introduction to Mössbauer Spectroscopy*. In: Yoshida Y., Langouche G. (eds) *Mössbauer Spectroscopy*. Springer, Berlin, Heidelberg
- [11] LÜSCHER E.(1984) *Photoacoustic Effect in Condensed Matter - Historical Development*. In: Lüscher E., Korpiun P., Coufal H.J., Tilgner R. (eds) *Photoacoustic Effect Principles and Applications*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden
- [12] MIKLÓS A, HESS P & BOZÓKI Z. *Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology*. Rev. Sci. Instrum. 72, 1937(2001); doi: 10.1063/1.1353198



- [13] BERNEGGER S., MEYER P.L., WIDMER C., SIGRIST M.W. (1988) *CO-Laser Photoacoustic System for IR Spectroscopy of Gases and Vapors*. In: Hess P., Pelzl J. (eds) *Photoacoustic and Photothermal Phenomena*. Springer Series in Optical Sciences, vol 58. Springer, Berlin, Heidelberg
- [14] PAULINA MARIANA M. H. *Diseño de un Amplificador Lock-In en tecnología CMOS de 0.18 $\mu$ m*. Tesis de Maestría en Ciencias. Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica. 2012.
- [15] SVELTO O. (2010) *Introductory Concepts*. In: *Principles of Lasers*. Springer, Boston, MA
- [16] SVELTO O. ET AL. (2012) *Lasers and Coherent Light Sources*. In: Träger F. (eds) *Springer Handbook of Lasers and Optics*. Springer Handbooks. Springer, Berlin, Heidelberg
- [17] WITTEMAN W.J. (1987) *Rotational-Vibrational Structure of CO<sub>2</sub>*. In: *The CO<sub>2</sub> Laser*. Springer Series in Optical Sciences, vol 53. Springer, Berlin, Heidelberg
- [18] NORMAN L. ALLINGER & JANET ALLINGER. *Structures of Organic Molecules*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J, 1965.
- [19] SOCRATES G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. Third Edition, John Wiley & Sons, Ltd. England, 2001.
- [20] CARLOS FLORES C. *Construcción, Calibración y Mediciones de Potencia de un Laser de CO<sub>2</sub> Sintonizable*. Tesis de Licenciatura en Física. UNAM. 1991.
- [21] MANUEL CALDERÓN P. *Detección y Cuantificación de Concentraciones de Gases por Medio de Espectroscopía de Absorción Óptica*. Tesis de Licenciatura en Física. UNAM. 2017.