

Tesis de Posgrado

Estudio de líneas espectrales usadas en espectroscopía analítica

Troccoli, Osvaldo Enrique

1973

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Troccoli, Osvaldo Enrique. (1973). Estudio de líneas espectrales usadas en espectroscopía analítica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1438_Troccoli.pdf

Cita tipo Chicago:

Troccoli, Osvaldo Enrique. "Estudio de líneas espectrales usadas en espectroscopía analítica". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1973.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1438_Troccoli.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales




UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Departamento de Química Inorgánica y Analítica

ESTUDIO DE LINEAS ESPECTRALES USADAS EN ESPECTROSCOPIA ANALITICA

por Osvaldo Enrique Troccoli

1438 

Tesis presentada para optar por el título: Doctor en Ciencias Químicas

Abril 1973

Agradecimientos

Agradezco a todas aquellas personas e instituciones que de una u otra manera han contribuído a la realización de este trabajo:

Doctora Julia Flavia Possidoni de Albinati, directora y consejera de estudios,

Doctor Gordon F. Kirkbright, supervisor en el Imperial College (Londres),

Doctor Siegmur Vetter, colaborador en la realización de las experiencias,

Doctor P. Hannaford, por sus sugerencias teóricas,

Universidad de Buenos Aires, e

Imperial College (Londres).

INDICE

1.	Introducción	1
1.1.	Espectroscopía de emisión: Revisión histórica	1
1.2.	Espectroscopía de absorción atómica: Su desarrollo	3
1.3.	Espectroscopía de fluorescencia atómica	4
2.	LA LINEA ESPECTRAL	
2.1.	Desarrollo histórico	5
2.2.	El perfil espectral	6
2.3.	Mecanismos de ensanchamiento del perfil espectral	
2.3.1.	Ensanchamiento de Doppler	9
2.3.2.	Ensanchamiento de interacción	13
2.4.	El perfil de Voigt	20
2.5.	La intensidad de la líneas espectrales	21
2.6.	Estructura hiperfina de la línea espectral	23
2.6.1.	Influencia del spin nuclear	24
2.6.2.	Influencia de la composición isotópica	26
3.	ESPECTROSCOPIA DE ALTA RESOLUCION	
3.1.	Desarrollo histórico	28
3.2.	El límite de resolución	30
3.3.	Teoría de la interferencia	32
3.3.1.	Poder de resolución teórico	36
3.4.	El interferómetro de Fabry-Perot	39
3.5.	El espectrómetro de Fabry-Perot	42
3.5.1.	Método barométrico	44

3.5.2.	Método mecánico	46
4.	EXPRESION ANALITICA DE LA RESPUESTA DE UN ESPECTROMETRO DE FABRY-PEROT	47
4.1.	Aproximaciones para obtener el perfil resultante	56
4.2.	El interferómetro de Fabry-Perot aplicado al estudio de líneas de absorción	57
5.	DESCRIPCION DEL INSTRUMENTO USADO	
5.1.	El interferómetro de Fabry-Perot	61
5.2.	El espectrómetro: Arreglo de los componentes ópticos	63
5.3.	El sistema electrónico del espectrómetro	65
5.3.1.	Equipo de accionamiento de las placas	66
5.3.2.	Equipo de lectura y procesamiento	67
6.	MODO DE OPERACION DEL INTERFEROMETRO	
6.1.	Ajuste general	72
6.2.	Ajuste fino	73
6.3.	Obtención de espectrogramas	74
7.	PARTE EXPERIMENTAL	
7.1.	Elección del elemento a estudiar	76
7.2.	Soluciones empleadas	76
7.3.	Gases y mecheros empleados	
7.3.1.	Aire-acetileno	
7.3.1.1.	Mecheros circulares	77
7.3.1.2.	Mechero elongado	78
7.3.2.	Oxido nitroso-acetileno	
7.3.2.1.	Mechero circular	78

7.3.2.2.	Mechero elongado	78
7.3.3.	Hidrógeno-nitrógeno e hidrógeno-argón	78
7.4.	Cámara nebulizadora	78
7.5.	Zona enfocada en la llama	79
7.6.	Resultados	79
8.	EXPERIENCIAS REALIZADAS	81
8.1.	Análisis de los resultados	
8.1.1.	Interpretación teórica	81
8.1.2.	Modelo matemático	82
8.1.3.	Modelo "físico"	84
8.1.4.	Influencia de la fuente de fondo en absorción	87
9.	ANALISIS EN LAS CURVAS OBTENIDAS	
9.1.	EMISION	
9.1.1.	Llamas de aire-acetileno	88
9.1.2.	Llamas de óxido nitroso-acetileno	89
9.2.	RESULTADOS OBTENIDOS EN ABSORCION	
9.2.1.	Llamas de aire-acetileno	91
9.2.2.	Llamas de óxido-acetileno	91
9.2.3.	Llamas de difusión:hidrógeno-nitrógeno; hidrógeno-argón	92
9.3.	Medición de la temperatura de las llamas de difusión	93
9.4.	Deconvolución de los perfiles obtenidos	95
9.4.1.	Resolución aproximada	95
9.4.1.1.	Resolución de Behemenburg	96
9.4.1.2.	Resolución de Chabbal	97

9.4.1.3.	Resolución de Day	99
9.5.	Evaluación del radio de colisión óptica	100
10.	DISCUSION DE LOS METODOS EMPLEADOS EN LA LITERATURA Y CONCLUSIONES	
10.1.	Métodos basados en la medición de intensidades	102
10.2.	Métodos espectrales propiamente dichos	104
10.2.1.	Barrido Zeeman	104
10.3.	CONCLUSIONES	107
10.4.	Posibilidades futuras de la técnica propuesta	108

Fe de erratas

Página	Renglón	Donde dice	Debe decir
19	2	de	decir
24	21	$2J+2I+1$	$2J+1, 2I+1$
53	2	cual	señal
85	4	Kirschoff	Kirchhoff

1. INTRODUCCION

Los orígenes de la espectroscopía se remontan dos siglos hacia el pasado hasta el descubrimiento del espectro visible por Newton (1). Desde entonces y en todos los períodos, los espectroscopistas han centrado su atención en uno de los dos campos siguientes: a)- Interpretación de propiedades físicas y atómicas de los elementos y b)- Interpretación analítica de los espectros (química analítica).

Generalmente y como resultado de innovaciones en la teoría y en la instrumentación disponible, ambos campos han pasado por épocas de gran interés y progreso. Actualmente y merced a la creciente evolución de la espectroscopía analítica, ambos campos se encuentran cada vez más cerca el uno del otro y se hace muy difícil trazar una frontera que los separe.

Bajo el nombre de espectroscopía analítica de llama se agrupan tres técnicas de las más importantes de la química analítica moderna: emisión, absorción y fluorescencia atómicas. Estas técnicas tienen en común el hecho de usar una llama como "cubeta" que contiene la muestra y de analizar bajo distintos puntos de vista la interacción de la luz con la materia.

1.1. Espectroscopía de emisión: Revisión histórica.

Luego del estudio del espectro solar por Newton, se pasó por un período enteramente dedicado a la espectroscopía analítica de llama, pues no existía otro medio de excitar los espectros, más que la llama.

Es así que químicos como Melvill (2) y Talbot (3), lograron relacionar los colores impartidos a la llama por sales metálicas con materiales particulares; mientras que físicos como Wollaston (4) y

Fraunhofer (5) fueron capaces de relacionar los espectros solares y de llama de elementos como el sodio y el potasio.

El uso de llamas simples de difusión limitó el progreso de estos investigadores y sólo después del desarrollo del mechero de llama premezclada, incolora y caliente por Bunsen en 1855, se pudo observar un progreso real. Usando esta llama, Kirchhoff y Bunsen (6), idearon un instrumento que se puede considerar el precursor de los espectroscopios modernos. Con él, ellos demostraron que las líneas espectrales visibles se debían a los elementos y no a los compuestos agregados a la llama, razonamiento que da origen a las bases de la espectroscopía analítica cualitativa con la identificación del espectro de muchos elementos, algunos de los cuales eran desconocidos previamente.

Janssen (7), en 1869 indica la posibilidad de efectuar análisis cuantitativo usando una llama como fuente espectral y estos principios fueron puestos en práctica por primera vez por Champion, Pallet y Grenier en 1873 (8), quienes compararon la intensidad de la emisión del sodio en dos llamas usando una cuña óptica azul.

El progreso de las llamas y los sistemas de atomización continuó por un tiempo con Gouy (9), entre otros, pero la llama fue gradualmente despalzada por fuentes eléctricas desarrollada hacia fines del siglo pasado, y es así como en los primeros años del nuestro, la llama había sido virtualmente despalzada como fuente de espectros de emisión. El arco y la chispa reinaban en la espectroscopía analítica y el análisis espectrográfico se había convertido en una técnica de gran importancia.

Paralelamente en el campo teórico se habían introducido y

desarrollado las fuentes de descarga de baja presión, tales como el tubo de Geissler, que fueron ideales para muchos propósitos pues producen espectros a bajas temperaturas y éstos resultan libres de las contaminaciones de las llamas al "aire libre".

En 1928 y luego de los trabajos del químico sueco Lundergardh (10), se restauró el interés en la espectroscopía de emisión por llama y por esto frecuentemente se considera a Lundergardh como el padre de la espectrometría de llama. El instrumento desarrollado por él combinaba una llama de aire-acetileno, alimentada por un nebulizador neumático, con el análisis espectral de la radiación emitida mediante un espectrógrafo y un densitómetro fotoeléctrico. Actualmente, la necesidad de espectrofotómetros de lectura directa, de gran sensibilidad y sencillo manejo, hacen que la llama por un bajo nivel de ruido y "limpieza" de espectros, compita en muchos casos con ventajas con el arco y la chispa.

1.2. Espectroscopía de absorción atómica: Su desarrollo.

El fenómeno de la absorción atómica ha sido conocido desde la misma época en que lo fue el de emisión y fue reconocido por primera vez como las hoy famosas líneas de Fraunhofer del espectro solar.

Hacia 1860 aproximadamente, los trabajos de Bunsen y Kirchhoff, había permitido interpretar correctamente estas observaciones y reproducirlas en una llama. Estos trabajos fueron continuados por físicos y astrónomos de principios de siglo quienes le dieron una sólida base teórica. Estas investigaciones han sido resumidas por Mitchell y Zemansky (11) y fueron realizadas principalmente a presiones bajas en recipientes cerrados, siendo su objetivo principal la interpretación de la estructura atómica con ocasionales aplicaciones prácticas al estudio de las atmósferas del Sol y

y otras estrellas.

Estos descubrimientos, al contrario de lo ocurrido con los vinculados a la espectroscopía de emisión, no fueron aplicados al análisis químico práctico (excepto el caso del vapor de mercurio en el aire (12), y cuando en 1955 Walsh (13) y Alkemade y Milatz (14,15) intentaron introducir la espectroscopía de absorción atómica como técnica analítica, encontraron que los métodos de análisis por emisión estaban firmemente establecidos y eran difíciles de reemplazar. Sin embargo, la nueva técnica se impuso gracias a los avances en instrumentación y al uso de llamas de alta temperatura como "cubeta atómica".

La diversidad de instrumentos comerciales ofrecidos actualmente y el volumen de las publicaciones sobre absorción atómica, demuestran objetivamente lo dicho en el párrafo anterior.

1.3. Espectroscopía de fluorescencia atómica:

El desarrollo de la espectroscopía de fluorescencia atómica se asemeja al de la de absorción atómica: Sus orígenes se pueden encontrar en 1905 cuando Wood (16) logró excitar la fluorescencia de las líneas D del sodio como, vapor atómico. Este y otros trabajos que lo sucedieron, estuvieron relacionados con el estudio de las propiedades de los vapores atómicos en celdas cerradas.

A pesar de que varios investigadores mencionaron haber obtenido fluorescencia atómica en llamas, no hubo un interés real hasta que Boers, Alkemade y Smit (17), estudiaron los procesos de excitación en llamas por medio de la fluorescencia atómica y Alkemade (18) sugirió su uso para el análisis. Esta sugerencia fue seguida en primer lugar por Winefordner, Vickers y Staab (19, 20, 21) en 1964 y luego por numerosos investigadores que han usado y usan la espectroscopía de fluorescencia atómica para una gran variedad de determinaciones.

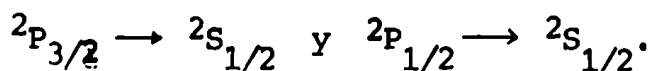
2. LA LINEA ESPECTRAL

2.1. Desarrollo histórico

Históricamente el término línea espectral surgió de la observación de las serie de imágenes negras y delgadas de la ranura de entrada de un espectrógrafo, cuando se detectaban fotográficamente los espectros, atómicos.

Como definición, ésta parece bastante pobre pues relaciona el proceso fundamental (tal como lo conocemos hoy), con el poder de resolución del instrumento; sin embargo, enfatiza correctamente que la forma de la línea observada depende del aparato que se usa para medirla.

Se puede definir a la línea espectral como la señal resultante de una transición entre dos niveles discretos de energía atómica. Más precisamente, se la puede tratar como el resultado de una transición entre dos niveles de energía atómica caracterizados suficientemente sólo por valores de S (número cuántico del spin), L (número cuántico orbital) y J (número cuántico del momento angular). Esto implica ignorar la estructura hiperfina, que estaría descrita por otros números cuánticos, pero tener en cuenta la estructura fina normal. Operando de este modo, la transición D del sodio será considerada como dos transiciones separadas



La importancia del estudio de las líneas espectrales para los químicos analíticos, reside en el hecho de que su intensidad integrada (o alguna función relacionada con la misma) es una función vinculada linealmente con el número de átomos presentes en la llama, siempre que la concentración de los mismos sea baja.

Esta relación, tal como se lo ha demostrado teórica y prácticamente (11), es lineal a bajas concentraciones atómicas y con ligeras variaciones, es válida para los fenómenos de emisión, absorción y fluorescencia atómicas; si la concentración atómica aumenta, se pierde la linealidad y la relación resultante es mucho más compleja. Aunque la mayoría de los espectroscopistas prácticos no esté interesada en conocer con exactitud la función que vincula la intensidad integrada de emisión, absorción o fluorescencia con la concentración atómica, es necesario que sepa qué variables influyen sobre dicha intensidad y de que modo lo hacen a fin de controlarlas cuando sea posible y obtener resultados más precisos y reproducibles.

Con este objeto, es conveniente considerar los factores que determinan la forma de la línea espectral atómica (el "ancho" y el "perfil"), cuando ésta es observada con un determinado instrumento, lo cual implica estudiar los factores "naturales" e "instrumentales" que puedan afectar su forma.

2.2. EL PERFIL ESPECTRAL

A los efectos prácticos se considerará de ahora en adelante a la línea espectral como una transición simple, aislada y libre de superposiciones con transiciones adyacentes (o sea libre de estructura hiperfina). Además, la "cubeta atómica", o sea la llama, deberá cumplir con los siguientes requisitos:

a)- Tener la misma temperatura en todos los puntos del elemento de volumen que es objeto de observación y estar en equilibrio termodinámico (11);

b)- Tener una concentración atómica homogénea en el mismo elemento de volumen;

c)- Tanto en absorción atómica como en fluorescencia atómica, la región considerada debe estar uniformemente iluminada por la fuente.

En el caso en que se cumpla estas condiciones, la de una línea espectral estará dada por la siguiente expresión (22):

$$I_e(\lambda) = I_B(\lambda) [1 - \exp(-K_\lambda l)] \quad (1)$$

y la integral de dicha intensidad será:

$$I_e = \Lambda_E \int_0^\infty I_B(\lambda) [1 - \exp(-K_\lambda l)] d\lambda \quad (1) \text{ bis}$$

donde: I_e es la intensidad emitida integrada ($\text{erg seg}^{-1}\text{cm}^{-2}$)

Λ_E es la fracción de la radiación emitida que es medida por el instrumento.

$I_B(\lambda)$ es la intensidad espectral de un cuerpo negro ideal a la longitud de onda y la temperatura de la llama T ($\text{erg seg}^{-1}\text{cm}^{-2}\text{\AA}^{-1}$)

k_λ coeficiente de absorción atómica a la longitud de onda

l camino óptico que debe atravesar la radiación dentro de la llama.

Ver Figura 1.

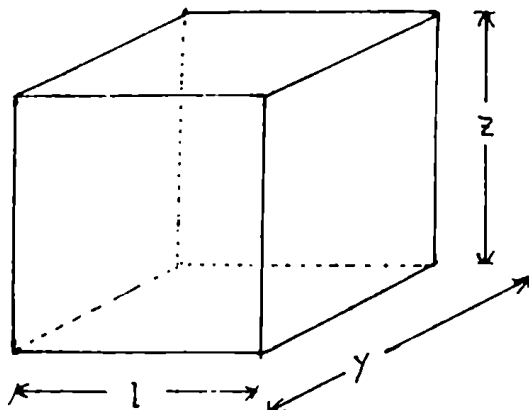


Figura 1: Elemento de volumen que representa la cubeta atómica en la llama.

El término entre paréntesis representa la absorción de un vapor atómica a la longitud de onda λ e indica la medida en que dicho vapor se aproxima a un radiador perfecto (cuerpo negro) (18).

Como se puede apreciar, la forma de la línea espectral está determinada exclusivamente por la distribución que tome el coeficiente de absorción k_λ en función de la longitud de onda λ y por lo tanto el estudio de los factores que afectan a la forma de la línea se hace a través de su influencia sobre k_λ .

Análogamente, la expresión para la intensidad integrada de una línea de absorción estará dada por (22):

$$I_A = \int_0^\infty I_\lambda (1 - \exp(-k_\lambda l)) d\lambda \quad (2)$$

donde I_λ es la intensidad de la fuente de radiación a la longitud de onda. Nuevamente, la forma de la línea está dada por la distribución del coeficiente de absorción k_λ .

En el caso de fluorescencia atómica, la ecuación equivalente a las anteriores es:

$$I_F = (y.z) \phi (l.z)^{-1} f_s \int_0^\infty I_\lambda (1 - \exp(-k_\lambda l)) d\lambda \quad (3)$$

donde $(y.z)$ es la sección para el proceso de absorción,

ϕ es la eficiencia cuántica, que debe ser reemplazada por la eficiencia energética ϕ cuando no se trate de fluorescencia de resonancia(23)

$(l.z)$ es el área fluorescente que ve el detector

f_s es un factor de autoabsorción que tiene en cuenta la disminución de la fluorescencia debida a absorción de la radiación de una longitud de onda λ' independiente de la longitud de onda de absorción λ . (24).

Λ F es la fracción de la fluorescencia medida por el instrumento.

Es sumamente importante, entonces, para poder deducir teóricamente la forma de las curvas de trabajo en espectroscopía analítica de llama, tener un mejor conocimiento del término $\int_0^{\infty} (1 - \exp(-k\lambda l)) d\lambda$ que aparece en las expresiones (1), (2) y (3). En consecuencia, interesa saber como depende k_λ de λ para poder integrar dicha expresión y establecer el ámbito dentro del cual la señal obtenida es linealmente dependiente de la concentración de átomos presentes en la llama y por ende de la concentración analítica del elemento en la muestra considerada.

2.3. MECANISMOS DE ENSANCHAMIENTO DEL PERFIL ESPECTRAL

2.3.1. Ensanchamiento de Doppler

Uno de los factores más conocidos e importantes, que influye sobre la forma de una línea espectral, es el efecto Doppler (18), Si la componente de la velocidad de la partícula emisora o absorbente en la dirección de observación es \underline{u} , la frecuencia real observada es:

$$\nu = \frac{c}{\lambda_0} + \frac{u}{\lambda_0} \quad \text{o'}$$
$$u^2 = \frac{c^2}{\lambda^2} (\lambda_0 - \lambda)^2 \quad (4)$$

siendo: ν la frecuencia observada

c la velocidad de la luz en el medio considerado,

λ_0 la longitud de onda de la radiación emitida por la partícula en reposo y

λ la longitud de onda observada.

Si las velocidades de las partículas están distribuidas de acuerdo con una distribución de Maxwell, el coeficiente de absorción presentará una distribución del tipo (25):

$$k\lambda = P \exp(-Mu^2/2kT) = P \exp(-Mc^2(\lambda - \lambda_0)^2/2kT\lambda^2) \quad (5)$$

donde P es un factor de proporcionalidad,

M es la masa atómica del elemento estudiado,

k la constante de Boltzmann y

T la temperatura en °K.

Se ve que el efecto Doppler conduce a una distribución Gaussiana simétrica del coeficiente de absorción con un valor máximo en la longitud de onda central λ_0 ; además se puede demostrar (26), que el llamado "ancho de Doppler" (o sea el ancho de la línea espectral a la mitad de su intensidad máxima), es igual a:

$$\Delta\lambda_D = \sqrt{\frac{8 \ln 2 \lambda_0^2 k T}{Mc^2}} = 7,16 \cdot 10^{-8} \lambda_0 (T/M)^{1/2} \text{ nm} \quad (6)$$

con T en °K y M en unidades de masa atómica.

En consecuencia, en un medio a 2500 °K (como podría ser una llama de aire-acetileno) el ancho de Doppler variará entre 1×10^{-3} y 5×10^{-3} nm según el elemento y la transición considerada. En fuentes de menor temperatura, se obtendrán valores más bajos: en lámparas de cá todo hueco cuya temperatura es de aproximadamente 700-800°K (27), el ancho de Doppler se calcula que varirá entre 5×10^{-4} y 3×10^{-3} nm.

Se puede afirmar, además, que la validez de las expresiones anteriores ha sido confirmada repetidamente por observaciones experimentales y se ha encontrado que las temperaturas derivadas del ancho de líneas en-

sanchadas por efecto Doppler puro, concuerdan muy bien con otras temperaturas cinéticas de gases. Asimismo, cabe destacar que como el ensanchamiento de Doppler es el resultado de las velocidades diferentes de las partículas radiantes, si todas las partículas viajasen con la misma velocidad, el ensanchamiento de Doppler sería despreciable. Esto ha sido confirmado por las experiencias realizadas con el "haz atómico" (28) en las que se observa la radiación emitida por un haz de partículas que viajan en dirección perpendicular a la de observación y cuya temperatura de Doppler carece de significado físico.

Cuando las condiciones experimentales son tales que permiten afirmar que la forma de la línea espectral está descrita enteramente por un perfil de Doppler, es posible obtener una expresión para la integral de dicho perfil y por lo tanto derivar expresiones teóricas aplicables a las tres ramas de la espectroscopía analítica de llama (18).

Estas expresiones serán válidas si el valor del producto de $k\lambda$ y l es lo suficientemente pequeño como para que se pueda aproximar $\exp(-k\lambda l)$ a $1 - k\lambda l$, y por lo tanto la expresión para el coeficiente de absorción integrado queda:

$$\int_0^{\infty} [1 - \exp(-k\lambda l)] d\lambda \approx \int_0^{\infty} k\lambda l d\lambda$$

En este caso, entonces, la integral anterior será independiente de la forma del perfil y su valor será (18):

$$\int_0^{\infty} k\lambda l d\lambda = \frac{1}{2} e^2 \lambda^2 l f N / \pi c^2 \quad (7)$$

donde e y m son la carga y masa del electrón respectivamente,

f la fuerza del oscilador para la transición involucrada, y N el número de átomos en el estado de menor energía presentes en la llama por cm^3 .

Entonces, si se supone que en la ecuación (1) bis $I_B(\lambda)$ es constante para el intervalo de longitudes de onda considerado resulta:

$$I_E = \int_E I_B(\lambda) \int_0^\omega k\lambda l d\lambda = \\ = \int_E I_B(\lambda) \pi e^2 \lambda^2 l N f / mc^2 \quad (8)$$

y reemplazando N por su expresión en función de N_T de acuerdo con la teoría de Maxwell-Boltzmann resulta:

$$N = N_T (g/z) \exp(-hc/kT\lambda)$$

donde N_T es el número total de átomos libres del elemento radiante,

g es el peso estadístico del estado excitado,

z es la función de partición del átomo, y

$hc/\lambda = E$ es la energía de excitación del nivel superior de la transición

Por lo tanto la ecuación (8) se transforma en:

$$I_E = \int_E I_B(\lambda) \frac{\pi e^2 \lambda^2 l f}{mc^2} N_T \frac{g}{z} \exp(-E/kT) \quad (8)a$$

Obviamente, si se mantiene constante la temperatura, la intensidad integrada será una función lineal del número total de átomos que se encuentran en la llama: (X)

$$I_E = k' N_T \quad (8)b$$

nota al pié (¶): Resulta importante aclarar en este momento que, en lo sucesivo, se considerará que la eficiencia de atomización de la llama es TOTAL y por lo tanto se ignorarán los procesos que conduzcan a la formación de compuestos refractarios o no y a la ionización del elemento estudiado. (fin de la nota al pié).

El valor del coeficiente de absorción para una línea ensanchada por efecto Doppler puro, de acuerdo con de Galan et al. (25) resulta derivado de la ecuación (7) y es:

$$k\lambda = \frac{\sqrt{4\pi \ln 2} e^2 \lambda^2 N_l f}{mc^2 \Delta\lambda_D} \exp(-4\ln 2 (\lambda - \lambda_0)^2 / \Delta\lambda_D^2) \quad (9)$$

donde $\Delta\lambda_D$ es el ancho de Doppler y λ_0 es el valor de la longitud de onda para el máximo de $k\lambda$.

Obviamente, el valor de pico del coeficiente $k\lambda$ disminuirá cuando aumente el valor del ancho de Doppler debido a la constancia de la integral del mismo expresada por la ecuación (7). Otra observación que se puede hacer es la siguiente: para valores pequeños de $k\lambda$ y para una línea ensanchada por efecto Doppler puro, los perfiles de una línea de emisión y de una de absorción serán idénticos, y la intensidad integrada de ambas líneas será proporcional a la concentración total N_T e independiente de la forma del perfil. Para valores mayores del coeficiente $k\lambda$ (o sea, en última instancia, mayores valores de la concentración atómica en la llama) se mantendrá la igualdad de los perfiles si se cumple la ley de Kirchhoff (28) pero la intensidad integrada ya no será directamente proporcional a N_T ni independiente de la forma del perfil.

2.3.2. Ensanchamiento de interacción.

Se ha visto cómo una línea espectral puede ser ensanchada por un efecto tan simple como lo es el efecto Doppler; se tratará ahora, el efecto que sobre el perfil espectral, tiene la presencia de más de una partícula en el sistema estudiado. Esto se conoce como ensanchamiento por interacción y su estudio permite interpretar la naturaleza del sistema radiante pues el ancho de una línea ensanchada por este efecto, reflejará las interacciones que sufren las partículas radiantes con las que las rodean.

Entre las teorías propuestas para describir este fenómeno, se pueden mencionar las dos más importantes: la teoría estadística y la teoría de impactos.

La teoría estadística considera la fuerza promedio que actúa sobre una partícula radiante, admitida en reposo durante la interacción. Los resultados obtenidos por este análisis son aplicable a presiones muy altas (del orden de las 10 atm.) o a longitudes de onda muy alejadas del centro de la línea (29).

Para presiones moderadas, como las que se tienen normalmente en una fuente de radiación de laboratorio, la teoría de impactos, provee de resultados más confiables, especialmente para longitudes de onda cercanas al centro de la línea que son de interés primario en espectroscopía analítica de llama.

La teoría de impactos considera a cada encuentro entre la partícula radiante y otra partícula, como una interacción instantánea que altera la fase del tren de ondas emitido inicialmente (no perturbado) por la partícula radiante. Las sucesivas alteraciones de la fase de dicho tren de ondas conducen a que éste se comporte como una serie de ondas de duración variable, determinada en cada caso, por el intervalo entre colisión y coli

sión.

De acuerdo con el principio de incertidumbre, se puede establecer que un período finiti de radiación produce una incertidubre en la posición del nivel de energía igual a $\Delta E = \hbar / 2 \Delta t$ ó en términos de longitud de onda:

$$\Delta \lambda = \lambda^2 \Delta \nu / c = \lambda^2 \Delta E / ch = \lambda^2 / 2 \hbar c \Delta t \quad (10)$$

donde Δt es llamado tiempo de vida

El límite inferior de este tipo de ensanchamiento está fijado por el límite superior de Δt debido a la duración finita del proceso de radiación. Representando a este último por la probabilidad de transición, se puede observar que aún para probabilidades de transición tan altas como 10^8 seg^{-1} , el ancho resultante, llamado ancho natural de la línea espectral, resulta del orden de 10^{-5} a 10^{-6} nm. Este valor es completamente despreciable frente a los valores del ancho de Doppler estimados anteriormente.

Si se considera la inversa del tiempo de vida del nivel excitado como el doble del número de colisiones por segundo, Z , entre la partícula radiante de masa M_1 y la partícula perturbadora de masa M_2 , el ancho de la línea espectral perturbada por dichas colisiones surge de, (10):

$$1/\Delta t = 2Z = 2 \rho v N' = 2 \rho N' \left(\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right)^{1/2} \quad (11)$$

donde v es la velocidad relativa de las partículas,

ρ es un cierto "radio" de colisión óptica de la partícula radiante, y

N' es el número de partículas perturbadoras por cm^3 .

Esta ecuación predice correctamente que el ancho de la línea es proporcional al número de partículas perturbadoras, de manera que este tipo de ensanchamiento influye menos en fuentes de baja presión que en llamas

a presión atmosférica. Sin embargo, es necesario suponer valores para el "radio" de colisión que sean del orden de 50-100 nm para explicar los datos experimentales, y estos radios son mayores que los radios atómicos calculados de acuerdo con la teoría cinética de los gases.

El significado físico del radio de colisión óptica es, entonces, algo difícil de establecer, y se podría suponer que equivale a una cierta distancia de mínima aproximación entre la partícula radiante y la perturbadora, más allá de la cual, se producirá una alteración de la fase de la radiación emitida por la primera.

De las teorías de impactos, aquella desarrollada por Linholm (30), es una de las más difundidas y aceptadas. Lindholm supuso la existencia de una interacción atractiva general, que se puede asociar con una ecuación del tipo $-C_p/r^p$, donde C es una constante que depende del tipo de interacción, r es una distancia y p un número entero. Entonces, cuando se transforman los desplazamientos de fase resultantes de interacciones entre partículas a distancias variables r, en variaciones de longitud de onda a través de un análisis de Fourier, se encuentra que el coeficiente de absorción responderá a una ecuación del tipo de, (25):

$$k(\lambda - \lambda_0) = P (\Delta\lambda C/2)^2 / (\lambda - \lambda_0 - \delta)^2 + \frac{(\Delta\lambda C)^2}{2} \quad (12)$$

Esta ecuación de origen a un perfil conocido como perfil de Lorentz, o perfil de dispersión, o perfil colisional; el ancho del mismo a la mitad de su altura máxima, $\Delta\lambda C$, es llamado "ancho de Lorentz" o "ancho colisional" y la posición del valor máximo del coeficiente $k\lambda$, λ_m , está desplazada de la posición central λ_0 , por una cierta cantidad δ hacia longitu-

TABLA I

Expresiones de Lindholm para el desplazamiento de línea y el ancho de línea debidos al ensanchamiento de interacción

Perfil de la línea: $k\lambda = P (\Delta\lambda c/2)^2 / ((\lambda - \lambda_0 - \delta)^2 + (\Delta\lambda c/2)^2)$			
Tipo de interacción ensanchante			
	Resonancia C_3/r^3	Efecto Stark C_4/r^4	Van de r Waals C_6/r^6
Partículas perturbadoras	átomos similares	electrones	todas
ancho de línea $\Delta\lambda c$	$2\pi^2 C_3 N \lambda^2 / c$	$6.18 C_4^{2/3} v^{1/3} N e \lambda^2 / c$	$2.71 C_6^{2/5} v^{3/5} N \lambda^2 / c$
desplazamiento δ	0	$5.31 C_4^{2/3} v^{1/3} N e \lambda^2 / c$	$0.98 C_6^{2/5} v^{3/5} N \lambda^2 / c$
relación $\delta/\Delta\lambda c$	0	0.86	0.362
C_p	$e^2 \lambda f / 8\pi^2 m c$	$< 10^{-15} \text{cm}^4 \text{seg}^{-1}$	$\sim 10^{-30} \text{cm}^6 \text{seg}^{-1}$

des de onda mayores.

En la Tabla I se muestran las expresiones aproximadas más importantes para el ancho de las líneas y el desplazamiento hacia el rojo para distintos tipos de interacciones.

Es conveniente comentar la magnitud de los distintos tipos de ensanchamiento de interacción, a fin de tener una idea de la influencia de cada uno de ellos sobre los perfiles emitidos o absorbidos por las fuentes de radiación más usadas en espectroscopía analítica de llama.

i.- El resultado de la interacción de un átomo radiante con otros átomos del mismo elemento se conoce como ensanchamiento de resonancia. Para obtener una expresión analítica de este efecto, se debe reemplazar C_3 en la expresión del ancho de línea (ver Tabla I) y para $\lambda=400$ nm se encuentra que éste es igual a $4 \cdot 10^{-20} N$ nm, donde N es la concentración del elemento radiante en átomos por cm^3 . De acuerdo con esta ecuación, aún si se aspirase una solución molar, a una velocidad efectiva de 0,5 ml/min, en una llama que tenga un flujo de gases (expandidos) de 100 l/min, la concentración atómica resultaría de aproximadamente $3 \cdot 10^{15}$ átomos/ cm^3 , y el ancho de la línea debido al ensanchamiento de resonancia sería $\approx 10^{-5}$ nm. Este valor es lo suficientemente bajo como para ser ignorado frente al ancho de Doppler ya estimado.

ii.- La interacción de la partícula radiante con partículas cargadas, especialmente electrones, se conoce efecto Stark. El ensanchamiento debido al efecto Stark lineal (proporcional a C_2/r^2), sólo es importante para las líneas del H y algunas del He (31), mientras que el ensanchamiento debido al efecto Stark cuadrático, ~~o~~ sea aquel que es el resultante de la

interacción entre partículas cargadas y dipolos inducidos y que resulta proporcional a C_4/r^4 , es el más común para el resto de los elementos.

No existe una expresión generalizada para C_4 , pero las mediciones experimentales de la misma han mostrado que su valor máximo no excede los 10^{-15} cm⁴/seg. Suponiendo una velocidad promedio para los electrones de 10^7 cm/seg a la temperatura de la llama, el ancho de una línea a 400 nm resultaría del orden de 10^{-19} Ne nm (donde Ne es el número de electrones por cm³). Como la concentración de electrones en una llama es ciertamente menor que 10^{15} electrones/cm³ (32) el ancho de una línea ensanchada por efecto Stark cuadrático es menor que 10^{-4} nm.

En las lámparas de cátodo hueco o en las de descarga sin electrodos, la concentración total de partículas es de aproximadamente 10^{17} partículas por cm³ para un intervalo de presiones entre 0.01 y algunos torr. y en estas condiciones, en las que es posible suponer que la concentración de electrones no superará el 1% del total de partículas, el ensanchamiento de Stark será despreciable.

iii.- La más importante de las interacciones que sufre una partícula radiante en estado gaseoso, es la interacción con partículas descargadas debida a las fuerzas de Van der Waals.

Es posible derivar una expresión para la constante C_6 , pero desgraciadamente ésta sirve de poco pues los parámetros involucrados en su cálculo son muy poco conocidos y de difícil estimación. Los resultados experimentales demuestran que C_6 tiene un valor en el entorno de 10^{-30} cm⁶/seg (33), de manera que con una velocidad de partículas de aprox. 10^{15} cm/seg a la temperatura de la llama, el ancho de una línea ensanchada por este efecto, a 400 nm se calcula en $10^{-21}N'$ nm, con N' igual al número de partículas no cargadas por cm³.

En las condiciones descritas más arriba para las lámparas de cátodo hueco y las de descarga sin electrodos, se puede decir que el ensanchamiento de interacción será despreciable en todos los casos y por lo tanto se puede concluir sin mayores riesgos que: las líneas espectrales emitidas por las fuentes mencionadas estarán sujetas sólo al ensanchamiento de tipo Doppler y su coeficiente de absorción estará dado en una primera aproximación por la ecuación derivada de la distribución de Doppler.

Sin embargo, en llamas a presión atmosférica, la concentración total de partículas es de alrededor de $3 \cdot 10^{18}$ partículas por cm^3 (35) de manera que el ancho debido a interacciones de Van der Waals es aproximadamente $3 \cdot 10^{-3}$ nm, siendo comparable con el ancho de Doppler.

Como consecuencia de la distribución Lorentziana del coeficiente de absorción en función de la longitud de onda, surgen dos características importantes de los perfiles afectados por el ensanchamiento de interacción: a- el valor del máximo del coeficiente de absorción está desplazado respecto a la longitud de onda de pico, y b- la forma del perfil deja de ser simétrica.

Si bien el desplazamiento de la línea debido a las interacciones de Van der Waals está predicho en aproximadamente $+0.001$ nm (es decir hacia el rojo), este hecho ha sido muy poco tenido en cuenta en los estudios en llamas. Además, se han encontrado experimentalmente desplazamientos hacia el azul, a los que Behmenburg (33) interpreta teniendo en cuenta una fuerza repulsiva proporcional a $1/r^{12}$ sumada a la fuerza atractiva de Van der Waals.

Por otra parte, la asimetría resultante de la teoría de Lindholm para interacciones de Van der Waals, alcanza a valores del 1 al

3% (35) para los metales alcalino-terreos en llamas a presión atmosférica y por lo tanto es de esperar que a menos que se trabaje con una precisión mayor del 1%, resulte muy difícil observarla.

2.4. EL PERFIL DE VOIGT

La primera conclusión que se puede extraer de lo dicho sobre los mecanismos de ensanchamiento de las líneas espectrales es que en las condiciones más frecuentemente usadas en un laboratorio, la forma de las líneas estará determinada por los ensanchamientos debidos al efecto Doppler y a las colisiones con partículas no cargadas. Por lo tanto, al tratar de obtener una ecuación teórica que represente a la línea espectral real, se deberá tener en cuenta a ambos efectos.

Si los mecanismos de ensanchamiento actuasen independientemente, se podría decir que cada punto del perfil espectral de la línea estará sometido separadamente a cada proceso y el resultado, matemáticamente hablando, será una integral de convolución. Como ambos mecanismos de ensanchamiento dependen de la velocidad de la partícula, esta condición no se cumple, pero de acuerdo con Mizushima (36) esta interdependencia puede ignorarse en la región central del perfil de la línea. Entonces, si se usan las ecuaciones (9) y (12) para calcular la ecuación de convolución y se hacen las siguientes sustituciones:

$$a = \Delta\lambda_C \sqrt{\ln 2} / \Delta\lambda_D$$

$$y = (\lambda - \lambda')^2 \sqrt{\ln 2} / \Delta\lambda_D = \text{variable de integración}$$

$$v = (\lambda - \lambda_0 - \delta)^2 \sqrt{\ln 2} / \Delta\lambda_D = (\lambda - \lambda_m)^2 \sqrt{\ln 2} / \Delta\lambda_D$$

se obtiene, de acuerdo con Bruce y Hannaford (27):

$$k\lambda = P \cdot H(a, v) = P \frac{a}{\pi} \int e^{-\gamma^2 (a^2 + (v-\gamma)^2)^{-1}} d\gamma \quad (13)$$

donde el factor de proporcionalidad vale, según de Galan (25):

$$P = \sqrt{4\pi \ln 2} e^2 \lambda^2 N l f / \Delta \lambda D m c^2$$

y el valor del coeficiente de absorción, entonces, estará dado por:

$$k\lambda = \frac{\sqrt{4\pi \ln 2} e^2 \lambda^2 N l f \cdot H(a, v)}{\Delta \lambda D m c^2} \quad (14)$$

Se puede apreciar que la forma de la línea espectral estará determinada por la función $H(a, v)$, que se conoce como función de Voigt por haber sido este investigador quien la propusiera en su oportunidad (37).

Ya que esta función es frecuentemente usada en la literatura, conviene recordar que no describe adecuadamente el fenómeno para frecuencias alejadas del centro de la línea, pues como se dijo anteriormente la interdependencia entre los ensanchamientos de Doppler y de interacción conduce a desviaciones en ese ámbito y además, el perfil de interacción definido por la ecuación (12) no es válido para los lados de la línea espectral donde la asimetría es apreciable. Sin embargo la función de Voigt debería ser representativa de la región central del perfil espectral y como tal se lo considerará en lo que resta del presente trabajo.

En la Tabla II se muestran las simplificaciones que puede admitir la función de Voigt según las condiciones experimentales: distintas concentraciones atómicas y distintos tipos de llama.

TABLA II

<u>Función de Voigt</u>	<u>Intensidad de línea</u>
$H(a,v) = \frac{a}{\sqrt{\pi}} \int e^{-y^2} dy / a^2 (y - v)^2$	$I_e = I_B \int (1 - \exp(-P H(a,v))) d\lambda$
<p>si $a < 0.2$; $v < 0.5$ o $a=0$</p> $H(a,v) = \exp(-v^2) - 2a (1-2v)^2 / 2\sqrt{\pi}$	$P = (4\sqrt{\pi} \ln 2)^{1/2} e^{2\lambda^2} 1 f N / \Delta\lambda_D mc^2$
<p>si $a < 0.5$; $v=0$</p> $H(a,0) = 1 + 2a / (\sqrt{\pi})^{1/2} a^2$	<p>$P < 0.1$ (o $P H(a,v) < 0.1$)</p> $I_e = I_B \sqrt{\pi} e^{2\lambda^2} 1 f N / mc^2$
<p>si $a > 2$; $v=0$</p> $H(a,0) = (a\sqrt{\pi})^{-1} (1 - (2a)^{-2})$	<p>$P > 10$; $a > 0.5$</p> $I_e = I_B (2\sqrt{\pi} a e^{2\lambda^2} 1 f N \Delta\lambda_D / mc^2 \sqrt{\ln 2})^{1/2}$

De la observación de las expresiones presentadas en la Tabla II se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1- A medida que aumenta la contribución del ensanchamiento de interacción (o sea cuanto mayor sea "a"), el valor máximo del coeficiente de absorción disminuye; y

2- Para altas concentraciones de átomos presentes en la llama, la dependencia de la intensidad integrada de línea espectral con la concentración no es ya lineal sino que resulta potencial.

Varios autores han tratado de relacionar empíricamente el ancho de Doppler con el ancho colisional de las líneas espectrales, para poder calcular el ancho de la línea real teóricamente, y en este trabajo se supondrá que la expresión del ancho total de una línea debida a Whiting (38), es la que refleja con mayor exactitud la interdependencia entre los distintos anchos debidos a los procesos de ensanchamiento y el ancho total teórico. Por lo tanto, se considerará que:

$$\Delta\lambda = \frac{\Delta\lambda_C}{2} + \left[\left(\frac{\Delta\lambda_C}{2} \right)^2 + \Delta\lambda_D^2 \right]^{1/2} \quad (15)$$

2.5. LA INTENSIDAD DE LAS LINEAS ESPECTRALES

Volviendo a las ecuaciones (1) y (1)bis, y teniendo en cuenta la ecuación (13), se puede escribir (22, 25):

$$I(\lambda) = I_B(\lambda) (1 - \exp(-P H(a, v))) \quad (16)$$

$$I_E = I_B(\lambda) \int_0^{\infty} (1 - \exp(-P H(a, v))) d\lambda \quad (17)$$

y como se puede apreciar, ambas expresiones dependen de P y H(a, v).

Se procederá a estimar el valor del factor de proporcionalidad P para las condiciones que se pueden encontrar comunmente en el laboratorio. Reemplazando los valores de las constantes conocidas en la expresión para P resulta:

$$P = 1.16 \cdot 10^{-6} N f l (M/T)^{1/2}$$

Si se supone una transición cuyo $f=1$, a 400 nm, en una llama cuya temperatura sea del orden de los 2500°K, $l=10$ cm y un elemento de masa $M=100$, entonces se tiene: $P=10^{10}N$.

El valor máximo de N estimado anteriormente es del orden de 10^{15} átomos/cm³ cuando se aspira una solución molar, pero si se considera una concentración analítica más probable, por ejemplo 1 mg/l, N estará en el entorno de 10^{10} átomos/cm³, y por lo tanto, se puede decir que P varirá entre 0.1 y 10 en la práctica analítica.

Para valores bajos de P (o sea para valores bajos de la concentración atómica N) el perfil de la línea espectral tanto en absorción como en emisión, será equivalente a un perfil de Voigt, y su valor de pico crecerá linealmente con la concentración primero y luego como la raíz cuadrada de la misma. Sin embargo, como nunca ningún punto del perfil puede exceder la emisividad o absorptividad de un cuerpo negro ideal a la temperatura de la llama, un mayor aumento en la concentración atómica N, traerá aparejado un ensanchamiento del perfil espectral (39). Este efecto es conocido como ensanchamiento por concentración y también como ensanchamiento por autoabsorción (según se refieran a absorción atómica o a espectrofotometría de llama respectivamente), aunque las referencias en la literatura son bastante vagas

o imprecisas en algunos casos. Se volverá en mayor detalle sobre este tema más adelante.

Es importante destacar, que el ensanchamiento por autoabsorción es independiente de los demás mecanismos de ensanchamiento y afecta la forma del perfil ya ensanchado por los otros efectos.

La representación gráfica, en papel doble logarítmico, de la intensidad de la línea (o alguna función de la misma) en función del factor P (o alguna función del mismo), es lo que se conoce como curva de crecimiento (40) y es la herramienta más usual de los espectroscopistas para calcular los parámetros que intervienen en las ecuaciones teóricas de la intensidad integrada de las líneas espectrales.

En particular se trata de hallar el valor del parámetro "a" $= \Delta\lambda c (\ln 2)^{1/2} (\Delta\lambda D)^{-1}$, llamado también factor de amortiguación, pues da una idea de las contribuciones de los ensanchamientos de Doppler y colisional al perfil de la línea estudiada.

2.6. ESTRUCTURA HIPERFINA DE LA LINEA ESPECTRAL

Teniendo en cuenta la definición de línea espectral dada oportunamente, se puede decir que una transición entre dos niveles de energía estará especificada por el número cuántico del momento angular J. Ya sea este número el resultante de un acoplamiento del tipo LS o de uno del tipo jj (o alguno intermedio), la posición de los niveles de energía estará determinada en una primera aproximación, por las interacciones entre los electrones que circulan alrededor del núcleo atómico y las líneas espectrales así definidas, serán caracterís-

ticas para un elemento en particular.

Sin embargo, se ha observado experimentalmente, que cuando se emplean instrumentos de alta resolución para el "barrido" espectral de las líneas, éstas aparecen como compuestas por un cierto número de otras más angostas. Este fenómeno ha sido llamado estructura hiperfina para distinguirlo de la estructura fina normal y se atribuye a la influencia del núcleo atómico.

La influencia del núcleo atómico sobre la estructura hiperfina puede caracterizarse a través de sus propiedades magnéticas (spin nuclear) o de su masa y volumen (desplazamiento isotópico)

2.6.1. Influencia del spin nuclear

Cerca de un tercio de los núcleos estables poseen un número par de protones; estos núcleos no poseen propiedades magnéticas y por lo tanto tienen un "spin" nuclear igual a cero. El resto de los núcleos estables, poseen un número impar de protones o de neutrones (núcleos estables con un número impar de protones y de neutrones son muy raros, el único ejemplo de interés espectroscópico es el B) y tienen propiedades magnéticas que pueden ser caracterizadas por un número cuántico $I \neq 0$ (número cuántico del spin nuclear).

El acoplamiento del número cuántico I con el número cuántico J (del momento angular), da lugar a $2I + 2J + 1$ niveles de energía, según sea I ó J el menor, que están especificados por el número cuántico F .

Si la partición es debida puramente a interacciones magnéticas, el espaciamiento entre los niveles de energía adyacentes aumen-

ta linealmente con el valor de F para el nivel superior (regla del intervalo de Landé) (31).

Si el spin nuclear es mayor de $1/2$, el núcleo puede tener un momento eléctrico cuadrupolar que se puede oponer a reforzar la partición magnética dando lugar a desviaciones menores de la regla del intervalo. Sin embargo, el número de niveles hiperfinos y el número de transiciones permitidas, derivadas de la regla de selección $\Delta F=0$ ó ± 1 , no son afectados.

Las intensidades relativas de las transiciones hiperfinas siguen normalmente las predicciones basadas en el acoplamiento de Russell-Saunders para múltipletes y pueden derivarse de las expresiones conocidas, sustituyendo J por L , I por S y F por J .

Es de hacer notar que el perfil total de una línea afectada por estructura hiperfina no puede aproximarse, en la mayoría de los casos, a un perfil de Voigt ni a otro perfil de tipo simétrico. Más aún, los mecanismos de ensanchamiento que se han discutido previamente, deben ser aplicados a cada componente de la estructura hiperfina y luego sumados, hecho que se complica enormemente cuando aparece el fenómeno de autoabsorción.

El tratamiento individual o colectivo de los componentes de la estructura hiperfina dependerá en gran medida de la separación mutua de los mismos y su ensanchamiento, pues existen casos en los que la participación hiperfina es tan pequeña que no se puede resolver ni con instrumentos de alto poder de resolución.

Desgraciadamente no se puede predecir con facilidad la mag-

nitud de la partición hiperfina, pues depende de cada elemento y dentro de cada elemento, de la transición que se considere; además la literatura sobre este tema se encuentra muy dispersa e incompleta.

2.6.2. Influencia de la composición isotópica

Si un elemento contiene más de un isótopo en cantidades apreciables se observará una estructura mucho más compleja de la línea espectral, pues las transiciones debidas a los distintos isótopos estarán desplazados mutuamente.

Esto se conoce con el nombre de desplazamiento isotópico y se debe a la influencia de la masa y/o del volumen nuclear.

El desplazamiento de la transición debido al efecto de masa, se puede calcular, de acuerdo con Pery (41), como:

$$\Delta\lambda = \left\{ \frac{\varphi}{1836} \left(\frac{M_1}{M_1} - \frac{M_2}{M_2} \right) \right\} \lambda \quad (18)$$

donde $\Delta\lambda$ es la diferencia de longitudes de onda para una línea espectral con una longitud de onda λ , entre dos isótopos de masas M_1 y M_2 en unidades de masa atómica y φ es un número entero que depende del tipo de desplazamiento involucrado.

Cuando es igual a 1, se está en presencia del efecto normal de masa, que desplaza la transición del isótopo más pesado hacia longitudes de onda menores (o hacia mayores números de onda ya que se habla de desplazamiento positivo). Este efecto se hace despreciable para masas que excedan las 30 unidades de masa atómica.

Sumando a este efecto, existe otro llamado efecto específico

de masa, cuyo signo puede ser positivo o negativo y su magnitud variable. Para transiciones que involucren electrones de tipo d (en los elementos de transición), el efecto específico de masa de lugar a valores de ζ entre -20 y 16, mientras que para transiciones de electrones s, es comparable con el efecto normal de masa.

Se puede decir, que el desplazamiento isotópico debido a los efectos de masa nuclear, depende de la transición involucrada y puede ser ignorado para masas mayores a las 150 unidades de masa atómica.

Una segunda causa de desplazamientos de las transiciones, es la variación del volumen nuclear que existe entre los distintos isótopos de un mismo elemento.

Cuando se agrega un neutrón a un núcleo atómico, su carga se debe distribuir sobre un mayor volumen y como consecuencia, los electrones de tipo s ven disminuída ligeramente la atracción nuclear. Por lo tanto, este efecto será apreciable para las transiciones que involucren electrones s y el desplazamiento resultante puede ser de cualquier signo.

El efecto de volumen será despreciable, siempre de acuerdo con Kuhn (31), para los isótopos de los elementos livianos ($M < 60$ U.M.A.) pero será el predominante para los elementos pesados ($M > 160$ U.M.A.); para los elementos de masa intermedia, los efectos de masa y volumen contribuirán separadamente al desplazamiento total.

Si un elemento está constituido predominantemente por un isótopo de número par de protones y neutrones no presentará partición- por ejemplo los metales alcalino-térreos (excepto Be)- y si un elemento está compuesto por isótopos pares solamente, presentará desplazamientos isotópicos tan pequeños que el perfil de la línea podrá aproximarse por una función de Voigt en las condiciones normales de trabajo.

3. ESPECTROSCOPIA DE ALTA RESOLUCION

A pesar del interés despertado en los últimos años por la producción de nuevas y mejores fuentes de radiación para absorción y fluorescencia atómica, son muy pocos los químicos analíticos que han intentado evaluar dichas fuentes mediante la medición del ancho espectral de las líneas emitidas por las mismas.

Comunmente la prueba de una nueva fuente de radiación, involucraba el uso de un monocromador convencional (de baja resolución) para medir la intensidad y estabilidad de la señal (42); también se solían hacer mediciones de la sensibilidad de absorción bajo condiciones patrón, pues la sensibilidad disminuye cuando aumenta el ancho de la línea espectral emitida por la lámpara y se usa un equipo convencional para medirla.

Desgraciadamente, esto no proveerá más que de un indicio de los procesos que puedan estar ocurriendo dentro de la fuente y esta información puede ser malinterpretada fácilmente, a menos que los resultados sean evaluados cuidadosamente. Es más, resulta casi imposible correlacionar estos resultados con las mediciones de los perfiles hechas por espectroscopistas bajo condiciones distintas.

3.1. Desarrollo histórico

Los primeros trabajos sobre espectroscopía de alta resolución, estuvieron relacionados con la óptica práctica: hacia fines del siglo pasado y durante la primera parte del presente, las investigaciones se centraron en la obtención de instrumentos que permitiesen una mejor resolución que el espectrógrafo de prisma, y como resultado de esta búsqueda se introdujeron y refinaron varios sistemas nuevos

de dispersión espectral, incluyendo la red de difracción, la red escalonada (echelon) y varios interferómetros.

En 1881, Michelson (43) detectó la estructura hiperfina de una línea espectral por primera vez, y desde ese momento se sucedieron los informes sobre la estructura hiperfina de varias líneas espectrales.

Sin embargo, el interés principal residía en el instrumento en sí y la estructura de las líneas detectada, sólo servía para ejemplificar los progresos que se hacían con respecto a tres aspectos considerados fundamentales: alta resolución, buena transmisión de la luz y cobertura de amplias regiones espectrales sin superposición.

Esta situación cambió drásticamente en los últimos años de la década del 20, cuando con la introducción de teoría cuántica y el descubrimiento del spin nuclear, el estudio de la estructura hiperfina pasó a ser fin en lugar de medio.

Se encuentra entonces, que el factor limitante para progresar no es ya la falta de un adecuado poder de resolución instrumental, sino la falta de fuentes de radiación lo suficientemente intensas como para que puedan ser estudiadas, pero al mismo tiempo que sean lo suficientemente "finas" como para que los componentes hiperfinos sean separables. Como consecuencia, la investigación se vuelca hacia el análisis de la estructura hiperfina de gran cantidad de líneas y al desarrollo de nuevas fuentes de radiación que produzcan líneas ultraangostas, dejándose el desarrollo instrumental al nivel de los detalles prácticos.

En los últimos años la situación ha cambiado nuevamente: alrededor de 1947 ya se habían desarrollado fuentes de radiación que producían líneas tan angostas que era difícil que los instrumentos existentes

las pudiesen aprovechar totalmente, y además, como gran parte del análisis de las estructuras hiperfinas se había completado, el trabajo estaba restringido a mejorar la exactitud de las mediciones experimentales de la separación entre los componentes hiperfinos.

Esto condujo a un nuevo interés en el desarrollo instrumental y a la introducción de un número de interferómetros muy elaborados, que a menudo combinaban el uso de computadoras para controlar el barrido o para elaborar los datos que conducen a la obtención de los resultados.

Paralelamente, el trabajo en espectroscopía de alta resolución, se orientó hacia la comprobación de las distintas teorías de ensanchamiento de línea, midiendo el ancho de las líneas espectrales y comparándolo luego con los valores calculados. La mayoría de estas mediciones han sido hechas con interferómetros de Fabry-Perot.

3.2. El límite de resolución

El límite de resolución de un instrumento, es el menor intervalo de longitudes de onda $d\lambda$ que puede ser separado a una longitud de onda particular λ ; también se puede usar $d\nu$ (intervalo de frecuencias) o $d\sigma$ (intervalo de número de onda).

También se debe definir, el punto real en el cual se puede decir que cesa la separación entre dos líneas, y generalmente se emplea para ello, el llamado criterio de resolución de Rayleigh (44).

Por razones históricas, el límite de resolución de espectroscopios o espectrógrafos convencionales se ha reemplazado por otra cantidad debida también a Rayleigh y conocida como el poder de resolución;

que es simplemente $\lambda/d\lambda$ para cada longitud de onda. En los instrumentos de alta resolución, resulta más cómodo emplear el límite de resolución, y por lo tanto se tratará de usar este concepto cada vez que sea posible.

El límite de resolución para el cual se dice que un instrumento es, o convencional o de alta resolución, es bastante arbitrario. Para diferenciarlos, se puede tener presente que la espectroscopía de alta resolución involucra un interés primario en la estructura hiperfina o en la distribución energética de las líneas del espectro electrónico, las cuales se ven en cambio como líneas simples, uniformes y agudas con los equipos convencionales o de baja resolución.

El límite de resolución requerido para los estudios de los procesos de ensanchamiento de líneas como los descritos anteriormente, debe ser mejor que 0.005 nm y este valor corresponde a un poder de resolución igual o mayor que 100000 a 500 nm, por lo tanto se necesitará un instrumento de alta resolución según la definición dada más arriba.

Los requerimientos prácticos principales para los instrumentos de alta resolución son dos: el primero que la transmisión de luz a la resolución requerida sea lo suficientemente alta como para permitir el estudio de fuentes espectrales "débiles" y en segundo lugar, que ya muchos instrumentos operan por interferencia de luz (incluyendo la difracción en ella) y por lo tanto dan espectros de los distintos órdenes, si éstos se superponen, un pequeño límite de resolución será inútil.

Estas dos razones han sido las determinantes de los problemas que se han presentado al intentar obtener alta resolución usando un espectrógrafo convencional, por ejemplo: un espectrógrafo de red usado en el tercer orden con ranuras de 5 μ .

Por muchos años, el dispositivo que contempló mejor la

necesidad de contemplar estos dos requisitos, ha sido el interferómetro de Fabry-Perot, que también fue el instrumento más usado para estudiar la estructura hiperfina de líneas espectrales. Las adaptaciones introducidas para el barrido de líneas en los últimos años, han dado nueva vida a estos instrumentos y esta es otra de las razones por las cuales se eligió un interferómetro de este tipo para efectuar el presente trabajo.

3.3. TEORIA DE LA INTERFERENCIA

Las franjas o anillos de interferencia se obtienen a partir de dos o más haces luminosos que tienen la misma frecuencia y fase inicial pero distinto camino óptico, en otras palabras, que han sido originados por una fuente coherente.

Generalmente esto implica que la fuente de luz es única y que la diferencia en el camino óptico ha sido obtenida por uno de los siguientes métodos: a.- división del frente de onda en dos o más partes o b.- uso de una superficie semirreflejante para dividir la amplitud de un haz luminoso.

En ambos casos, es posible producir diagramas de interferencia usando: 1.- haces de dos caminos ópticos distintos, como por ejemplo el refractómetro de Rayleigh para el caso a.- y el interferómetro de Michelson para el caso b.- (44).

ii.- haces de varios caminos ópticos distintos, como por ejemplo la red de difracción en el primer caso y el interferómetro

de Fabry-Perot en el segundo caso.

Los instrumentos del último tipo se llaman usualmente interferómetros de múltiples reflexiones o de haz múltiple.

El método de división del frente de onda, requiere el uso de aperturas muy angostas o de superficies tratadas mecánicamente, y esto origina que el diagrama de interferencia se vea complicado con un diagrama de difracción (difracción es interferencia que surge de interacciones mutuas entre diferentes partes de un mismo frente de onda); el ejemplo más clásico es la red de difracción, que a pesar de que se la considere generalmente como un sistema de dispersión alternativo del prisma, no se la trata como un interferómetro. Otros instrumentos que usan la división del frente de onda son clasificados como interferómetros: el refractómetro de Rayleigh es uno de ellos.

Con una red de difracción se puede obtener una dispersión angular de máximos principales, cuando está iluminada normalmente por luz de longitud de onda λ que está dada por la ecuación:

$$\mu (a + b) \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad (19)$$

donde a y b son los anchos de los dos tipos de espacios presentes en una red; μ es el índice de refracción del medio y n un número entero conocido como orden de interferencia.

La línea que se observa en cada máximo es la imagen de la ranura de entrada (que se comporta como fuente de luz secundaria) y el espectro puede ser barrido cambiando θ .

Los instrumentos que se basan en el principio de reflexio-

nes múltiples, producen un diagrama de interferencia mucho más simple debido a la ausencia de difracción, y además, todos los máximos tienen el mismo brillo o intensidad. La ecuación correspondiente a la distribución de dichos máximos es:

$$2\mu t \cos \theta = n\lambda \quad (20)$$

donde t sería la separación entre las placas en el caso de un interferómetro de Fabry-Perot.

Ya que la condición de simetría lineal impuesta por la red de difracción y su ranura-fuente no se aplica más, cada valor de $n\lambda$ corresponde a un cono de luz transmitida cuyos rayos forman un ángulo θ con el eje óptico del sistema; por lo tanto las franjas se observan como una serie de anillos concéntricos.

Cuando se usa solamente la franja central del diagrama de interferencia, como por ejemplo los espectrómetros de Fabry-Perot más modernos, el ángulo θ vale 0 y su coseno es igual a 1 y entonces, la ecuación (20) se transforma en:

$$2\mu t = n\lambda \quad (21)$$

El cambio necesario para el barrido de un orden en una red de difracción, se obtiene sustituyendo $n=1$ en la ecuación (19) mientras que en el caso de un interferómetro de Fabry-Perot se obtiene haciendo la misma sustitución en la ecuación (21). Es evidente, que cuando se emplea un Fabry-Perot, para barrer un orden será necesario o alterar t o cambiar u . La primera alternativa da origen a los instrumentos llamados de barrido mecánico, pues simplemente se modifica la distancia entre las placas t , mientras que para variar el índice de refracción u es necesario alterar la presión del sistema y este método de barrido da lugar a los instrumentos conocidos como de barrido barométrico.

En cada tipo de instrumento, el ámbito de longitudes de onda que corresponde a un orden (o sea el intervalo de longitudes de onda que se puede barrer sin superposición), se puede hallar teniendo en cuenta que, ^{si} se mantienen todos los demás parámetros constantes, dos longitudes de onda λ y λ' , correspondientes a dos órdenes n y n' están relacionadas por:

$$n\lambda = n'\lambda'$$

y por lo tanto:

$$(\lambda - \lambda') = (n - n')/n' \quad (22)$$

Para una longitud de onda de 420 nm, se puede calcular el ámbito $(\lambda - \lambda')$ para distintos valores de n y n' :

n	n'	$(n - n')/n'$	$(\lambda - \lambda')$ en nm
1	2	1/2	210
2	3	1/3	140
9	10	1/10	42
99	100	1/100	4.2
999	1000	1/1000	0.42
		.	.
		.	.
		.	.

Como se puede apreciar, a mayor orden, menor ámbito de longitudes de onda sin superposición, y precisamente de este hecho surge la gran diferencia entre los instrumentos que se basan en la división del frente de onda y los que se basan en la división de la amplitud: la red de difracción se usa normalmente en órdenes muy bajos, 1° o 2° , mientras

que el interferómetro de Fabry-Perot se usa en órdenes muy altos, 10000-100000.

El ámbito de longitudes de onda cubierto en un orden es un factor muy importante cuando se trabaja en alta resolución con un interferómetro de Fabry-Perot, se obtiene sustituyendo $n = 2t/\lambda$ en la ecuación (22) y queda:

$$AEL = \lambda^2/2t = \Delta\lambda \quad (23)$$

donde AEL es la sigla por Ambito Espectral Libre.

El ámbito así definido depende de la longitud de onda y esto es un inconveniente pues cambia rápidamente al barrer el espectro. Este problema se puede evitar si se emplean unidades de energía en lugar de longitudes de onda, considerando que los números de onda son unidades de energía, resulta : $2\mu t\sigma$ para la ecuación (21), y reemplazando de manera similar a la ya empleada anteriormente queda:

$$AEL = \Delta\sigma = 1/2t \quad (24)$$

que es independiente de la longitud de onda.

3.3.1. Poder de resolución teórico

Se tratará de calcular seguidamente, el poder de resolución teórico asociado a cada instrumento.

Suponiendo que todos los componentes ópticos de un sistema son perfectos (superficies absolutamente planas, ranuras infinitamente angostas, etc.), el poder de resolución teórico sólo dependerá del retardo óptico del sistema dispersante y éste en los sistemas interferométricos, estará determinado por la máxima diferencia en camino óptico que es posible obtener entre dos rayos para los que ocurre el

fenómeno de interferencia. El poder de resolución para este tipo de instrumentos, según Tolansky (45), se obtiene multiplicando el orden de interferencia por el número de caminos ópticos distintos.

Para una red de difracción, entonces, el poder de resolución teórico se encontrará haciendo el producto del orden por el número de líneas que la componen y como generalmente se usan órdenes bajos y un gran número de líneas, este cálculo resulta sencillo. Así, por ejemplo, una red de 5000 líneas, tendrá un poder de resolución teórico de 5000 en el primer orden, 10000 en el segundo, etc..

Evidentemente existe un límite para la combinación de ámbitos espectrales grandes con un elevado poder de resolución: la ecuación (19) muestra que n está relacionado con θ y con $(a+b)$, y ya que \sin no puede pasar de 1, cuanto menor se haga $(a+b)$, o sea cuanto más cercanas se hagan las líneas, menor será el n máximo de la red y por lo tanto para obtener alta resolución con n en el entorno de 10 a 20, será necesario emplear una red extremadamente grande para que tenga muchas líneas y no muy cercanas entre sí.

También hay que tener en cuenta que al existir difracción, aproximadamente $1/n^2$ de la luz incidente va a cada orden y entonces el problema de usar altos órdenes no es ya la superposición con otros órdenes de igual intensidad (como en el caso de un Fabry-Perot), sino la superposición entre órdenes de mucha mayor intensidad.

Esto se soluciona usando redes preenfocadas ("blazed") en las que los surcos tienen una forma especial y la intensidad de la radiación difractada se puede concentrar en cualquier región del espectro o sea

en un orden preestablecido.

Los interferómetros usan órdenes mucho mayores y un menor número de caminos ópticos, y como el poder de resolución es el producto del orden por número de caminos ópticos, los instrumentos del tipo del interferómetro de Michelson que usan sólo dos caminos ópticos distintos, resultan inferiores para trabajos de alta resolución cuando se los compara con el interferómetro de Fabry-Perot o la red escalonada.

Cuando el número de haces se conoce, el poder de resolución se calcula de la misma forma que en el caso de la red de difracción, pero cuando se trata de instrumentos con superficies semirreflejantes como el Fabry-Perot, el número de reflexiones no se conoce exactamente y por lo tanto el poder de resolución teórico no se puede calcular con precisión.

El número máximo de reflexiones posible para un rayo incidente dependerá del número de reflexiones que se puedan obtener antes de que su intensidad se haga tan baja que no se pueda detectar y entonces, se puede afirmar que a mayor coeficiente de reflexión de las superficies espejadas, mayor será el número de reflexiones y mejor el poder de resolución teórico.

Como no es posible definir el poder de resolución teórico de un interferómetro de Fabry-Perot de la forma enunciada anteriormente, se hacen generalmente, estimaciones prácticas del límite de resolución. Para poder hacer estas estimaciones del límite de resolución, es necesario conocer en mayor detalle algunas de las vinculaciones fundamentales de las magnitudes que se miden cuando se usa un Fabry-Perot, y las ecuaciones teóricas correspondientes a la respuesta teórica de dicho instrumento a una señal

determinada como lo es una línea espectral real.

3.4. EL INTERFEROMETRO DE FABRY-PEROT

El instrumento introducido en 1897 por Fabry y Perot (46), es probablemente el mejor conocido y más versátil de los interferómetros; en su forma normal ha sido usado para espectroscopía de alta resolución, medición absoluta de longitudes de onda, evaluación del metro, determinación del índice de refracción de gases, medición de pequeños desplazamientos, etc..

A pesar de este "curriculum" impresionante, el instrumento es de diseño simple y contiene un número pequeño de componentes: consiste en dos placas gruesas de cuarzo o vidrio, montadas paralelamente mediante un marco rígido.

Las dos superficies internas de las placas están pulidas lo más planas posible y recubiertas con un material reflectante apropiado; esta película se elige de manera tal que tenga un elevado coeficiente de reflexión, un pequeño coeficiente de transmisión y el menor coeficiente de absorción posible.

Cuando un haz de luz pasa a través de las dos placas ocurren múltiples reflexiones en el espacio entre ellas y una porción de la luz es transmitida. Este haz de luz está compuesto por un gran número de haces de luz coherente de distinto camino óptico, y si la luz es colectada por una lente, o por el ojo, se verá lo que se denomina diagrama de interferencia, que en este caso estará compuesto por un conjunto de anillos debido a la simetría circular que posee este sistema alrededor del eje óptico.

Si la luz es monocromática, cada anillo corresponderá a un orden de interferencia distinto, y si la luz contiene más de una longitud de onda, cada una de las componentes generará un sistema de anillos propios, con lo cual, el diagrama total se hará cada vez más complicado.

Si la luz es policromática (luz blanca), los anillos no se observarán más, y si se analiza la radiación emergente del interferómetro con un prisma o una red, se observará un conjunto de máximos y mínimos de intensidad que suele llamarse "espectro canalizado" (47).

Generalmente es necesario aislar la línea espectral de interés cuando el interferómetro se usa para trabajos de alta resolución y aunque a veces basta con un filtro para un espectro simple, la técnica más clásica, es la combinación del interferómetro con un espectrógrafo convencional (interferómetro "cruzado"); fotografiando luego el espectro. Así se obtiene un espectro convencional si se analiza la placa obtenida como un todo, pero si se observa cada línea con atención, se verá que está compuesta por una sección centrada y muy delgada de su propio sistema de anillos. Si existe estructura hiperfina, el sistema anular contendrá un conjunto de anillos para cada componente.

Cuando se intenta usar este sistema anular para analizar una estructura hiperfina desconocida, se hace obvia una de las desventajas del interferómetro: el límite de resolución para un arreglo experimental dado, a una longitud de onda determinada, es una función del ámbito espectral que puede ser cubierto sin superposición de órdenes (AEL).

Cuanto mayor sea la separación entre las placas, menor será el AEL y mejor su resolución.

Ya que el límite de resolución (dependiendo de la calidad del

instrumento) será de 10 a 100 veces menor que el AEL, la superposición suele ser un problema serio aún en el caso de una línea aislada.

Esta es la razón por la cual el montaje más útil para trabajos de alta resolución será aquel que permita una separación de placas variable y esté provisto de un mecanismo de ajuste del paralelismo de esas placas. De esta manera se podrá elegir el AEL óptimo para cada línea espectral.

Los montajes de placas con separación variable son un problema mecánico de fácil resolución y desde que se introdujo este tipo de interferómetro, las mejoras se han concentrado fundamentalmente en el campo de las superficies y coberturas de las placas.

El objetivo ha sido y es, la obtención de una superficie absolutamente plana y de una cobertura que presenta un mínimo de absorción para un máximo de reflexión.

Las placas de vidrio han sido ampliamente utilizadas pero las de sílice fundida o cuarzo, permiten obtener superficies de mejor calidad y pueden ser usadas hasta los 200 mm.

La curvatura de las placas se mide usualmente a través de su flecha de curvatura, y ésta se expresa como una fracción de longitud de onda de la línea verde del mercurio: $\lambda v/n$, donde n es un número entero que dará una idea de la calidad de la placa (48). Por ejemplo: una placa de buena calidad puede caracterizarse con un valor de flecha de curvatura de $\lambda v/50$, que corresponderá a unos 10 nm si λv es 546,0 nm y el diámetro de la placa es de unos 10 cm.

Las mejores placas modernas se pueden obtener con una curvatura que corresponda a una flecha de $\lambda v/200$ para su región central (1 cm

de diámetro) y de $\lambda v/70$ para el total de su área (suponiendo un diámetro de 10 a 15 cm).

Los revestimientos semirreflejantes de las placas se obtenían tradicionalmente mediante la deposición de una delgada capa de aluminio o plata, y esto se hacía con descargas eléctricas a baja presión.

Usando plata se puede obtener entre un 90 y 98% de reflexión en el visible pero una transmisión muy pobre debajo de los 400 nm; el aluminio, en cambio, tiene una respuesta espectral mucho más pareja y se puede emplear hasta los 200 nm, pero la reflexión máxima que se logra es del orden del 90 %. Las mejores películas que se pueden obtener reproduciblemente, tienen las siguientes características para 546.0 nm: un 94% de reflexión con un 5% de absorción para plata, y un 90% de reflexión con un 9% de absorción, para aluminio. (44).

Uno de los mayores adelantos en materia de revestimientos para placas, ha sido la introducción de las deposiciones de múltiples capas de materiales dieléctricos como el ZnS, MgF₂, PbF₂, criolita, etc.; con ellos es posible producir revestimientos que tengan un 2% de absorción para un 90-95% de reflexión (49).

La combinación del poder de resolución y la luminosidad obtenibles con los revestimientos dieléctricos, es bastante mejor que lo que se puede obtener aún usando los espectrógrafos más elaborados y por consiguiente más costosos.

3.5. EL ESPECTROMETRO DE FABRY PEROT

La combinación de un interferómetro de Fabry-Perot con es-

pectrógrafo, se conoce con el nombre de espectrómetro de Fabry-Perot. Este instrumento ha sido usado por un gran número de investigadores y ha dado excelentes resultados (50, 51, 52).

Entre las desventajas de este instrumento, se pueden mencionar las siguientes:

- i. Los anillos sólo pueden ser registrados fotográficamente.
- ii. La separación entre los anillos obedece una ley parabólica y por lo tanto la medición de las misma no dará idea directa de su separación en longitudes de onda o de los anchos de sus componentes, y además, el procesamiento de los datos es extremadamente laborioso (44).
- iii. Los métodos de cálculo requieren normalmente, mediciones hechas a varios órdenes, lo cual implica usar anillos que están a cierta distancia del centro del diagrama pero el límite de resolución empeora a medida que la distancia al centro crece, debido a aberraciones de las lentes, pérdidas luminosas, etc.
- iv. La intensidad de los anillos decrece con la distancia al centro, de manera que las mediciones de la intensidad relativa se hacen difíciles.
- v. Es necesario calibrar la placa fotográfica. Todas estas dificultades fueron solucionadas en gran medida por Jacquinet y Dufour (53), quienes en 1948, propusieron reemplazar la placa fotográfica por un detector fotoeléctrico, y modificaron el esquema óptico

del instrumento, al colocar en frente del detector fotoeléctrico, una pequeña apertura. Esta apertura se ubica en el eje óptico del instrumento de manera tal que permite observar sólo la franja o anillo central del sistema.

El orden de la franja observada, varía cuando se altera el atraso óptico, es decir, la distancia entre las placas del interferómetro. Cada cambio en $\lambda/2$ del camino óptico efectivo, resulta en el barrido de un orden, de modo que con pequeños desplazamientos se consigue el barrido de varios órdenes.

Cuando la luz que pasa a través del diafragma explorador (tal es la denominación usual de la apertura mencionada) se registra fotoeléctricamente, se obtiene una señal que es directamente proporcional a la intensidad luminosa de la franja, y además dependiente de la longitud de onda (θ del número de onda) a través de una función simple.

Este sistema permite, entonces, eliminar la mayor parte de los cálculos a los que se hizo referencia más arriba y al mismo tiempo mantiene todas las ventajas del Fabry-Perot sobre los demás instrumentos, mejorando asimismo, la calidad óptica al usar sólo la franja central del diagrama de interferencia.

Tal como se manifestó anteriormente, existen dos posibilidades para alterar el camino óptico efectivo cuando se emplea un interferómetro de Fabry-Perot: el barrido mecánico y el barrido barométrico.

3.5.1. Método barométrico

El índice de refracción de un gas es una función de la presión a la cual se encuentra y como el camino óptico efectivo es una

función del índice de refracción del medio que atraviesa la radiación, se lo puede alterar mediante variaciones de la presión del sistema.

Este fue el método seguido por Jacquinet y Dufour (53) para efectuar los barridos espectrales con el interferómetro por ellos diseñado, y ha sido el método usado por la mayoría de los investigadores que los sucedieron.

En teoría el método es simple, pues cualquier Fabry Perot fotográfico comercial puede ser convertido en un instrumento de barrido barométrico, colocándolo en una caja estanca, y no hay problemas especiales de mantenimiento del paralelismo de las placas durante el barrido.

En la práctica, se encuentran ciertas dificultades: i-Si el gas usado es aire, un cambio de presión de 1 atmósfera es justo suficiente para barrer un orden con una separación entre placas de 10 cm a 420 nm y 15°C (44) y si se quisieran barrer más órdenes o un ámbito espectral mayor, se deberán usar mayores presiones u otro gas (por ejemplo freón).

ii-Para obtener una escala lineal en números de onda, es necesario que el cambio de presión sea efectuado a una velocidad constante, y esto es algo muy difícil de lograr experimentalmente.

iii-El control del ajuste del paralelismo de las placas, no puede efectuarse durante el barrido, y como el sistema se halla al vacío, es muy engorroso hacer ese control mediante los métodos convencionales de visualización de los anillos.

iv-Las ventanas de la caja de vacío producen pérdidas de luz.

v-La velocidad de barrido (o sea la velocidad de cambio de presión), debe ser tal, que no se produzcan efectos térmicos o cambios desparejos

de la presión; además, aún a velocidades de barrido muy bajas, estos instrumentos no permiten efectuar un barrido repetitivo continuo.

Todas estas desventajas, hacen que la operación de los interferómetros de barrido barométrico sea lenta y complicada, y contribuyeron a que se descartase este tipo de instrumentos para la realización de este trabajo.

3.5.2. Método mecánico

El otro método de alterar el camino óptico efectivo es simplemente mover una de las placas, y si bien parece sencillo, se encuentran ciertas dificultades en la producción de movimientos lineales, reproducibles, de unos cientos de nm y mantener el paralelismo entre las placas durante ese movimiento.

Tolansky y Bradley (54), diseñaron uno de los primeros instrumentos que aplicasen el barrido mecánico y emplearon resortes para la producción de los movimientos.

Posteriormente y mereced a la introducción de los transductores piezoeléctricos, se abrieron nuevas posibilidades para producción de instrumentos de barrido mecánico, pues las principales dificultades mencionadas anteriormente, se vieron solucionadas en su mayor parte.

Uno de los primeros instrumentos de este tipo, fue diseñado por Cooper y Greig en 1962 (55, 56), y fue empleado para el estudio de fenómenos muy rápidos para los que era necesario el empleo de velocidades de barrido muy altas, pero para los que no se necesitaba una gran resolución.

Aproximadamente al mismo tiempo que Cooper y Greig, Ramsay

(57), produjo un instrumento mucho más elaborado empleando tres transductores cerámicos para hacer oscilar la placa móvil y un complicado servo mecanismo que los unía para asegurar el paralelismo de las placas

Dentro del mismo campo, se puede mencionar el interferómetro diseñado por Mielenz (58), que tiene la particularidad de mantener el paralelismo entre las placas, montando las mismas y el traductor permanentemente en un tubo de cuarzo.

La ventaja principal de los instrumentos dotados de transductores piezoeléctricos sobre los de barrido barométrico, reside en el hecho de que es posible observar el perfil de la línea espectral (por ejemplo en un osciloscopio) mientras el aparato está oscilando.

Esto facilita enormemente el ajuste fino del paralelismo entre las placas respecto de los métodos que requieren que el interferómetro se encuentre en reposo en ese momento, y el instrumento en mucho más compacto y versátil.

4. EXPRESION ANALITICA DE LAS RESPUESTA DE UN ESPECTROMETRO DE FABRY-PEROT

El perfil espectral obtenido con un espectrómetro de Fabry-Perot, resulta como en el caso de cualquier otro instrumento, distorsionado respecto del perfil espectral de la fuente, debido al ancho de banda finito (poder de resolución finito) de este instrumento.

Para tratar matemáticamente el problema, se puede suponer que la distorsión introducida por el instrumento, se origina en la existencia de una cierta función instrumental que de alguna manera se superpone en la función que representa el perfil espectral puro, y produce una nueva función que es la que realmente se observa.

Varios autores han tratado este problema y su solución, y se puede afirmar que la introducción de las computadoras, ha hecho posible su resolución más o menos exacta. Chabbal en 1953 (48), a pesar de presentar una resolución gráfica aproximada, prueba que los resultados obtenidos mediante la aplicación de esa resolución, tienen un error comparable o menor que el experimental.

Day (59), también propone un método gráfico para obtener el ancho del perfil real a partir de los datos experimentales, y se distingue del tratamiento de Chabbal por su mayor simplicidad y por el hecho de haber empleado computadoras en la obtención de los gráficos.

En el otro extremo del espectro calculístico, se puede mencionar a Hernández (60, 61), quien trata al problema desde un punto de vista estrictamente matemático y aplica computadoras a su resolución.

El tratamiento de cálculo en este trabajo, ha seguido fundamentalmente el camino de Chabbal (48), al que se han introducido las modificaciones que se consideró necesarias.

El perfil espectral de la línea se considerará como determinado por la ecuación de Voigt, y la función instrumental de ensanchamiento, será aquella que resulta de la convolución de las funciones asociadas a los distintos parámetros instrumentales, estos son: la separación entre las placas, la curvatura de las mismas (o mejor dicho su alejamiento de una superficie idealmente plana), la reflectividad de la película con que están cubiertas y la forma y tamaño del diafragma de exploración.

Para simplificar, se supondrá que las placas no ideales presentan sólo imperfecciones superficiales y/o un radio de curvatura esférica

no infinito; además se supondrá que las capas de revestimientos reflectivo toman la forma de la superficie que cubren, aunque en la práctica puedan contribuir a la distorsión superficial.

Si el diafragma de exploración es simétrico con respecto a las franjas o anillos proyectados, su forma será la de un agujero circular centrado en el eje óptico del sistema y su diámetro se podrá expresar en las mismas unidades que las franjas proyectadas sobre él: es decir unidades de frecuencia (48).

El flujo luminoso transmitido por el diafragma explorador, se detecta, amplifica y registra mediante dispositivos de respuesta lineal, y por lo tanto, la ordenada de la franja registrada se transforma directamente en la ordenada del perfil de salida.

El perfil de salida Y , definido como la convolución del perfil de la fuente B , con la función de ensanchamiento instrumental I , se puede expresar como:

$$Y = B * I = Y(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(y) I(x-y) dy \quad (25)$$

donde x e y son variables de integración.

La función B , es a su vez la resultante de la convolución de una función lorentziana L , con un perfil de Doppler G , y la función instrumental I , también es la resultante de una convolución de funciones: una función A que representa a un interferómetro ideal, una función D_f debida a la curvatura de las placas, una función D_g debida a los defectos de pulido de las mismas y una cierta función F asociada con el diafragma de exploración. Entonces se puede escribir:

$$Y = B * I = L * G * A * D_f * D_g * F \quad (26)$$

De acuerdo con Hernández (60), el perfil espectral producido por un interferómetro ideal, estará dado por la función de Airy que describe la intensidad de los anillos en función de los coeficientes de reflexión y transmisión de las superficies espejadas. Esta ecuación se puede escribir como:

$$A(x) = \mathcal{T} A \left[1 + 4R(1-R)^2 \text{sen}^2(x/2) \right]^{-1} \quad (27)$$

donde $A(x)$ es la fracción de luz que es transmitida,

$\mathcal{T} A$ es un coeficiente de transmisión que incluye efectos de absorción y/o dispersión de luz por la película reflejante,

R es el coeficiente de reflexión de las placas y

$x = 4\pi \mu t (\sigma - \sigma_0) \cos \theta$; con μ igual al índice de refracción del medio entre las placas, t la separación entre las mismas, σ el número de onda de la radiación incidente, σ_0 un número de onda de referencia, y θ el ángulo de incidencia de la radiación.

Desarrollando la expresión entre corchetes, sale:

$$A(x) = \mathcal{T} A \left[(1-R)^2 (1 - 2R \cos x + R^2)^{-1} \right] \quad (28)$$

Las ecuaciones (27) y (28), muestran la periodicidad de la función $A(x)$ en función de σ . De esta se obtienen máximos cada vez que $\cos x=1$, y esto ocurrirá cuando x sea igual a $2n\pi$ o sea:

$$x = 4\pi \mu t (\sigma - \sigma_0) \cos \theta = 2n\pi \quad (29)$$

si se considera incidencia normal y que el medio es aire ($\mu=1$), resultará máximo si $(\sigma - \sigma_0) = n/2t$. La distancia entre los máximos (AEL) será $1/2t$.

Si las placas del interferómetro no absorben luz, $T + R = 1$ (donde T es el coeficiente de transmisión) y en ese caso (48):

$$A (\text{máx}) = T^2 / (1-R)^2 = 1 \quad (30)$$

Esto explica por qué el interferómetro de Fabry-Perot, tiene una luminosidad tan apreciable, aún cuando se lo usa en tan altos órdenes de interferencia.

En la práctica, las placas tienen siempre un cierto coeficiente de absorción A no nulo y como consecuencia resulta $T + R + A = 1$ calculándose en este caso el A (máx) como:

$$A (\text{máx}) = (1-A-R)^2 (1-R)^{-2} = T^2 (A+T)^{-2} \quad (31)$$

La resolución del instrumento dependerá de la agudeza de las franjas o anillos y ésta a su vez dependerá de la pendiente con que A (x) cae el mínimo que se obtiene con $\cos x = 0$. En la ecuación (27) se puede observar que ésta depende solo del factor $4R / (1-R)^2$, razón por la cual fue llamado coeficiente de fineza por Fabry y se denota F.

Desgraciadamente, en la práctica, F no resulta útil, pues no está relacionado con el poder de resolución de otros espectrómetros ni ilustra la relación entre el AEL del Fabry-Perot y el poder de resolución del mismo, relación que es muy importante cuando se emplean ámbitos espectrales tan reducidos.

En vista de esto, se define una cierta fineza N como: el AEL dividido por el ancho a la mitad de la altura de una franja obtenida con una fuente espectral que se comporta como si fuese infinitamente angos-

ta, es decir, que su ancho espectral sea despreciable frente al ancho instrumental en esas condiciones.

Si el interferómetro se comporta idealmente, el ancho instrumental se puede derivar de la ecuación de Airy, y resulta:

$$\alpha = \Delta\sigma \lambda \arcsen \left((1-R) (2R^{1/2})^{-1} \right) / \pi \quad (32)$$

que se puede aproximar a:

$$\alpha = \Delta\sigma (1-R) (\pi R^{1/2})^{-1} \quad (33)$$

donde el factor $(\pi R^{1/2}) (1-R)^{-1}$ es llamado "fineza reflectiva" N_R' , que resultará igual a la fineza N , cuando el interferómetro se comporte idealmente.

En la literatura antigua, la fineza reflectiva se da en base al criterio de resolución de Rayleigh, y como resultado se obtiene $N_R' = 2.98 R^{1/2} (1-R)^{-1}$. Este valor es raramente usado actualmente y corresponde a un límite de resolución ligeramente mayor que el ancho medio de la franja definido más arriba.

Un aumento en el valor del coeficiente de reflexión R , trae aparejado un aumento en la fineza reflectiva N_R' , pero generalmente ocasiona un aumento del coeficiente de absorción A y por otra parte una disminución en la fracción de la luz incidente que corresponde al máximo (intensidad del pico); es por lo tanto necesario disminuir el coeficiente A para que el aumento del coeficiente R aumente la fineza sin producir una disminución de la intensidad de pico.

Lógicamente, conviene normalizar las ecuaciones utilizadas.

Para ello se toma un período como base de tiempo y se hacen las transformaciones necesarias para que el área subtendida por la cual obtenida cuando se barre un período, sea unitaria. En estas condiciones la ecuación (28) se transforma en: (60).

$$A(x) = (1-R^2) (2\pi)^{-1} (1-2R\cos x + R^2)^{-1} \quad (34)$$

Tal como se expresó más arriba, el valor de N calculado a partir de la reflectividad de las placas representará la fineza práctica del instrumento, sólo cuando los demás componentes del mismo sean ópticamente perfectos, situación habitualmente muy alejada de la realidad.

En el caso en que se presenten imperfecciones superficiales en las placas, y que éstas estén distribuidas aleatoriamente, el perfil originado será un perfil Gaussiano D_g , que se puede expresar como:

$$D_g = D^{-1} \pi^{-1/2} \exp (-xD^{-1})^2 \quad (35)$$

siendo $D = 4\pi d_g (\Delta\sigma (\ln 2)^{1/2})^{-1}$, donde d_g es el ancho a semialtura del perfil resultante y x tiene el mismo significado que en la ecuación (27).

Análogamente, se puede encontrar una función que describa al perfil resultante del alejamiento de la planitud de las placas, perfil que también responderá a efectos de mal ajuste del paralelismo de las placas y a eventuales arqueamientos de la placa móvil durante el barrido. En este caso (48, 60, 61), el perfil responderá a una función rectangular D_f del tipo:

$$D_f = \Delta\sigma (8\pi d_f)^{-1} H(x) \quad (36)$$

en la que $H(x)$ valdrá: $4\pi d_f (\Delta\sigma)^{-1}$ cuando este número sea mayor que (x) ,
 $2\pi d_f (\Delta\sigma)^{-1}$ cuando este número sea $= |x|$ y 0 para el resto
de los valores.

en otras palabras se puede decir que D_f valdrá 1/2 para valores de x comprendidos entre $\pm (\Delta\sigma)^{-1} 4\pi d_f$, siendo d_f el ancho ~~o~~ semialtura del perfil resultante.

De acuerdo con Chabbal (48), si la curvatura de las placas se expresa en función de su flecha de curvatura, y ésta a su vez, se da como un cierto número λ/n , se puede definir una "fineza límite rectangular" N_{df} que se calcula como $n/2$. Por ejemplo: si se tiene un par de placas cuya flecha de curvatura vale $\lambda/50$, la fineza límite rectangular asociada a las mismas será: $N_{df} = 25$ a la longitud de onda λ .

Análogamente, se puede definir una cierta "fineza límite gaussiana", N_{dg} , para el caso en que las placas presenten una distribución gaussiana de imperfecciones de pulido; entonces, si el valor cuadrático medio de esta distribución se puede expresar como λ/n , N_{dg} valdrá $n/4.7$ (48). En el ejemplo anterior, si las placas presentan imperfecciones de pulido, N_{dg} será $= 10.6$ a esa longitud de onda.

La contribución al ensanchamiento instrumental debida al diafragma de exploración, también se puede describir mediante una función, que en este caso será rectangular y cuya forma es enteramente similar a la descrita por la ecuación (36), y se puede obtener reemplazando d_f por f :

$$F = \Delta\sigma (8\pi f)^{-1} J(x) \quad (37)$$

donde $F(x)$ valdrá: $4\pi f (\Delta\sigma)^{-1}$ cuando este número sea mayor que (x) ,

$$2\pi f (\Delta\sigma)^{-1} \text{ cuando este número sea } = |x| \text{ y}$$

0 para el resto de los valores.

o sea F valdrá $1/2$ para valores de x comprendidos entre $(\lambda/\sigma)^{-1} 4\pi f$, siendo f el ancho a semialtura del perfil resultante.

La fineza asociada al diafragma de exploración, se suele llamar "fineza de barrido" N_f , y depende del ángulo sólido aceptado dicho diafragma.

Si se define N_f como:

$$N_f = (2\pi/\Omega) (\Delta\sigma/\sigma) \quad (38)$$

donde Ω es el ángulo sólido asociado con el orificio, se puede demostrar (48), que: para un orificio de radio r , que está ubicado luego de una lente de distancia focal j , N_f valdrá:

$$N_f = 2 (\Delta\sigma/\sigma) (j/r)^2 \quad (39)$$

para valores grandes de r/j . Siendo esta aproximación la usada comunmente para los cálculos de la fineza de barrido.

Hasta aquí se han enumerado los factores que contribuyen a la función de ensanchamiento instrumental y se los ha asociado con ciertas "finanzas" en cada caso, queda por ver cómo se combinan estas funciones para dar el perfil observado o cómo se combinan las finezas para dar la fineza global del instrumento.

La convolución de las funciones descritas hasta el momento, es una tarea matemática sumamente compleja, que como se ha expresado repetidamente, sólo puede ser resuelta en forma exacta en un tiempo razonable con la ayuda de una computadora. Se puede encontrar un tratamiento muy completo sobre este tópico en los artículos de Hernández (60, 61), por lo que

sólo se discutirán aquí, algunos de los aspectos de la ecuación resultante que puedan ser de utilidad para la interpretación de los datos experimentales.

4.1. Aproximaciones para obtener el perfil resultante

1.- La convolución de una función de Airy con un perfil Lorentziano (ensanchamiento por colisiones), muestra que el perfil resultante tendrá la misma forma que la determinada por la ecuación de Airy y se podría haber obtenido si se suponía que las placas tenían una reflectividad menor que la original (60).

2.- Es posible, en la mayoría de los casos, combinar los perfiles obtenidos por las imperfecciones de las placas y por la curvatura de las mismas en un solo perfil que tenga en cuenta el efecto de mayor preponderancia.

3.- Se pueden diseñar espectrómetros de Fabry-Perot de manera tal, que el efecto del diafragma de exploración se haga mínimo y por lo tanto despreciable frente a los demás ensanchamientos instrumentales.

Una vez efectuadas estas aproximaciones, la ecuación (26) se reducirá a:

$$Y = A \times G \times D \quad (40)$$

en la que se han combinado L con A para dar una nueva función A, D_g con D_f para dar una cierta función D que tendrá en cuenta el efecto preponderante, y se ha despreciado la contribución de la función F.

La combinación de las distintas finezas para dar la fineza total N, dependerá de sus valores relativos, pero de acuerdo con

Chabbal (48), una buena aproximación a esta combinación estará dada por:

$$(1/N)^2 = (1/N_R)^2 + (1/N_{dg})^2 + (1/N_{df})^2 + (1/N_f)^2 \quad (40)$$

De donde se desprende que:

1.- El valor máximo de N nunca puede ser mayor que el menor de los componentes, más aún, sólo será igual a ese valor si los demás son infinitamente grandes, lo cual es improbable.

2.- Hacer uno de los componentes mucho mayor que los demás, sólo causará un pequeño aumento en la fineza total N, y si esto fuese hecho a expensas de la transmisión de luz (por ejemplo aumentando la reflectividad de las placas), el pequeño aumento de N estaría acompañado de una gran disminución en la luminosidad del instrumento.

Para terminar, se podría decir que si bien es posible calcular la forma de un perfil espectral observado con un espectrómetro de Fabry-Perot, en la práctica el problema se presenta de manera inversa: es decir dado un perfil observado, lo que interesa es "descontar" la componente instrumental para obtener el perfil de la línea sin distorsión.

4.2. EL INTERFEROMETRO DE FABRY-PEROT APLICADO AL ESTUDIO DE LINEAS DE ABSORCION

En los capítulos precedentes se han descripto en detalle los principios de operación de un interferómetro de Fabry-Perot como instrumento de alta resolución, aplicado al estudio de líneas espectrales de emisión; seguidamente se tratará de analizar su uso aplicado

al estudio de líneas espectrales de absorción.

Cuando se ilumina un interferómetro de Fabry-Perot con luz policromática (luz blanca), éste descompone la radiación incidente en una serie de máximos y mínimos de intensidad transmitida, cuya distribución espectral estará dada por la ecuación de Airy (45, 62):

$$I(x) = I_0 \left[1 + 4R (1-R)^{-2} \sin^2(x/2) \right]^{-1} \quad (27)$$

donde el significado de los distintos símbolos ha sido explicado en su oportunidad.

La separación entre los máximos consecutivos estará dada por el AFI, (ecuación (23)) y será:

$$\Delta\lambda = \lambda^2 / 2t\mu \quad (23)$$

o sea que si la separación entre las placas es de 4mm, el índice de refracción del aire se toma como igual a 1, y la longitud de onda es 400 nm, la distancia entre máximos será de 0.02 nm.

El ancho a la mitad de la altura de estos máximos, se ha calculado anteriormente (ecuación (33)) y estará dado por:

$$a = \lambda^2 (1-R)^2 / 4\pi t \mu \sqrt{R} \quad (41)$$

en unidades de longitud de onda.

En el ejemplo dado más arriba, si la reflectividad de las placas es 0.94, a será igual a $1.1 \cdot 10^{-5}$ nm.

Como se discutió anteriormente cada máximo corresponde a un orden de interferencia, y se puede alterar mediante un desplazamiento de la placa móvil igual $\lambda/2\mu$. Como consecuencia, si se hace oscilar la placa mó-

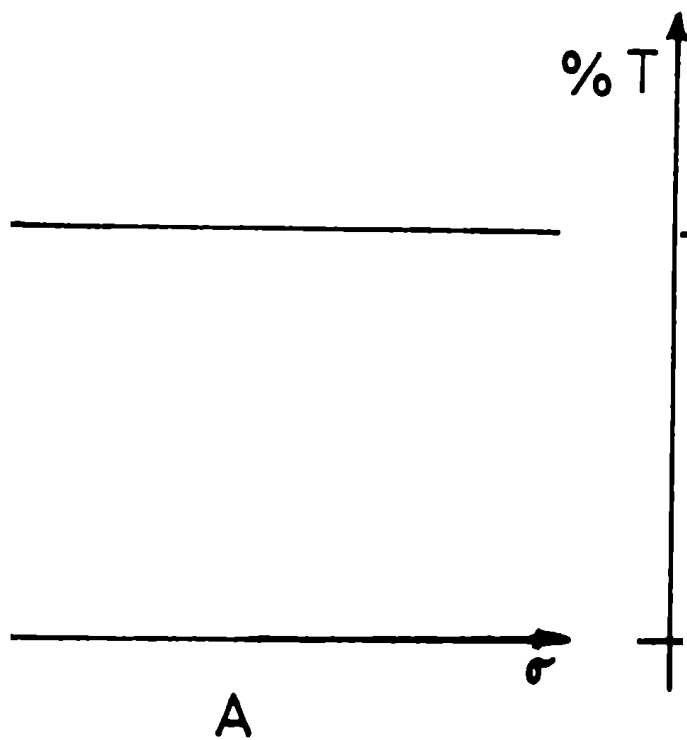
vil se observará que los máximos se desplazan sobre el eje de las longitudes de onda, y si el movimiento de la placa es periódico, también lo será la oscilación de los máximos.

Esta característica del "espectro canalizado" es precisamente, la que permite la aplicación del interferómetro de Fabry-Perot al estudio de líneas de absorción: al hacer oscilar los máximos de dicho espectro (mediante movimientos de las placas), se obtiene una señal que es prácticamente continua en longitud de onda (espectro continuo), pero cuando la radiación es carente de una longitud de onda (debido a un proceso de absorción atómica, por ejemplo), aparece una componente que es posible de aislar electrónicamente.

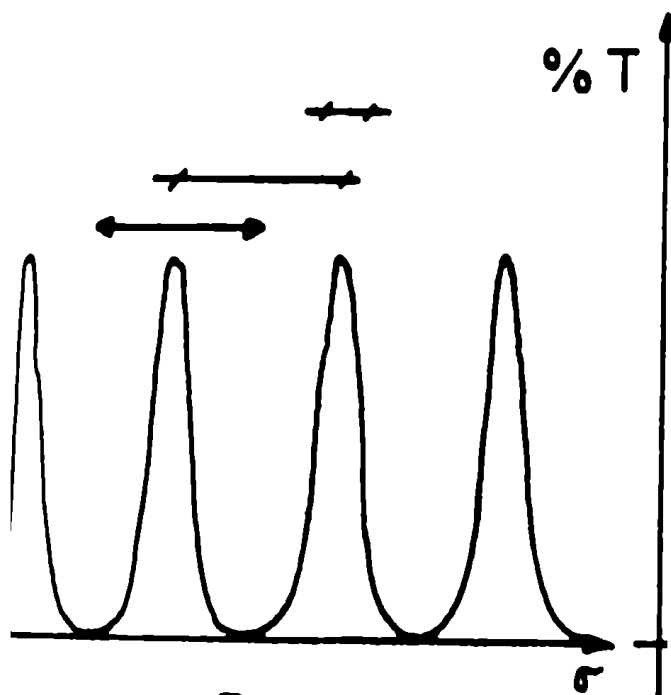
Cabe destacar, que la principal diferencia entre el análisis espectral de líneas de emisión y de absorción, reside en el hecho de que en el primer caso, este análisis se efectúa en base a mediciones de intensidad de las franjas o anillos de interferencia, mientras que en el otro caso, el análisis se hace en base a la distribución espectral del espectro canalizado.

En otras palabras: mientras las líneas de emisión producen un diagrama definido de interferencia, no ha sido posible la observación de un diagrama de esa clase cuando se opera en absorción, pudiendo interpretarse el fenómeno observado en base a la siguiente suposición:

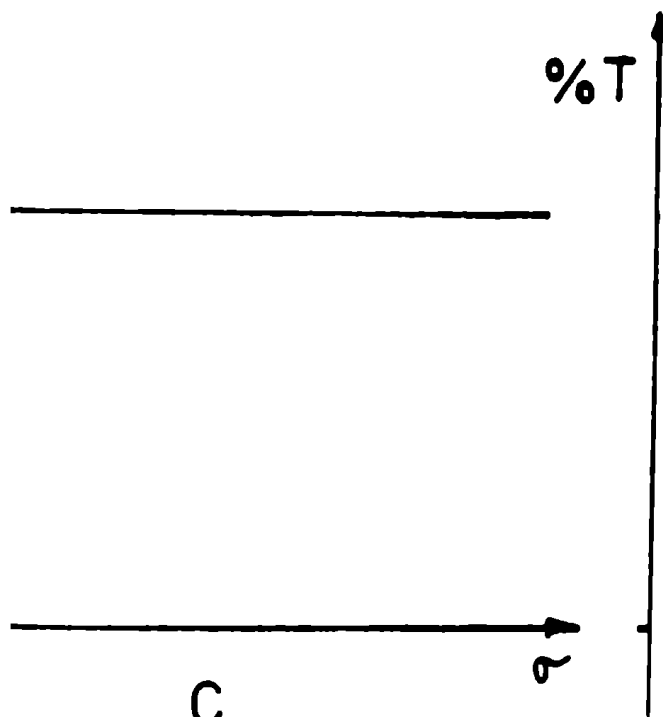
Si se considera que el espectro de una fuente de radiación se puede aproximar por la Fig. 2 A, en un ámbito restringido de longitudes de onda, una vez que la radiación ha atravesado el interferómetro, se obtendrá una distribución espectral (aplicando la ecuación de Airy), que tiene



A



B



C

la forma presentada en la Fig. 2B.

Cuando se hace oscilar una de las placas del interferómetro, los máximos de la Fig. 2B, se desplazarán (tal como se discutió más arriba), con un movimiento periódico indicado por las flechas.

Si se dispone de un dispositivo que sea capaz de "promediar" dicha señal en el tiempo, el resultado será una señal similar a la mostrada en la Fig. 2C, es decir, el espectro de la fuente a menos de un factor debido a la transmitancia del sistema. Este resultado también podría haberse obtenido con un monocromador convencional, pues la separación entre los picos es mucho menor que el límite de resolución de cualquier instrumento convencional.

Si la radiación incidente sobre el interferómetro ha atravesado previamente un medio tal, que absorba preferentemente luz de determinada longitud de onda, su espectro será similar a la representada por la Fig. 2D, mientras que cuando ese haz ha atravesado el interferómetro, el espectro canalizado obtenido será similar al de la Fig. 2E.

Al efectuar el barrido espectral mediante el movimiento de la placa oscilante, siempre existirá un máximo que "pase" por la longitud de onda de la línea de absorción, y por lo tanto su intensidad se verá disminuída en ese punto. Nuevamente, si se promedia la señal representada por la Fig. 2E en el tiempo, se obtendrá el espectro de la línea de absorción tal como se muestra en la Fig. 2F. Este resultado no será observado con un instrumento común a menos que sea capaz de discriminar las diferencias de intensidad entre los máximos sin absorber y el máximo que ha sido absorbido, teniendo en cuenta las diferencias en longitudes de onda que

que existen entre dichos máximos.

Tal como se dijo con anterioridad, es necesario que la placa del interferómetro se mueva con una velocidad constante para que se pueda obtener una escala lineal en números de onda, o en longitudes de onda cuando el intervalo barrido es pequeño.

5. DESCRIPCION DEL INSTRUMENTO USADO

El instrumento utilizado para el presente trabajo, fue armado en base al esquema empleado por Kirkbright y Sargent (63), con las modificaciones necesarias para adaptar su uso a las mediciones de perfiles de absorción así como de emisión.

Para describirlo, se va a dividir al aparato en tres partes:

1.- El interferómetro propiamente dicho, 2.- El espectrómetro: arreglo de los componentes ópticos, y 3.- El sistema electrónico del espectrómetro.

5.1. El interferómetro de Fabry-Perot

El interferómetro usado es una modificación del prototipo desarrollado por Cooper y Greig (55, 56), fabricado por Hilger y Watts bajo la designación N250. El aparato está constituido por tres sistemas básicos:

- a.- Un armazón rígido que sostiene las monturas de las placas y permite variar su separación;
- b.- monturas ajustadas con resortes para permitir el ajuste del paralelismo de las superficies espejadas; y

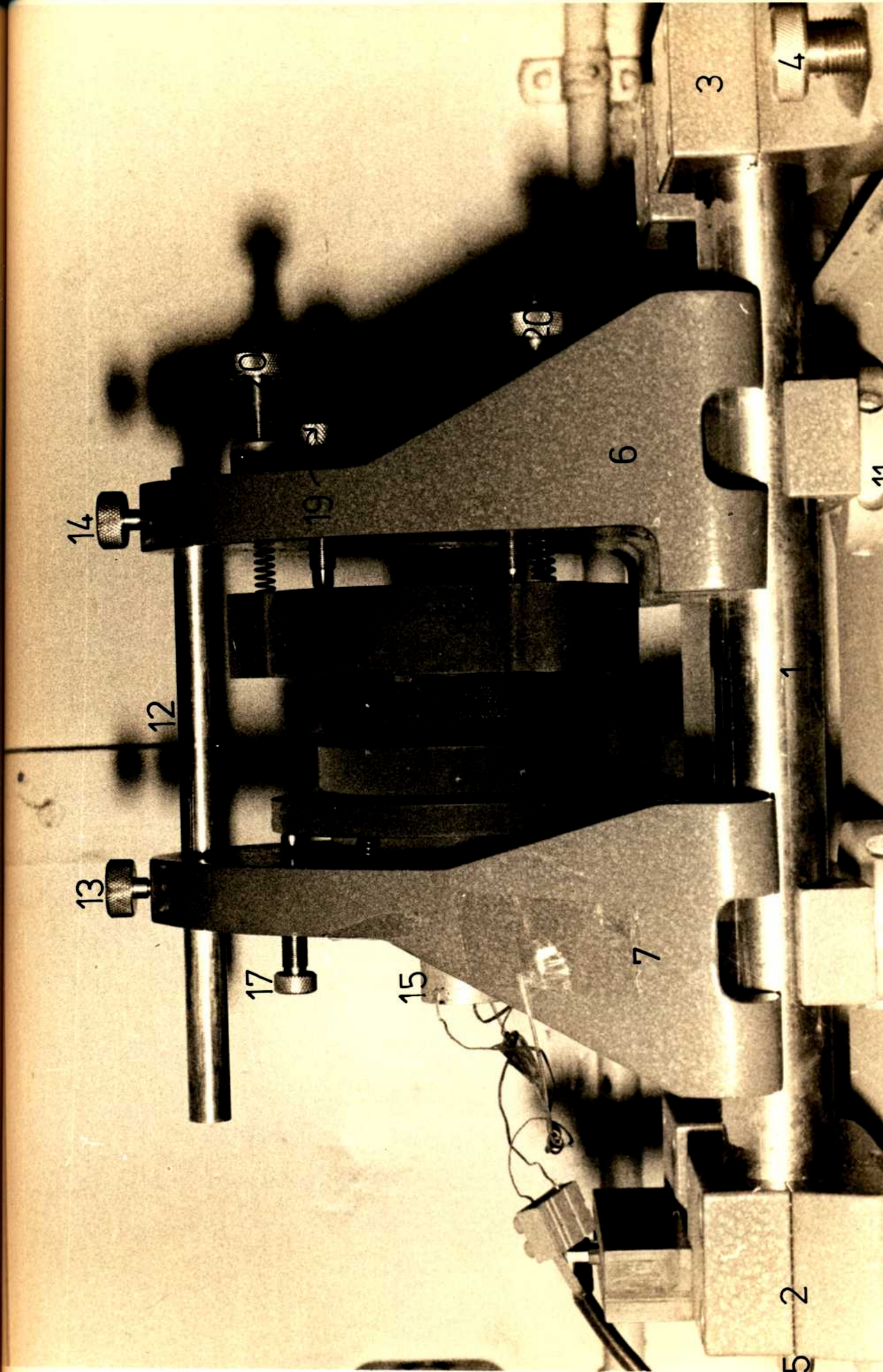


Figura 3

c.- un transductor piezoeléctrico que permite alterar la separación de las placas en distancias del orden de $\lambda/2$ mientras que mantiene el paralelismo de los espejos.

En la Fig. 3 se pueden observar los distintos componentes en detalle:

La base del instrumento está compuesta por dos barras de acero (1) unidas en sus extremos a dos abrazaderas (2 y 3) con el fin de mantener la rigidez del conjunto; estas abrazaderas descansan sobre tres pies de altura regulable (de los cuales sólo 4 y 5 son visibles) que se usan para nivelar el instrumento.

Los marcos 6 y 7 sostienen las monturas de las placas 8 y 9, y se pueden deslizar sobre las barras de acero a fin de obtener separaciones entre las placas continuamente variables de hasta 75 mm. Los marcos se sujetan a las barras por dos tornillos "cabrestante" (10 y 11) cuando están en la posición requerida y mediante la barra 12 y los tornillos trabantes 13 y 14 se completa la estructura rígida.

El traductor piezoeléctrico (15) y la placa oscilante (16) están sostenidos por la montura 9, que a su vez está fijada al marco 7 mediante tres tornillos regulables (de los cuales se ve sólo uno: 17). El otro marco sostiene de manera similar a la montura de la placa estacionaria (18), con la diferencia de que además de los tres tornillos regulables (de los cuales se ve 19) posee tres controles que alteran la tensión de los resortes 20, que sostienen a la montura contra el marco, permitiendo de esta forma un ajuste final del paralelismo de las placas.

Para la mayor parte del trabajo se usaron un par de placas

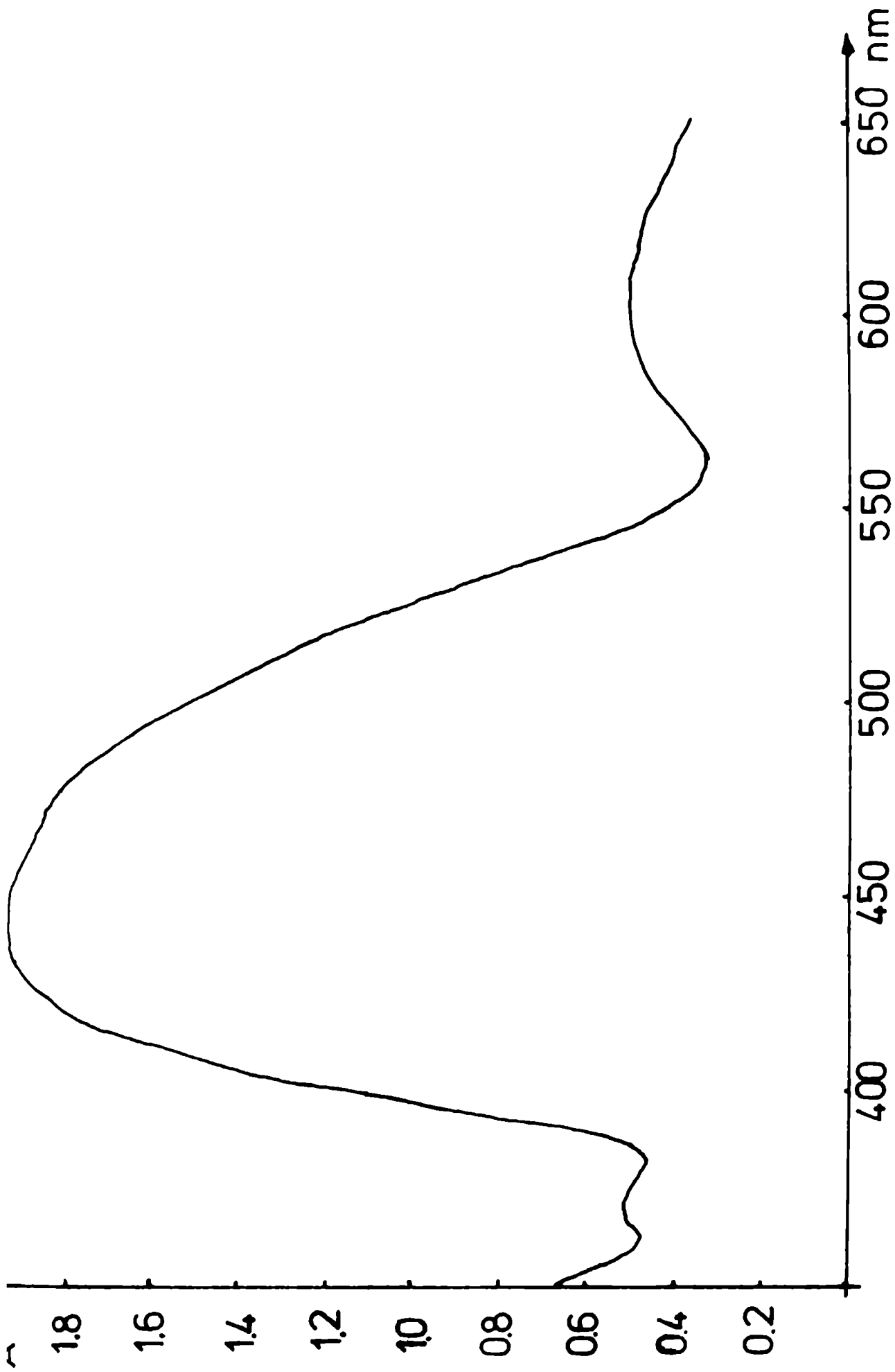


Figura 4

de curvatura $\lambda/150$ para línea del Hg (546, 1 nm), con una reflectancia del 96% y una absorbancia menor del 1% (*), características estas últimas obtenidas merced al material dieléctrico empleado en el revestimiento de las mismas. También se emplearon, al comienzo del trabajo, un par de placas recubiertas de Al cuyas características (*) eran las siguientes: curvatura $\lambda/50$ para 546.1 nm, reflectancia 76%, y absorbancia no especificada. El espectro de absorción de las placas recubiertas de material dieléctrico se muestra en la Fig. 4 (obtenido con un espectrofotómetro Pye-Unicam SP-8000).

5.2. El espectrómetro: Arreglo de los componentes ópticos

El interferómetro conjuntamente con el resto de los componentes del sistema óptico fueron montados sobre una barra óptica de 180 cm de longitud (de un espectrógrafo Hilger), provista de tres pies regulables que fueron apoyados sobre sendas monturas antivibratorias (estructuras de tipo "sandwich": madera, espuma de goma, madera). Como intermediario entre la barra óptica y el interferómetro se empleó una plataforma Hilger y Watts F1565.

En la Fig. 5 se puede apreciar un esquema del sistema óptico.

La luz emitida por la fuente F es colimada, mediante la apertura A_1 y la lente L_1 , en un haz paralelo de aproximadamente 7 mm de diámetro, que se puede hacer pasar por un medio absorbente. La lente L_2 enfoca este haz sobre la apertura A_2 de 1 mm de diámetro, que actúa como fuente de radiación secundaria en lo que respecta al resto

(*) Datos suministrados por el fabricante, Hilger y Watts.

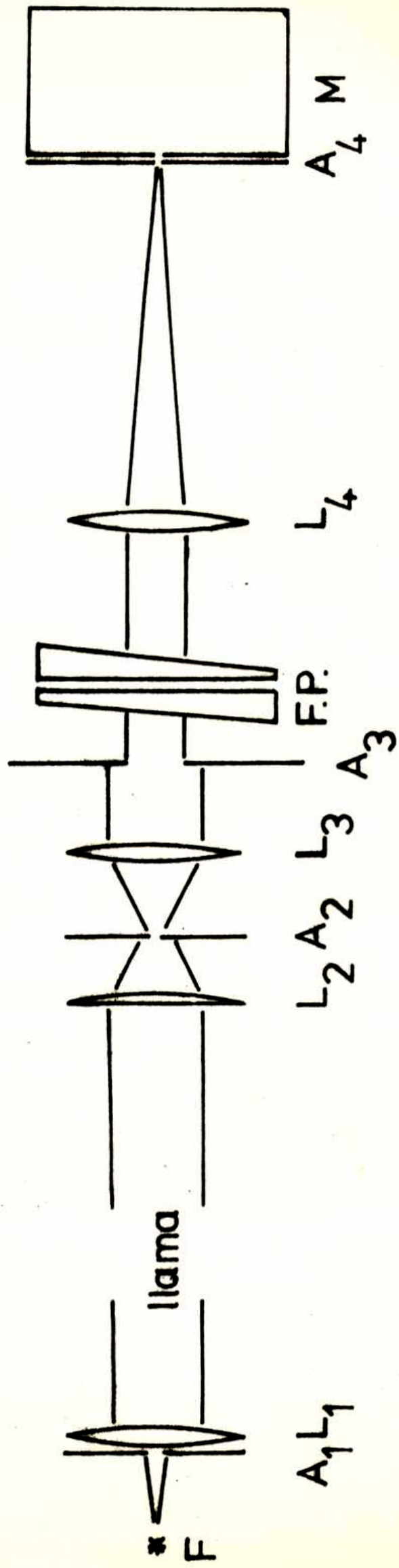


Figura 5

del sistema y cuyo objetivo es permitir el uso del instrumento con distintas fuentes de radiación sin modificar sustancialmente el enfoque del interferómetro.

El conjunto formado por la lente L_3 y la apertura variable A_3 es usado para obtener un haz de diámetro variable que luego incide normalmente sobre el interferómetro. A pesar de que el diámetro máximo aprovechable de las placas, determinado por el diámetro interno del transductor piezoeléctrico, es de 19 mm, la apertura A_3 se usa para disminuir el diámetro del haz incidente con el fin de usar la porción central de las placas, considerada por el fabricante como la zona más plana de las mismas.

El diámetro del diafragma explorador A_4 , es muy importante y se eligió un valor de 0.5 mm junto con una lente L_4 de 30 cm de distancia focal para obtener un valor de fineza de barrido igual a 144, calculada según la ecuación (39). Esta es la suficientemente grande como para poder desprestigiar su efecto sobre la fineza total.

La plaqueta que contiene al diafragma explorador, se cementó directamente sobre la apertura de entrada de un monocromador Si-Ro-Spec de red, que se suministra normalmente con el espectrofotómetro de absorción atómica Techtron AA4; dicho monocromador tiene una dispersión recíproca de 3,3 nm/mm y una apertura $f/10$. El detector de radiación empleado, fue un fotomultiplicador Hamamatsu R213 de nueve etapas y ventana lateral.

La lente L_4 usada para enfocar las franjas de interferencia sobre el diafragma explorador, se colocó a aproximadamente 40 cm del interferómetro, con el objeto de permitir la inserción de la cabeza del operador en ese espacio y poder enfocar visulamente el instrumento.

El espacio libre obtenido, permitió colocar, previa remo-

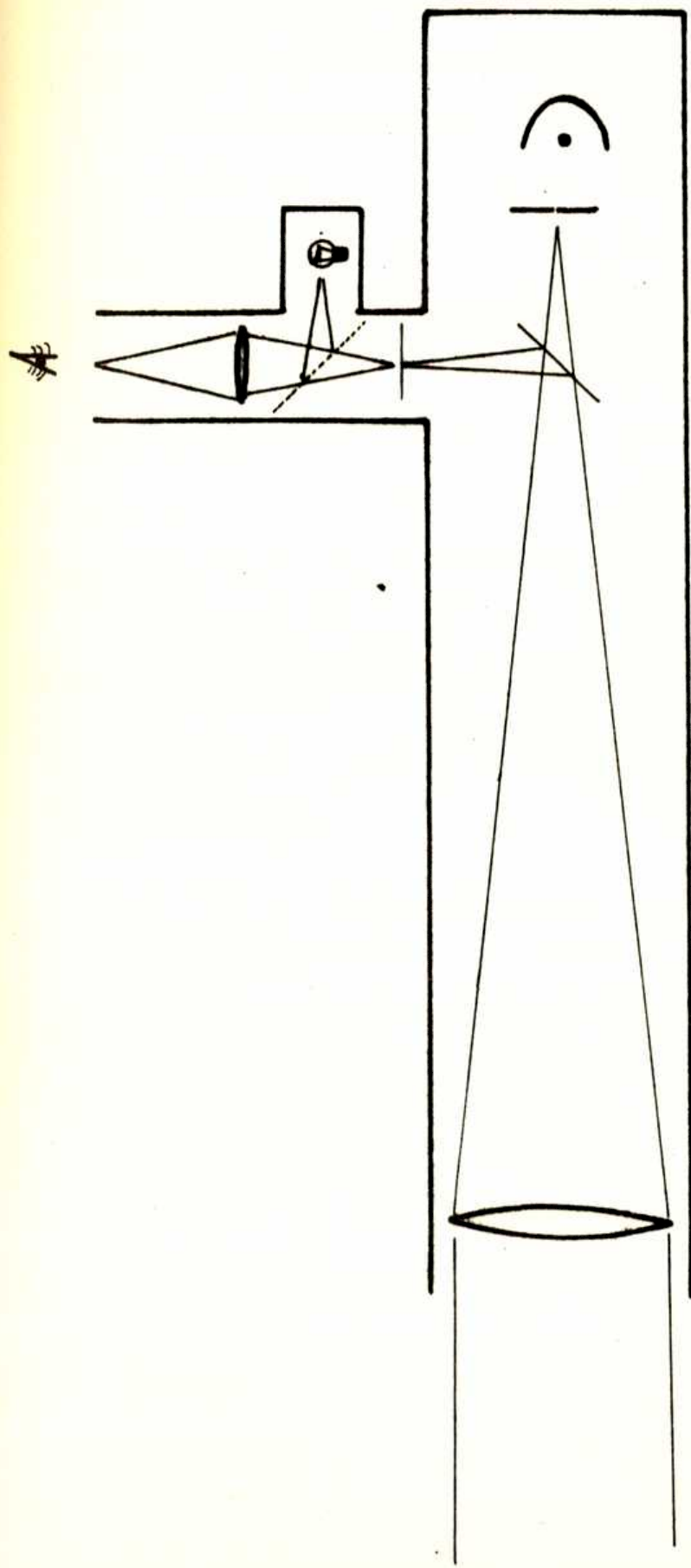


Figura 6

ción de L_4 , el visualizador de franjas Hilger y Watts N306 en la barra óptica. Este instrumento es un telescopio acromático altamente corregido, enfocado en infinito y provisto de un divisor de haz y un ocular, (ver Fig. 6)., se utilizó para observar las franjas durante el proceso de alineación de los distintos componentes ópticos sobre la barra.

La parte del del haz que no es desviada al ocular por el divisor de haz, incide normalmente sobre un diafragma explorador de 0.2 mm de diámetro, detrás del cual existe un alojamiento para un tubo fotomultiplicador. Esta facilidad permitió eliminar el uso del monocromador de red cuando se dispuso de un filtro de interferencia (Baird Atomicos, ancho de banda medio 1.7 nm a 422.67 nm) para aislar la región espectral deseada, aumentando en ciertos casos la sensibilidad de la técnica.

El visualizador de franjas se usó siempre para la alineación del sistema óptico, de la siguiente manera:

El eje óptico del sistema se ubicó mediante el uso de un retículo colocado en el ocular del visualizador, a una altura de 180 mm sobre el plano de la barra óptica. Este eje coincide con el centro de las placas del interferómetro si se ha utilizado la plataforma Hilger para la colocación del interferómetro sobre la barra óptica.

Una vez colocado el retículo, se usó la lámpara provista con el ocular, para proyectar una imagen del mismo a lo largo del eje óptico, y visualizar la imagen reflejada por las placas para efectuar un ajuste grueso del paralelismo de las mismas.

5.3. El sistema electrónico del espectrómetro

El sistema electrónico del espectrómetro consta de varios

módulos que se agrupan en dos conjuntos cuyas misiones son bien definidas y distintas: el equipo encargado del accionamiento de las placas y el equipo de lectura y procesamiento de la señal obtenida del fotomultiplicador.

5.3.1. Equipo de accionamiento de las placas

Aunque sólo es necesario modificar la longitud del tubo cerámico en magnitudes del orden de $\lambda/2$ para barrer un orden, el voltaje necesario es bastante alto; se ha encontrado que por cada volt aplicado el tubo cerámico altera su longitud en aproximadamente 2.5 nm y por lo tanto para una longitud de onda de 422.67 nm (λ emisión del Ca), se necesitarán 84 volts para barrer un orden.

Como los generadores de frecuencias convencionales no son capaces de producir tales voltajes, se diseñó especialmente un generador para usarlo con un transductor piezoeléctrico, que además permite efectuar barridos lentos y rápidos. El equipo consta de los siguientes componentes:

i.- una fuente de poder estabilizada AIM Electronics PSU 101 que provee salidas de +20/-20V. a 1Amp y de +150/-150 V a 50 mAmp, que se usan para alimentar a los demás módulos.

ii.- un generador de barrido lento AIM Electronics SSG 212, cuya salida es una onda triangular de amplitud variable continuamente entre 0 y 20 V, y de período variable también continuamente entre 5 y 55 seg ó entre 50 y 550 seg; este generador puede ser detenido en cualquier posición de la rampa de voltaje generada y mantenido en esa po-

sición por un tiempo indefinido.

iii.- un generador de barrido rápido Chelsea Instruments TWG 10, cuya salida es también una onda triangular, de amplitud variable continuamente entre 0 y 10 V y de frecuencias variables en dos ámbitos: de 0.2 a 16.5 Hz y de 6.25 a 500 Hz. Tal como se verá más adelante, este generador se usó como base de tiempo para sincronizar los demás componentes del sistema de lectura y para "blanquear" la traza de retorno en el tubo de rayos catódicos del osciloscopio, usando una onda cuadrada de amplitud constante sincronizada con la onda triangular principal.

iv.- un amplificador de potencia Chelsea Instruments HVA 10, accionado por cualquiera de los dos generadores mencionados más arriba, y que amplifica el voltaje unas 100 veces. El voltaje máximo de salida es de ± 400 V, suficiente para barrer 7 órdenes a 550 nm o más órdenes a longitudes de onda menores. Este amplificador no es capaz de "seguir" una señal proveniente del generador de barrido rápido cuya frecuencia sea mayor de 100 Hz sin distorsionarla, y

v.- un módulo de salida, provisto de un voltímetro (0-25 μ Amp calibrado de 0 a 500 V en una escala de 7.5 cm) para medir el voltaje aplicado a la placa móvil durante las operaciones de barrido lento.

5.3.2. Equipo de lectura y procesamiento

Se dispuso de los alternativas de equipo de lectura y registro de las señales; esto responde fundamentalmente a la diferencia de método operativo entre espectroscopía de emisión y de absorción.

Espectroscopía de emisión: En este caso el instrumento puede

operarse en dos modos: barrido lento y barrido rápido.

La señal proveniente del fotomultiplicador (alimentado por una fuente de poder Techtron), se amplifica de distinta manera de acuerdo con el tipo de barrido empleado:

i.- cuando se opera en barrido lento, se aprovecha la facilidad de amplificación provista por el módulo Techtron, previa modulación de la señal óptica mediante un "chopper" Techtron a 285 Hz. La señal de salida del amplificador se conecta, entonces, directamente a un registrador Y-T (Servoscribe Desk-Type) y se obtiene su registro gráfico. Debido a que la constante de tiempo de este sistema supera los 2 seg, la velocidad máxima de barrido compatible para que no se produzca distorsión de los picos es de aproximadamente un orden cada 130 seg.

ii.- Si la velocidad de barrido empleada es mayor que la indicada más arriba, se hablará de barrido rápido, y entonces se deberá amplificar la señal con un sistema de menor constante de tiempo. Para este fin se empleó un osciloscopio Telequipment D53A, a cuyo amplificador de entrada se conectó la señal proveniente del fotomultiplicador, éste es un amplificador diferencial de polaridad invertida que resulta muy útil para observar la señal negativa del fotomultiplicador "cabeza hacia arriba".

La base de tiempo del osciloscopio se sincroniza con una onda triangular proveniente del generador de barrido rápido, obteniéndose así un eje X lineal en números de onda y como se manifestó antes se usa una onda cuadrada provista por el mismo generador de barrido, para evitar la aparición de imágenes dobles que dificultan la observación.

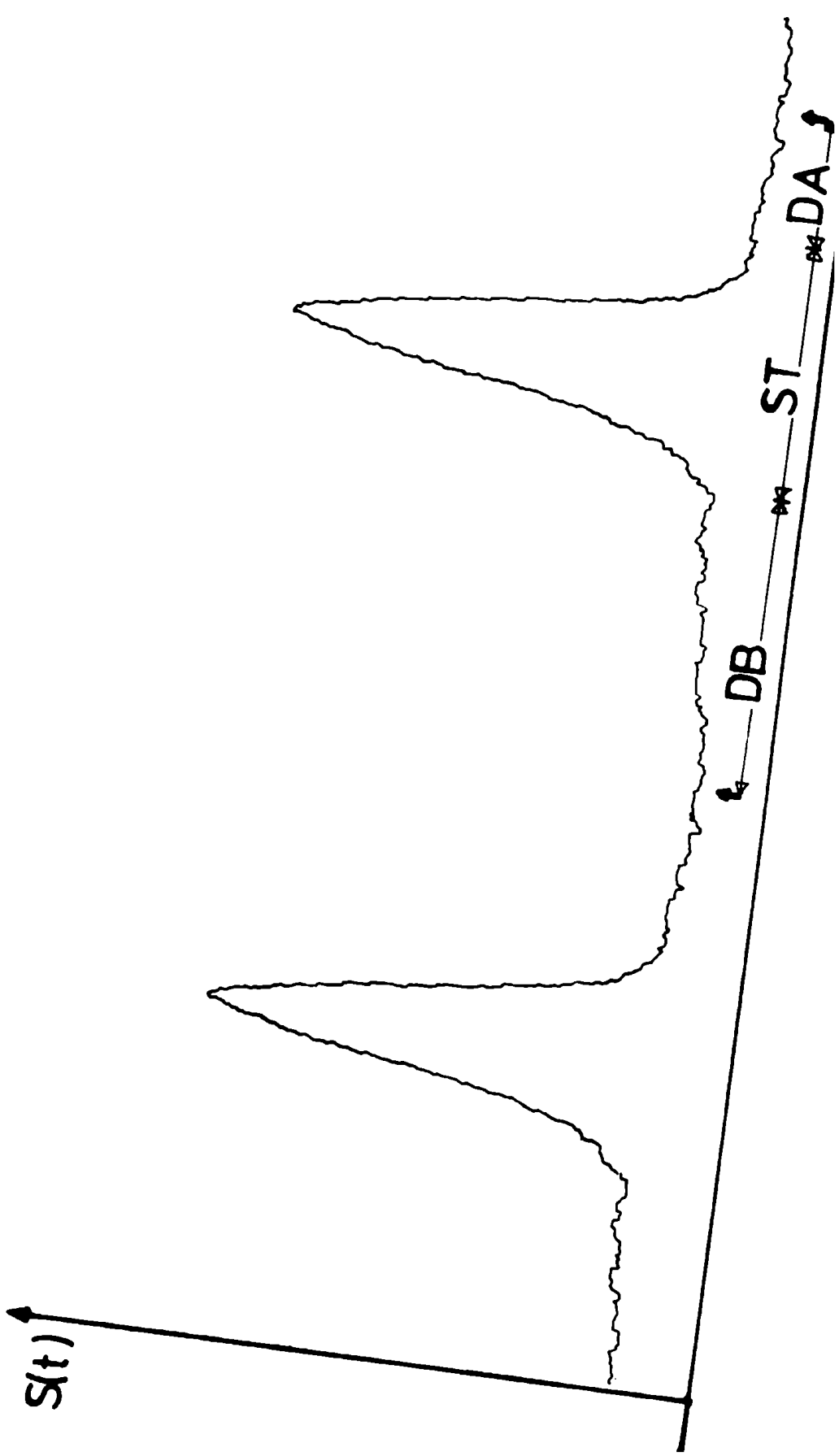
A esta disposición instrumental se la puede considerar "bási

ca", puesto que permite la obtención rápida y fácil de espectrogramas de alta resolución, y se utiliza cada vez que las placas necesiten ajuste del paralelismo (dos a tres veces diarias) o para hacer barridos espectrales cualitativos de fuentes espectrales desconocidas.

Espectroscopía de absorción: Tal como se manifestó anteriormente, los perfiles de líneas espectrales de absorción, sólo pueden observarse con alta resolución si juntamente con un interferómetro de Fabry-Perot se dispone de un instrumento que promedie la señal de salida del fotomultiplicador y que luego sea capaz de exponerla en su forma promediada. Con este objeto se aplicó una computadora Data Lab DL102 al estudio de los perfiles de las líneas espectrales de absorción, y se tratará de exponer brevemente el principio de su operación por considerarlo sumamente útil e interesante.

Este instrumento está diseñado especialmente para el estudio de señales periódicas de muy baja relación señal/ruido, que resultarían imposibles de detectar con un equipo convencional, y en esta oportunidad se emplea para el análisis de la señal de salida del fotomultiplicador, luego de que esta última es amplificada unas 200 veces debido a la limitada sensibilidad del convertidor analógico/digital.

Se considerará una señal periódica cualquiera $S(t)$, (Fig. 7), para ejemplificar el principio de operación de la computadora. Sea T su período y considerese que el detector utilizado para "ver" esta señal, es activado cíclicamente y siempre en el mismo punto del eje de tiempo; entonces $S(t)$ aparecerá como si fuese estática (detenida en el tiempo), y se podrá operar con ella como si cada punto de la misma fuese constante.



La computadora opera normalmente en base al principio descrito arriba: "inmoviliza" la señal en el tiempo, la divide en 200 partes (intervalos) iguales a almacena cada porción de señal en un registro distinto. Este procedimiento se repite para cada ciclo, obteniéndose así, luego de n ciclos, n datos acumulados en cada registro.

Cuando la suma acumulada en un registro cualquiera sobrepasa un determinado valor (en la realidad es un voltaje), la máquina divide automáticamente el contenido de TODOS los registros por el número de ciclos que fueron necesarios para alcanzar dicho valor (o sea: toma el promedio), y así sigue hasta que se "ordena" que pare.

Para sincronizar las distintas operaciones, la computadora posee su propia base de tiempo que además, se puede sincronizar con una fuente externa. En este trabajo, la fuente externa fue provista por el generador de barrido rápido mediante una onda triangular que era sincrónica con el desplazamiento de la placa móvil.

Otra característica importante de esta máquina, es que permite seleccionar una porción determinada de la señal estudiada mediante el accionamiento de tres controles:

- 1.- "Delay before" o DB (demora anterior),
- 2.- "Sweep time" o ST (tiempo de barrido), y
- 3.- "Delay after" o DA (demora posterior).

Las funciones de estos controles son las siguientes:

DB es el tiempo que transcurre desde que la máquina recibe la señal de disparo (onda triangular), hasta que comienza un ciclo de almacenamiento. Puede variarse en etapas de 1, 2, 5 y 10 entre 0 y 10 seg, los valores más usa-

dos en la práctica fueron: 2, 5 y 10mSeg.

ST es el tiempo durante el cual la computadora "lee" la señal, la divide y la almacena, puede variar desde 0.4 mSeg hasta 2 seg en etapas similares a las de DB. En la práctica se encontró que un tiempo de barrido de 20 mSeg es el ideal para cancelar el ruido de fondo debido a la oscilación de 50 Hz que presenta la radiación emitida por el arco de xenón y que es una interferencia importante cuando la placa móvil se hace vibrar en frecuencias del orden de los 20-25 Hz.

DA es el tiempo que transcurre desde que la máquina termina de leer la señal hasta que está lista para recibir una nueva señal de disparo. Es variable en el mismo intervalo que DB, pero se encontró que los mejores resultados eran obtenidos con este control desconectado, o sea en 0.

Una vez que la computadora ha realizado el número de barridos establecidos previamente mediante el control "ad-hoc" (variable en potencias de 2 desde 1 ciclo hasta 18184 ciclos), pasa automáticamente a la posición "Display" (informe), en la cual la señal ya promediada está disponible para su registro en tres salidas:

a.- una salida analógica que permite obtener un registro gráfico mediante un registrador X-Y, cuyos ejes son alimentados por sendas señales provenientes de la computadora y que puede operarse y distintas velocidades de salida: desde un punto cada 0.2 seg. hasta un punto cada 5 seg.

b.- una salida analógica, apta para ser alimentada a un osciloscopio cuya base de tiempo es provista por la computadora, y

c.- una salida digital que permite obtener el resultado obtenido, punto a punto, en forma de número de 5 dígitos en una pantalla digi-

tal o en un registrador digital apropiado.

Las salidas a.- y b.-, fueron usadas en forma conjunta a lo largo de todo el trabajo en absorción, y cada vez que se requirió su empleo para estudiar fuentes de muy baja intensidad de emisión (por ejemplo: llamas); en particular, la salida b.- resulta muy práctica pues permite visualizar el procesamiento de los datos a medida que estos ingresan a la computadora, mientras que la salida a.- es la forma de trabajo apropiada cuando se desea obtener un registro perdurable de los datos experimentales.

6. MODO DE OPERACION DEL INTERFEROMETRO

6.1. Ajuste general

Para obtener la máxima resolución posible con el interferómetro, es conveniente que las franjas no estén distorsionadas innecesariamente y esto requiere que los componentes ópticos estén cuidadosamente alineados.

La alineación del sistema óptico se lleva a cabo del siguiente modo:^{se} retira el interferómetro de su plataforma y se colocan los componentes ópticos del lado de la fuente, midiendo aproximadamente, sobre la barra óptica.

Se coloca en posición el visualizador de franjas, y se ilumina la apertura A_2 (Fig. 5) ya sea con una lámpara de descarga sin electrodos o con el arco de xenón (en este caso es conveniente reducir la radiación U.V. mediante un filtro apropiado), se varía entonces la posición de la apertura A_2 y de las lentes L_2 y L_3 hasta que aparezca

la imagen perfecta de la apertura A_2 en el centro del retículo del ocular del visualizador; se coloca entonces la apertura variable A_3 y se hacen los ajustes finales de enfoque.

Se retira el visualizador de franjas y se colocan la lente L_4 y el monocromador, se ajusta la posición de este último hasta que se obtiene una imagen nítida de A_2 sobre la placa que contiene el diafragma explorador A_4 , éste debe yacer en el centro del círculo luminoso

Se marca la posición de la lente L_4 , se la retira, y se coloca nuevamente el visualizador sobre la barra óptica; se coloca el interferómetro sobre su plataforma con sólo la placa móvil ubicada en su posición normal. Se enciende la lámpara del del ocular del visualizador y se observa la imagen del retículo reflejada por la placa, se hace esta última con el retículo mediante el ajuste de los tornillos 17. Se coloca luego la placa fija del interferómetro, ajustando la separación entre ambas placas mediante la manipulación de los tornillos correspondientes (10, 11, 13 y 14) y se repite el procedimiento descrito para la placa móvil.

6.2. Ajuste fino

Las placas ajustadas de esta manera están paralelas pero no lo suficiente para estudios interferométricos. Se retira el visualizador de franjas, se enciende la lámpara de descarga sin electrodos o la de cátodo hueco y se introduce la cabeza del operador en el hueco dejado por el visualizador, de manera de poder observar a simple vista los anillos de interferencia. Mediante el ajuste de los tornillos 19 se altera la tensión de los resortes 20 hasta que se observe un conjunto de

anillos nítido centrado en la placa.

El sistema está ahora en condiciones de ser usado, pero como precaución, se conecta la salida del fotomultiplicador al osciloscopio y se hace oscilar la placa móvil a unos 25 Hz. Se observan en la pantalla del osciloscopio la serie de picos correspondientes a los distintos órdenes de la línea empleada, y se ajustan nuevamente los tornillos 19 hasta que los picos se hacen lo más agudos posibles.

Para normalizar este procedimiento, se enfocó siempre la línea emitida por una lámpara de cátodo hueco de Ca en 422.67 nm operada a 5 mAmp, y ajustando el nivel de amplificación del generador de barrido rápido para obtener cuatro picos en la pantalla del osciloscopio.

El ajuste grueso se debe realizar cada vez que se modifica la posición de algunos de los componentes del sistema, mientras que el ajuste fino se debe efectuar varias veces por día.

6.3. Obtención de espectrogramas

Como ejemplo de obtención de espectrograma, se describirá el procedimiento para hallar la fineza experimental operando el instrumento en emisión.

Primeramente se varía la separación entre las placas hasta obtener la mínima distancia entre ambas sin que se toquen: en estas condiciones se puede afirmar que el AEL del instrumento es lo suficientemente elevado como para suponer que el ancho espectral de la línea observada es mucho menor que el ensanchamiento instrumental, y por lo tanto decir que el ancho observado, corresponde sólo a la contribución del instrumento.

Se procede al enfoque tal como fue descrito anteriormente y se realiza una experiencia previa en la que se observan los picos en la pantalla del osciloscopio y se modifican las posiciones de los controles para obtener tres picos bien centrados y de la misma altura.

Se dispone así del sistema para que opere a través de la computadora. Se selecciona el ST en 20 mSeg y se opera con el control DB para obtener dos picos centrados; se selecciona el número de barrido en 2048 (este número se encontró experimentalmente como el mínimo compatible para la eliminación del ruido) y luego de conectar el tubo cerámico, se acciona la computadora de manera que comience a "promediar" la señal.

Cuando los 2048 ciclos han finalizado, la imagen se amplifica convenientemente con el control de escala de la computadora, y se "descarga" el contenido de la memoria de la misma, en el registrador (utilizando la salida a.-) a una velocidad de un punto por segundo, una velocidad de papel de 30 cm/min y una amplitud de escala (del registrador) de 5 V. La Fig. 8 muestra un espectrograma obtenido en condiciones similares a las descritas.

El procedimiento seguido para la obtención de espectrogramas en absorción, es enteramente similar al empleado en emisión, con la única diferencia de que en este caso la fuente de radiación es reemplazada por el conjunto llama-arco de xenón. En la Fig. 9 se muestra un espectrograma obtenido operando de este modo.

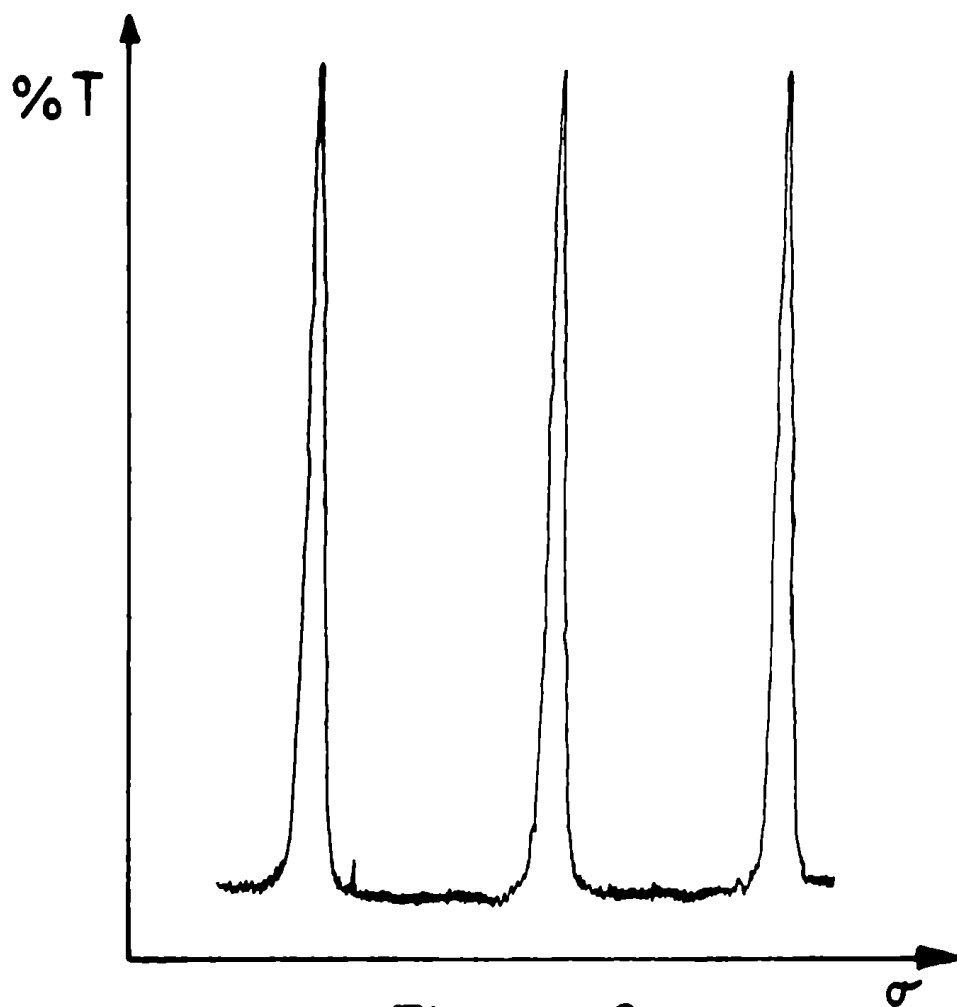


Figura 8

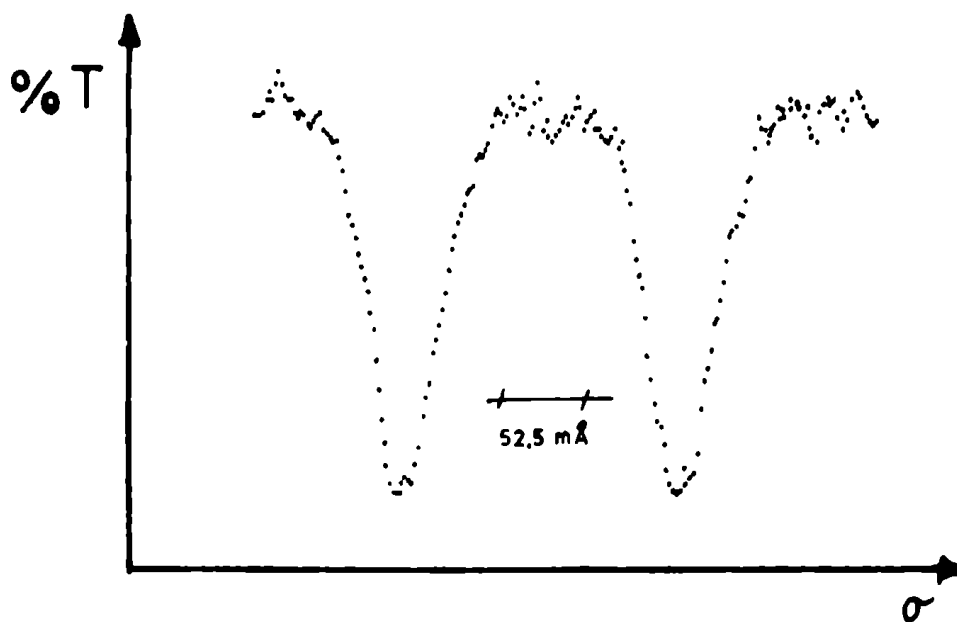


Figura 9

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. Elección del elemento a estudiar

Una vez armado y puesto a punto el instrumento de la manera descrita anteriormente, se procedió a la medición del ancho espectral de la línea de resonancia del calcio en 422.67 nm.

Se eligió el calcio como elemento a estudiar debido a que su línea de 422.67 nm es, desde el punto de vista espectroscópico, prácticamente "pura".

Esto puede admitirse porque la estructura hiperfina de la misma está ausente o es prácticamente despreciable por ser la composición isotópica del calcio: Ca^{40} 96.97%, Ca^{42} 0.62%, Ca^{43} 0.145%, Ca^{44} 2.06%, Ca^{46} 0.0033%, y Ca^{48} 0.18%, dado que el isótopo más abundante (Ca^{40}) tiene "spin" nuclear igual a cero. El desplazamiento isotópico para el Ca^{48} (relativo al Ca^{40}) ha sido calculado en 0.0097 Å mediante la ecuación (18) para el desplazamiento "normal" de masa y determinado experimentalmente resultó (41) de 0.0091 Å.

Suponiendo que los desplazamientos de los isótopos intermedios están dados aproximadamente por la misma ecuación y despreciando la partición del singulete 4^1P_1 debida al "spin" nuclear del isótopo Ca^{43} (para la línea de resonancia $4^1\text{S}_0 - 4^1\text{P}_1$ el "spin" nuclear del Ca^{43} produce tres componentes hiperfinos con intensidades en relación 5:4:3 y espaciamiento en relación 9:7), entonces la estructura hiperfina sin resolver aumentará el ancho aparente muy poco y este efecto no será apreciable.

7.2. Soluciones empleadas

Las soluciones usadas para todas las experiencias fueron pre

paradas a partir de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ P.A. (AnalaR B.D.H.) empleando HCl c. (AnalaR B.D.H.) para disolver el sólido y luego llevando a volumen con agua destilada.

Se preparó así una solución patrón de 2 g/l y luego se efectuaron las diluciones correspondientes.

7.3. Gases y mecheros empleados

Los gases empleados (acetileno, óxido nitroso, argón, hidrógeno y nitrógeno) provisto por B.O.C. fueron de grado técnico y sus presiones se regularon por válvulas de dos etapas. Para la medición de los flujos de esos gases se usaron rotámetros MeTeRaTe, calibrados a las presiones de trabajo mediante un caudalímetro.

Dado que se estudiaron distintas combinaciones de gases comburente y combustible, fue necesario emplear mecheros distintos para cada combinación. Los mecheros empleados fueron los siguientes:

7.3.1. Aire-acetileno

7.3.1.1. Mecheros circulares. Uno de ellos, ilustrado en la Fig. (10), ha sido descrito por Hingle et al. (64), y consta de una ranura circular de 1.5 cm de diámetro con un ancho de ranura de 0.9 mm. Está provisto, además de dos hileras concéntricas de tubos capilares de acero inoxidable (diámetro interno 0.4 mm) para soportar la llama externa que sirve como "escudo" ala interna (65).

Se usó también, un mechero circular para la llama separada por nitrógeno, constituido por una cabeza de acero inoxidable de tipo Mecker (Unicam) con 17 agujeros de 0.75 mm de diámetro ordenados para formar un cuadrado y redeada por una corona circular para el blindaje

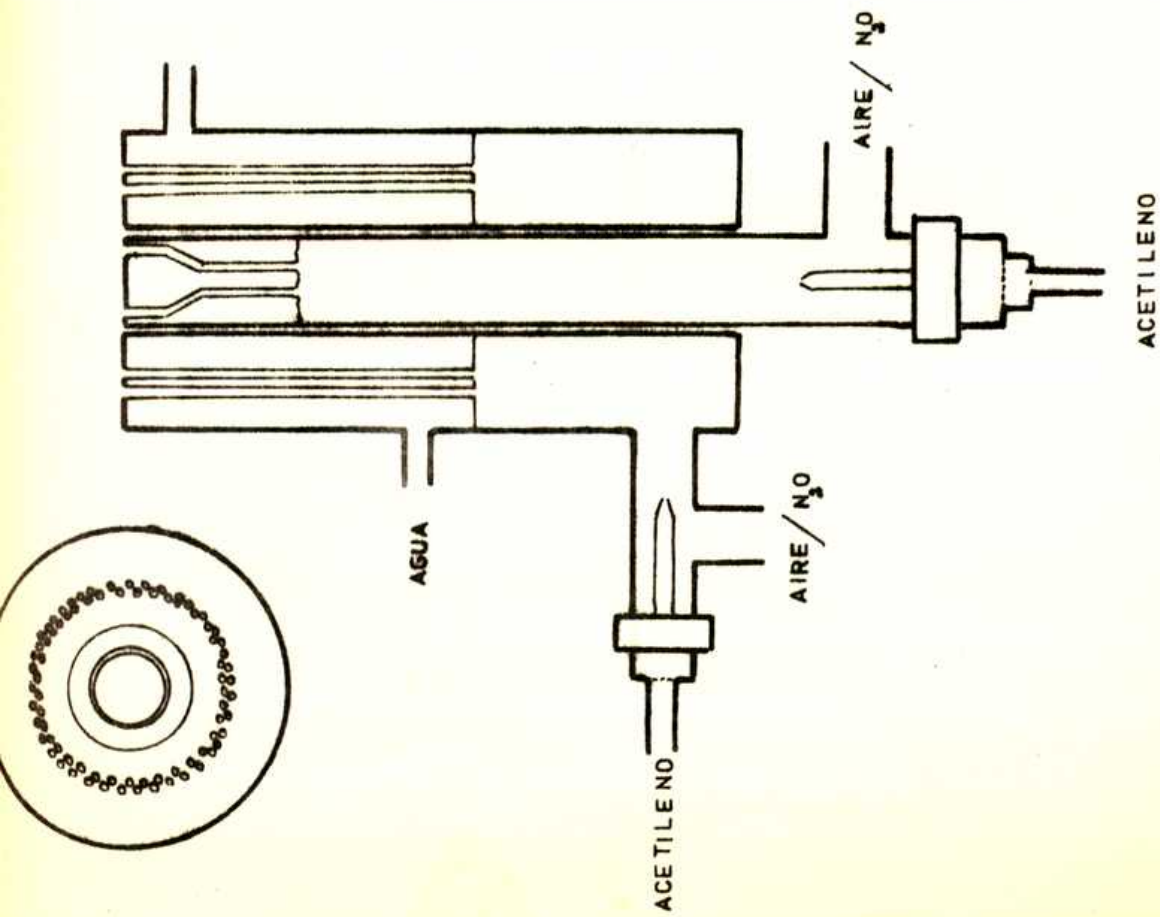


Figura 10

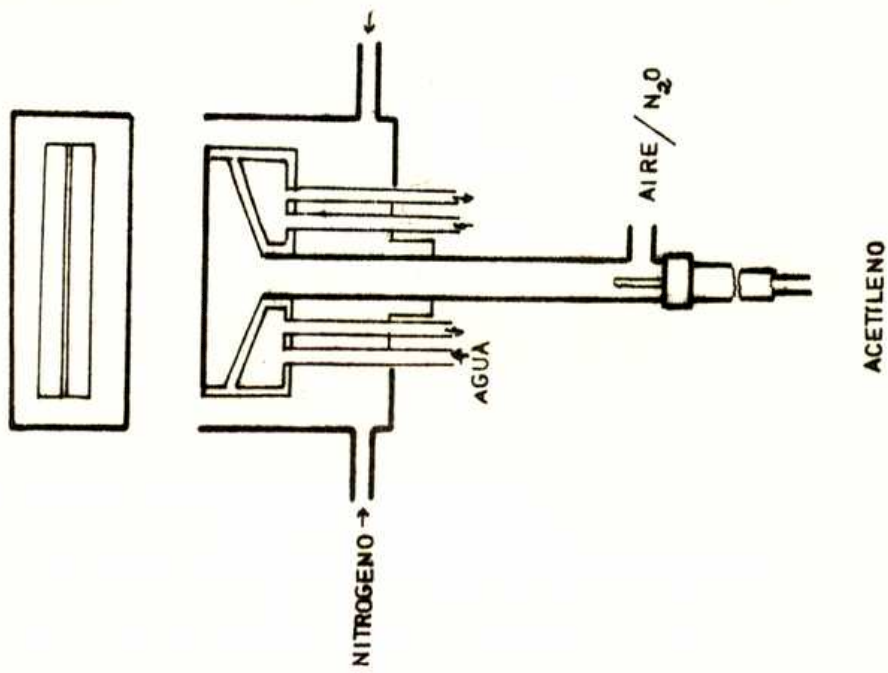


Figura 11

de la llama central por el gas inerte (Beckman RIIC Ltd. Scotland)

7.3.1.2. Mechero elongado. Este mechero, ilustrado en la Fig. (11), tiene una ranura de 50 mm de longitud y 0.38 mm de ancho. Esta ranura fue reemplazada posteriormente por una hilera de 30 orificios de 1.3 mm de diámetro. El mechero (Beckman RIIC Ltd. Scotland) está provisto de facilidades para la refrigeración del cabezal.

7.3.2. Oxido nitroso-Acetileno

7.3.2.1. Mechero circular. Se empleó el mismo mechero descrito para la llama de aire-acetileno, previo reemplazo de la cabeza por una de ranura circular de 11 mm de diámetro y 0.45 mm de ancho.

7.3.2.2. Mechero elongado. El mechero usado fue el mismo que el de aire-acetileno, con una ranura de 50 mm de longitud y 0.30 mm de ancho.

7.3.3. Hidrógeno-nitrógeno e hidrógeno-argón

Estas mezclas fueron quemadas en el mechero elongado que se empleó para la llama de aire-acetileno (30 orificios de 1.3 mm de diámetro en hilera). La llama resultante es de unos 75 mm de largo, 100 a 150 mm de alto y de 18 a 25 mm de espesor.

Se empleó este mechero debido a que se produce en él una llama poco turbulenta y permite efectuar mediciones en absorción a menores concentraciones que los mecheros circulares.

7.4. Cámara nebulizadora

En todos los casos, se empleó una cámara de nebulización y expansión de bakelita independiente del mechero (Evans Electroselenium Ltd. England). La velocidad de aspiración de la solución a esta cámara,

fue de 4 a 5 ml/min, dependiendo del gas que en cada caso se usó para la nebulización (aire, óxido nitroso, nitrógeno o argón). Como de acuerdo con el fabricante, se puede estimar que el rendimiento de aspiración es del orden del 10%, la cantidad de muestra que entra en la llama va a estar en el entorno de los 0.4 a 0.5 ml/min.

Los flujos empleados en cada experiencia salvo indicación en contra, se muestran en la tabla III.

7.5. Zona enfocada en la llama

Generalmente la llama se enfocó en la región que se encuentra inmediatamente encima de la zona de reacción primaria, y esta altura varía entre 3 y 8 mm sobre la boca del mechero, según la llama empleada.

En el caso particular de las llamas de difusión (H_2-N_2 e H_2-Ar) se enfocó la zona de la llama que se encuentra a 10 mm de altura respecto del plano del mechero.

Tal como se manifestó anteriormente, se controló el paralelismo de las placas antes y después de cada serie de mediciones, evaluando el ancho de la línea de emisión producida por una lámpara de cátodo hueco de Ca (Atomic Spectral Lamps, Melbourne, Australia) operada 5 mA. Además, cuando se usó el instrumento para absorción atómica la imagen del arco de xenón (fuente de fondo) se enfocó en la llama cada vez que éste se encendió.

7.6. Resultados

Los anchos a semialtura se calcularon de la siguiente manera: dada una traza como la representada en la Fig. (9), se mide:

TABLA III
FLUJOS DE LOS GASES EMPLEADOS

Experiencia	Aire	Acetilene	Oxido nitroso	Hidr6geno	Nitr6geno	Arg6n
	l/min					
<u>Emisi6n</u>	7.9	1.0				
llama sec.	10.0	1.2				
llama sep.					6.5	
		3.2	6.4			
llama sec.		1.3	6.2			
llama sep.					8.0	
<u>Absorci6n</u>						
	8.0	2.0				
llama sec.	10.0	2.6				
		4.3	8.6			
llama sec.		1.2	2.75			
llama 1				8.26	5.78	
llama 2				8.26	11.68	
llama 3				8.26		4.37
llama 4				8.26		8.85

- 1.- la separación entre los picos,
- 2.- la altura de los mismos con relación a la línea de base, corrigiendo por eventuales desplazamientos de la misma, y
- 3.- el ancho del perfil a la mitad de la altura antedicha.

Para poder expresar este ancho en número de onda 1.- se calcula el ámbito espectral libre (AEL) como se expresó en la ecuación (24) midiendo la separación entre las placas con un microscopio, 2.- se calcula la relación entre el ancho a semialtura medido y la separación entre los picos y 3.- se la multiplica por el AEL. O sea:

$$\Delta \sigma_{\text{obs}} = \text{AEL Ancho medido (mm)} / \text{Separación entre picos (mm)}.$$

Por ejemplo: si la separación entre las placas es de 4 mm (el AEL será 1.25 cm^{-1} de acuerdo con la ecuación (24)), el ancho medido es de 12 mm y la separación entre los picos es de 48 mm, el ancho será de 312 mK (x). Si se trata de la línea del calcio en 422.67 nm, este valor expresado en nm será:

$$0.312 \text{ cm}^{-1} (422.67 \cdot 10^{-7} \text{ cm})^2 / 10^{-7} = 0.0056 \text{ nm}$$

La mayor indeterminación en la medición del ancho espectral reside en que la separación entre los picos, y el ancho a semialtura de los mismos se midió con una incertidumbre de $\pm 0.5 \text{ mm}$, mientras que la separación entre las placas se midió con una indeterminación de $\pm 0.005 \text{ mm}$.

$$(x) 1 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ Kayser} = 10^3 \text{ mK}$$

El error de cada punto representado se calculó como $s N^{-1/2}$, donde s es la desviación estándar y N el número de datos, siendo en este caso el intervalo de confianza del 64%.

8. EXPERIENCIAS REALIZADAS

Se estudió la influencia de la concentración de calcio sobre el ancho espectral de su línea de resonancia tanto en emisión como en absorción para:

1.- Diferentes mezclas de combustibles y comburentes, y sus relaciones en los casos en que es posible.

2.- Diferentes geometrías de mechero.

3.- Uso o no de llamas o corrientes gaseosas auxiliares.

Además, se determinaron las temperaturas de las llamas de hidrógeno-nitrógeno e hidrógeno-argón para completar la información a este respecto.

Los resultados obtenidos se presentan gráficamente y se los analizará sucesivamente.

8.1. Análisis de los resultados

8.1.1. Interpretación teórica

Para todos los conjuntos de condiciones experimentales estudiados se observa una dependencia más o menos marcada del ancho espectral observado con la concentración de calcio, y esta dependencia siempre es positiva.

Se podría pensar, en una primera aproximación, que el ancho espectral es una función de la cantidad de átomos presentes en la lla-

ma, suponiendo que exista una relación lineal entre la concentración de la solución aspirada y el número de átomos presentes en la llama. Aceptando esto, resulta necesario encontrar la explicación teórica para interpretar las curvas obtenidas y con ese fin se examinaron los distintos mecanismos de ensanchamiento de las líneas espectrales que afectan la vida media de la especie excitada.

Tal como se expresó anteriormente (ver Tabla I), sólo el ensanchamiento de resonancia dependerá del número de átomos de la misma especie del que sufre la transición presentes en la llama, y dicha dependencia resulta despreciable aún para altas concentraciones atómicas (11, 33, 66). Por lo tanto se puede descartar la contribución del ensanchamiento de resonancia al ancho de la línea espectral observada.

En consecuencia, ninguno de los mecanismos de ensanchamiento es responsable de los resultados obtenidos, pero si se observan las ecuaciones (5) y (12) que describen la forma del perfil de la línea para comportamientos típicos, se puede concluir que en ambos casos es posible derivar ecuaciones sencillas que relacionen el ancho a semi-altura con el número de átomos presentes en la llama.

8.1.2. Modelo matemático

Para una línea espectral de emisión o absorción, cuyo perfil se pueda aproximar a una función Gaussiana, puede operarse de la siguiente manera partiendo de la ecuación (5) simplificándola a:

$$k(\nu) = k_0 \exp(-y^2)$$

donde $y = 2(\nu - \nu_0) (\ln 2)^{1/2} / \Delta \nu_D$, con ν_0 = frecuencia de pico.

Luego, la forma de la línea espectral estará dada por:

$$I(y) = 1 - \exp \left[- \exp(-y^2) k_0 l \right]$$

Para encontrar el ancho a la mitad de la altura: Δy se reemplaza para $y=0$, de donde surge:

$$I(0) = 1 - \exp (-k_0 l)$$

entonces, para $I = 1/2 I(0)$ la ordenada será Δy , o sea:

$$1/2 (1 - \exp(-k_0 l)) = 1 - \exp \left[-k_0 l \exp (-\Delta y^2) \right]$$

operando resulta: $k_0 l \exp (-\Delta y^2) = - \ln \left[1/2 + 1/2 \exp (-k_0 l) \right] =$

$$= \ln \left[2/1 + \exp (-k_0 l) \right] , \text{ de donde:}$$

$$\exp(-\Delta y^2) = (1/k_0 l) \ln \left[2/1 + \exp (-k_0 l) \right] , \text{ y}$$

$$-\Delta y^2 = \ln \left\{ (1/k_0 l) \ln \left[2/1 + \exp (-k_0 l) \right] \right\}$$

$$\Delta y^2 = \ln \left\{ k_0 l / \ln \left[2/1 + \exp (-k_0 l) \right] \right\} \text{ por lo}$$

tanto:

$$\Delta y = \sqrt{\ln \left\{ k_0 l / \ln \left[2/1 + \exp(-k_0 l) \right] \right\}} \quad (42)$$

La ecuación (42) predice la variación del ancho espectral (en unidades de anchos de Doppler), con $k_0 l$, es decir con la concentración atómica en la llama. La validez de dicha ecuación está severamente limitada por la suposición inicial, o sea que el perfil espectral está representado por una función Gaussiana. Esto implica que el ámbito de aplicabilidad estará restringido a pequeños valores de $k_0 l$ y para fuentes en las cuales sea despreciable el ensanchamiento por colisiones.

Si se hace un razonamiento análogo al anterior, pero partiendo de la suposición de que el perfil espectral está descrito por la ecuación (12), o sea un perfil de dispersión, se encuentra que la variación del ancho de la línea con $k_0 l$ responde aproximadamente a:

$$\Delta y = \sqrt{\left\{ k_0 l / \ln \left[2/1 + \exp (-k_0 l) \right] \right\} - 1} + 2 \bar{\sigma} / \Delta v_C \quad (43)$$

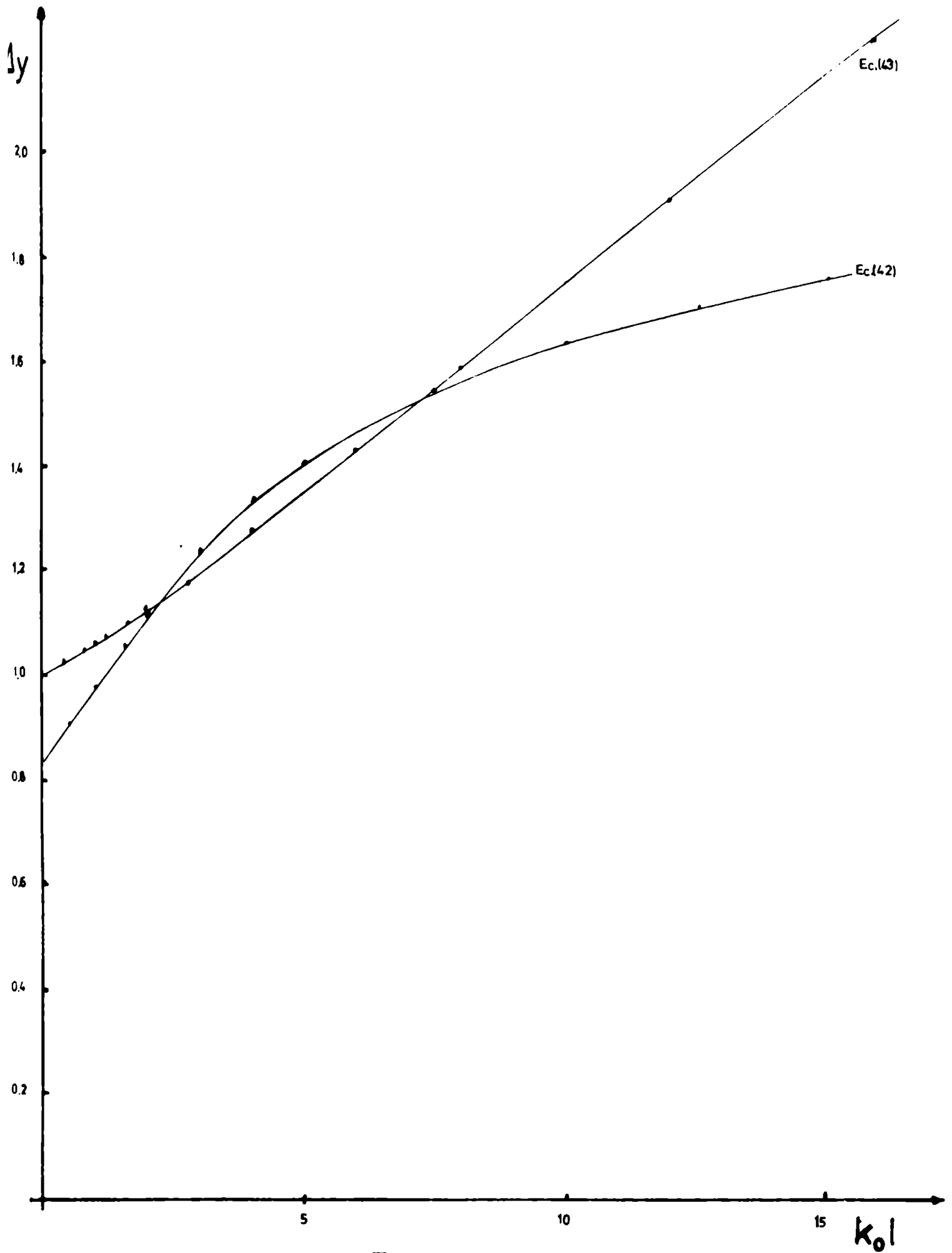


Figura 12

en unidades de ancho colisional $\Delta\nu_C$ y con δ igual al desplazamiento del máximo observado respecto de la longitud de onda de pico.

En la Fig. (12) se ha representado gráficamente Δy en función de $k_0 l$ para las dos ecuaciones mencionadas, y se observa que para bajos valores de $k_0 l$ ambas curvas tienden linealmente a $\Delta\nu_D$ y $\Delta\nu_C$ respectivamente, mientras que para valores altos de $k_0 l$ la dependencia entre el ancho este producto varía según la ecuación considerada para el perfil de la línea.

Es de esperar entonces, que si el perfil espectral de la línea estudiada responde a una ecuación de Voigt, la variación de su ancho con la concentración atómica ($k_0 l$), no será muy distinta de la variación expresada por las ecuaciones (42) y (43), y se puedan tomar los resultados obtenidos mediante dichas ecuaciones como un índice de la dependencia general del ancho espectral observado y $k_0 l$.

Extrapolando las distintas curvas experimentales para valores de concentración de calcio igual a cero, puede llegarse a evaluar el ancho espectral libre de los efectos de la concentración de calcio. Este procedimiento se justificaría por las razones antedichas.

8.1.3. Modelo "físico"

Cuando el producto $k_0 l$ crece, las ecuaciones (42) y (43) ya no describirán satisfactoriamente la variación del ancho espectral con la concentración atómica, pues entra en juego un factor no tenido en cuenta hasta el momento: el ensanchamiento por autoabsorción.

Debe notarse que en la bibliografía existen varias interpretaciones sobre el origen del ensanchamiento por autoabsorción y más aún

se lo llama con nombres diversos de acuerdo al autor.

La explicación del fenómeno de autoabsorción y su última consecuencia, la autoinversión, puede ser la misma para las líneas espectrales de emisión y absorción si se supone aplicable la ley de Kirscchoff de la emisividad y absortividad del cuerpo negro ideal, en las condiciones de trabajo. Es decir que a una temperatura y longitud de onda ,

$$\alpha(\lambda) = \beta(\lambda)$$

donde: $\alpha(\lambda)$ es la absortividad de un cuerpo negro ideal a la temperatura T y la longitud de onda λ , y $\beta(\lambda)$ es la emisividad del mismo cuerpo en esas condiciones. Esto implica que la energía emitida es igual a la absorbida y que la distribución de la misma es igual en ambos casos.

Tal como se ve en las ecuaciones (1bis) y (2), la intensidad integrada de la línea de emisión o absorción, o sus valores de pico, crecen con el número de átomos emisores o absorbentes presentes en la llama. Este crecimiento no puede ser de manera alguna idenfinido, pues llegará un momento en el que la emisividad o absortividad del centro de la línea, iguale o se haga muy cercano a la del cuerpo negro ideal o sea longitud de onda y temperatura.

Como consecuencia, un aumento en el número de partículas emisoras o absorbentes producirá un aumento en la intensidad total (integrada) de la línea en cuestión, pero el valor de pico de dicha línea no aumentará correlativamente.

Este aumento de la intensidad total con el número de partículas, se logra gracias a que en los costados de la línea espectral, la emisividad o la absortividad todavía no ha llegado al valor límite impuesto

I

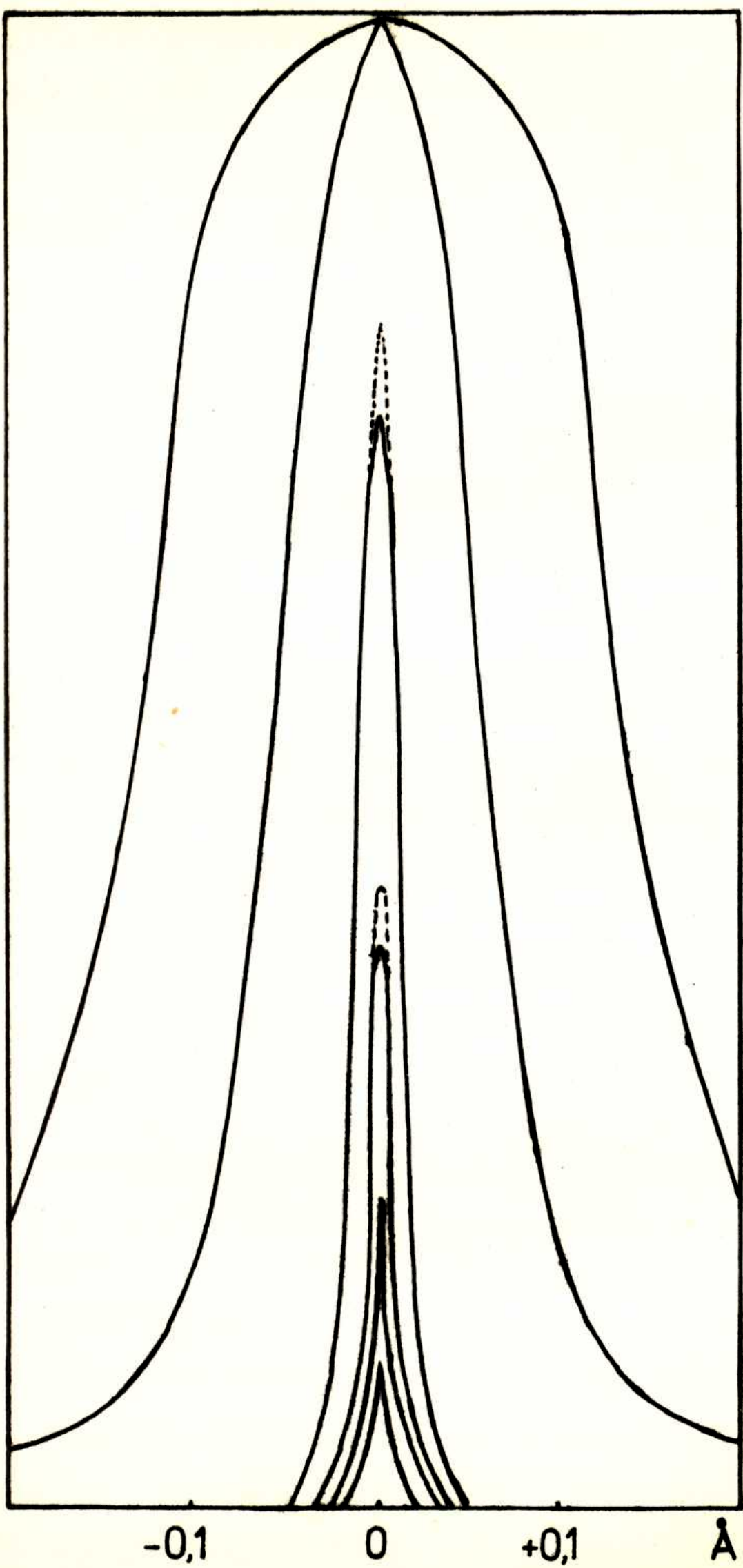


Figura 13

por el cuerpo negro ideal, resultando entonces en "ensanchamiento" aparente de la línea espectral.

En otras palabras: cuando la concentración atómica es alta, o sea $k_0 l$ es muy alto, el aumento en $\alpha(\lambda)$ causando por la variación de $k_0 l$, será menor en las longitudes de onda cercanas al centro de la línea (donde $\alpha(\lambda) \approx 1$), que en los costados de la misma, donde $\alpha(\lambda)$ todavía no se acerca al límite (34).

Este comportamiento de la línea espectral está ilustrado en la Fig. (13), donde se muestra la forma aproximada de una línea de emisión a medida que aumenta $k_0 l$.

También se puede admitir que cuando k_0 se mantiene constante (o sea a concentración de especie absorbente o emisora constante), una variación en " l " (camino óptico recorrido por la radiación en la "cubeta" emisora o absorbente), producirá una variación del producto $k_0 l$ similar a la discutida anteriormente.

Físicamente, esto implicaría que el haz monocromático emitido o absorbido por los átomos presentes en uno de los extremos de la "cubeta", sufre una modificación en su distribución espectral a medida que atraviesa sucesivas capas de átomos en el estado fundamental. El pasaje de radiación a través de un medio absorbente, resulta entonces en una reducción de la intensidad del mismo en la zona espectral cercana la longitud de onda de máxima absorción (emisión), ensanchándose así el perfil espectral de la línea en estudio.

Mediante este modelo, la "autoinversión" de las líneas espectrales, puede explicarse, pues si se supone que el camino recorrido por la radiación emitida es lo suficientemente largo, o que ésta atraviesa zonas

donde k_0 es alto, la radiación del pico de la línea llegará a ser íntegramente absorbida, produciéndose una depresión neta en el pico del perfil.

En efecto, este fenómeno fue observado en el laboratorio para llamas elongadas y altas concentraciones de calcio y fue detectado fácilmente en lámparas de descarga sin electrodos excitadas por microondas, cuando la potencia incidente se hacía muy alta (del orden de los 150 W). No se observó, en cambio, autoinversión en las líneas emitidas por lámparas de cátodo hueco de calcio, aún cuando se operasen a 20 mA (corriente máxima de operación de acuerdo con el fabricante).

8.1.4. Influencia de la fuente de fondo en absorción

Como ya se dijo, la llama o "cubeta" puede aproximarse, en comportamiento espectral, a un cuerpo negro ideal y como consecuencia se podría esperar que cuando se efectúan mediciones del perfil de absorción, la emisividad espectral de la fuente de fondo empleada (arco de xenón, lámpara de tungsteno, etc.) tenga un papel importante,

Efectivamente, cuando se operó en absorción, el perfil de las líneas espectrales observado, se hizo dependiente de la fuente de fondo empleada y se produjo una modificación artificial del ancho del mismo.

Todo ocurre como si la "cubeta" se hiciese "opaca" a la radiación incidente, sobre todo para las longitudes de onda cercanas al centro de la línea, y esto produce un achatamiento del perfil observado. La magnitud de este efecto, dependerá de la emisividad del cuerpo

negro que se use como fuente de fondo, pues a menor temperatura de radiación de dicha fuente, menor será la concentración atómica a la que este efecto se haga apreciable, imponiendo una cota superior a la concentración de calcio capaz de producir un perfil "no perturbado".

Debido a esta razón, se descartó el uso de una lámpara de tungsteno como fuente de fondo y se limitó la concentración a 200 mg/l en la llama elongada de óxido nitroso-acetileno y 2000 mg/l en la llama cilíndrica de aire-acetileno.

9. ANÁLISIS DE LAS CURVAS OBTENIDAS

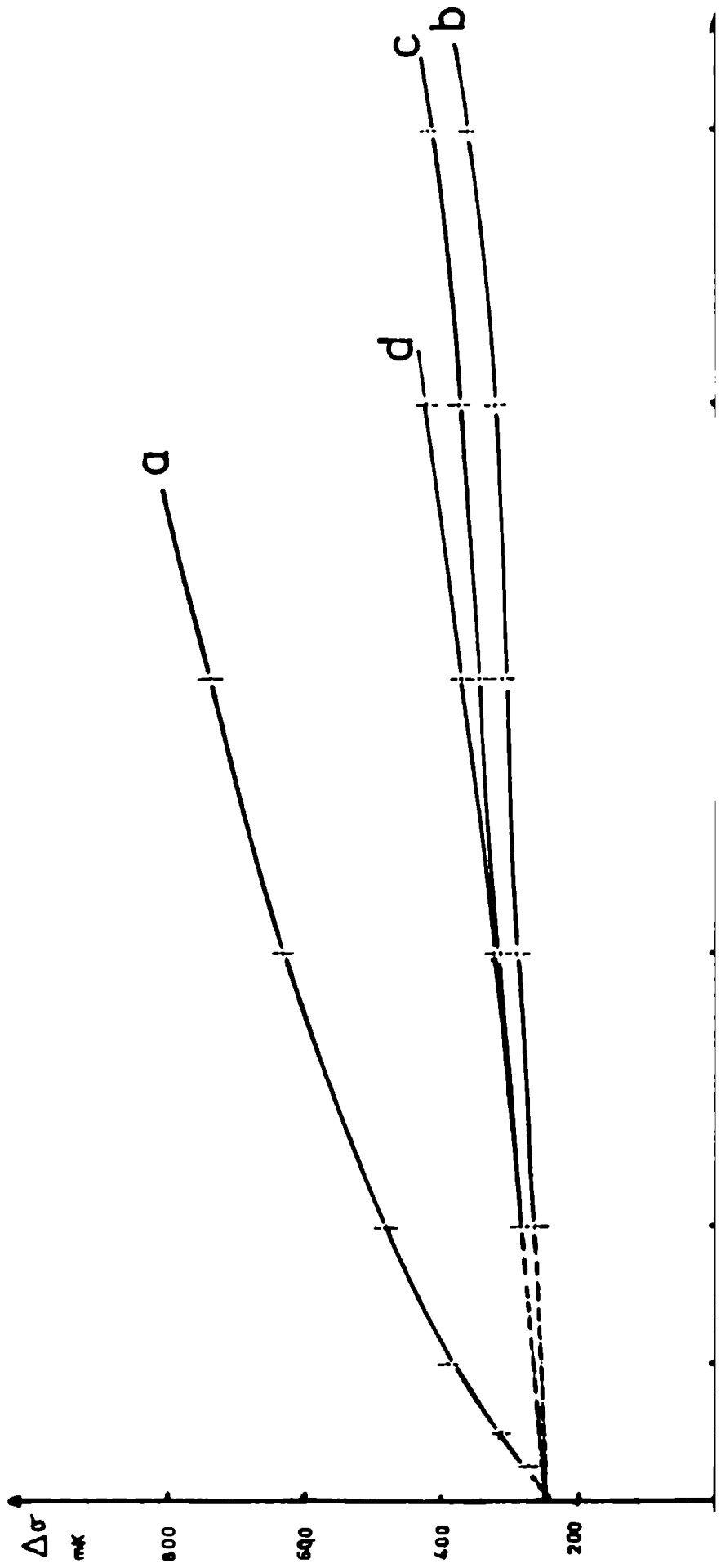
9.1. EMISION

9.1.1. Llamas de aire-acetileno

Las curvas obtenidas para estas llamas se muestran en la Fig. (14). Para la obtención de las mismas se empleó un AEL de 1223 mK (equivalente a 218 mÅ) con las placas de sílice recubiertas de material dieléctrico con una fineza experimental de 20. Se usó la computadora para promediar la débil señal proveniente de la llama.

Se puede decir que la autoabsorción es mucho más pronunciada en la llama elongada (curva a), y además como los extremos de esta llama son más fríos que el resto, aumenta la probabilidad de autoinversión de la línea estudiada. Este fenómeno fue observado para concentraciones de calcio mayores de 600 mg/l.

La llama circular (curva b), exhibe una menor pendiente que la elongada y esto se puede explicar en base a que, debido a sus menores dimensiones, la autoabsorción es mucho menor que en el otro caso y aún



así esta desviación puede disminuir, cuando esta llama se usa en combinación con una llama secundaria que sirve como escudo térmico, (curva c).

Cuando se rodea la llama circular con una "cortina" de un gas inerte (curva d) como por ejemplo N_2 , se produce un gran enfriamiento de sus bordes y se hace más pronunciada la autoabsorción, llegando-se en este caso a observar autoinversión ya para concentraciones de calcio del orden de los 800 mg/l de calcio.

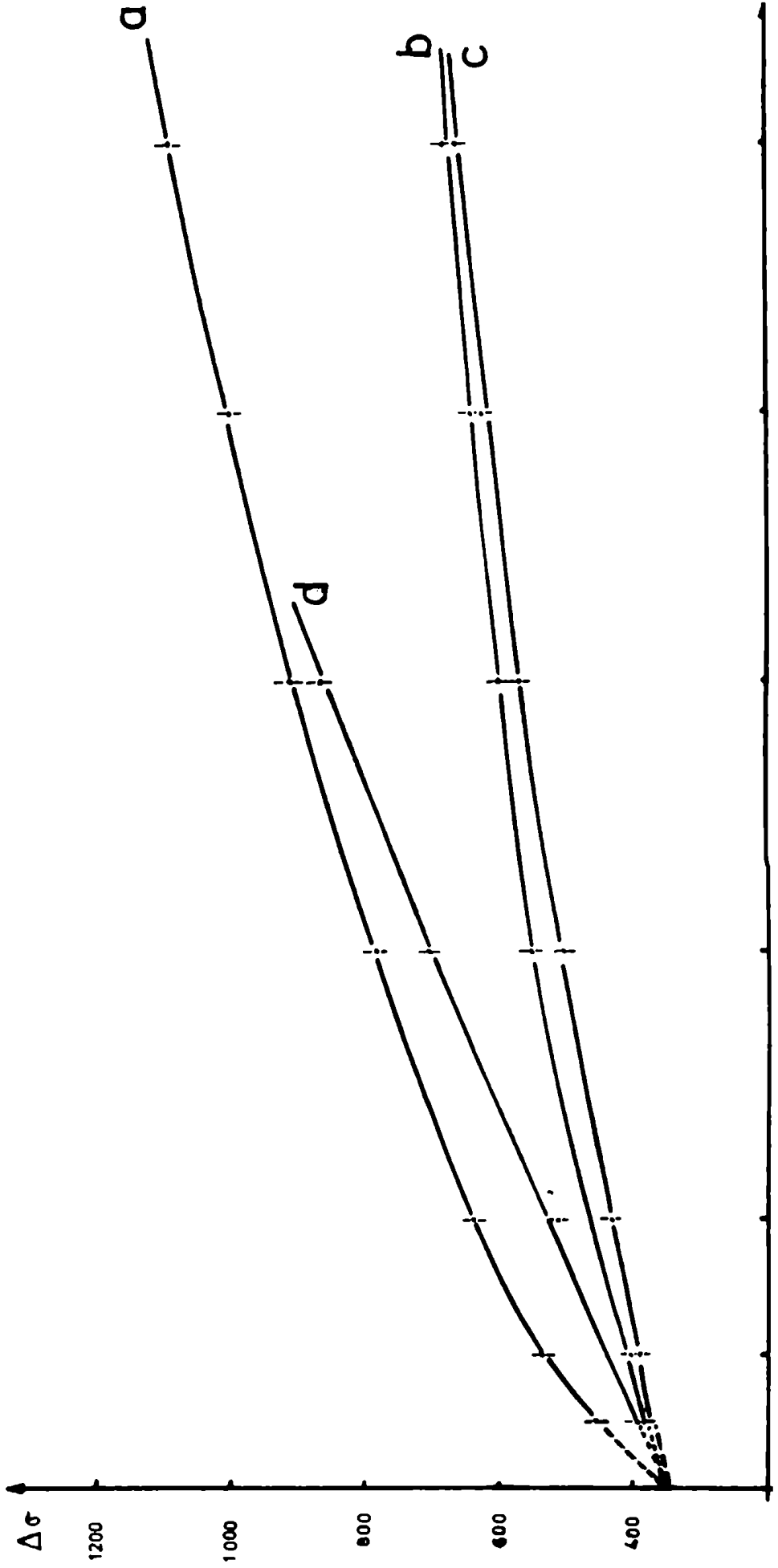
La extrapolación de cada curva obtenida a concentración de calcio igual a cero, permitirá, según se discutió anteriormente, corregir el valor del ancho espectral observado del efecto de la autoabsorción y de la variación del mismo con la concentración atómica presente en la llama (ecuaciones (42) y (43)).

Además, el valor del ancho espectral observado así obtenido, ($250 \pm 8mK$ o sea $44.7 \pm 1.4 m\text{\AA}$), debería ser independiente del tipo y geometría del mechero, no así de la temperatura y composición de las llamas.

Se debe entonces admitir, que las variaciones en el ancho espectral causadas por las diferentes temperaturas de las llamas estudiadas y/o las variaciones en la composición de esas llamas de aire-acetileno, estarán ocultas por las variaciones del valor obtenido, debidas al error experimental.

9.1.2. Llamas de óxido nitroso-acetileno.

Las curvas obtenidas usando esta combinación de gases se muestran en la Fig. (15). Las condiciones experimentales para su obten-



ción fueron las siguientes: AEL: 2125 mK (379.6 mÅ), placas de sílice recubiertas de aluminio y con una fineza experimental de 14. El equipo de lectura empleado en este caso fue el registrador Y-T conectado a través del amplificador Techtron.

Los comentarios que se pueden hacer para estas llamas son enteramente similares a los que se hicieron para las llamas de aire-acetileno, aunque no debe hacerse una comparación directa de los valores representados, dado que se operó con distinto AEL y distinta fineza.

La llama elongada (curva a), exhibe una mayor autoabsorción que las circulares, observándose autoinversión a unos 1000 mg/l. (x) Similarmente, la llama circular rodeada de nitrógeno (curva d), muestra que la influencia de la autoabsorción es mayor que en sus homólogas circulares y se obtiene una línea autoinvertida cuando la concentración de calcio alcanza unos 600 mg/l.

La llama circular rodeada de otra de similar composición (curva c), muestra menor autoabsorción que la llama separada por nitrógeno (curva d), aunque su pendiente es un poco superior a la de la curva b obtenida con la llama circular "desnuda". Esto puede explicarse en base a una difusión de los átomos de calcio desde la llama central hacia la periférica (aumentando l) y a un aumento paralelo de la temperatura media de dicha llama (aumentando k_0). Comparando las curvas b y c de las figuras 14 y 15, puede inferirse que, si bien en ambos tipos de llama la autoabsorción es menor

(x) Es importante señalar que en esta llama existe un alto porcentaje de ionización y se puede explicar así el elevado valor de la concentración de calcio para el cual se observa autoinversión.

en c que en b, el efecto de la difusión del calcio a la llama "escudo" prevalece sobre el anterior a medida que aumenta la temperatura de la llama que se estudia.

Aún así, no se observó autoinversión con la llama rodeada por otra llama hasta una concentración de unos 2000 mg/l, mientras que con la llama desnuda se observó autoinversión para una concentración de calcio de 1500 mg/l.

Extrapolando las curvas a concentración de calcio igual a cero, como se hizo antes, se obtiene ahora un ancho espectral de 350 ± 11 mK (62.5 ± 2 mÅ).

9.2. RESULTADOS OBTENIDOS EN ABSORCIÓN

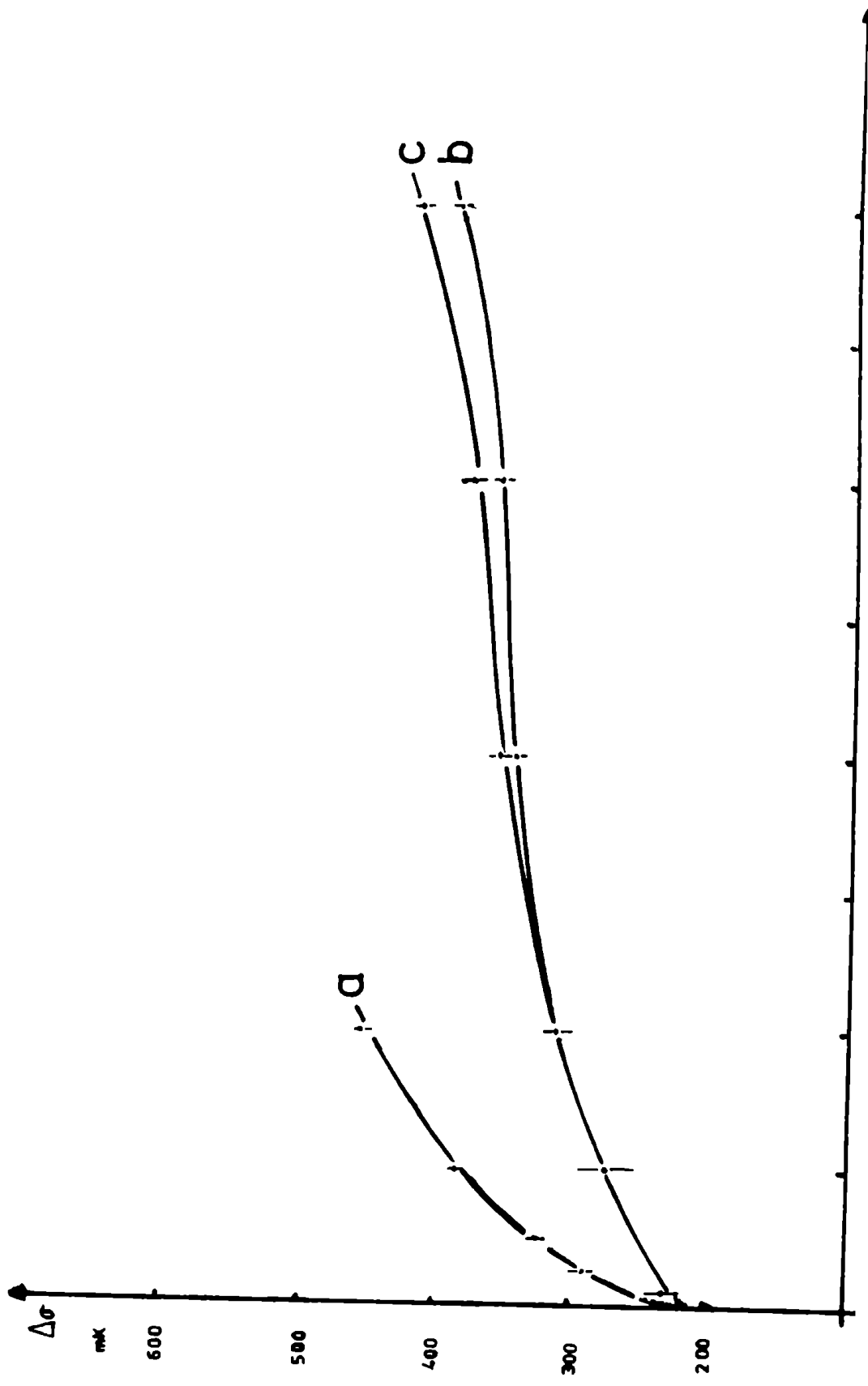
9.2.1. Llamas de aire-acetileno

En la Fig. (16) se muestran las curvas obtenidas para la llama elongada (curva a), la llama circular (curva b) y la llama circular rodeada por otra (curva c). El AEL fue de 1111 mK (0.198 \AA) con una fineza instrumental de 20.

Existe una similitud bastante pronunciada entre estas curvas y las obtenidas en emisión para la misma llama (Fig. (14)), lo cual permite suponer justificado el tratamiento conjunto de los fenómenos de emisión y absorción.

Resulta entonces lícito, explicar las distintas pendientes de las curvas experimentales en base a ese tratamiento.

Tal como era de esperar, la llama circular (c), presenta menos autoabsorción que la llama elongada (a). La llama rodeada por otra



llama (b), no presenta variación significativa en el ancho espectral observado con respecto a la llama desnuda para bajas concentraciones de calcio, mientras que a medida que aumenta el contenido en calcio, el ancho espectral observado es mayor para la llama rodeada que el observado para la llama desnuda.

Se puede explicar esto último, como consecuencia de la difusión como se hizo anteriormente. El razonamiento entonces, empleado para justificar la extrapolación de las curvas a concentración de calcio igual a cero, resultaría válido aquí también y se observa que las curvas confluyen a un valor del ancho espectral observado de 210 ± 10 mK (37.5 ± 1.8 mÅ)

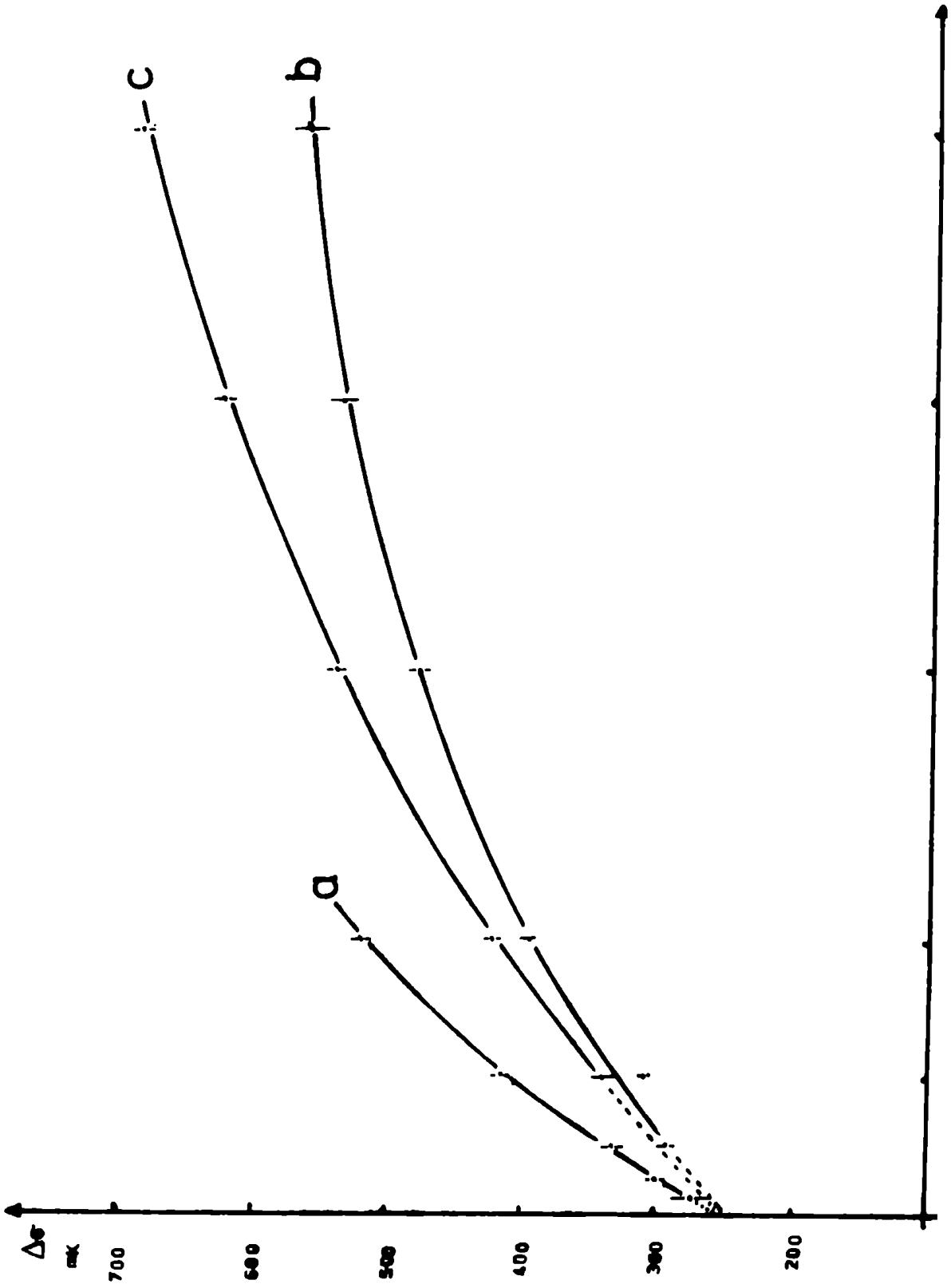
9.2.2. Llamas de Óxido nitroso-acetileno

Los resultados experimentales se muestran en la Fig. (17). El AEL empleado fue de 1688 mK (301 mÅ) y la fineza experimental de 20.

Las observaciones generales hechas para las llamas de aire-acetileno, también se aplican a la llama más caliente de óxido-nitroso-acetileno. Aunque la comparación directa de los dos conjuntos de curvas no es posible, debido a los distintos AEL empleados, se nota que el comportamiento es similar en ambas llamas.

Los mayores valores del ancho espectral obtenidos para la llama rodeada por otra llama (curva c), comparados con las de la llama desnuda (curva b), pueden explicarse en base al mismo razonamiento que en la sección anterior.

La extrapolación de las curvas a concentración de calcio igual a cero, muestra que las mismas confluyen en un mismo valor (den-



tro del error experimental) y este resulta igual a 250 ± 10 mK (37.5 ± 1.8 mÅ)

9.2.3. Llamas de difusión: hidrógeno-nitrógeno; hidrógeno-argón

El empleo cada vez más frecuente de estas llamas en fluorescencia atómica, hizo que se considerase útil un estudio del ancho de las líneas absorbidas en estos medios.

Se empleó una separación de placas que dio un AEL de 1055 mK (188 mÅ) con una fineza experimental de 20.

Las curvas de ancho espectral observado en función de la concentración de calcio aspirada en la llama se muestran en la Fig. (18). Para cada par de gases, se estudiaron dos relaciones de combustible y se observó siempre la misma región de la llama: a 30 mm de la superficie del mechero.

Como era de esperar, la dependencia del ancho espectral con la concentración, es muy similar a la de las demás llamas estudiadas y puede explicarse del mismo modo.

Los datos del ancho espectral a concentración de calcio igual a cero obtenidos por extrpolación fueron:

Llama (según Tabla III)	mK	mÅ
1	185 ± 5	33.0 ± 0.8
2	185 ± 5	33.0 ± 0.8
3	212 ± 10	37.8 ± 1.8
4	220 ± 10	39.3 ± 1.8

9.2.4. Influencia de la relación combustible a comburente

Se estudió dicha influencia en las llamas de aire-acetileno

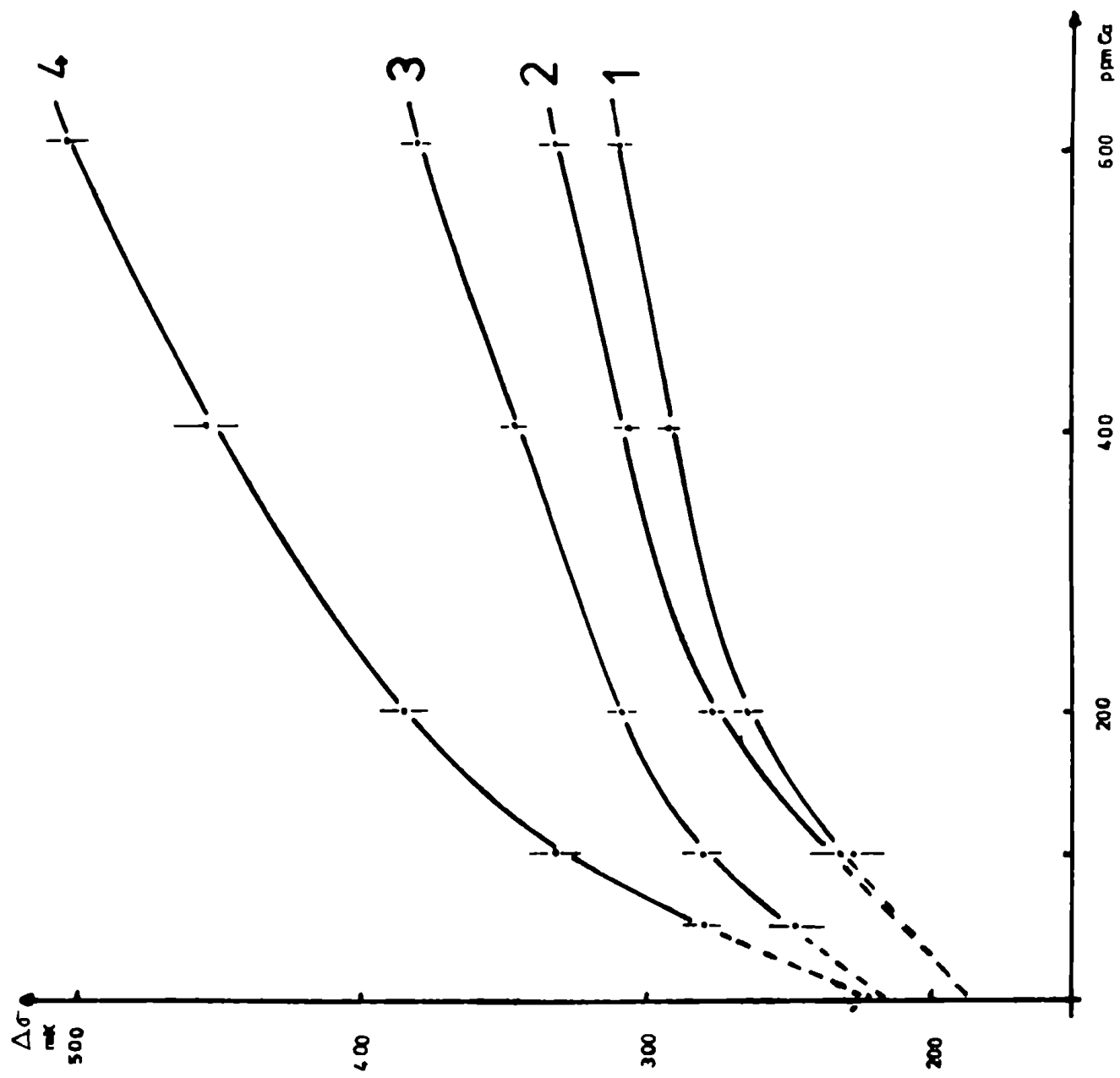
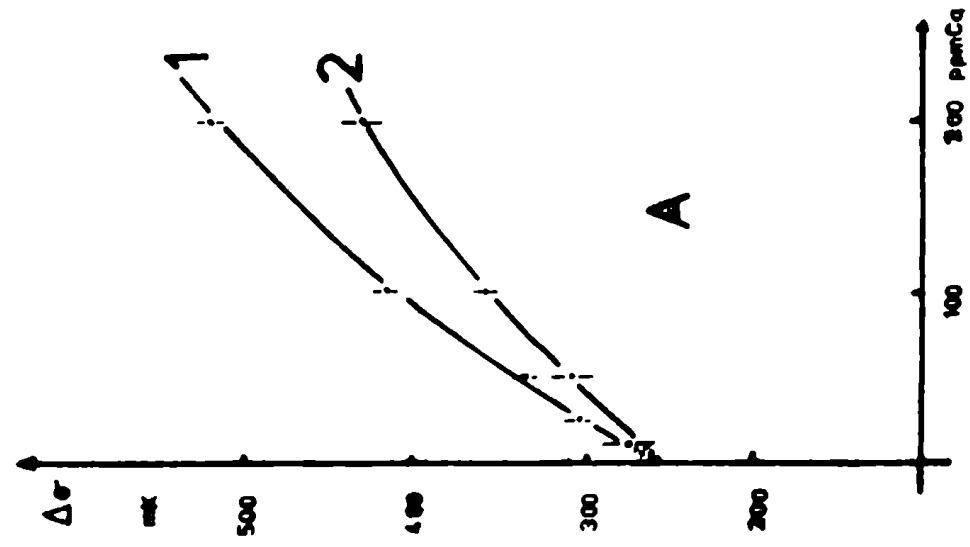
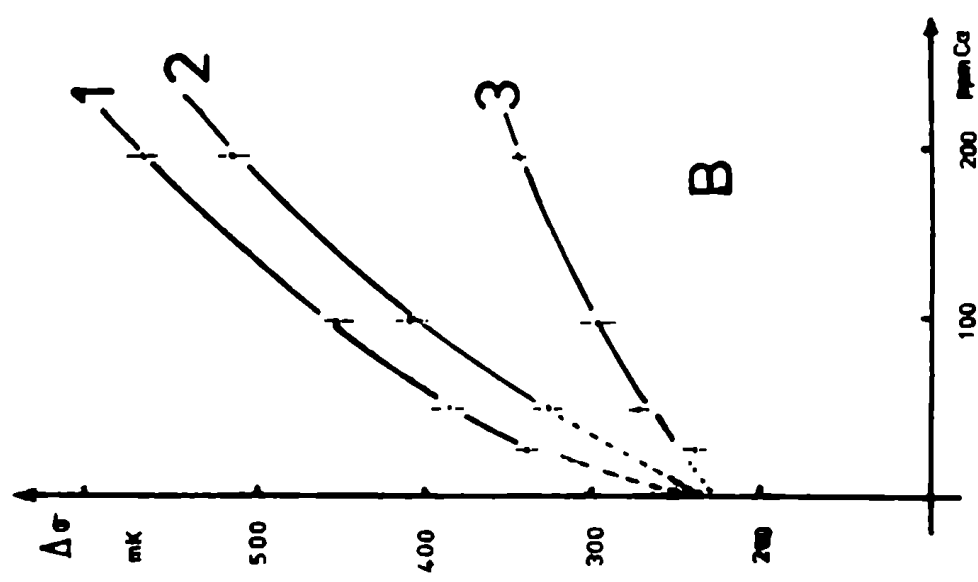


Figura 18



1: $N_2O/C_2H_2 = 2.0$
 2: " = 2.3



1: Aire/ $C_2H_2 = 3.8$
 2: " = 4.2
 3: " = 4.7

Figura 19

y óxido nitroso-acetileno, obtenidas ambas con los mecheros elongados correspondientes y los resultados aparecen en las Fig. (19A) y (19B).

El aumento del ancho espectral observado, cuando se opera a concentración de calcio constante, podría explicarse en función de una mayor eficiencia de atomización. Se podría decir, en base a estos, que la concentración de calcio atómico es mayor en las llamas estequiométricas y enriquecidas en combustibles que en las empobrecidas en el mismo.

Cabe señalar, que la modificación de la relación combustible a comburente afecta:

1.- la naturaleza y concentración de las especies presentes en la llama; 2.- la temperatura, y 3.- la geometría de la llama. Por lo tanto, en las llamas "ricas", se produce un aumento del volumen disponible para los átomos absorbentes.

Las curvas extrapoladas a concentración de calcio igual a cero confluyen a un mismo valor del ancho espectral observado, dentro de los límites del error experimental. Esto no debería esperarse, si se pudiera alcanzar una mayor precisión experimental, pues las variaciones en la estequiometría de la llama, producen una variación en su temperatura y composición relativa de gases quemados que modifican ligeramente los anchos de Doppler y de interacción.

9.3. Medición de la temperatura de las llamas de difusión

La interpretación de los datos experimentales de los anchos espectrales a concentración de calcio igual a cero, requiere un conocimiento más o menos exacto de la temperatura de cada llama. Las temperaturas de las llamas de aire-acetileno y óxido nitroso-acetileno, han sido medidas previamente en

TABLA IV

TEMPERATURAS DE LAS LLAMAS DE DIFUSION

Llama según Tabla III	Temperatura °K		
	a (x)	b (x)	c
1	1530	1263	1333
2	1578	1276	1352
3	1600	1507	1437
4	1670	1560	1423

Referencias:

a: Altura de observación: 100 mm sobre la superficie del mechero, zona externa de la llama

b: altura de observación: 100 mm sobre la superficie del mechero, zona interna de la llama

c: altura de observación: 30 mm sobre la superficie del mechero, zona interna de la llama (Región enfocada para los estudios espectrales)

(x) Los valores consignados a 100 mm de altura tiene una dispersión de $\pm 20^\circ$ debido a las fluctuaciones naturales de la llama.

condiciones similares a las empleadas en este trabajo (63, 67), en cambio resultó necesario medir las temperaturas de las llamas de difusión.

Para ello, se empleó una termocupla calibrada de Pt/Pt-Rh 13 % (Johnson, Matthey and Co. Ltd., England) pues la temperatura máxima de estas llamas no supera los 1700 °K.

Los resultados se presentan en la Tabla IV y muestran que la distribución de temperatura en las llamas de difusión con el oxígeno atmosférico es inversa a la de las llamas premezcladas comunes. En efecto: la temperatura máxima ocurre en la periferia, mientras que la temperatura mínima se da en el centro.

Esto puede explicarse teniendo en cuenta que el proceso de combustión del hidrógeno por mezclado con el aire atmosférico tiene lugar principalmente en la "superficie" de la llama, y que la eficiencia de este proceso es muy dependiente de las características del mechero y de las velocidades de flujo de los gases intervinientes.

La diferencia entre la temperatura observada en la llama diluida por nitrógeno y la diluida por argón, se puede justificar por las diferencias de los valores de las capacidades caloríficas y de las conductividades térmicas del nitrógeno y del argón respectivamente, siendo la llama diluida por argón la más caliente.

Por otra parte, las temperaturas medidas en este trabajo, sólo podrían compararse con otros resultados obtenidos en condiciones estrictamente similares a las aquí empleadas (por las razones dadas más arriba).

9.4. DECONVOLUCION DE LOS PERFILES OBTENIDOS

Se han analizado las influencias de diversos parámetros sobre el ancho espectral de las líneas observadas y se han estudiado dichos anchos para condiciones "ideales" (concentración de calcio igual a cero), corresponde ahora, tratar de evaluar cómo contribuyen a dichos anchos los distintos procesos de ensanchamiento analizados en su oportunidad.

Para ello es necesario obtener el valor del ancho espectral de las líneas observadas, libre de la contribución instrumental o sea que se deben deconvolucionar los perfiles obtenidos.

En un capítulo previo, se vio que el perfil observado resulta ser una función de múltiples parámetros, y que para obtener los anchos a semialtura de las funciones componentes de la función de Voigt, es necesario conocer los parámetros instrumentales (anchos a semialtura de cada una de las funciones instrumentales) y el mecanismo matemático que permita "descontar" dichas funciones del perfil observado.

9.4.1. Resolución aproximada

Si bien se pueden conocer los anchos a semialtura de las funciones instrumentales, siempre que se conozcan las características de las placas y se mida la fineza, el procedimiento matemático es muy complicado, por lo que se han intentado variar resoluciones aproximadas.

Entre ellas, se pueden mencionar las de Behemenburg (33), Chabbal (48), Day (59) y Hernández (60, 61). Cada uno de estos au-

tores usa criterios distintos para el cálculo y por lo tanto, los resultados obtenidos usando esos métodos se aproximan en mayor o menor grado al perfil real.

9.4.1.1. Resolución de Behemenburg

Se podría admitir que la aproximación empleada por Behemenburg (33), consiste en suponer que el interferómetro se comporta idealmente, y, por lo tanto, que la función "ensanchante" es una función de Airy (que se puede aproximar a una función de Lorentz). Además, se supone que el perfil espectral responde a una ecuación de Voigt.

El cálculo se realiza de la siguiente manera: Se define un cierto parámetro w , tal que $w = \Delta\sigma_{\text{abs}} (\ln 2)^{1/2} / \Delta\sigma_D$, donde $\Delta\sigma_{\text{abs}}$ es el ancho a semialtura del perfil observado y $\Delta\sigma_D$ es el ancho de Doppler.

Con este parámetro se entra en las tablas de la función de Voigt publicadas por Posener (68) y se encuentra el valor a'' que corresponde a ese w . El parámetro a'' es un parámetro de amortiguación sin corregir que se puede formular como:

$$a'' = (\Delta\sigma_{\text{inst}} + \Delta\sigma_L) (\ln 2)^{1/2} / \Delta\sigma_D \quad (44)$$

donde $\Delta\sigma_L$ es el ancho colisional y $\Delta\sigma_{\text{inst}}$ es el ancho instrumental.

Entonces, conocido el ancho instrumental como: $\Delta\sigma_{\text{inst}} = \text{AEL}/\text{fineza}$, se puede conocer el ancho colisional a través de:

$$\Delta\sigma_L = a'' \Delta\sigma_D / (\ln 2)^{1/2} - \Delta\sigma_{\text{inst}} \quad (45)$$

y una vez conocido el ancho de Lorentz se procede a recalcular el pa-

rámetro de amortiguación "a".

Debido a que el ancho instrumental se supone como de origen Lorentziano (es decir, que se ignora la contribución Gaussiana), el ancho colisional calculado de esta manera es mayor que el real y lo mismo ocurre con el parámetro de amortiguación.

El ancho total de la línea espectral se calcula a partir de la ecuación (15) una vez conocidos $\Delta\sigma_L$ y $\Delta\sigma_D$.

El ancho de Doppler empleado para todos estos cálculos, se obtiene a partir de la ecuación (6), utilizando las temperaturas de llama mencionadas anteriormente. Es importante acotar, que el error introducido por la temperatura en la ecuación del ancho de Doppler, es despreciable frente al error experimental (del orden del 5% en algunos casos).

9.4.1.2. Resolución de Chabbal

El tratamiento desarrollado por Chabbal, ha sido expuesto con anterioridad en lo que concierne a la etapa de convolución de las distintas ⁿfunciones intervinientes. Ahora se aplicará el mecanismo correspondiente a la deconvolución, propuesto por el mismo autor.

Para ello, se pueden calcular las finezas asociadas a las funciones de ensanchamiento instrumental, teniendo en cuenta las especificaciones del fabricante de las placas y las expresiones antes dadas (ecuaciones (33), (39), etc.).

Los resultados de estos cálculos se presentan en la Tabla V (columna 2 (a) y (b)), y los anchos espectrales surgen de la ecuación (24) en cada caso.

Una vez conocidos estos valores para cada disposición ins-

TABLA V

Cálculo de las contribuciones al ensanchamiento instrumental

Contribución/función	Fineza teórica	Finezas parciales calculadas		Fineza total calculada		Fineza experimental	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
1.- "Ideal" / Airy	$\frac{1/2}{R \sqrt{1-R}}$	20.8	76.4	13,8	46.3(1)	14	20±1
2.- Defectos de superficie				14.4	47 (2)		
i.- Curvatura/rectangular	n/2	18.5	58.2	14.0	- (3)		
ii.- Microdefectos/ Gaussiana	m/2	8.6	27.0	7.9	25.5(4)		
3.- Diafragma explorador/ rectangular	$\frac{2\Delta T j^2}{\sigma r^2}$	265	153	6.8	21 (5)		

Referencias:

- (a) Placas recubiertas de aluminio
- (b) Placas recubiertas de material dieléctrico
- (1) Cálculo hecho en base a la ecuación (40), combinando 1.- y 2.- i.-
- (2) Cálculo hecho en base al procedimiento de Chabbal, combinando 1.- y 2.-i.-
- (3) Idem (2), pero suponiendo que las placas son $\lambda/48$ en lugar de $\lambda/50$
- (4) Idem (1), combinando 1.- y 2.- ii.-
- (5) Idem (2), combinado 1.- y 2.- ii.-

trumental, se puede controlar su validez empleando el método gráfico de Chabbal para calcular el ancho instrumental resultante de la convolución de las funciones rectangulares, Gaussianas y/o Lorentzianas.

El mecanismo del cálculo del ancho de un perfil resultante de la convolución de dos funciones, es el siguiente: Una vez calculados los anchos a semialtura de ambas funciones, se obtiene la relación entre ambos y se entra con ella en el gráfico correspondiente a la combinación de funciones deseada. Por ejemplo: Sea f el ancho a semi-altura de una función rectangular, y g el ancho a semialtura de una función gaussiana, y se desea calcular el ancho a semialtura de la función resultante de la convolución de dichas funciones. El procedimiento será:

- 1.- con la relación f/g se entra en el gráfico correspondiente a la convolución $F * G$,
- 2.- se traza una recta de esa pendiente y ordenada al origen igual a cero,
- 3.- en la intersección de dicha recta con la curva $F * G$, se lee el valor de la ordenada o la absisa según corresponda, que será a su vez una relación del tipo $g/f * g$ ó $f/f * g$,
- 4.- como se conocen f y g , se puede entonces despejar el valor de $f * g$ que es el dato buscado.

Este método se aplicó para controlar los datos los datos suministrados por el fabricante para los dos tipo de placas empleados y se lo usó para decidir cuál era la contribución más importante al ensanchamiento instrumental. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla V (columna 3 (a) y (b)).

Se puede apreciar, que el par de placas recubiertas de alu-

minio, responde mejor a la convolución de una función de Airy con una función rectangular que a la convolución de una función de Airy con una función Gaussiana, mientras que las placas recubiertas de material dieléctrico responden mejor a la convolución de una función de Airy con una Gaussiana que a la otra alternativa.

Esto podría significar, que las placas recubiertas de aluminio presentan una función de ensanchamiento atribuible a su curvatura esférica, mientras que las otras placas tienen asociada una función de ensanchamiento debida a microdefectos de pulido.

Se puede estimar el ancho del perfil real, si se somete al perfil observado, a un procedimiento similar al anteriormente citado, mediante el cual se van "descontando" los distintos factores de ensanchamiento paso a paso.

Se aplicó este método para corregir todos los datos experimentales a concentración de calcio igual a cero y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla VI. Se incluyen en la misma, algunos resultados corregidos por el método de Behemenburg para su comparación.

9.4.1.3. Resolución de Day

Para finalizar con los métodos de corrección de los datos experimentales, se puede mencionar el procedimiento publicado por Day (59), que es una variante del de Chabbal, pero más fácil de emplear. Sin embargo, tiene una desventaja: no es aplicable en los casos en los cuales la contribución al ensanchamiento instrumental, debida a los defectos de la superficie de las placas, es una función rectangular.

En este procedimiento, también es necesario conocer los an-

TABLA VI

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tipo de llama	Temperatura °K	Ancho observado		Ancho corregido	
		mK	mÅ	mK	mÅ
<u>Emisión</u>					
Aire/acetileno	2450	250±8	44.7±1.4	203	36 (1)
				229	40.9 (2)
				206	36.8 (3)
N ₂ O/acetileno	3000	350±11	62.5±2	231	41 (1)
				255	45.5 (2)
<u>Absorción</u>					
Aire/acetileno	2450	210±10	37.5±1.8	172±6	31±1 (1)
				193±10	34±2 (2)
				193±10	34±2 (3)
N ₂ O/acetileno	3000	250±10	44.7±1.8	192±9	34±2 (1)
				219±10	39±2 (2)
				224±10	40±2 (3)
H ₂ - N ₂	I	1333	185±5	33 ± 0.8	163±8
				29±1 (2)	168±8
	II	1352	185±5	33 ± 0.8	163±8
				29±1 (2)	168 8
H ₂ - Ar	III	1437	212±10	37.8±1.8	184±10
				33±2 (2)	192±10
	IV	1423	220±10	39.3±1.8	187±10
				33±2 (2)	200±12
					36±2 (3)

Referencia:

(1) Calculado por el método de Behemenburg

(2) calculado por el método de Chabbal

(3) calculado por el método de Day

I, II, III, y IV, se refieren a las llamas 1, 2, 3, y 4 resp. de la Tabla III

TABLA VI (Continuación)

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tipo de llama	Temperatura °K	Ancho de Doppler		Ancho colisional			
		mK	mÅ	mK	mÅ		
<u>Emisión</u>							
Aire/acetileno	2450	131	23.4	117	20.9	(1)	
				154	27.5	(2)	
				122	21.8	(3)	
N ₂ O/acetileno	3000	147	26.2	135	24.1	(1)	
				170	30.3	(2)	
<u>Absorción</u>							
Aire/acetileno	2450	131	23.4	73±11	13±2	(1)	
				103±16	18.4±3	(2)	
				103±15	18.4±3	(3)	
N ₂ O/acetileno	3000	147	26.2	79±12	14±2	(1)	
				120±14	21.4±2.5	(2)	
				128±20	23±3.5	(3)	
H ₂ - N ₂	I	1333	98	17.5	105±8	18.7±1	(2)
					110±8	19.6±1	(3)
	II	1352	98	17.5	105±8	18.7±1	(2)
					110±8	19.6±1	(3)
H ₂ - Ar	III	1437	100	17.8	131±10	23.4±1.7	(2)
					139±10	24.8±1.7	(3)
	IV	1423	100	17.8	133±10	23.7±1.7	(2)
					150±12	26.8±2	(3)

Referencias:

Ver Tabla VI

chos a semialtura de las funciones de Airy y de Gauss asociadas con las placas, y mediante un cálculo simple y un gráfico "ad-hoc", se obtiene el del ancho a semialtura de la contribución colisional al perfil de Voigt.

El cálculo se realiza como sigue: 1.- Se obtiene primero la contribución Gaussiana al perfil observado como:

$$\delta_G = (\Delta\sigma_D^2 + \Delta\sigma_{NdG}^2)^{1/2} \quad (46)$$

donde $\Delta\sigma_{NdG}$ es el ancho a semialtura de la función de ensanchamiento instrumental debida a los defectos de pulido de las placas, 2.- Con δ_G se entra en un gráfico de δ_L en función de $\delta/2$ para distintos valores de δ_G , siendo $\delta/2$ el ancho espectral observado y δ_L la contribución Lorentziana al perfil observado: $\delta_L = \Delta\sigma_{NR} + \Delta\sigma_L$ (47)

donde $\Delta\sigma_{NR}$ es el ancho a semialtura de la función de Airy asociada a las placas; 3.- Se despeja δ_L y restando $\Delta\sigma_{NR}$ se obtiene $\Delta\sigma_L$, y con él, el ancho total de la línea según la ecuación (15).

Los resultados obtenidos mediante esta corrección también se muestran en la Tabla VI a los efectos de su comparación con los obtenidos con los demás métodos.

9.5. EVALUACION DEL RADIO DE COLISION OPTICA

Así como se admite que el parámetro "a" da una idea de la relación entre los distintos tipos de ensanchamiento que sufre una línea espectral en una llama, puede emplearse el radio de colisión óptica como parámetro indicador de la magnitud del ensanchamiento colisional en llamas.

De acuerdo con la ecuación (11), conocida la composición de los gases de la llama, su temperatura y el ancho colisional, se puede calcular el radio de colisión óptica entre la partícula que sufre la transición espectral y las partículas perturbadoras presentes en ese medio.

Como la composición de los gases de la llama es compleja, se usa en lugar del peso molecular de la especie perturbadora, el peso molecular promedio de todas las especies presentes.

Parsosns et al. (81), han calculado teóricamente los radios de colisión óptica para la mayoría de los elementos en diversas llamas de uso analítico, y de acuerdo con ellos, los valores extremos entre los cuales podría variar dicho radio son 4.5 y 10 Å.

Teniendo en cuenta los flujos de los gases, se puede calcular la composición media de las llamas de aire-acetileno y óxido nitroso-acetileno, mientras que la composición media de los gases presentes en las llamas de hidrógeno-nitrógeno e hidrógeno-argón no puede calcularse debido al desconocimiento de la cantidad de oxígeno atmosférico que se emplea para la combustión. Sin embargo, se puede hacer una estimación de la composición media de estas últimas llamas, suponiendo que la combustión se produce en la periferia de las mismas (tal como fue demostrado por las mediciones de la temperatura hecha con anterioridad). Entonces, es muy probable que en la región central de las mismas, que es la región enfocada, todavía no se haya producido la combustión y que por lo tanto, la composición de los gases sea similar a la determinada por los flujos de alimentación.

Admitiendo esto, y con las temperaturas obtenidas experimentalmente, se calcularon los radios de colisión óptica para la línea del calcio en las llamas de difusión. Los resultados se muestran en la Tabla VII.

TABLA VII

Tipo de llama	Parámetro "a"	Sección de colisión óptica λ^2
<u>Emisión</u>		
Aire/acetileno	0.74 ± 0.10 (1)	
	0.98 ± 0.12 (2)	
	0.77 ± 0.10 (3)	
N ₂ O/acetileno	0.76 ± 0.10 (1)	
	0.96 ± 0.12 (2)	
<u>Absorción</u>		
Aire/acetileno	0.46 ± 0.07 (1)	
	0.66 ± 0.10 (2)	
	0.66 ± 0.10 (3)	
N ₂ O/acetileno	0.45 ± 0.07 (1)	
	0.68 ± 0.08 (2)	
	0.72 ± 0.08 (3)	
H ₂ - N ₂	0.89 ± 0.07 (2)	34±2 (I)
	0.93 ± 0.07 (3)	37±2 (II)
H ₂ - Ar	1.09 ± 0.08 (2)	47±2
	1.16 ± 0.08 (3)	
	1.10 ± 0.08 (2)	57±2
	1.25 ± 0.08 (3)	

Referencias:

Ver Tabla VI

10. DISCUSION DE LOS OTROS METODOS EMPLEADOS EN LA LITERATURA Y CONCLUSIONES

Los métodos generalmente empleados para la evaluación de parámetros relacionados con la forma y ancho de las líneas espectrales, se pueden clasificar en dos grandes grupos: a) métodos basados en la medición de intensidades totales de las líneas espectrales, y b) métodos espectroscópicos propiamente dichos.

10.1. Métodos basados en la medición de intensidades

Si se representa gráficamente la intensidad integrada de una línea espectral en función de la concentración atómica en la llama (usando papel doble logarítmico), se puede ver que la forma de la curva obtenida depende de la relación entre el ancho de interacción o colisional y el ancho de Doppler. Esta dependencia con el parámetro "a" surge en primera instancia de las ecuaciones presentadas en la Tabla II.

Por lo tanto, si se compara una curva experimental (llamada "curva de crecimiento") con un conjunto de curvas calculadas teóricamente, el valor del parámetro "a" para la línea estudiada, surgirá de la coincidencia entre la curva experimental y una de las que constituyen la familia de curvas teóricas. El parámetro "a", determinará completamente la forma y el ancho de la línea espectral (o mejor: el perfil del coeficiente de absorción) siempre éste pueda ser descrito por una función de Voigt.

El método de la "curva de crecimiento" parece ser muy atractivo y simple para determinar los perfiles de las líneas atómicas, ya que no se necesita un instrumento de alta resolución para este fin. Por

otra parte, al no emplearse una resolución elevada, se restringe la aplicación del método a las líneas pertenecientes a espectros simples y bien definidos (por ejemplo, los alcalinos y alcalino-térreos).

Otra "cualidad" de esta técnica, reside en el hecho de que la aplicabilidad no se ve invalidada por eventuales desplazamientos del centro de la línea y que además se puede emplear tanto en emisión (40, 69) como en absorción (70), si se emplea en este último caso, una fuente de fondo de espectro continuo.

En la práctica, esto no es tan simple; la forma de la curva de crecimiento es bastante insensible a los cambios en el parámetro "a" y para obtener mayor precisión se deben efectuar ciertas modificaciones (40, 69, 71), además se debe tener en cuenta la posibilidad de que exista estructura fina no resuelta o estructura hiperfina en la línea estudiada (71).

La limitación más importante es el requisito de que la concentración de átomos en la "cubeta atómica", sea variable y conocida, y esto ya descarta la aplicación de este método a fuentes tales como lámparas de cátodo hueco o descargas de arco.

Es útil sin embargo, para llamas siempre que la velocidad de aspiración y el grado de atomización del elemento estudiado permanezcan constantes en el amplio ámbito de concentraciones exigido por este método, y que la transición estudiada sea una de las denominadas "fuertes" (o rayas últimas).

Dentro de estas limitaciones, el método permite una evaluación relativamente rápida de la magnitud del ensanchamiento colisional en las llamas.

10.2. Métodos espectrales propiamente dichos

Estos métodos se fundamentan en la medición de la intensidad de emisión o absorción en función de la longitud de onda y requieren instrumentos de alta resolución o técnicas muy elaboradas. El presente trabajo se puede ubicar dentro de estos métodos.

La técnica interferométrica ha sido empleada para la evaluación del ancho de las líneas emitidas por lámparas de cátodo hueco (27, 74, 77), lámparas de descarga excitadas por microondas (63, 77, 78), lámparas de descarga en fase vapor (27, 79) y de líneas excitadas en llamas (25, 74, 75, 80).

En la Tabla VII se presentan los resultados obtenidos en este trabajo.

La otra técnica espectral importante, que se aplica a este tipo de estudios, es el llamado "barrido Zeeman".

10.2.1. Barrido Zeeman

Cuando se irradia un vapor atómico con luz "monocromática" como la emitida por una lámpara de cátodo hueco, se mide solamente la absorción del pico de la línea de absorción. Si fuese posible variar la longitud de onda de la línea de emisión de la lámpara, sería factible registrar el perfil total de la línea de absorción en la llama.

Someramente, éste es el principio del barrido Zeeman^y se ilustrará mediante un ejemplo.

Si se coloca una lámpara de descarga sin electrodos excitada por microondas entre los polos de un electroimán, cuando se aplica un campo magnético moderadamente fuerte, la línea de resonancia emitida

por la lámpara, se desdobra en varios componentes. En el caso particular del calcio, la línea en 429.67 nm lo hace en tres componentes: uno central, π , no desplazado, y dos componentes σ que están desplazados simétricamente en una magnitud (72):

$$\Delta\lambda = e\lambda^2 B / 4\pi mc^2 = 8.3 \cdot 10^{-6} B \text{ \AA}$$

donde B es la inductancia magnética en Gauss.

Ya que los componentes σ están polarizados diferencialmente, es posible su aislación mediante el empleo de filtros polarizantes apropiados, y por lo tanto causando la inductancia magnética varía entre -20000 y + 20000 Gauss, la longitud de onda del componente elegido varía entre -0.17 y + 0.17 Å alrededor de la longitud de onda central (72). En consecuencia, cuando se usa este sistema para irradiar una llama, y se aísla la línea del calcio de las adyacentes mediante un monocromador, es posible barrer el perfil de la línea de absorción.

Este método tiene, sobre el método de la curva de crecimiento, la ventaja de permitir la obtención del perfil completo de la línea y a partir del mismo se pueden derivar su ancho y los posibles desplazamientos o asimetrías. Sin embargo, no debe sobreestimarse su aplicabilidad, pues desde el punto de vista técnico, el equipo necesario es bastante complicado y muy costoso para la resolución obtenible, que en última instancia estará determinada por el ancho de la línea de emisión empleada (0.013 Å si se supone una línea Doppler pura a 800°K).

Otra limitación importante, surge del hecho de que el procedimiento es directo sólo para transiciones singulete-singulete que presentan un efecto Zeeman normal y en ausencia de desplazamientos isotópicos múl-

tiples. Para otras transiciones (dobletes, tripletes, etc.) el efecto Zeeman anómalo da lugar a varios componentes σ muy poco espaciados entre sí que no pueden ser separados con filtros polarizantes.

El barrido Zeeman ha sido aplicado a la medición de las líneas de absorción de cinc (73), calcio, estroncio y bario (72), y en todos los casos la asimetría fue despreciable y los anchos de las líneas concuerdan bastante bien con los derivados a partir del método de la curva de crecimiento. Estas conclusiones fueron extraídas (72, 73) sin tener en cuenta el ancho no nulo de la línea de emisión empleada para barrer los perfiles y por lo tanto se las debe considerar con cuidado.

10.3-CONCLUSIONES

Las experiencias realizadas en el presente trabajo han demostrado la utilidad del interferómetro de Fabry-Perot, como instrumento de alta resolución, para efectuar el análisis de líneas espectrales en llamas.

El aporte más significativo es, sin duda, la introducción de la interferometría de absorción atómica, técnica ésta que permite la observación directa, rápida y eficiente de los perfiles espectrales de las líneas de absorción atómica en llamas. Este hecho cobra mayor importancia cuando se compara esta técnica con las empleadas hasta el momento para la estimación de dichos perfiles espectrales.

Los resultados obtenidos demuestran que el parámetro de amortiguación "a", es similar (dentro de los límites del error experimental) a los valores mencionados en la bibliografía (25,69,72,40) y que los valores obtenidos en emisión son ligeramente mayores que los correspondientes de absorción.

En las llamas de hidrógeno-nitrógeno- aire atmosférico e hidrógeno-argón- aire atmosférico, el valor obtenido para el parámetro "a" es mayor que el de las otras llamas, hecho que puede explicarse en base a una mayor "eficiencia" colisional de las moléculas de N_2 o Ar debida en parte a la baja temperatura de estas llamas.

Cabe consignar, que la comparación directa de los resultados obtenidos en este trabajo con los informados por otros autores para el mismo sistema, debe efectuarse con cierta prudencia, ya que la diferencia entre los métodos empleados puede conducir a variaciones en la exactitud de los resultados, aunque la precisión sea alta.

Para finalizar, resulta muy interesante analizar las potenciales ventajas de la técnica propuesta para la evaluación de los perfiles espectrales de líneas debidas a átomos presentes en llamas de interés analítico.

A pesar de haber sido mencionado repetidamente, conviene tener presente que la interferometría de absorción atómica puede llegar a ser una herramienta de trabajo muy útil, sobre todo para estudios teórico-prácticos que requieran el conocimiento de la forma y ancho de las líneas espectrales.

La primera aplicación importante, puede ser la evaluación del desdoblamiento hiperfino de las líneas de absorción atómica con miras a establecer el origen de ciertas interferencias espectrales o para explicar la forma anómala de ciertas curvas de calibra-

/.
ción.

Paralelamente, resultaría conveniente analizar la forma de las líneas de fluorescencia atómica en función de la forma de la línea excitante (o de la intensidad del continuo excitante) y de los parámetros experimentales habituales, pues en este campo hay muy poca información publicada, y debido al empleo creciente de esta técnica espectroscópica, será necesario ese conocimiento para la mejor interpretación de los datos experimentales que se obtengan.

Evidentemente, los estudios mencionados podrían realizarse por otros métodos, pero la versatilidad y rapidez con que se pueden obtener los resultados trabajando en interferometría de absorción atómica, hacen que ésta sea la técnica recomendable.

Pero quizás la más importante de las aplicaciones, sea la posibilidad de efectuar análisis "casi" absolutos por absorción atómica, en efecto: si se observan las ecuaciones (16) y (17), se desprende que la integral del coeficiente de absorción, desempeña un papel primordial en la relación entre la intensidad integrada y el número de átomos presentes en la llama. Por lo tanto, si se obtuviera el valor absoluto de dicha integral, mediante una interferometría por ejemplo, y se conociera el grado de absorción, será posible evaluar n , es decir la concentración atómica en la llama.

Por último, cabe mencionar la posibilidad de realizar análisis de composición isotópica cuando la separación hiperfina y la estabilidad de los núcleos lo permita.

REFERENCIAS

- 1.- I. Newton; Phil. Trans., 6, (1672)
- 2.- T. Melvill; Essays and Observations, Physical and Literary, Edinburgh,
2, 12 (1756)
- 3.- H. F. Talbot; Edinburgh J. Sci., 5, 77 (1826)
- 4.- W. H. Wollaston; Phil. Trans., 92, 364 (1802)
- 5.- J. Fraunhofer; Ann. Physik (Gilbert), 56, 263 (1817)
- 6.- G. Kirchhoff y R. Bunsen; Ann. Physik (Pogendorf), 110, 161 (1860)
- 7.- M. J. Janssen; Compt. Rend. 71, 626 (1870)
- 8.- P. Champion, H. Pellet y M. Grenier; Comp. Rend., 76, 707 (1873)
- 9.- A. Gouy; Ann. Chim. Phys., (5) 18, 5 (1879)
- 10.- H. Lundergardh, Die Quantitative Spektralanalyse der Elemente, Fisher,
Jena; Parte I: 1929; Parte II: 1934
- 11.- A. C. G. Mitchell y M. W. Zemansky; Resonance Radiation and Excited
Atoms, University Press, Cambridge, 1961
- 12.- T. T. Woodson; Rev. Sci. Inst., 10, 308 (1939)
- 13.- A. Walsh; Spectrochim. Acta, 7, 108 (1955)
- 14.- C. Th. J. Alkemade y Milatz; Appl. Sci. Opt. Res. B4, 289 (1955)
- 15.- C. Th. J. Alkemade y J. M. W. Milatz; J. Opt. Soc. Am. 45, 583 (1955)
- 16.- R. W. Wood; Phil. Mag. 10, 513 (1905)
- 17.- A. L. Boers, C. Th. J. Alkemade y J. A. Smit; Physica, 22, 358 (1956)
- 18.- C. Th. J. Alkemade; Proceedings of the Xth Colloquium Spectroscopicum
Internationale - Spartan Books-1963

- 19.- J. D. Winefordner y T. J. Vickers; Anal. Chem., 36, 161 (1964)
- 20.- J. D. Winefordner y R. A. Staab; Anal. Chem., 36, 1837 (1964)
- 21.- J. D. Winefordner y R. A. Staab; Anal. Chem., 36, 165 (1964)
- 22.- P. T. J. Zeegers, R. Smith y J. D. Winefordner; Anal. Chem. 40, 26A
(1968)
- 23.- W. J. McCarthy, M. L. Parsons y J. D. Winefordner; Spectrochim. Acta,
23B,25 (1967)
- 24.- W. Orthmany P. Pringsheim; Z. Phys., 35, 626 (1926)
- 25.- L. de Galan y H. C. Wagenaar; Proc. 3rd International Congress on
Absorption Spectroscopy and Atomic Fluorescence, Paris,
1971.
- 26.- E. Pungor y I. Cornides en Flame Emission and Atomic Absorption
Spectrometry, Vol. 1. 1969
- 27.- C. F. Bruce y P. Hannaford; Spectrochim. Acta, 26B, 207 (1971)
- 28.- Handbook of Physics, Odisham y Condon Eds. Mc Graw-Hill 1958
- 29.- R. G. Breene; The shift and shape of spectral lines; Cambridge Univ.
Press-1961
- 30.- E. Linholm; Ark. Mat. Ast. Phys., 32A, 1 (1945)
- 31.- H. G. Kuhn; Atomic Spectra, Longmans, 1962
- 32.- E. Pungor; "Flame Photometry Theory", Van Nostrand, London, 1967
- 33.- W. Behemenburg; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 4, 177 (1967)
- 34.- C. Th. J. Alkemade; en Flame Emission and Atomic Absorption
Spectroscopy Vol. 1 (1969)
- 35.- Tj. Hollander, B.J. Jansen, J. J. Plaat y C. Th. J. Alkemade;
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 10, 1301 (1970)

- 36.- M. Mizushima; *Ibid*, 7, 505 (1967)
- 37.- W. Voigt; *Munch. Ber.*, 603 (1912)
- 38.- Whiting; *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 8, 1379 (1968)
- 39.- R. Herrmann y C.Th. J. Alkemade; "Chemical Analysis by Flame Photometry"
trad. por P. T. Gilbert, Interscience, 1963
- 40.- E. Hinnov y H. Kohn; *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 151, 156 (1957)
- 41.- A. Pery; *Proc. Phys. Soc. (London)*, A67, 13 (1954)
- 42.- Varian Techtron; *Hollow Cathod Lamps Manual*
- 43.- *Michelson*
- 44.- S. Tolansky; "High Resoltuion Spectroscopy", Methuen, London, 1947
- 45.- S. Tolansky; "An Introduction to Interferometry", Longmans, London,
1955
- 46.- C. Fabry y A. Perot; *Ann de Chim. et de Phys.*, 15, 459 (1897)
- 47.- M. Françon; "Optical Interferometry", Academic Press, N.Y., 1966
- 48.- R. Chabbal; *J. Rech. Centre Nat. Rech. Sci.*, 24, 138 (1953)
- 49.- S. P. Davis; *Appl. Optics*, 2(7), 727 (1963)
- 50.- F. Bayer-Helms; *Z. Angew. Physik*, 15, 330, 416, 532 (1963)
- 51.- P. Jacquinet; *Reports in Progress in Physics*, 23, 268 (1963)
- 52.- W. H. Steel; "Interferometry", Cambridge Univ. Press, London, 1967
- 53.- P. Jacquinet y C. Dufour; *J. Rech. Centre Nat. Rech. Sci.*, 6,1 (1948)
- 54.- S. Tolansky y D. J. Bradley; pág. 375 de *Interferometry*; National
Physical Laboratory Symposium N° 11, Teddington, 1959
- 55.- J. Cooper y J. R. Greig; *J. Sci. Instrum.*, 40, 433 (1963)
- 56.- J. Cooper y J. R. Greig; *Nature*, 195, 371 (1962)

- 57.- J. J. Ramsay; *Applied Optics*, 1, 411 (1962)
- 58.- K. D. Mielenz, R. B. Stephens y K. F. Nefflen; *J. Rech. Centre Nat. Rech. Sci.* 68C, 1 (1964)
- 59.- R. A. Day; *Applied Optics*, 9, 1213 (1970)
- 60.- G. Hernández; *Applied Optics*, 5, 1745 (1966)
- 61.- G. Hernández; *Applied Optics*, 9, 1591 (1970)
- 62.- V. Svoboda; *Anal. Chem.*, 40, 1348 (1968)
- 63.- G. F. Kirkbright y M. Sargent; *Spectrochim. Acta*, 25B, 577 (1970)
- 64.- D. N. Hingle, G. F. Kirkbright, M. Sargent y T. S. West; *Lab. Practice* 72, 1070 (1969)
- 65.- M. Sargent; Tesis doctoral, Universidad de Londres (1970)
- 66.- C.Th. J. Alkemade; *Applied Optics*, 7, 1261 (1968)
- 67.- G. F. Kirkbright y S. Vetter; *Spectrochim. Acta*, 26B, 505 (1971)
- 68.- D. W. Posener; *Aust. J. Phys.*, 12, 184 (1959)
- 69.- F. W. Hoffmann y H. Kohn; *J. Opt. Soc. Am.*, 51, 512 (1961)
- 70.- W. W. McGee, y J. D. Winefordner; *J. Quantit. Spectr. Rad. Transfer*, 7, 261 (1967)
- 71.- C. Van Trigt, T. Hollander y C.Th. J. Alkemade; *IBID*, 7, 965 (1967)
- 72.- T. Hollander, B. J. Jansen, J. J. Plaat y C.Th. J. Alkemade; *IBID*, 10, 1031 (1970)
- 73.- T. Hollander y H. Broida; *IBID*, 7, 965 (1965)
- 74.- M. Shimazu y A. Hashimoto; *Sci. Light Tokyo*, 11, 131 (1962)
- 75.- K. Yasuda; *Anal. Chem.*, 38, 592 (1966)
- 76.- D. K. Davies; *J. Appl. Phys.*, 38, 4713 (1967)

- 77.- H. G. Human y L. R. P. Butler; *Spectrochim. Acta*, 25B, 647 (1970)
- 78.- A. I. Bodretsova, B. V. L'Vov y V. I. Mosicher; *J. Appl. Spectrosc.*,
4, 149 (1966)
- 79.- B. J. Russell, J. P. Sheton y A. Walsh; *Spectrochim. Acta*, 25B, 577
(1970)
- 80.- H. G. Human, L. R. P. Butler y A. Strasheim; trabajo presentado al XV
Colloquium Spectroscopicum Int. Madrid (1969)
- 81.- M. L. Parsons, W. J. McCarthy y J. D. Winefordner; *Appl. Spectrosc.*,
20, 223 (1966)

INDICE DE SIMBOLOS

- $I_E(\lambda)$: Intensidad de la línea espectral
- $I_B(\lambda)$: Intensidad espectral de un cuerpo negro ideal
- $k\lambda$: coeficiente de absorción atómica
- l : camino óptico que atraviesa la radiación dentro de la llama
- I_E : intensidad integrada de la línea espectral
- Λ_E : fracción de la radiación que es medida por el instrumento
- λ : longitud de onda de la radiación
- y : ancho del elemento de volumen de la llama
- z : alto del elemento de volumen de la llama
- I_A : intensidad integrada de la línea de absorción atómica.
- I_λ : intensidad integrada de la fuente de radiación usada en absorción atómica
- I_F : intensidad integrada de la línea de fluorescencia atómica
- \varnothing : eficiencia o rendimiento cuántico
- Φ : eficiencia o rendimiento de potencia
- f_s : factor de autoabsorción en fluorescencia atómica
- Λ_F : fracción de la radiación fluorescente que mide el instrumento
- ν : frecuencia de la radiación observada
- c : velocidad de la luz
- u : velocidad de la partícula emisora o absorbente en la dirección de observación
- λ_0 : longitud de onda de pico
- M : masa atómica del elemento estudiado
- k : constante de Boltzmann

T	: temperatura absoluta
$\Delta\lambda_D$: ancho de Doppler
e	: carga del electrón
m	: masa del electrón
f	: fuerza del oscilador para la transición involucrada
N	: número de átomos en el estado de menor energía presentes/cm ³
N_T	: número de átomos libres (total) del elemento radiante o absorbente
g	: es el peso estadístico del estado excitado
z	: función de partición atómica
h	: constante de Planck
E	: energía de excitación atómica
ΔE	: incertidumbre en el valor de la energía
$\Delta\nu$: incertidumbre en la frecuencia
Δt	: tiempo de vida del estado excitado
Z	: número de colisiones que sufre una partícula excitada por seg.
ϱ	: radio de colisión óptica entre dos partículas
v	: velocidad relativa de las partículas
N^*	: número de partículas perturbadoras por cm ³
R	: constante de los gases
M_1	: masa de la partícula radiante
M_2	: masa de la partícula perturbadora
$\Delta\lambda_C$: ancho colisional de la línea espectral
δ	: magnitud del desplazamiento de la longitud de onda del máximo relativa a la longitud de onda de pico.
λ_m	: longitud de onda del máximo

r	: distancia entre dos partículas interactuantes
N_e	: número de electrones libres por cm^3
' a '	: parámetro de amortiguación
$H(a,v)$: función de Voigt
$\Delta\lambda_T$: ancho total de la línea espectral
μ	: índice de refracción del medio que atraviesa la radiación
a	: ancho de los surcos de una red de difracción
b	: separación entre los surcos de una red de difracción
θ	: ángulo de incidencia de la radiación sobre el elemento dispersante
t	: separación entre las placas de un interferómetro de Fabry-Perot
AEL	: ámbito espectral libre
$\Delta\sigma$: intervalo de número de onda
λ_V	: longitud de onda correspondiente a la línea verde del Hg (546,1 nm)
Y	: perfil de salida de un espectrómetro de Fabry-Perot
B	: perfil de la fuente de radiación
I	: perfil de la función instrumental
L	: perfil de una función Lorentziana
G	: perfil de una función de Doppler o Gaussiana
A	: perfil de una función de Airy
D_f	: perfil de la función debida a la curvatura de las placas
D_g	: perfil de la función debida a los defectos superficiales de las placas
F	: perfil de la función asociada al diafragma explorador
T_A	: coeficiente de transmisión que incluye efectos de dispersión
R	: coeficiente de reflexión de las placas del interferómetro

$\bar{\nu}$: número de onda de la radiación incidente
$\bar{\nu}_0$: número de onda de referencia
T	: coeficiente de transmisión de las placas
A	: coeficiente de absorción de las placas
α	: ancho de la función instrumental
N_R	: fineza reflectiva del interferómetro
N'_R	: fineza reflectiva del interferómetro según el criterio de Rayleigh.
d_g	: ancho de la función D_g
d_f	: ancho de función D_f
N_{df}	: fineza límite rectangular
N_{dg}	: fineza límite Gaussiana
N_f	: fineza de barrido
Ω	: ángulo sólido asociado al diafragma explorador
j	: distancia focal de la lente que enfoca los anillos de interferencia sobre el diafragma explorador
r	: radio del diafragma explorador
N	: fineza total del interferómetro