

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESPECTROSCOPIA LASER EN NITROGENO MOLECULAR

T E S I S

para optar al título de Doctor en Física

Lucía Beatriz Scaffardi

1 9 8 3

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESPECTROSCOPIA LASER EN NITROGENO MOLECULAR

T E S I S

para optar al título de Doctor en Física

Lucía Beatriz Scaffardi

1 9 8 3

a mis padres

a mi esposo

añ hijo que espero

Quiero expresar mi agradecimiento a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el apoyo recibido a través de sus becas. También al Centro de Investigaciones Ópticas, por haberme dado la oportunidad de concretar mi tarea y por permitirme descubrir la amistad de cada uno de sus miembros.

Deseo agradecer al Dr. Mario O. Gallardo la dirección de esta Tesis y especialmente a los Drs. J. O. Tocho y H. F. Ranea Sandoval las esclarecedoras discusiones y valiosos aportes que me brindaron durante el desarrollo de la misma.

INDICE

CAPITULO I - INTRODUCCION

I . 1	Antecedentes generales	1
I . 2	Objetivos.	7

CAPITULO II - MOLECULAS DIATOMICAS Y MECANISMOS DE EXCITACION DE LA MOLECULA DE N₂

II . 1	Introducción.	9
II . 2	Moléculas diatómicas	
a .	Energías electrónicas y energía total	9
b .	Estructura vibracional y rotacional de transi- ciones electrónicas	11
II . 3	Estados y transiciones electrónicas	
a .	Clasificación de estados electrónicos	16
b .	Acoplamiento de los movimientos de rotación y electrónicos: Casos de Hund	20
c .	Tipos de transiciones electrónicas en molécu- las diatómicas. Reglas de selección	25
II . 4	Ganancia de las transiciones electrónicas en mo- léculas diatómicas	
a .	Fórmula general para la ganancia de transiciones elec- trónico-vibro-rotacionales y dependencia con la temperatura del gas	35
II . 5	Mecanismos de excitación de la molécula de N ₂	
a .	Descarga eléctricas en gases.	40

II . 5 . b . Secciones eficaces de excitación	42
c . Posibles mecanismos de excitación del Primero y Segundo Sistema Positivo del N ₂	43

CAPITULO III - DESARROLLO EXPERIMENTAL

III . 1 Introducción	51
III . 2 Montajes experimentales	
a . Convencional de descarga axial	51
b . Para el estudio de la interacción entre el Primer y Segundo Sistema Positivo.	54
c . Para el estudio a altas frecuencias de ex- citación	55
III . 3 Instrumentos utilizados para la detección y registro de espectros	56
III . 4 Mediciones eléctricas.	57
III . 5 Circuitos de descarga.	58

CAPITULO IV - RESULTADOS Y DISCUSION

IV . 1 Introducción.	65
IV . 2 Espectroscopía de emisión estimulada.	
a . Característica de la emisión láser del N ₂	65
b . Análisis rotacional de las bandas láser I.R. a baja temperatura.	69
c . Análisis rotacional de las bandas láser del U.V. a baja temperatura.	86
IV . 3 Interacción entre los sistemas 1 ⁺ y 2 ⁺ de la molécula de N ₂	

IV . 3 . a .	Introducción	100
	b . Estudio de las bandas láser 0-0 y 0-1 I.R.	
	Resultados	101
IV . 4	Análisis de la salida láser a altas frecuencias de excitación	
	a . Introducción	117
	b . Resultados	118

CAPITULO V - CONCLUSIONES

V . 1	Introducción.	123
V . 2	Análisis espectroscópico de la emisión láser I.R. y U.V. a 100°K	123
V . 3	Interacción entre los sistemas $2^+(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ y $1^+(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$	126
V . 4	Estudio de la salida láser a altas frecuencias de excitación.	127

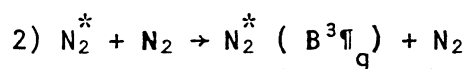
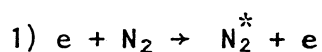
CAPITULO I

INTRODUCCION

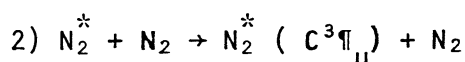
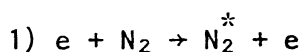
I. 1. Antecedentes generales

La acción láser en nitrógeno molecular fue descubierta en 1963 por Heard [1], quien trabajó con un sistema de descarga de tipo axial pulsado. El primer estudio del láser de N_2 fue realizado por Mathias y Parker [2] en el mismo año, quienes obtuvieron emisión estimulada en 4 bandas del infrarrojo (I.R.) trabajando con canales de descarga de distintas longitudes y diámetros. Los autores propusieron un mecanismo indirecto para la inversión de población de los niveles involucrados en la transición I.R. En 1964, Cheo y Cooper [3] estudiaron la emisión espontánea y láser en CO y N_2 , haciendo medidas espectrales y temporales con el objeto de aclarar los mecanismos básicos de excitación, responsables de la inversión de población.

A fines de 1965, W.R. Bennett [4] publicó un trabajo dedicado al estudio de los mecanismos de inversión de población en láseres gaseosos. En la parte del mismo dedicado al láser de N_2 , propuso como mecanismo fundamental en el proceso de excitación, uno indirecto, que para el Primer Sistema Positivo sería :



y para el Segundo Sistema Positivo resultaría ser :



Bennett aclaró que el proceso propuesto para el Segundo Sistema Positivo era muy poco probable.

Kasuya y Lide (Jr.) [5], en 1967, realizaron un estudio detallado del láser pulsado de N_2 . Hicieron un análisis espectroscópico de las bandas láser 4-2, 3-1, 2-0, 2-1, 1-0 y 0-0 con emisión en el I.R. y de la banda 0-0 que emite en el U.V. Analizaron la condición umbral para el número cuántico rotacional, por debajo del cual no se obtiene acción láser. Esto les permitió establecer qué niveles vibracionales respondían a una distribución de población de Boltzman antes del establecimiento de la oscilación. También estudiaron el comportamiento de la intensidad de las distintas bandas láser en función del campo eléctrico aplicado y de la presión. Finalmente analizaron la salida de cada banda en función de la frecuencia de los pulsos de excitación, para valores que iban de 10 a 10.000 Hz. Excitando con un doble pulso el material activo, graficaron la intensidad relativa del segundo pulso en función de la separación temporal entre los mismos.

En 1965, D.A. Leonard [6] informó sobre el desarrollo de un láser de N_2 U.V. excitado transversalmente con valores de E/p de 200 V/cm.torr a presiones comprendidas entre 1 y varias decenas de torr de N_2 . En la técnica de excitación transversal desarrollada por Leonard, eran aplicados pulsos de excitación de alta tensión a través del canal de descarga, originando altos campos eléctricos y produciendo numerosas descargas cortas, transversales al eje de emisión. Aplicando el campo eléctrico perpendicularmente el eje del láser, era posible construir canales de descarga de longitud arbitraria con altos valores de campo eléctrico y presiones altas sin necesidad de aumentar la tensión de carga, como sería el caso de un láser excitado axialmente.

En el mismo año, Gerry [7] desarrolló una teoría simple que daba cuenta de la mayoría de las características observadas en la emisión U.V. de un láser pulsado de N_2 . Dicha teoría suponía un mecanismo de

excitación directo para lograr inversión de población.

Kaslin y Petrash [8] realizaron el análisis rotacional de las bandas 0-0 y 0-1 U.V. de un láser de N_2 , en 1966. Trabajando a temperatura ambiente analizaron la emisión superradiante de la banda 0-0 U.V., como así también los espectros de emisión espontánea en direcciones perpendicular y longitudinal al canal de descarga.

En el mismo año Knyazev [9] analizó la composición espectral de la emisión I.R. de un láser pulsado de N_2 . Hasta el momento, Mathías y Parker [2] habían propuesto que la población del estado superior del láser I.R. se debía a un proceso de cascada a partir del sistema de estados singletes. Knyazev propuso, sin embargo, que las características del espectro de emisión I.R. se explicaban mejor sobre la base de un mecanismo de población por impacto directo de electrones, teniendo en cuenta el principio de Frank-Condon. De esta manera explicó fácilmente el corto tiempo que se requería para invertir la población (0,1 μ s) a bajas presiones (0,1 torr aproximadamente), la selectividad de población de los niveles inferiores del estado superior láser, etc.

L.Allen, D.Jones y B.Sivaram [10] publicaron en 1967 un trabajo relacionado con la interacción entre los sistemas láseres I.R. y U.V. del N_2 . En este trabajo se informó sobre oscilación simultánea en ambos sistemas y se discutió la interacción entre los mismos. Los autores observaron que las intensidades de las bandas 2-1 y 1-0 I.R. disminuían a medida que aumentaba la de la 0-0 U.V. Predijeron entonces que debería aumentar la intensidad de la banda 0-0 I.R. debido a la contribución por cascada de la banda U.V. antes mencionada. Ofrecieron también un argumento para explicar la disminución en intensidad de las bandas 2-1 y 1-0 I.R. en presencia de altas corrientes.

En 1968, M.Garavaglia, M.Gallardo y C.Massone [11] realizaron un trabajo en el que se muestra el comportamiento de las bandas I.R. y de la 0-0 U.V. en función de la tensión aplicada.

Los resultados obtenidos, aparentemente no concordaban con lo manifestado por Allen, Jones y Sivaram [10].

V.M. Kaslin y G.G. Petrash [21] analizaron el efecto de la temperatura sobre las propiedades de la acción láser pulsada en las transiciones electrónicas de moléculas diatómicas. Demostraron que para una relajación rotacional lenta (que tiene lugar a bajas presiones y temperaturas), el coeficiente de ganancia es inversamente proporcional a la temperatura. Refrigerando el canal de descarga con aire líquido pudieron aumentar la intensidad de las bandas láser ya conocidas y obtener nuevas bandas, que luego fueron analizadas espectroscópicamente.

En 1972, C.Massone et al [13] estudiaron la emisión estimulada proveniente de un láser de N_2 a baja temperatura. Realizaron el análisis rotacional de 6 bandas láser I.R. y 2 bandas U.V. Informaron la detección de 4 nuevas bandas pertenecientes al Primer Sistema Positivo y en varios casos fueron observados, por primera vez, para un dado valor de J ambas componentes del doblete Λ en emisión estimulada U.V. Mostraron que no pueden contribuir en forma indirecta a la inversión de población de los niveles láser, ni átomos ni moléculas de N_2^+ , debido a que el tiempo de formación de estas 2 especies es mucho mayor que el tiempo de aparición de emisión estimulada U.V. e I.R.

En 1974, V.N.Lisitsyn et al [14] estudiaron la monocromatización y sintonía de la emisión I.R. de un láser axial de N_2 ; utilizando elementos selectores gruesos (espejos de multicapas de dieléctricos, redes de difracción o prismas intracavidad) y/o finos (interferómetro de film reflector) lograron seleccionar las líneas rotacionales de las bandas 2-0 y 1-0 variando la separación entre el film del interferómetro y el espejo trasero. Finalmente analizaron los modos de la radiación emitida concluyendo que las transiciones del I.R. se saturan homogéneamente.

A.N.Sviridov y Yu D.Tropikhin [15],[16], en 1978 estudiaron teórica y experimentalmente la cinética de la emisión estimulada de un láser pulsado axial de N_2 . Para ello excitaron el canal de descarga con una fuente de alta repetición (hasta 10 KHz) y analizaron cómo disminuía la salida láser total con la frecuencia de excitación. Concluyeron que la caída de la potencia de salida del láser con el aumento de la frecuencia se debía a una disminución de la ganancia, la que está gobernada por los siguientes parámetros : temperatura vibracional, densidad relativa de moléculas en el estado fundamental y temperatura rotacional del gas. Mostraron que de estos 3 factores, el de mayor importancia es el primero.

En 1980, L.Scaffardi et al [17] publicaron nuevas líneas láser en el U.V. e I.R. del N_2 , alcanzando a apreciar en algunos de los espectros del U.V. el desdoblamiento Λ en las ramas P_2 y P_3 de la banda 0-0.

Si bien el propósito de esta tesis es estudiar el láser de N_2 excitado axialmente, no podemos dejar de mencionar a aquellos que son excitados en forma transversal. Como se mencionó antes, D.A.Leonard [6] informó en 1965 el desarrollo de un láser de N_2 cuya presión de trabajo óptima era de aproximadamente 20 torr.

Con un dispositivo similar al fabricado por Leonard, Gerry [7] logró producir pulsos láser de 200 KW de potencia y 20 ns de duración.

Utilizando un láser de estructura similar al de Leonard, pero con menor área del canal de descarga, Kobayashi et al [19] encontraron en 1972, que la presión de trabajo óptima era de 100 torr aproximadamente. Con el agregado de helio a la descarga, los mismos autores encontraron que la potencia de salida se incrementaba en un 25% a una presión óptima de 300 torr para la misma tensión de carga.

Debido a que las potencias de salida de los láseres de "campo cruzado" (excitación transversal) son de hasta 3 órdenes de mag-

nitud superiores a las desarrolladas por los axiales, se han encontrado para aquéllos una gama de aplicaciones bastante amplia :

- a) Láseres de colorantes orgánicos : el bombeo de estos láseres con nitrógeno ha brindado amplificación, con alta repetición, en un rango de longitudes que va desde 350 hasta 770 nm.
- b) Fotoquímica : la energía del fotón U.V. del N_2 (3,7 eV) es comparable a la energía de ligadura de muchas uniones químicas. Si una molécula absorbe dichos fotones, pueden esperarse efectos químicos interesantes.
- c) Geología : se ha utilizado un láser de N_2 para la identificación de muestras de rocas o especies minerales mediante la estimulación de la fosforescencia en las muestras y comparación de los tiempos de decaimiento.
- d) Contaminación atmosférica : se lo puede utilizar como fuente en las técnicas Raman a distancia, para identificar y medir contaminantes vertidos por las chimeneas a la atmósfera.
- e) Fluoro inmuno ensayos : los métodos de determinación inmunológicas han reemplazado a los métodos químicos en el estudio de compuestos de muy baja concentración, como pueden ser distintos tipos de proteínas, hormonas y drogas. Si bien la técnica de radio inmuno ensayo es la más usada, los métodos de fluorescencia se aplican ahora en inmunología para el estudio de varios tipos de tejidos, células, bacterias, virus, etc. Aquí el láser de N_2 se utiliza para excitar la sustancia fluorescente trazadora con la que se tiñe la muestra a estudiar.

En lo que respecta al láser de excitación axial, se puede decir que las aplicaciones tecnológicas de este tipo de láseres no son tan vastas como las de los equipos de campo cruzado, fundamentalmente porque sus potencias luminosas son muy inferiores a las de los últimos.

Sin embargo, la posibilidad de reducir considerablemente su tamaño, aumenta la probabilidad de utilizárselo tecnológicamente. Este tipo de láseres puede ser usado en estudios multidisciplinarios tales como sus aplicaciones a la medicina y en estudios de fluorescencia in vitro, para lo cual no se necesitan grandes potencias. En algunos casos se han logrado excitar láseres de colorantes (dyes), siempre que las potencias excedan los 25 KW de salida.

La generación de emisión estimulada en la región I.R. del espectro ofrece la posibilidad de realizar interesantes estudios teóricos de funcionamiento del mismo.

I. 2. Objetivos

En este trabajo se intenta resumir la labor desarrollada en láseres gaseosos de excitación pulsada, particularmente en lo que respecta a láseres de nitrógeno molecular de geometría axial.

De esta manera, se realiza un detallado análisis espectroscópico de la salida láser U.V. e I.R. a temperatura ambiente y de aire líquido, estudiando las distintas bandas de emisión obtenidas con distintas longitudes del canal de descarga y diferentes condiciones de excitación. Se estudia la estructura rotacional de 9 bandas I.R. de las 12 detectadas, encontrándose una lista bastante amplia de líneas nuevas. Al mismo tiempo se informa una nueva banda láser I.R. a $1,43 \mu\text{m}$ [17] .

Respecto a la emisión U.V. se analiza la estructura rotacional de la banda láser 0-1 (357,6 nm) a baja temperatura y de la banda 0-0 (337,1 nm) tanto en emisión láser como superradiante. En ambos casos se han encontrado nuevas líneas láser. Respecto a la banda

0-0 es menester destacar la observación de las 2 componentes del doblete Λ en casi todos los números cuánticos rotacionales de la rama P_1 y algunas componentes de las ramas P_2 y P_3 .

Por otro lado se discute la interacción entre los sistemas láser I.R. y U.V. Al respecto, en 1967, L.Allen et al [10] publican un trabajo de cuyos resultados se puede inferir que la banda 0-0 debería crecer en intensidad cuando lo hiciera la 0-0 U.V., debido a que un proceso de cascada del estado $C^3\Pi_u$ al $B^3\Pi_g$ (U.V.) permitiría invertir la población entre los estados $B^3\Pi_g$ y $A^3\Sigma_u^+$ originando así la transición I.R.

Posteriormente M.Garavaglia et al [11] muestran resultados que no concuerdan con las predicciones de Allen et al. Con el objeto de echar más luz sobre este problema se estudió el comportamiento de las bandas 0-1 y 0-0 I.R. en distintas condiciones experimentales. De las mismas experiencias se obtienen conclusiones interesantes acerca de los mecanismos que intervienen en la inversión de población.

Finalmente se trabaja con excitación pulsada de alta frecuencia para estudiar la emisión láser total y de cada banda. La radiación estimulada del N_2 disminuye con el aumento de la frecuencia de excitación debido, según Sviridov y Tropikhin [15], a una disminución en la ganancia del medio. En este trabajo se muestra la variación de la salida láser en función de la frecuencia de excitación.

CAPITULO II

MOLECULAS DIATOMICAS Y MECANISMOS DE EXCITACION DE LA MOLECULA DE N₂

II. 1. Introducción

En este capítulo se resumirán aspectos teóricos de las moléculas diatómicas que permitirán interpretar los resultados del Cap. IV. Los mismos pueden encontrarse con más detalle en las referencias [18], [20] y [22].

En primer lugar se mostrará que la energía total de una molécula diatómica se puede separar en energías electrónica, vibracional y rotacional conformando así el esquema de niveles general. Luego se estudiará la clasificación y nomenclatura de los estados electrónicos para ver más tarde cómo influye sobre la estructura de los niveles de energía el acoplamiento de los distintos momentos angulares de la molécula.

Más adelante se estudiará la ganancia de las transiciones electrónicas en moléculas diatómicas y su dependencia con la temperatura para luego tratar, en forma concreta, los mecanismos de excitación de la molécula de N_2 .

II. 2. Moléculas diatómicas

II. 2. a. Energías electrónicas y energía total

Los núcleos atómicos en una molécula permanecen ligados debido a la presencia de los electrones; si no fuera por éstos, tenderían a repelerse mutuamente. Para la molécula, al igual que para los átomos, existen diferentes estados electrónicos, dependiendo de los orbitales que ocupen los mismos. Las diferencias de energía entre los estados electrónicos moleculares son del orden de los atómicos: 1 a 20 eV.

Así como los estados electrónicos atómicos se designan con S, P, D..., los moleculares son Σ , Π , Δ , Φ ,...

La energía total de la molécula (despreciando spin e interacciones magnéticas) es la suma de las energías cinética y potencial de los núcleos y cinética y potencial de los electrones.

La suma de la energía electrónica (cinética + potencial) y el potencial coulombiano del núcleo, actúa como la energía potencial bajo cuya influencia el núcleo lleva a cabo sus vibraciones. Las curvas que representan la variación de la energía potencial efectiva (energía electrónica + potencial coulombiano del núcleo) del núcleo, son llamadas "curvas de potencial". Si estas curvas presentan un mínimo en función de la distancia internuclear, el estado electrónico en cuestión es estable. En caso contrario, los dos átomos se repelen mutuamente para cualquier valor de la distancia internuclear.

Si suponemos válida la aproximación de Born-Oppenheimer, la solución de la ecuación de Schrödinger de una molécula diatómica podrá escribirse como $\Psi_e \cdot \Psi_{vr}$, que en primera aproximación puede expresarse como

$$\Psi = \Psi_e \frac{1}{r} \Psi_v \cdot \Psi_r \quad (1) .$$

Usualmente se considera que la energía electrónica de un estado viene dada por el mínimo valor de la función energía potencial de un dado estado electrónico estable ($E^{el} + V_n$) y se designa por E_e .

La energía total E de la molécula es:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2) ,$$

donde E_v es la energía vibracional y E_r la rotacional, o escrita en números de onda:

$$T = T_e + G + F \quad (3) .$$

En general F es pequeño comparado con G .

II. 2. b. Estructura vibracional y rotacional de transiciones electrónicas

Los términos G y F son las soluciones para las vibraciones y rotaciones de la molécula en diferentes estados electrónicos, usando el modelo del rotador rígido.

Los números de onda de las líneas espectrales correspondientes a las transiciones entre dos estados electrónicos vienen dados por:

$$\nu = T' - T'' = (T'_e - T''_e) + (G' - G'') + (F' - F'') = \nu_e + \nu_v + \nu_r \quad (4)$$

donde las letras primadas corresponden al estado superior y las doble primadas al inferior.

Dada una transición electrónica, ν_e es constante, y como en general F es pequeña comparada con G , podemos despreciar ν_r . Si hacemos esto obtendremos la "estructura vibracional", puesto que sólo ν_v es variable. Esta estructura vibracional representa todas las posibles transiciones entre los diferentes niveles vibracionales de los dos estados electrónicos participantes.

De acuerdo a las reglas de selección, (en principio) cada estado vibracional del estado electrónico superior puede combinarse con cada estado vibracional del estado electrónico inferior. Entonces, es lógico esperar un gran número de "líneas". Sin embargo no aparecen "líneas" sino bandas, y esto es debido a la rotación de la molécula.

La distribución de intensidad en una progresión de bandas para algún v' particular puede explicarse según el Principio de Frank-Condon [20].

La variación de intensidad en una progresión de bandas con $v' = 0$ en emisión, se comporta de la siguiente manera: habrá una intensidad máxima para algún v'' que estará determinado por la posición relativa de los mínimos de las dos curvas de potencial (ver fig. 1).

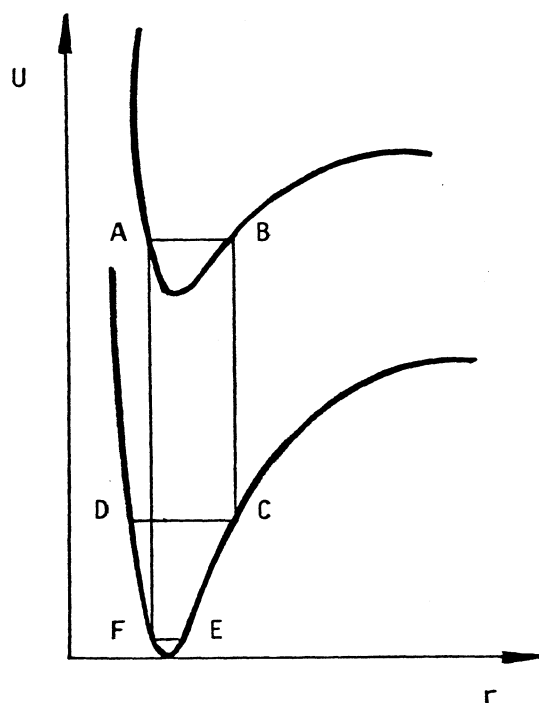


figura 1

Sin embargo, la distribución de intensidades es diferente para

progresiones de bandas de emisión con $v' \neq 0$. Mirando la fig. 1 y recordando que $|\psi|^2$ del oscilador armónico representa la probabilidad de encontrar a la molécula en una posición dada, observamos que mientras la molécula se encuentra en el estado superior, permanece preferentemente en los puntos A ó B de su campo vibracional, mientras que por las posiciones intermedias pasa muy rápidamente. Como consecuencia, el salto electrónico tiene lugar, preferentemente, en estos puntos. Si parte de B, llegará a C, e iniciará un nuevo movimiento vibracional C-D. Si el salto ocurre en A, llegará a F y vibrará según F-E. Habrá entonces dos valores de v'' para los cuales la probabilidad de transición, dado un v' , es máxima. Esto da origen a la parábola de Frank-Condon, que se muestra en la fig. 2

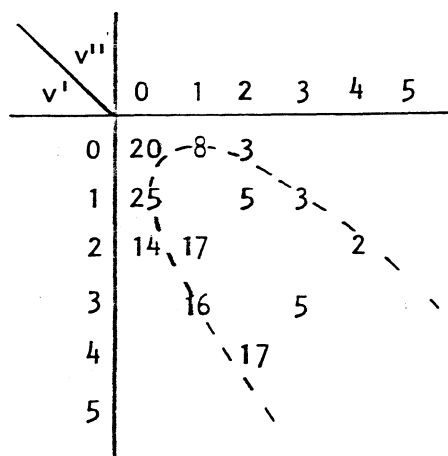


figura 2

En la misma se observan todas las bandas láser detectadas pertenecientes al sistema 1^+ del N_2 .

Hasta ahora hemos considerado que v_r era despreciable. En lo

que sigue estudiaremos los posibles cambios en el estado rotacional para cualquier transición vibracional dada. De manera que ahora $\nu_e + \nu_v$ es constante, mientras que ν_r es variable y depende de los diferentes valores del número cuántico rotacional en los estados superior e inferior. Entonces

$$\nu = \nu_e + \nu_v + F'(J') - F''(J'') \quad (5)$$

Esta ecuación representa todas las posibles transiciones rotacionales permitidas entre dos estados electrónicos y dos vibracionales dados.

Llamando $\Lambda = |P_z|$, donde P_z es el momento angular electrónico, resultan las siguientes reglas de selección:

a) Si al menos uno de los dos estados tiene $\Lambda \neq 0$, la regla de selección para J es:

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1 \quad (6)$$

b) Si, sin embargo $\Lambda = 0$ en ambos estados electrónicos (por ejemplo: la transición ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$) queda:

$$\Delta J = \pm 1,$$

y está prohibida la transición con $\Delta J = 0$.

Entonces es lógico esperar tres ó dos series de líneas (ramas), respectivamente, cuyos números de onda vienen dados por las siguientes fórmulas:

$$\Delta J = -1 \rightarrow \text{rama P} \rightarrow \nu = \nu_0 + F'_v(J-1) - F''_v(J) = P(J) \quad (7)$$

$$\Delta J = 0 \rightarrow \text{rama Q} \rightarrow \nu = \nu_0 + F'_v(J) - F''_v(J) = Q(J) \quad (8)$$

$$\Delta J = 1 \rightarrow \text{rama R} \rightarrow \nu = \nu_0 + F'_V(J+1) - F''_V(J) = R(J) \quad (9)$$

En estas expresiones, J es el número cuántico rotacional en el estado inferior. En la fig. 3 aparecen representadas las tres ramas en un diagrama de niveles:

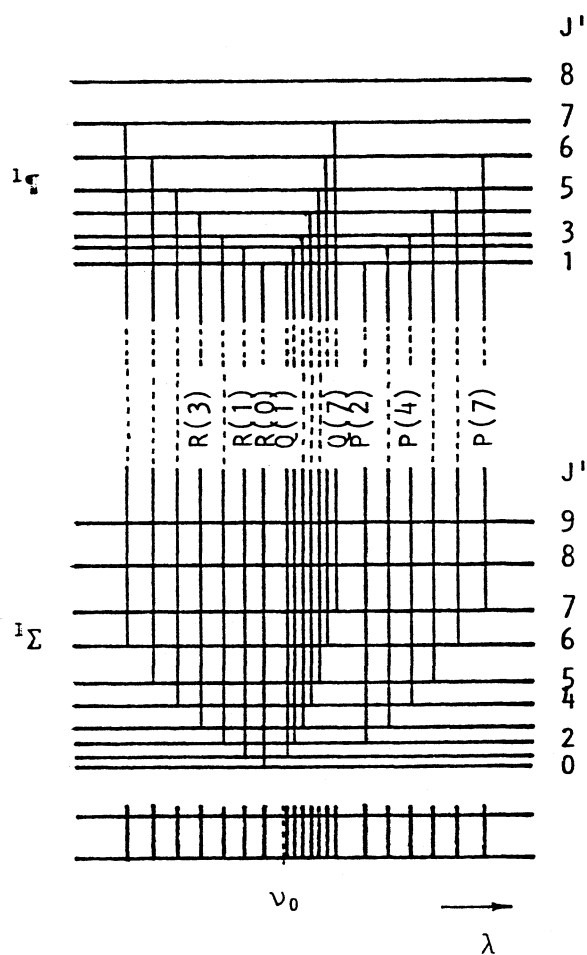


figura 3

En la mayoría de los casos, una de las ramas invierte su dirección formando así la llamada "cabeza de banda". Si ésta se presenta en la rama P_1 , la banda degrada hacia el violeta; y si lo hace hacia el rojo, la cabeza está en la rama R .

II. 3. Estados y transiciones electrónicas

II. 3. a. Clasificación de estados electrónicos

La clasificación de los estados de energía es análoga a la correspondiente a átomos, los cuales presentan estados electrónicos "puros".

Momento angular orbital

El movimiento de los electrones en un átomo tiene lugar en un campo esféricamente simétrico de fuerzas. Como consecuencia \vec{L} (momento angular orbital electrónico) es una constante de movimiento.

En una molécula diatómica la simetría del campo en el cual se mueven los electrones es reducida: hay solamente simetría axial a lo largo del eje internuclear.

Por lo tanto, sólo la componente del momento angular orbital es una constante de movimiento. Ocurre, en estas condiciones, una precesión de \vec{L} alrededor del eje internuclear (fig. 4) con componente $M_L \hbar$, donde M_L puede tomar sólo los valores

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L \quad (10)$$

En moléculas diatómicas, los estados que sólo difieren en el

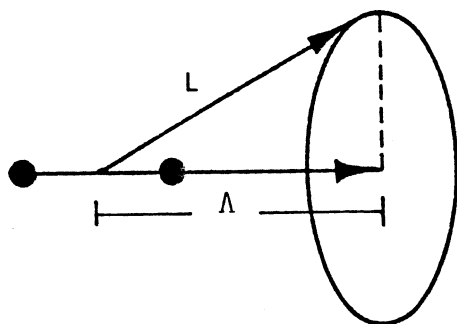


figura 4

signo de M_L tienen la misma energía (son degenerados). Por eso es más apropiado clasificar los estados electrónicos de moléculas diatómicas de acuerdo al valor de $|M_L|$.

Según la nomenclatura internacional, tenemos:

$$\Lambda = |M_L| \quad (11)$$

El correspondiente vector momento angular $\vec{\Lambda}$ representa la componente del momento angular orbital electrónico a lo largo del eje internuclear. Su magnitud es $\Lambda\hbar$.

Dado un valor de \vec{L} , Λ puede tomar los valores:

$$\Lambda = 0 ; 1 , 2 , \dots , L \quad (12)$$

Por lo tanto, en la molécula, para cada valor de L hay $L+1$ estados distintos con diferentes energías.

De acuerdo al valor de $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$, los correspondientes estados moleculares se designan por $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$, análogamente a la designación para átomos. Los estados Σ no son degenerados, pero todos los demás (Π, Δ, Φ, \dots) están doblemente degenerados puesto que M_L puede tomar los dos valores $\pm\Lambda$.

Spin

La estructura de multiplete observada en algunas bandas electrónicas, cuando se estudia la estructura fina, se debe al spin del electrón. Los spines de los electrones individuales forman una resultante \vec{S} y el correspondiente número cuántico S será entero o semientero de acuerdo a que el número de electrones de la molécula sea par o impar.

En los casos en que $\Lambda \neq 0$ (estados Π, Δ, Φ, \dots) la precesión de \vec{S} alrededor del eje internuclear, determina componentes de valor $M_S \hbar$. Para moléculas M_S se indica con la letra Σ (no confundir con el símbolo Σ para $\Lambda = 0$).

$$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, -S \quad (13)$$

Momento angular total de los electrones; multipletes

Así como para átomos $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, para moléculas el momento angular total a lo largo del eje internuclear es :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (14)$$

Si $\Lambda \neq 0$, hay $2S + 1$ valores distintos de $\Lambda + \Sigma$ para un dado valor de Λ . Entonces, como resultado de la interacción de \vec{S} con el campo magnético producido por Λ , estos $2S + 1$ valores se desdoblaron en un multiplete de $2S + 1$ componentes. Si $\Lambda = 0$, no hay campo magnético en la dirección del eje internuclear y por lo tanto no ocurren desdoblamientos.

De acuerdo a la nomenclatura internacional, al valor de Λ se le agrega un supra-índice que indica la degeneración ($2S + 1$), y un subíndice que indica el valor de $\Lambda + S$:

$${}^{2S+1}_{\Lambda} \Lambda + \Sigma \quad (15)$$

Como ilustración podemos ver el siguiente ejemplo: supongamos $\Lambda = 2$ y $S = 1$. Entonces, $\Sigma = 1, 0, -1$; por lo tanto tendremos:

$$\Sigma = 1 \rightarrow {}^3\Delta_3 ; \quad \Sigma = 0 \rightarrow {}^3\Delta_2 ; \quad \Sigma = -1 \rightarrow {}^3\Delta_1$$

En la fig. 5 se muestra el diagrama de niveles de energía correspondiente al ejemplo anterior.

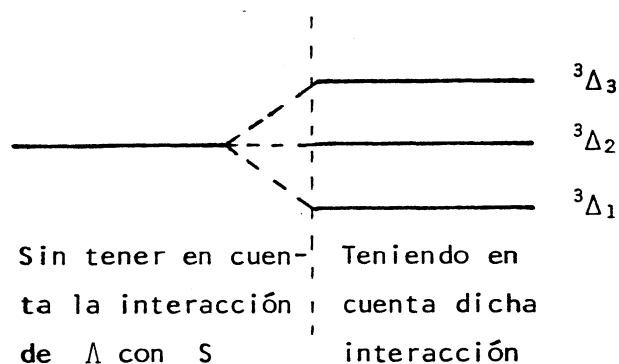


figura 5

Propiedades de simetría de las autofunciones electrónicas

Para la clasificación de estados electrónicos moleculares, las propiedades de simetría de las autofunciones electrónicas son muy importantes.

Si la autofunción electrónica de un estado no degenerado (estado Σ) cambia de signo cuando se "refleja" en un plano que pasa por ambos núcleos, el estado se llama Σ^- . Si no cambia de signo se llama Σ^+ .

Si los dos núcleos en la molécula tienen la misma carga (por ejemplo: $N^{1+} N^{1+}$), el campo en el cual se mueven los electrones tiene un "centro de simetría". Si, como consecuencia de esta simetría, las autofunciones electrónicas permanecen invariables, el estado al cual pertenecen se llama "estado par" y se lo indica con la letra "g" (del alemán "gerade") . Si cambian de signo cuando se produce una reflexión respecto del centro, entonces tendremos un "estado impar" y se lo indica con la letra "u" ("ungerade") . Entonces la propiedad de simetría par o impar se identifica agregando el subíndice "g" o "u" al símbolo del término, por ejemplo Σ_u , Σ_g , Π_g , Π_u ,

II. 3. b. Acoplamiento de los movimientos de rotación y electrónicos

Hemos considerado ya el movimiento de los electrones en el campo de dos núcleos fijos habiendo despreciado el hecho de que en realidad los núcleos rotan y vibran simultáneamente con el movimiento de los electrones.

En esta sección consideraremos, en particular, la influencia mutua de los movimientos de rotación y electrónicos y veremos con qué nú-

meros cuánticos se describen los niveles rotacionales en los distintos estados electrónicos. Estas interacciones mutuas dan lugar a los llamados casos de acoplamiento de Hund. Aquí sólo estudiaremos los casos (a) y (b) ya que son los únicos que se presentan en nuestros estudios.

Casos de acoplamiento de Hund

Caso (a) de Hund

En este caso partimos de que la interacción entre la rotación nuclear y el movimiento electrónico es muy débil, mientras que el movimiento electrónico en sí mismo está ligado muy fuertemente a la línea que une ambos núcleos. En este caso, $\vec{\Omega}$ (momento angular electrónico) y \vec{N} (momento angular de la rotación nuclear) forman la resultante \vec{J} , que es constante en magnitud y dirección. $\vec{\Omega}$ y \vec{N} rotan (nutan) alrededor de este vector. Al mismo tiempo, las precesiones de \vec{L} y \vec{S} tienen lugar alrededor del eje internuclear; en el caso (a) de Hund esta precesión tiene lugar con velocidad mucho mayor que la de nutación. En la fig. 6 se muestra el diagrama vectorial para este caso.

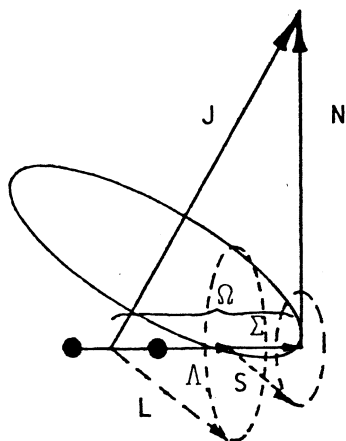


figura 6

Caso (b) de Hund

Si $\Lambda = 0$ y $S \neq 0$, el spin \vec{S} no presenta ningún tipo de acoplamiento al eje internuclear, lo que implica que $\vec{\Omega}$ no está definido. Por lo tanto, ya no se pueden aplicar las consideraciones del caso (a). En algunas moléculas livianas, aún siendo $\Lambda \neq 0$, \vec{S} puede presentar un acoplamiento muy débil con el eje internuclear. Este hecho es lo que caracteriza al caso (b) de Hund.

Aquí el momento angular $\vec{\Lambda}$ ($\neq 0$) y \vec{N} forman una resultante llamada momento angular total en ausencia de spin y que se simboliza con \vec{K} . La suma vectorial de \vec{K} y \vec{S} da \vec{J} (momento angular total incluyendo el spin). En la fig. 7 se ve el diagrama vectorial de este caso de acoplamiento.

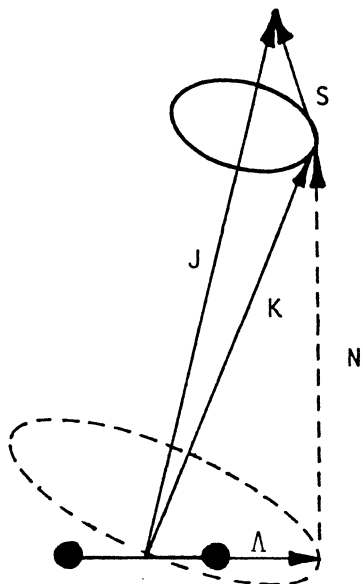


figura 7

Transición del caso (a) al (b) de Hund

Mientras los estados Σ siempre pertenecen estrictamente al caso (b), los estados Π , Δ , ..., frecuentemente pertenecen a casos intermedios entre (a) y (b). Para los casos en los que no existe rotación o existe muy poca, el caso (a) es una buena aproximación; es decir, \vec{S} está acoplado con \vec{L} , entonces $\vec{\Omega}$ está definida. Sin embargo, si el desdoblamiento del multiplete no es grande, a medida que \vec{J} aumenta, la velocidad de rotación de la molécula se hace comparable con la velocidad de precesión de \vec{S} alrededor de \vec{L} , y finalmente, para \vec{J} mayores predomina la influencia de la rotación molecular. Consecuentemente, \vec{S} se desacopla del eje internuclear y forma con \vec{K} (que es la resultante de $\vec{L} + \vec{N}$) el momento angular total \vec{J} , de acuerdo al caso (b). Este proceso se llama de "spin desacoplado".

La fig. 8 ilustra el comportamiento de las componentes del estado $B^3\Pi_g$ de la molécula de N_2 como un ejemplo de un estado triplete que cambia del caso (a) al caso (b). Se han graficado las desviaciones respecto de $B_0K(K+1) - D_0K^2(K+1)^2$, usando las fórmulas dadas por Budó para los términos rotacionales para cualquier grado de desacoplamiento.

Sobre las bases de las ecuaciones generales de Hill y Van Vleck, Budó ha dado las siguientes fórmulas para los términos rotacionales con cualquier grado de desacoplamiento de spin:

$$F_1(J) = B_v [J(J+1) - \sqrt{Z_1} - 2Z_2] - D_v (J - 1/2)^4$$

$$F_2(J) = B_v [J(J+1) + 4Z_2] - D_v (J + 1/2)^4$$

$$F_3(J) = B_v [J(J+1) + \sqrt{Z_1} - 2Z_2] - D_v (J + 3/2)^4$$

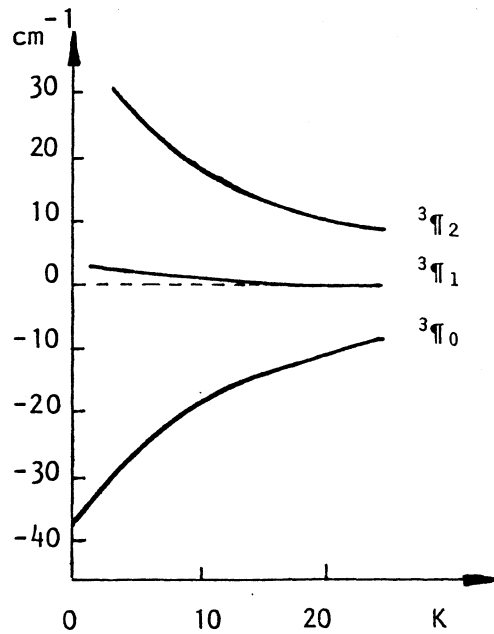


figura 8

donde

$$Z_1 = \Lambda^2 Y (Y-4) + \frac{4}{3} + 4J (J+1)$$

$$Z_2 = \frac{1}{3Z_1} [\Lambda^2 Y (Y-1) - \frac{4}{9} - 2J (J+1)]$$

El término $\Lambda = A/B_V$ es una medida del acoplamiento del spin al eje internuclear. Para el caso (a) de Hund $Y = \infty$, mientras que para el caso (b) $Y = 0$.

De acuerdo a los resultados de la fig. 8, para valores de K superiores a 20 aproximadamente, el estado se encuentra en el caso (b) de Hund, mientras que para valores inferiores (de hasta 10) se halla en el caso (a) y para valores entre 10 y 20 aproximadamente, se encuentra en un caso (a) - (b).

En el Capítulo IV se verá que la obtención de líneas con número cuántico K menor que 7, justifica la suposición de que el estado $B^3\Pi_g$ se encuentra en el caso (a) de Hund.

Desdoblamiento Λ

En los casos (a) y (b) de Hund la interacción entre la rotación del núcleo y \vec{L} ha sido despreciada. Para grandes valores del número cuántico de rotación J esta interacción debe ser tomada en cuenta y es la responsable de producir un desdoblamiento en dos componentes para cada valor de J en los estados con $\Lambda \neq 0$ (los cuales son doblemente degenerados cuando no se considera la rotación del núcleo).

En general, este desdoblamiento aumenta con el incremento de la rotación, es decir, con el aumento de J . Se presenta en todos los estados con $\Lambda \neq 0$ y es llamado "desdoblamiento tipo Λ ". El mismo se muestra cualitativamente en la figura 9 (diagrama de niveles de energía aplicado a un estado $^1\Pi$).

La distribución de intensidades típica del desdoblamiento Λ se muestra en la fig. 10

II. 3. c. Tipos de transiciones electrónicas

Una vez conocidos los niveles de energía de la molécula, sus autofunciones y números cuánticos, estamos en condiciones de predecir qué tipo de transiciones electrónicas tendrán lugar. Para ello debemos calcular el elemento de matriz R^{nm} del momento dipolar eléctrico. Si este elemento es distinto de cero para dos estados \underline{n} y \underline{m} , éstos pueden combinarse entre sí con emisión o absorción de radiación con una dada

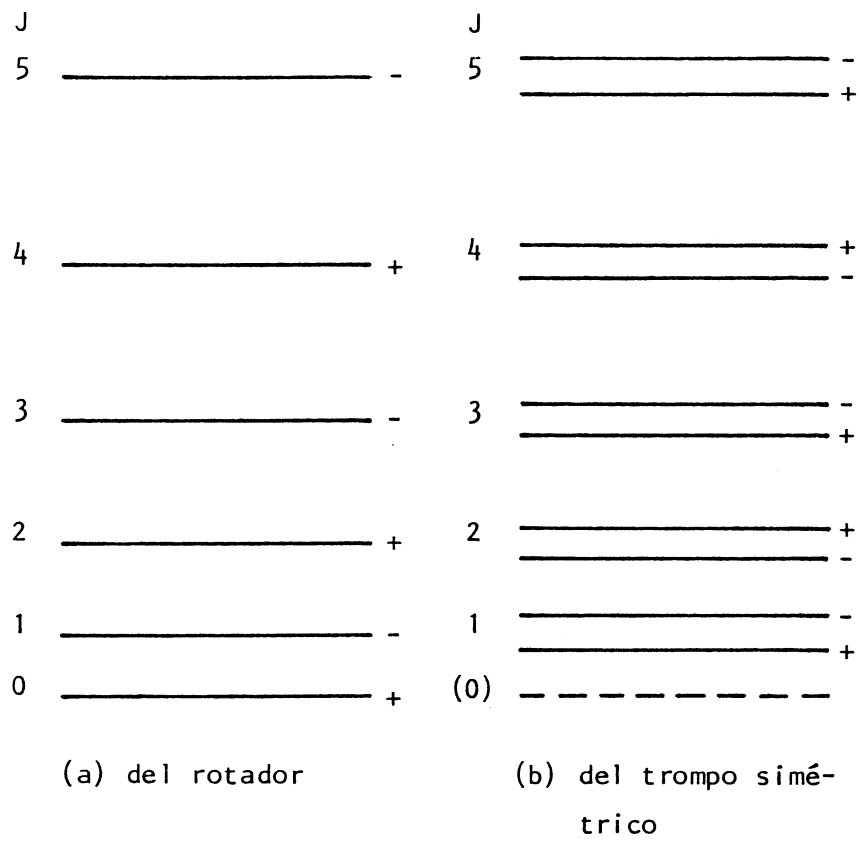


figura 9

Para el trompo simétrico, se supuso $\Lambda = 1$. El nivel de línea de puntos correspondiente a $J = 0$, no aparece.

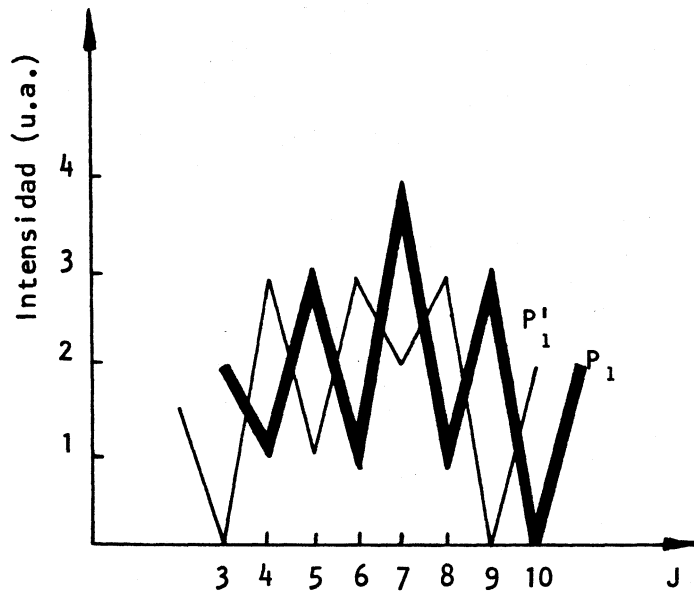


figura 10

probabilidad. Si el elemento de matriz es igual a cero, la transición entre los estados \underline{n} y \underline{m} está prohibida como transición dipolar eléctrica. El cálculo del elemento de matriz da lugar a las llamadas "reglas de selección".

Reglas de selección generales

Para cualquier sistema atómico, la regla de selección para J es:

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

con la restricción $J = 0 \not\leftrightarrow J = 0$. Además, términos positivos (+) se combinan solamente con negativos (-), y viceversa.

Para núcleos idénticos, se cumple que términos simétricos (s) se combinan sólo con simétricos, y antisimétricos (a) sólo con antisimétricos.

Si los núcleos son de igual carga, términos pares (g) se combinan sólo con impares (u) y viceversa.

Reglas de selección válidas para los casos (a) y (b) de Hund

1°) En los casos (a) y (b) de Hund, Λ está definido y la regla de selección que vale para él es:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$$

2°) Otra regla de selección muy importante es la que permite la combinación de estados positivos entre sí y negativos entre sí, pero no entre positivos y negativos:

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+ \quad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^- \quad \Sigma^- \not\leftrightarrow \Sigma^+$$

Sin embargo, tanto los estados Σ^+ como los Σ^- pueden combinarse con los Π .

3°) En cuanto a \vec{S} , la regla vigente es:

$$\Delta S = 0$$

lo que implica que sólo pueden combinarse estados de la misma multiplicidad.

Reglas de selección sólo para el caso (a) de Hund

1°) $\Delta\Sigma = 0$

2°) $\Delta J = 0$ está prohibida para $\Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0$ y sólo es posible
 $\Delta J = \pm 1$

Reglas de selección sólo para el caso (b) de Hund

En este caso \vec{K} está definido, entonces:

$$\Delta K = 0, \pm 1$$

con la restricción: $\Delta K = 0$ está prohibida para transición
 $\Sigma \rightarrow \Sigma$.

Reglas de selección cuando un estado pertenece al caso (a) y el otro al (b) de Hund

Cuando un estado pertenece al caso (a) y el otro al caso (b), las reglas de selección especiales pierden su validez y las únicas aplicables son las que se cumplen para ambos casos de acoplamiento.

Como resultado del desacoplamiento del spin, muchas veces ocurre que ambos estados se aproximan al caso (b) para grandes números cuánticos. En este caso son válidas las reglas especiales para el caso (b) . Frecuentemente ocurre que ambos estados electrónicos pertenecen al caso (a) para pequeños números cuánticos y al caso (b) para grandes números cuánticos.

Transiciones electrónicas permitidas - Notación

Para designar una dada transición electrónica, el estado superior se escribe en primer lugar y luego el inferior. La notación ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ significa una transición para la cual el estado superior es ${}^1\Pi$ y el inferior ${}^1\Sigma$.

Si varios estados electrónicos de una molécula son del mismo tipo, se pueden distinguir unos de otros agregando una letra X, A, B, ... , a, b, delante del símbolo del término o algunas veces por uno o más asteriscos adicionados al mismo. Entonces, describimos las transiciones por símbolos tales como $A{}^1\Pi - X{}^1\Sigma$ o $B{}^1\Sigma - X{}^1\Sigma$ (o $\Sigma^{**} - \Sigma^*$), etc. La letra X frecuentemente es usada para el estado fundamental de la molécula en cuestión.

Ahora estamos en condiciones de concentrar nuestra atención en la molécula de N_2 , que es el objeto de nuestros estudios. Refiriéndonos a la misma, se trata de una molécula diatómica, cuyo diagrama parcial de niveles de energía es el mostrado en la fig. 11. Las transiciones mostradas corresponden sólo al Primer Sistema Positivo y Segundo Sistema Positivo.

La molécula de nitrógeno es el material básico para una variedad de láseres que operan con diferentes transiciones.

Los niveles electrónicos moleculares entre los cuales se han observado todas las transiciones de emisión estimulada, se muestran en la fig. 12.

Los más importantes láseres de N_2 se han obtenido en el Primer y Segundo Sistema Positivo de los espectros moleculares. Las líneas surgen de transiciones entre los niveles tripletes de la molécula.

El Primer Sistema corresponde a transiciones desde el nivel $B{}^3\Pi_g$ al $A{}^3\Sigma_u^+$ (ver fig. 11), con emisión en la zona I.R. del es-

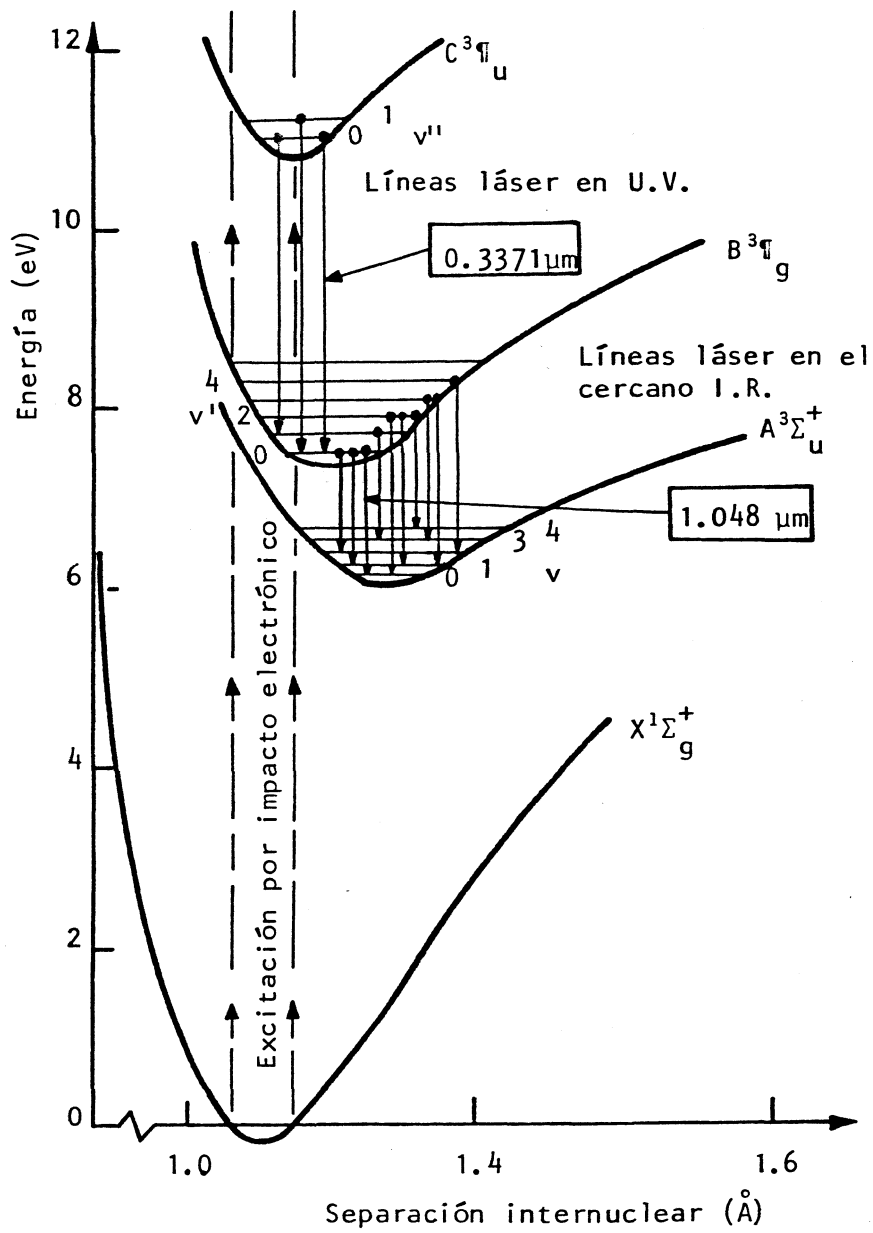


figura 11

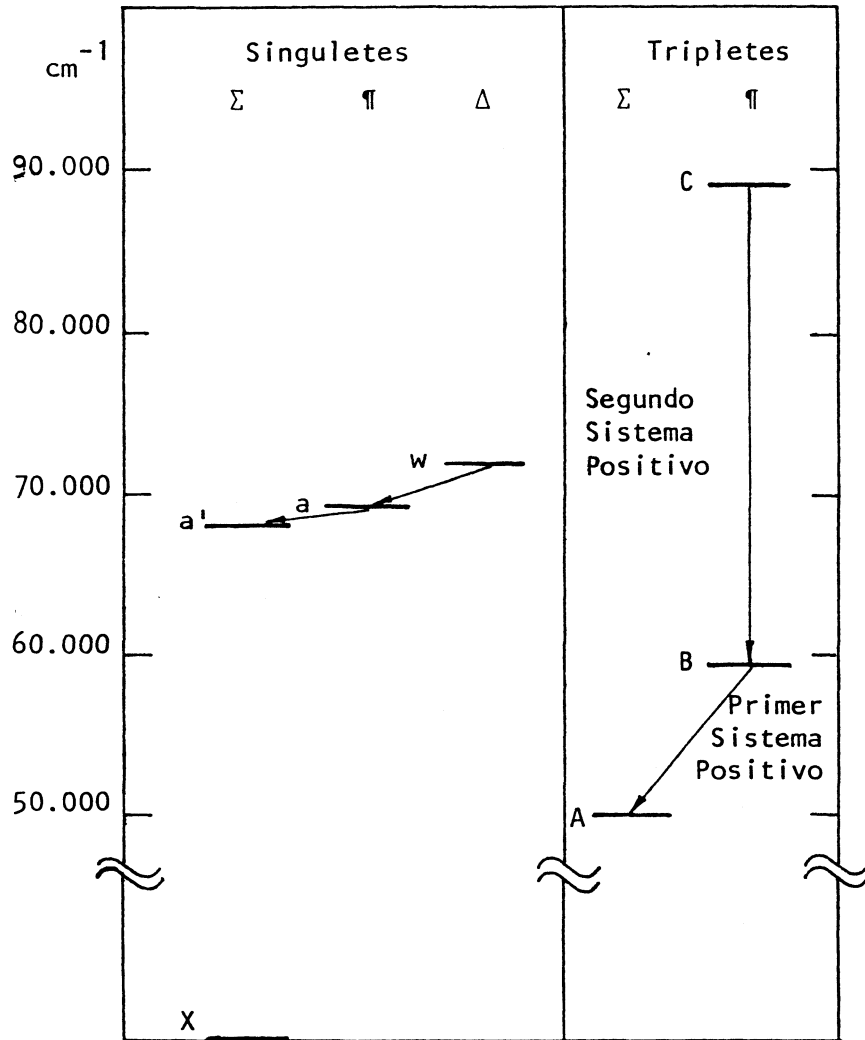


figura 12

pectro.

Las líneas del Segundo Sistema Positivo (fig. 11) corresponden al U.V. cercano y resultan de transiciones entre los estados $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$.

A continuación estudiaremos la transición $^3\Pi - ^3\Pi$ solamente a modo de ejemplo.

Transiciones $^3\Pi - ^3\Pi$

Si ambos estados $^3\Pi$ pertenecen al caso (a) de Hund (sección II.3.b), de acuerdo a la regla de selección $\Delta\Sigma = 0$, hay tres sub-bandas: $^3\Pi_0 - ^3\Pi_0$; $^3\Pi_1 - ^3\Pi_1$ y $^3\Pi_2 - ^3\Pi_2$. Si nos desentendemos del desdoblamiento Λ , cada sub-banda tiene una rama R fuerte, una P fuerte, y, salvo $^3\Pi_0 - ^3\Pi_0$, una rama Q débil. Por lo tanto cada banda tiene tres cabezas.

Las mismas seis ramas fuertes ocurren si ambos estados $^3\Pi$ pertenecen al caso (b) o si ambos pasan del (a) al (b) con aumento de la rotación. Para todos los valores de K del primer caso y para grandes valores de K en el segundo, las tres ramas P están aproximadamente juntas y las tres ramas R también.

En la fig. 13 se muestran las ramas principales de una transición $^3\Pi - ^3\Pi$ en un diagrama de niveles de energía.

En este diagrama se supuso una rápida transición del caso (a) al (b) de Hund.

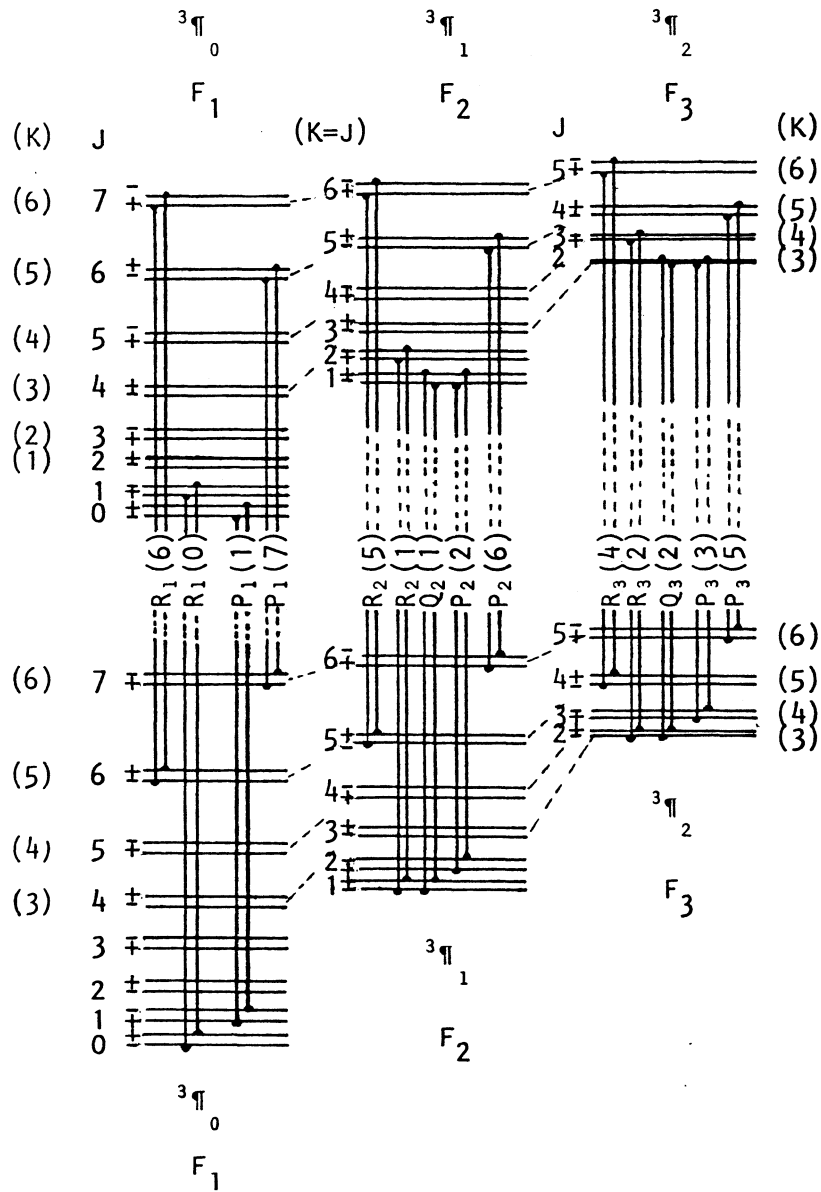


figura 13

II. 4. Ganancia de las transiciones electrónicas en moléculas diatómicas

II. 4, a. Fórmula general para la ganancia de transiciones electrónico-vibro-rotacionales y dependencia con la temperatura del gas

Se sabe que la temperatura de operación de los láseres gaseosos afecta significativamente la potencia de emisión de los mismos. Como ejemplos podemos decir que en el caso del láser de He-Ne, al aumentar la temperatura aumenta la potencia, es decir, aumenta la ganancia de la transición, mientras que en láseres como los de N₂ y CO, una disminución de la temperatura permite acrecentar la potencia de salida.

No se pretende, en esta sección, detallar la deducción [22] sino, por el contrario, dar una idea sintética del fenómeno.

La expresión clásica para la ganancia en el centro de línea (para $\nu = \nu_0$) es:

$$k(\nu_0) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda_0^2}{\Delta\nu} \frac{g' A}{4\pi} \left(\frac{N'}{g'} - \frac{N''}{g''} \right) \quad (16),$$

donde A = coeficiente de Einstein para la transición considerada

N' = población del nivel láser superior

N'' = población del nivel láser inferior

g' = peso estadístico del nivel superior

g'' = peso estadístico del nivel inferior

De acuerdo al análisis hecho por V. M. Kaslin y G. G. Petrash [21] la ganancia de una transición electrónico-vibro-rotacional



se puede representar en la forma:

$$\begin{aligned}
 k(\nu_0) = & \frac{g_n}{g_n^s + g_n^a} \frac{hc^4}{8\pi k} \sqrt{\frac{M}{2\pi k}} \frac{A_{\nu'} q_{\nu'\nu''}}{\nu_0^3 \sqrt{T_{\text{mol}}}} S_{J',J''} \times \\
 & \times \left\{ \frac{B_{\nu'}^i N_{\nu'}^i}{T_r^i} \frac{\exp [(-B_{\nu'}^i hc/kT_r^i) J'(J'+1)]}{\exp [(-B_{\nu'}^i hc/kT_r^i) \Omega'(\Omega'+1)]} - \right. \\
 & \left. - \frac{B_{\nu'}^{ii} N_{\nu'}^{ii}}{T_r^{ii}} \frac{\exp [(-B_{\nu'}^{ii} hc/kT_r^{ii}) J''(J''+1)]}{\exp [(-B_{\nu'}^{ii} hc/kT_r^{ii}) \Omega''(\Omega''+1)]} \right\} \quad (17) ,
 \end{aligned}$$

donde $q_{\nu',\nu''}$ es el factor de Franck-Condon y $S_{J',J''}$ está relacionado con el factor de Hönl-London. Para derivar la expresión (17) se han realizado algunas suposiciones: 1°) Se supuso que se satisfacía la aproximación de Born-Oppenheimer (ecuación (1)); 2°) Que la molécula es un trompo rígido simétrico; 3°) Que el acoplamiento del momento angular de los electrones corresponde al caso (a) de Hund (Sección II.3.b.); 4°) Que la distribución de moléculas entre los subniveles vibracionales es del tipo de Boltzmann.

El factor $g_n / (g_n^s + g_n^a)$ que aparece en la ecuación (17) es significativo sólo en moléculas simétricas con núcleos idénticos (N_2, O_2, \dots) gobierna la secuencia de intensidades en espectros moleculares de emisión. (Los supraíndices \underline{a} y \underline{s} corresponden a los estados antisimétricos y simétricos, respectivamente). La secuencia depende de la naturaleza de la

transición, es decir, de las propiedades de los niveles activos:

- a) para estados $\Lambda = 0$ (estados Σ) este factor es el responsable de la alternancia entre líneas fuertes y débiles con cada número J , por ejemplo, todas las líneas con número par de J son fuertes, y las que corresponden a J impar, débiles.
- b) para estados con $\Lambda \neq 0$ (estados Π, Δ, \dots ,) cada subnivel rotacional emite dos líneas (doblete Λ) una de las cuales es débil y la otra fuerte.

Se llega a la ecuación (17) suponiendo que después del pulso de excitación, la distribución entre los grados de libertad de traslación permanece invariable y la distribución entre los subniveles rotacionales de diferentes estados puede ser descripta por la fórmula de Boltzmann con una temperatura definida. Como consecuencia, la expresión (17) incluye tres temperaturas: T_{mol} (representa la distribución de moléculas entre los grados de libertad vibracionales, descriptos por la fórmula de Maxwell), T_r' y T_r'' (describen la distribución de Boltzmann de moléculas entre los subniveles rotacionales de los niveles vibracionales activos superior e inferior).

Si la duración de la relajación rotacional, en los niveles vibracionales en cuestión, es considerablemente menor que el tiempo de decaimiento de los mismos (relajación rotacional rápida), en todos los niveles vibracionales se establece una distribución de Boltzmann de los subniveles rotacionales con una temperatura $T = T_r = T_{mol}$. En caso contrario (relajación rotacional lenta), los valores de T_r' y T_r'' pueden diferir entre sí y además de T_{mol} .

Supondremos, de ahora en más, que los niveles activos de una molécula son excitados por impacto electrónico directo a partir del estado fundamental y podemos suponer formalmente que en ambos casos límites de relajación rotacional, la distribución de población entre todos los estados está descripta por una temperatura que es la del gas $T = T_{mol}$.

Teniendo esto presente podemos reescribir la ecuación (17) como:

$$k(\nu_0) = Q \sqrt{M} \frac{g_n}{g_n^s + g_n^a} \frac{A_{\nu'} q_{\nu' \nu''}}{\nu_0^3 T \sqrt{T}} B_{\nu}'' N_{\nu}'' S_{J' J''} \times$$

$$\times \left\{ a \frac{\exp [(-B_{\nu}^i hc/kT) J' (J' + 1)]}{\exp [(-B_{\nu}^i hc/kT) \Omega' (\Omega' + 1)]} - \right.$$

$$\left. - \frac{\exp [(-B_{\nu}'' hc/kT) J'' (J'' + 1)]}{\exp [(-B_{\nu}'' hc/kT) \Omega'' (\Omega'' + 1)]} \right\} \quad (18) ,$$

donde $Q = hc^4/8\pi k(2\pi kN^*)^{1/2}$; N^* es el número de Avogadro;
 $a = N_{\nu}^i B_{\nu}^i / N_{\nu}'' B_{\nu}''$ es el coeficiente de inversión vibracional.

Queda claro de la ecuación (18) que la expresión de la ganancia incluye una dependencia explícita con la temperatura. Sin embargo, algunas de las cantidades en esta ecuación pueden depender implícitamente de la temperatura.

El valor de la ganancia y la ocurrencia de inversión de población están gobernados por la diferencia que aparece entre llaves en la expresión (18) , la cual depende fuertemente del parámetro a . Este parámetro depende fundamentalmente de la relación N_{ν}^i / N_{ν}'' , y a su vez, N_{ν}^i y N_{ν}'' están gobernadas por las condiciones de excitación y decaimiento.

La dependencia de la ganancia de un láser con la temperatura

varía de acuerdo al mecanismo de inversión de población.

Supondremos que los niveles activos son excitados por impacto electrónico directo a partir del estado fundamental y que decaen emitiendo radiación espontánea. Consecuentemente, supondremos que N_V^I y N_V^{II} son independientes de la temperatura. Una comparación de los resultados de tales cálculos con los datos experimentales revela en qué casos se justifica esta suposición, de tal manera que puede identificarse el mecanismo de inversión de población.

La ecuación (18) muestra que la dependencia temporal de la ganancia varía línea a línea. Es interesante considerar el comportamiento del máximo valor de la ganancia, es decir, de $J_{\text{máx}}$.

Si suponemos en forma aproximada que los factores de Hönl-London aumentan linealmente con J^I , y si usamos las expresiones para $J_{\text{máx}}$ que aparecen en la referencia [21], reemplazando en la ecuación (18) se puede demostrar que en el caso de altos coeficientes de inversión vibracionales ($a \gg 1$), la máxima ganancia de todas las ramas puede aproximarse satisfactoriamente por:

$$k_{\text{máx}}(\nu_0) \approx \frac{\alpha \Delta N_V}{T}$$

Entonces, para altos valores de a , la ganancia en el máximo de la distribución rotacional es, en forma aproximada, inversamente proporcional a la temperatura del gas. Esto es debido a la influencia de dos factores: 1) dependencia con la temperatura, del ancho de línea Doppler, 2) redistribución de la población entre los subniveles rotacionales de los niveles vibracionales activos.

Si a es cercano a la unidad, habrá que incluir el segundo término dentro del corchete de la expresión (18). En este caso la dependencia de la ganancia con la temperatura es muy compleja y son necesarios cálculos específicos para cada caso.

II. 5. Mecanismos de excitación de la molécula de N_2

II. 5. a. Descargas eléctricas en gases

Las descargas eléctricas en gases pueden ser de dos tipos: continuas o pulsadas. Debido a que en nuestros experimentos se utilizaron descargas pulsadas, es que describiremos brevemente las características de esta última. En las descargas pulsadas un abrupto frente de tensión suficientemente alto provoca la ruptura del gas que termina luego tan bruscamente como empezó, comportándose la corriente en forma similar.

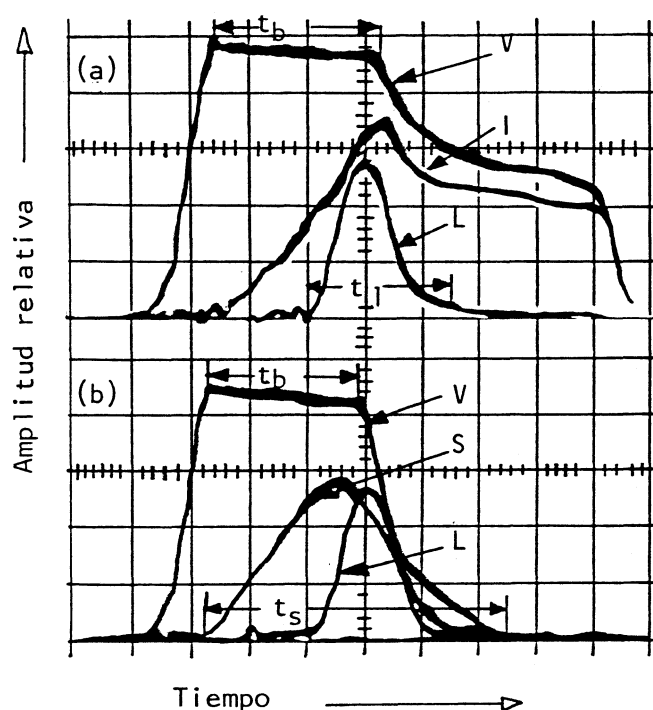
La tensión de ruptura V_r depende del gas, de la presión del mismo y de la separación de los electrodos, o dicho de otra forma, depende del gas, de la presión y del cociente E/p . Siempre que el campo eléctrico sea uniforme y que el producto de la presión por la distancia entre electrodos sea menor que 150 torr.cm , se cumple la ley de Paschen, que dice que el V_r es sólo función del producto $p.d$.

Una vez establecido el potencial V_r entre los electrodos, transcurre un cierto tiempo, llamado tiempo de ruptura (t_r), durante el cual la tensión crece hasta un valor determinado por la inductancia y la resistencia del circuito y por la energía que entregue la fuente. Luego del rápido crecimiento inicial de la tensión, llega el instante de la ruptura del gas, caracterizado por una drástica reducción de la resistencia en el canal de descarga, por lo que la tensión cae prácticamente a cero, tomando en ese instante la corriente su máximo valor. Esta decae luego exponencialmente de acuerdo a la constante de tiempo del circuito.

Los resultados del trabajo realizado por P. K. Cheo y H. G. Cooper [3] con descargas pulsadas en CO se muestran en la fig. 14.

Durante el período de ruptura, el cociente E/p puede tomar grandes valores (próximos a 200 V/cm.torr) determinando el grado de ioni-

zación y excitación que se produce dentro del gas. Este cociente gobierna la energía ganada por un electrón en un camino libre medio.



- (a) V tensión, I corriente
y L pulso láser para
 $t_{\text{bomb}} > t_b$.
- (b) V tensión, S pulso de
luz espontáneo y L in-
tensidad láser para
 $t_{\text{bomb}} \approx t_b$.

La escala temporal es
de $0.2 \mu\text{s}/\text{cm}$

figura 14

Sería de interés conocer la distribución de energía de los electrones en la descarga. Si bien no existe bibliografía sobre medidas experimentales de esta función, ni de la energía media de los electrones en moléculas diatómicas, W. L. Nigahan [23] realiza un cálculo de dichas funciones resolviendo numéricamente la ecuación de transporte de Boltzmann [24], [25] para condiciones de descarga a bajas presiones en N_2 , CO y CO_2 , uti-

lizando datos de secciones eficaces de excitación dados en las referencias [26], [27], y [28] . Los resultados de los cálculos muestran que la función distribución de energía de los electrones es altamente no Maxwelliana. Sin embargo, una medida cuidadosa de la composición del gas y de la relación E/N es usualmente accesible y, si las acoplamos con los resultados del presente análisis, nos permite evaluar la energía media de los electrones, la transferencia de potencia fraccional electrónica y las tasas de excitación vibracional electrón-molécula.

II. 5. b. Secciones eficaces de excitación

Al desconocimiento de la distribución de energía de los electrones, que dificulta el entendimiento de los mecanismos de excitación de la molécula de N_2 , se le suma la discrepancia entre los valores teóricos y experimentales de las secciones eficaces de excitación para los distintos niveles electrónicos obtenidos por varios autores.

De los seis niveles electrónicos del N_2 mostrados en la figura 12, sólo el $C^3\Pi_u$ tiene una sección eficaz de excitación lo suficientemente conocida como para construir un modelo teórico preciso. Las demás transiciones (principalmente las I.R.) involucran estados electrónicos con funciones de excitación poco o nada conocidas, haciendo casi imposible el estudio de los procesos de excitación de los mismos.

Varios autores se han dedicado al estudio de las secciones eficaces, tanto teórica como experimentales de varios estados electrónicos. En particular, en un trabajo presentado por Cartwright et al [29], se comparan los resultados teóricos de éste con los experimentales realizados por otros autores .

En el caso del estado $C^3\Pi_u$, la sección eficaz teórica concuerda muy bien con las experimentales. La pequeña diferencia existente

entre ellas puede deberse a una pequeña contribución del estado $E^3\Sigma_g^+$ al $C^3\Pi_u$, debido a un proceso de cascada.

Respecto al estado $A^3\Sigma_u^+$, la sección eficaz calculada por Cartwright muestra un corrimiento de 5 a 6 eV respecto de la calculada por Borst [29]. La diferencia se puede explicar debido a que este último utiliza un método experimental "del haz molecular" que es razonablemente bueno para estados que no reciben contribución de cascada, pero que no refleja la realidad en casos en que el estado recibe amplia contribución de cascada de estados superiores, como es el caso del $A^3\Sigma_u^+$.

Algo similar ocurre con el estado $B^3\Pi_g$. La sección calculada por Stanton y St. John [29] es mucho mayor que la calculada por Cartwright, debido a la gran contribución de cascada a ese estado, que afecta los resultados experimentales. Un total de seis estados tripletes decaen por cascada al estado B, produciendo una población vibracional sustancialmente diferente que la producida por impacto electrónico directo.

Resumiendo, excepto para el estado C, las secciones eficaces de excitación presentadas por Cartwright difieren de las experimentales halladas por otros autores. Todas las secciones teóricas resultaron menores que las experimentales y muchas de aquellas alcanzan su máximo valor a energías electrónicas mayores que las previamente informadas. Esto dificulta en gran parte el entendimiento de los mecanismos de excitación de la molécula de N_2 .

II. 5. c. Posibles mecanismos de excitación del Primero y Segundo Sistema Positivo del N_2

Como sabemos, este tema siempre fue motivo de extensas discusiones. No existen datos precisos que permitan definir sin equivocaciones el

mecanismo por el cual se logra inversión de población de los niveles superiores del Primer y Segundo Sistema Positivo.

La emisión espontánea de ambas transiciones comienza con la crecida del pulso de corriente. El sistema U.V. operará en forma super-radiante sin los espejos que conforman habitualmente la cavidad, pero para obtener oscilación con la baja ganancia que posee la transición I.R. , es necesario contar con una cavidad que sirva de realimentación.

Según la referencia [30], la diferencia de ganancia entre los dos sistemas da origen a la diferencia temporal, entre las salidas láser U.V. e I.R. , que se muestra en la fig. 15:

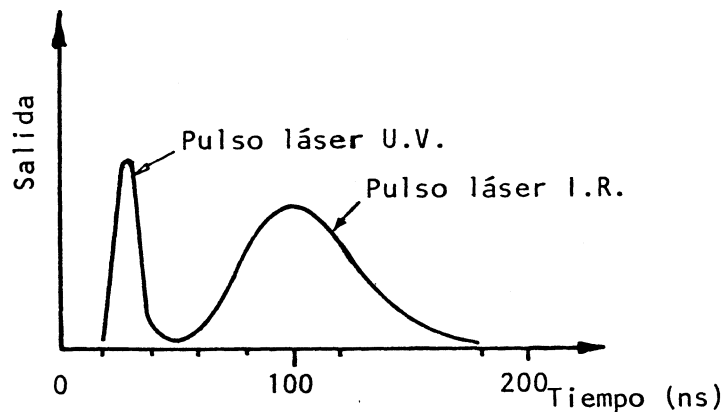


figura 15

Un mecanismo propuesto para explicar la superpoblación del nivel C es la excitación a niveles superiores los que, por desexcitación no radiativa o en cascada por emisión de radiación, pueblan al C . Otro, pue-

de ser la formación de iones N_2^+ o la disociación en átomos del N , los que, por recombinación poblarán el C . En la fig. 16 se hace un análisis

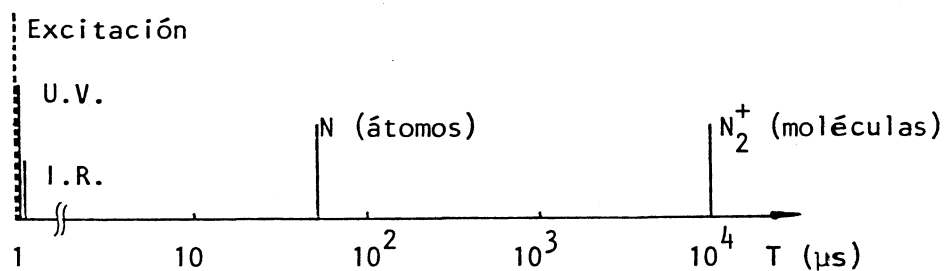


figura 16

temporal de la radiación emitida [13], destacando el tiempo de formación de iones de N_2^+ y el de disociación de la molécula.

Dado que la emisión láser U.V. se produce durante la crecida del pulso de excitación, es obvio que los dos últimos procesos nombrados no son responsables de la inversión de población ya que ocurren mucho después.

El mecanismo de impacto molecular resonante propuesto por Mathias y Parker [2], en 1963, no puede dar cuenta, entre otras cosas, del aumento de ganancia con la disminución de la temperatura de operación. Los autores sostenían que en la descarga, el impacto de los electrones con moléculas en el estado fundamental excitaba preferencialmente el sistema

de estados singletes, ya que no se requería cambio de multiplicidad. Muchas de estas decaían al primer estado singlete excitado ($a^1\Pi_g$) que no está conectado ópticamente con el nivel $A^3\Sigma_u^+$ y además es débilmente metaestable. Cuando moléculas en el nivel $a^1\Pi_g$ chocan con las que están en el estado fundamental, llevan a éstas al estado $B^3\Pi_g$, quienes luego decaen al $A^3\Sigma_u^+$.

Otro mecanismo propuesto es el de producción indirecta (un proceso resonante) de un ión N_2^- en el estado $^2\Sigma_g^+$ quien rápidamente (10^{-16} segundos) decae al estado $C^3\Pi_u$ de la molécula neutra. A pesar de ser un proceso indirecto, el hecho de ser extremadamente rápido y el de tener una sección transversal con un gran pico de absorción en 11,48 eV, (valor muy próximo al del estado $C^3\Pi_u$), permitirá superar las dificultades de los mecanismos ya propuestos. Sin embargo resta demostrar que la desexcitación de éste es selectiva respecto al C (hasta el momento se ha determinado su decaimiento al fundamental de la molécula estable) y, producirse ésta, que la probabilidad de población de ambos niveles del desdoblamiento Λ sea semejante en ambos casos, de manera de reproducir lo mostrado en la fig. 10 .

Finalmente, mencionaremos que los hechos de encontrar emisión espontánea a partir del nivel láser superior $C^3\Pi_u$, inmediatamente de comenzado el pulso de corriente de excitación, y emisión superradiante durante el tiempo de crecida del pulso de excitación, constituyen una fuerte evidencia de que la excitación del estado $C^3\Pi_u$ es por impacto electrónico directo.

La detección de emisión espontánea del nivel $B^3\Pi_g$ en el comienzo del pulso de corriente de excitación sugiere también una excitación selectiva por impacto electrónico directo para dicho estado.

Suponiendo que ambos niveles láser $C^3\Pi_u$ y $B^3\Pi_g$ son excitados en colisiones inelásticas electrónicas directas que causan una transición

vertical del nivel fundamental hacia ambos estados tripletes (como lo indica el principio de Franck-Condon) y recordando la fig. 11 , se puede deducir cualitativamente que debido a que las separaciones internucleares del equilibrio de los estados B y C son mayores que la del estado fundamental, la excitación del C será fundamentalmente a los bajos números cuánticos, mientras que para el estado B será hacia los números cuánticos más altos.

Cuantitativamente, la probabilidad de excitación de cada nivel vibracional de los estados B y C a partir del fundamental $\chi^1 \Sigma_g^+$ ($v'' = 0$) es aproximadamente proporcional al factor de Franck-Condon.

Según lo expresado en el apartado II.5.b es muy difícil encontrar acuerdo entre las secciones eficaces medidas y calculadas. Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos por Zapesochnyi [31], la sección eficaz total del estado B es mayor que la total del estado C (fig. 17).

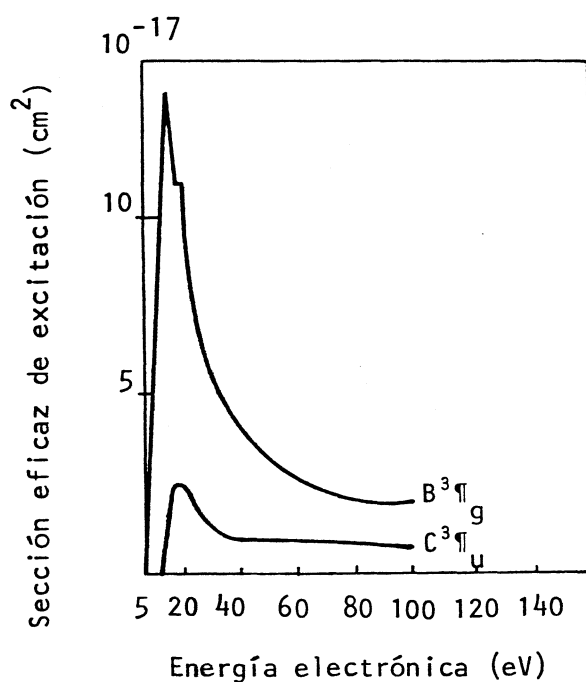


figura 17

Presentado así el problema, parece imposible producir inversión de población entre los estados C y B por excitación por impacto electrónico a partir del estado fundamental bajo cualquier condición de descarga. Sin embargo para saber si es realizable o no la inversión de población, es la magnitud de la sección eficaz de los niveles vibracionales "individuales" de cada estado electrónico $C^3\Pi_u$ y $B^3\Pi_g$, la que debe tenerse en cuenta.

Willett [30] calcula las secciones eficaces individuales para los niveles vibracionales de los estados C y B a 35 eV, obteniendo los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} Q_{00}(C^3\Pi_u) &> Q_{01}(B^3\Pi_g) \\ &> Q_{00}(B^3\Pi_g) \\ Q_{01}(C^3\Pi_u) &> Q_{00}(B^3\Pi_g) \end{aligned}$$

donde $Q_{v',v''}$ es la sección eficaz individual del nivel v' a partir de v'' .

El hecho de que, habiendo gran cantidad de trabajos sobre el tema, se haya observado emisión láser sólo en las transiciones de $v' = 0$ (del C) a $v' = 0$ y 1 (del B) y de $v' = 1$ (del C) a $v' = 0$ (del B) apoya la suposición de que el mecanismo de excitación es por impacto electrónico directo.

Respecto al Primer Sistema Positivo, el hecho de encontrar emisión espontánea a partir del estado $B^3\Pi_g$ durante la crecida del pulso de corriente indica que la excitación es por impacto electrónico directo a partir del estado fundamental, con alguna posible contribución por decaimiento radiativo rápido del estado $C^3\Pi_u$. El retraso que existe entre el pulso superradiante U.V. y el comienzo del pulso láser I.R. (fig. 15) se debe al tiempo que emplea este último para realimentarse dentro de la cavidad [30]. No está relacionado con ningún retraso en el proceso de excitación del nivel láser supe-

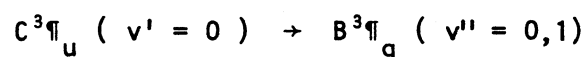
rior ni con ningún proceso de despoblación que involucre el nivel láser inferior.

Refiriéndonos a la fig. 11 vemos que debido al desplazamiento de la distancia internuclear de equilibrio, las transiciones verticales a partir del estado fundamental poblarán predominantemente niveles vibracionales superiores a $v = 4$ del estado $A^3\Sigma_u^+$ y los más bajos del estado $B^3\Pi_g$. La única forma de poblar los niveles cuánticos vibracionales más bajos del estado $A^3\Sigma_u^+$ es por procesos radiativos desde el nivel láser superior y por procesos colisionales desde otros estados. Ambos procesos serán mucho más lentos que el proceso de excitación del estado $B^3\Pi_g$ por impacto electrónico. Durante el período de "ruptura" de la descarga, cuando la excitación del nivel láser $A^3\Sigma_u^+$ es insignificante y cuando la distribución de energía de los electrones está corrida hacia valores más altos, la inversión de población entre los niveles $B^3\Pi_g$ y $A^3\Sigma_u^+$ es alcanzada fácilmente.

Willet [30] calcula los productos entre los coeficientes de tasas de excitación $q_{0v'}$ y probabilidad de emisión $q_{v'v''}$ para las bandas láser I.R. . Los resultados se muestran en la Tabla 0 .

Se ha informado oscilación láser en doce de las dieciseis bandas listadas en la Tabla 0 . Sorpresivamente, algunas de las transiciones que tienen un valor relativamente alto del producto $q_{0v'} \cdot q_{v'v''}$ no han sido observadas, mientras que las bandas 0-0 y 0-1 (quienes presentan productos relativamente pequeños) son obtenidas fácilmente.

Parece probable que la cascada U.V. superradiante:



tenga un considerable efecto sobre la tasa de excitación de los niveles vibracionales del estado B , y consecuentemente afecte a través de la interacción con las transiciones I.R. , el grado de inversión que es posi-

ble alcanzar en varias transiciones del Primer Sistema Positivo. Esto surge debido a la incapacidad del estado metaestable $A^3\Sigma_u^+$ (~ 1 ms) de decaer

$q_{0v'} \cdot q_{v'v''}$ (unid. arb.)	$v' - v''$	$\lambda_{vac} [\mu]$ [5 , 13 , 17]
30	3 - 1	0.7574 - 0.7627
27	4 - 2	0.7485 - 0.7504
26	1 - 0	0.8836 - 0.8911
19	2 - 1	0.8656 - 0.8725
18	2 - 0	0.7714 - 0.7755
16	3 - 3	0.9599
13	4 - 1	-
11	1 - 3	1.43
11	4 - 4	-
10	2 - 2	-
9	1 - 4	-
8	0 - 0	1.0439 - 1.0538
8	0 - 1	1.2306 - 1.2350
7	2 - 4	1.3646
7	1 - 2	1.1933
5	0 - 2	1.4983

TABLA 0

en una escala temporal comparable a la vida media del nivel láser $B^3\Pi_g$ ($\sim 1\mu s$).

En el párrafo IV.3 se tratará con más detalle la interacción entre los sistemas 2^+ (U.V.) y 1^+ (I.R.) de la molécula de nitrógeno.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

III. 1. Introducción

En este capítulo se enumerarán los diferentes arreglos experimentales y los instrumentos utilizados en las experiencias que se detallan en el Capítulo IV.

Comenzaremos por describir el montaje experimental usado para la obtención de registros espectroscópicos tanto a temperatura ambiente como de aire líquido. Luego se detallarán los dispositivos experimentales utilizados en el estudio de la interacción entre el Primer y Segundo Sistemas Positivos y en el estudio de la salida láser a altas frecuencias de excitación.

Posteriormente se hablará del sistema de detección y de los instrumentos usados en las mediciones eléctricas, para luego pasar a describir los circuitos eléctricos.

III. 2. Montajes experimentales

III. 2. a. Convencional de descarga axial

El montaje usado en las experiencias se esquematiza en la fig. 18. Consiste de un tubo de descarga axial con electrodos "fríos" de tungsteno recubierto con indio, lo que permite operar con altas corrientes sin que se desgasten y sin introducir sustancias contaminantes. El tubo terminaba en ventanas orientadas aproximadamente en ángulo de Brewster, lo que permitía disminuir las pérdidas dentro de la cavidad. Un encamisado de vidrio ofrecía la posibilidad de refrigerar el tubo con aire líquido para aumentar, de esta manera, la ganancia de la emisión estimulada.

En algunas experiencias se rodeó al tubo con una camisa metálica

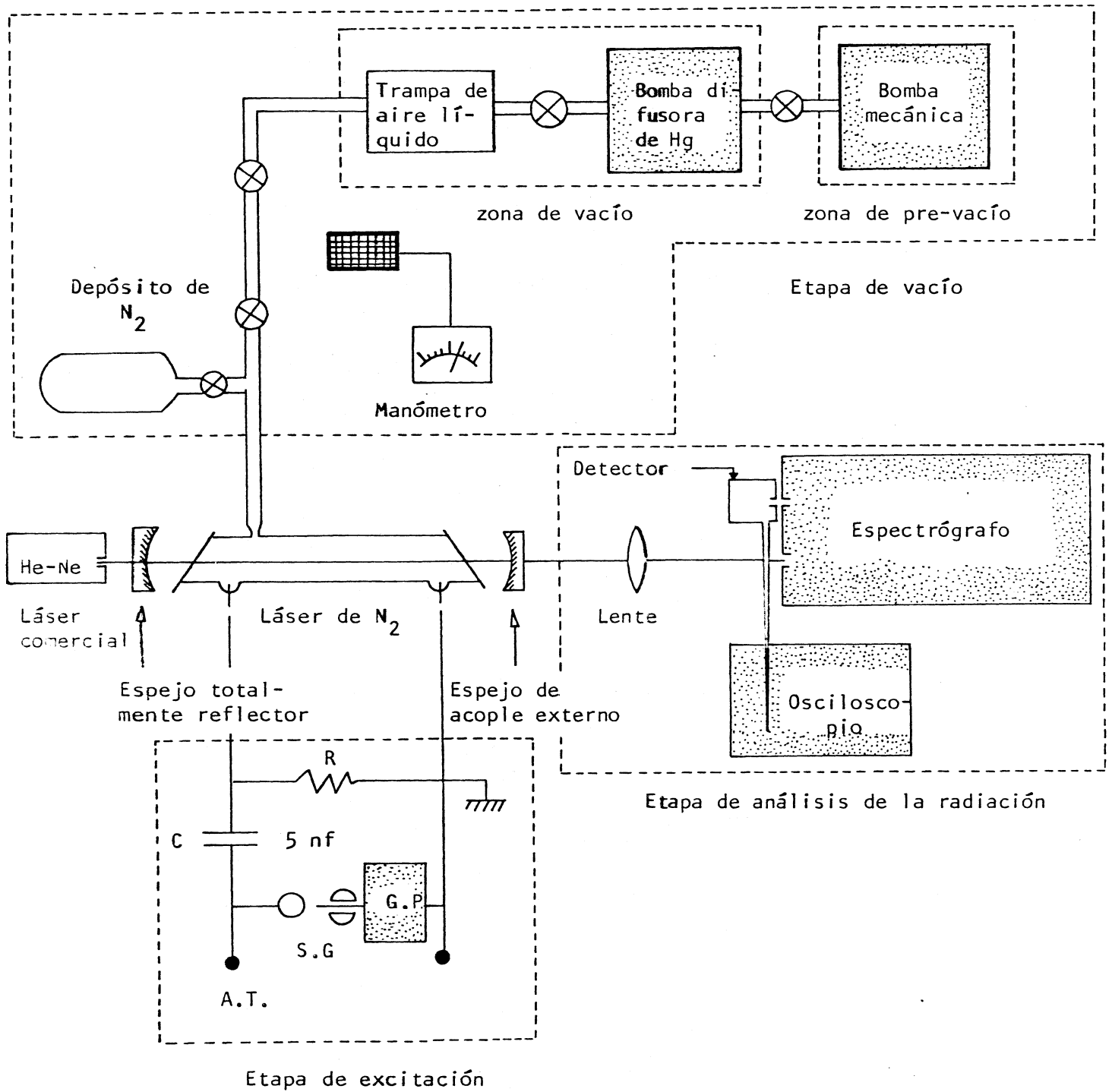


figura 18

conectada al electrodo de tierra para proveerle un retorno coaxial a la corriente y reducir así la inductancia del circuito. Estos detalles pueden verse en la fig. 19:

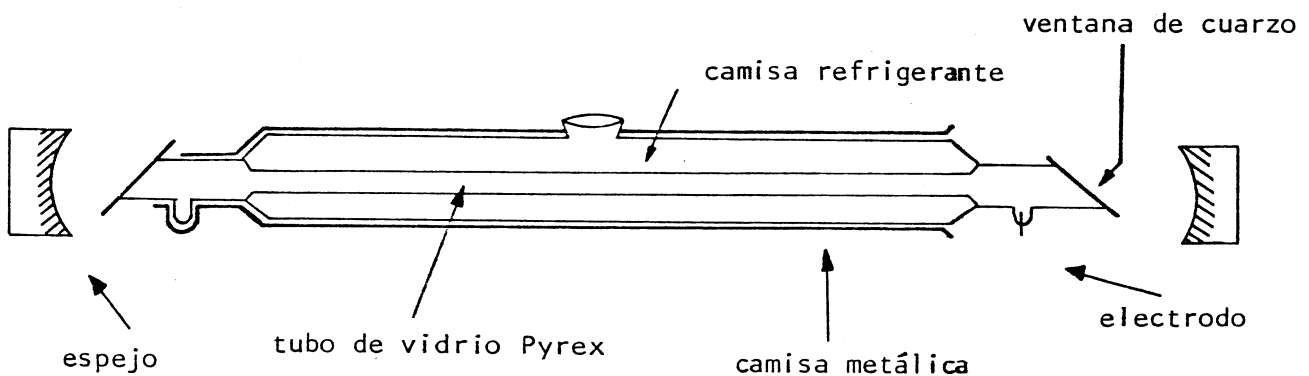


figura 19

Se usaron tubos de vidrio de distintos diámetros internos (3 a 15 mm) y de diferentes longitudes activas (50 a 133 cm).

El canal de descarga fue evacuado mediante un sistema de vacío de tipo convencional que consta de una bomba mecánica de dos etapas con un caudal de 150 lit/ min junto con una bomba difusora de mercurio con lo que se lograban presiones de hasta 10^{-4} mm de Hg .

Como medio activo se usó nitrógeno comercial (90% de pureza en volumen). Mediante llaves intercaladas convenientemente se podía controlar la presión de trabajo que variaba entre 0,25 y 2 torr , correspondiendo las presiones más bajas a la emisión U.V. y las más altas a I.R. La presión se midió utilizando un medidor de termocupla marca Teledyne VH-4

con cabeza DV - 24 calibrada en un rango de 10^{-1} hasta 10 torr.

La cavidad óptica para el I.R. estaba limitada por espejos cóncavos de oro de 1,5 m de radio de curvatura dispuestos en una configuración casi confocal, con reflectividades del 100% para el posterior y una transmisión promedio del 20% para el espejo de acople al exterior.

Para la cavidad U.V. se usaron espejos cóncavos de aluminio del mismo radio de curvatura y de similares transmisiones. En el caso de emisión superradiante sólo se trabajó con el espejo del 100% de reflectividad.

Los espejos estaban colocados en montajes que permitían su alineación mediante tornillos micrométricos; dicha alineación se realizó mediante un láser de He-Ne comercial.

El montaje mostrado en la fig. 18 provisto de una lente cilíndrica de cuarzo de distancia focal apropiada que enfocaba el haz en la ranura de entrada de un espectrógrafo, constituía el dispositivo básico para la obtención de registros espectroscópicos.

III. 2. b. Para el estudio de la interacción entre el Primer y Segundo Sistema Positivo

En esta experiencia se trata de estudiar la influencia que, sobre la emisión I.R. (sistema 1^+) ejerce la emisión U.V. (sistema 2^+). La idea básica, que será explicada más detalladamente en el Capítulo IV, era inhibir la emisión U.V. ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) para estudiar en esas circunstancias la emisión láser I.R. ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$). Se esperaba, de acuerdo a nuestras suposiciones que, al no permitir la emisión estimulada U.V. , disminuyera la intensidad de la emisión I.R. .

El equipo experimental para llevar a cabo tales experiencias era,

básicamente, el detallado en el parágrafo III.2.a . Sin embargo, para inhibir la realimentación de emisión estimulada, fueron colocados dos filtros intracavidad, uno a cada extremos del tubo. Poseían una transmisión que caía a cero por debajo de 4500 \AA , y llegaba a un máximo del 80% en la zona de $1,2 \mu\text{m}$. Dichos filtros fueron orientados en un ángulo de Brewster para evitar pérdidas por reflexión.

Para evaluar las posibles pérdidas introducidas por dos elementos intracavidad, como son los filtros, se estudió en qué porcentaje disminuía la salida láser cuando se colocaban en su lugar dos láminas de cuarzo intracavidad, del mismo espesor que aquéllos, orientadas de la misma manera.

III. 2. c. Para el estudio a altas frecuencias de excitación

Básicamente, el montaje utilizado en este caso es el mostrado en la fig. 18 salvo por algunas modificaciones introducidas en la etapa de análisis de la radiación y por el reemplazo del circuito de descarga convencional por otro de alta frecuencia de excitación.

El objeto de la experiencia era excitar axialmente un láser de N_2 a una frecuencia de repetición variable y máxima de 5 KHz para analizar la variación de la salida láser con la frecuencia de excitación.

Las descargas en el tubo se realizaban a través de una válvula tiratrón de hidrógeno 5C22 . Para evitar complicaciones en el circuito de excitación por efecto del calentamiento, se modularon las descargas de alta frecuencia en paquetes de pulsos de frecuencia variable entre 1 y 30 Hz y de duración máxima 4 ms .

Dependiendo de la alta frecuencia seleccionada, cada paquete

puede contener de 1 a 30 pulsos como máximo. La emisión del láser de N_2 a alta repetición está determinada por las condiciones en que se encuentre el gas en el momento de la descarga, es decir, dependerá del tiempo que haya transcurrido desde la excitación previa.

El nuevo circuito de descarga será detallado en la sección III.5.

III. 3. Instrumentos utilizados para la detección y registro de espectros

Para la detección de emisión estimulada en el I.R. se usó un detector fotoresistivo de S Pb cuya máxima respuesta a $25^\circ C$ correspondía a los $2,5 \mu m$ aproximadamente, y con una constante de tiempo de $120 \mu s$.

Aunque la respuesta espectral de esta superficie cae considerablemente para la región U.V., fue posible detectar con el mismo las bandas 0-0 y 0-1 de Segundo Sistema Positivo.

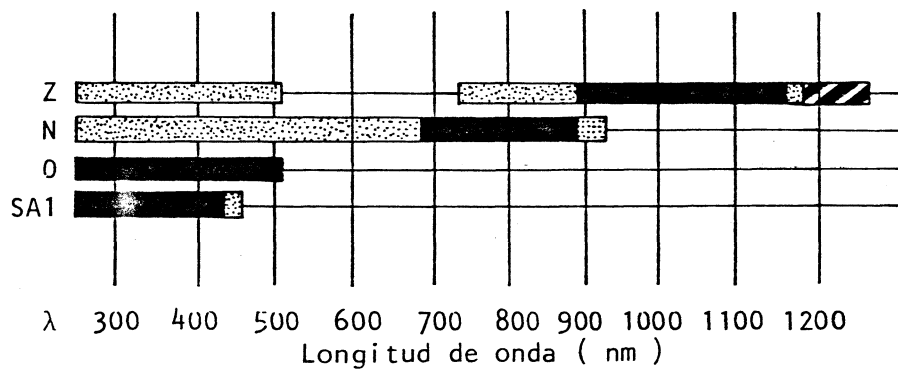
La medición de potencia como así también la caracterización temporal del pulso láser fueron realizadas usando un fotodiodo de silicio EG & G SGD10 (Lite Mike Modelo 560B) de $5 ns$ de tiempo de crecida.

La observación fue realizada con un osciloscopio Tektronix modelo 7904 con las siguientes unidades: 7B 92 A de barrido, 7 A 26 de $1 M\Omega$ y $200 MHz$ de ancho de banda y 7 A 19 de 50Ω y $500 MHz$ de ancho de banda. La escala mínima de tiempo es de $0,5 ns$.

Para individualizar las distintas bandas de emisión se utilizó un espectrógrafo Shimadzu de montaje Ebert, de $3,4 m$ de distancia focal con una red plana de difracción de 600 líneas/mm , de $12 cm$ por $5 cm$ de área rayada, con "blaze" en 5000 \AA y "unblaze" en 25000 \AA .

La dispersión en primer orden es de $4,8 \text{ \AA/mm}$. El ancho de la rendija varió, según la potencia disponible en las fuentes, entre 15

y $100 \mu\text{m}$. Los espectros fueron almacenados en placas Kodak tipo IN e IZ (esta última hipersensibilizada en un baño de amoníaco [40]) para la emisión I.R. y 103 a-0 y SA-1 para la emisión U.V. . En la fig. 20 se muestra la región espectral abarcada por las distintas placas fotográficas.



■ Región espectral de mayor sensibilidad

▨ Región de sensibilidad útil

▧ Extensión obtenida con sensibilizado

figura 20

III. 4. Mediciones Eléctricas

Para estudiar el comportamiento eléctrico del sistema fueron utilizados los siguientes elementos:

Las medidas de tensión fueron realizadas utilizando un punta resistiva de alta tensión Tektronix P-6015-1000X de 40 KV de tensión

máxima y 4 ns de tiempo de crecida (conectado a 1 M Ω) .

La corriente que circulaba por el tubo fue observada utilizando una espira de Rogowsky, autointegradora modelo PIM-220 de baja impedancia y 2 ns de tiempo de crecida, calibrada a 1,1 KA/Volt (conectada a 50 Ω).

La visualización fue realizada utilizando un osciloscopio Tektronix modelo 7904, mencionado en la sección III.3 .

III. 5. Circuitos de descarga

Fueron utilizados dos circuitos de descarga distintos: uno convencional de descarga axial y otro para descarga a altas frecuencias.

En la fig. 21 se muestra el circuito de descarga axial tipo convencional.

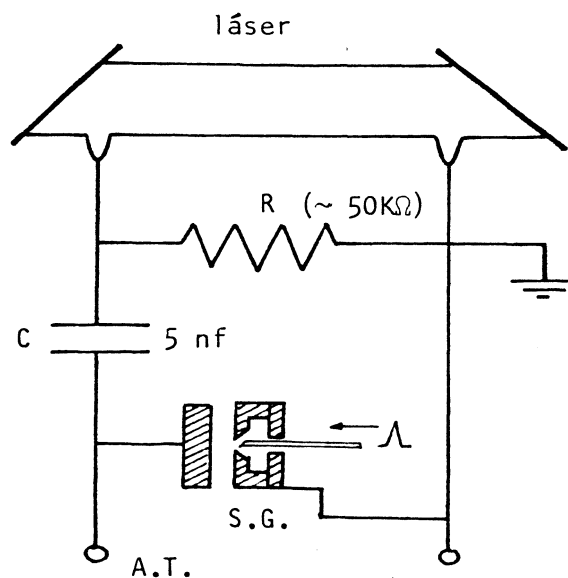


figura 21

Un condensador de 5 nf - 30 KV es cargado con una tensión entre 20 y 25 KV .

El circuito de descarga se cierra mediante el disparo de un pulso de alta tensión y baja corriente (pulso del "trigger"), en la llave utilizada. Como llave se usó un explosor ("spark-gap") de esferas. Este circuito permitía obtener valores pico de corriente entre 600 y 1000 Amperes .

La frecuencia de trabajo era baja, entre 5 y 10 Hz .

Para reducir el tiempo de crecida de la corriente se colocó un condensador pequeño (condensador de transferencia) en paralelo con el tubo de la fig. 21 . Este condensador C' debía ser aproximadamente $C/10$, siendo $C = 5$ nf .

El condensador C' se carga en forma resonante, alcanzando tensiones mayores que la tensión inicial de carga, V . Esto, en determinadas condiciones, mejora el frente del pulso de corriente que circula por el tubo. En nuestro caso, dicho frente redujo su duración a 80 ns .

Este pulso de corto tiempo de crecida favorece la inversión de población del Segundo Sistema Positivo, ya que la vida media del estado $C^3\eta_u$ es de 40 ns aproximadamente a la presión de trabajo.

El circuito utilizado para trabajar con altas frecuencias de excitación es el mostrado en la fig. 22 .

Es del tipo línea, que se descarga sobre el tubo a través de una válvula tiratrón de hidrógeno Philips 5C-22 . La válvula, el condensador de 5 nf y el tubo fueron dispuestos en una configuración del tipo coaxil para disminuir la inductancia.

El circuito equivalente antes del disparo de la tiratrón es el mostrado en la fig. 23 .

Para obtener la tensión suficiente en el condensador desde la

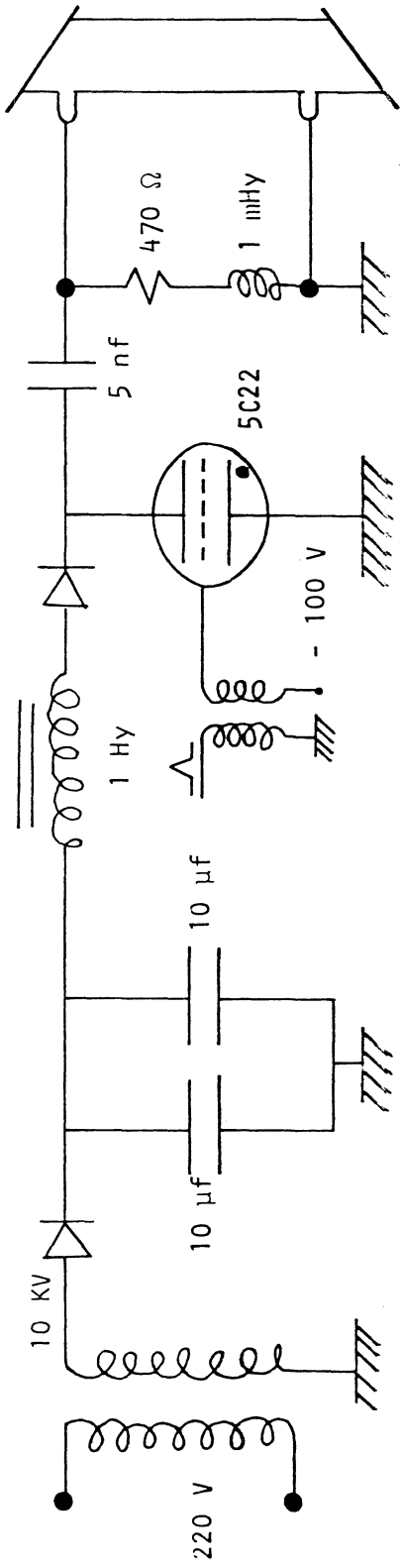


figura 22

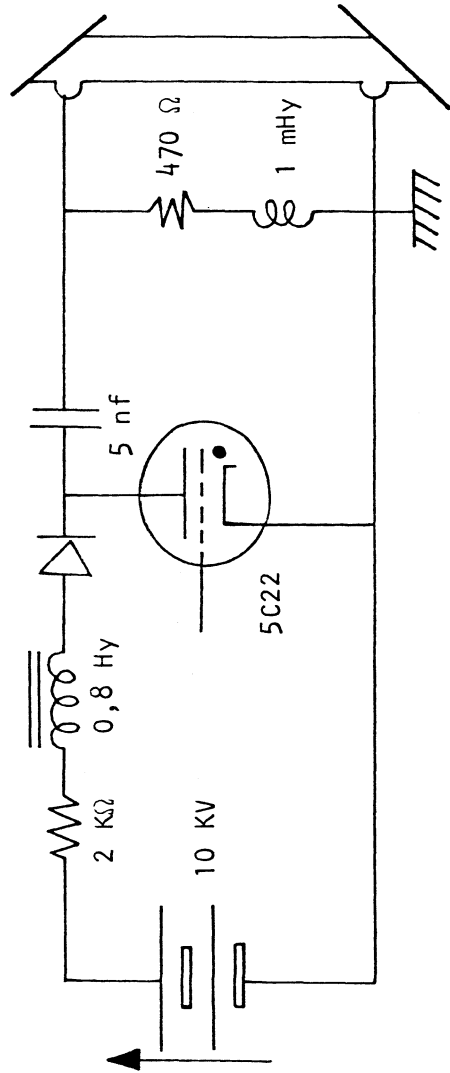


figura 23

fuelle de alta tensión en un tiempo igual a 200 μseg (a la frecuencia de 5 KHz), se lo cargó en forma resonante a través de un inductor. El valor del mismo se fue ajustando para lograr la cresta de la tensión en el tiempo indicado. La inductancia de carga se obtuvo conectando cuatro bobinas de encendido de automóvil en paralelo, con lo que se logró un valor de 0,8 Hy .

De los parámetros del circuito se obtiene que la corriente de carga es oscilatoria amortiguada debido a la resistencia del alambre de las bobinas. Se consigue así una sobretensión - respecto al valor de fuente - que se aprovecha para cargar el condensador. Con el diodo se bloquean las oscilaciones posteriores a la cresta, cuando se descarga el láser a frecuencias de repetición inferiores a la máxima de 5 KHz .

Cabe destacarse que las tensiones logradas en el condensador superan en un 60% a la de la fuente. La sobretensión podría ser de un 100% si las bobinas no tuvieran resistencia de arrollamiento.

A través del bobinado secundario del transformador de pulsos del circuito gatillador de la tiratrón (fig. 22) se polarizó la grilla con una tensión negativa de 100 V , indispensable para lograr el apagado a la máxima repetición.

La tensión efectiva de disparo sobre la grilla es de aproximadamente 250 V pico con un tiempo de crecimiento de 0,5 μseg y una duración media de 2 μseg . Un sobrepulso negativo de unos 100 V a continuación del pico positivo excita la reja durante la descarga facilitando el apagado de la válvula.

El circuito gatillador de la tiratrón fue diseñado para entregar paquetes de pulsos de frecuencia variable entre 1 y 30 Hz y de duración máxima de 4 ms . Dentro de cada paquete, los pulsos podían estar separados por un tiempo τ variable entre 2 y 0,2 ms , como puede verse en la fig. 24-a).

La fig. 24-b) muestra el circuito gatillador propiamente dicho. Una fuente de 350 V carga el condensador de $0,033 \mu\text{F}$ en forma resonante a través de una inductancia de $0,13 \text{ Hy}$.

El transistor funciona como llave abierta que se cierra cuando un pulso de poca intensidad (2 Volts) es aplicado a través de T_1 en la base del transistor. Así el transistor conduce permitiendo que el condensador se descargue, amplificando el pulso de entrada. El pulso ya amplificado pasa por el otro transformador (T_2) llegando con una intensidad de 500 Volts a la grilla de la tiratrón.

Entre el secundario del segundo transformador y la grilla, hay un filtro pasa baja que impide el retorno de pulsos de alta frecuencia e intensidad generados en la grilla, perjudiciales para el resto del circuito gatillador. Esto no impide, sin embargo, el pasaje del pulso excitador que va en sentido contrario.

El pulso que se introduce por la base del transistor es provisto por un circuito que utiliza una combinación apropiada de osciladores y compuertas lógicas.

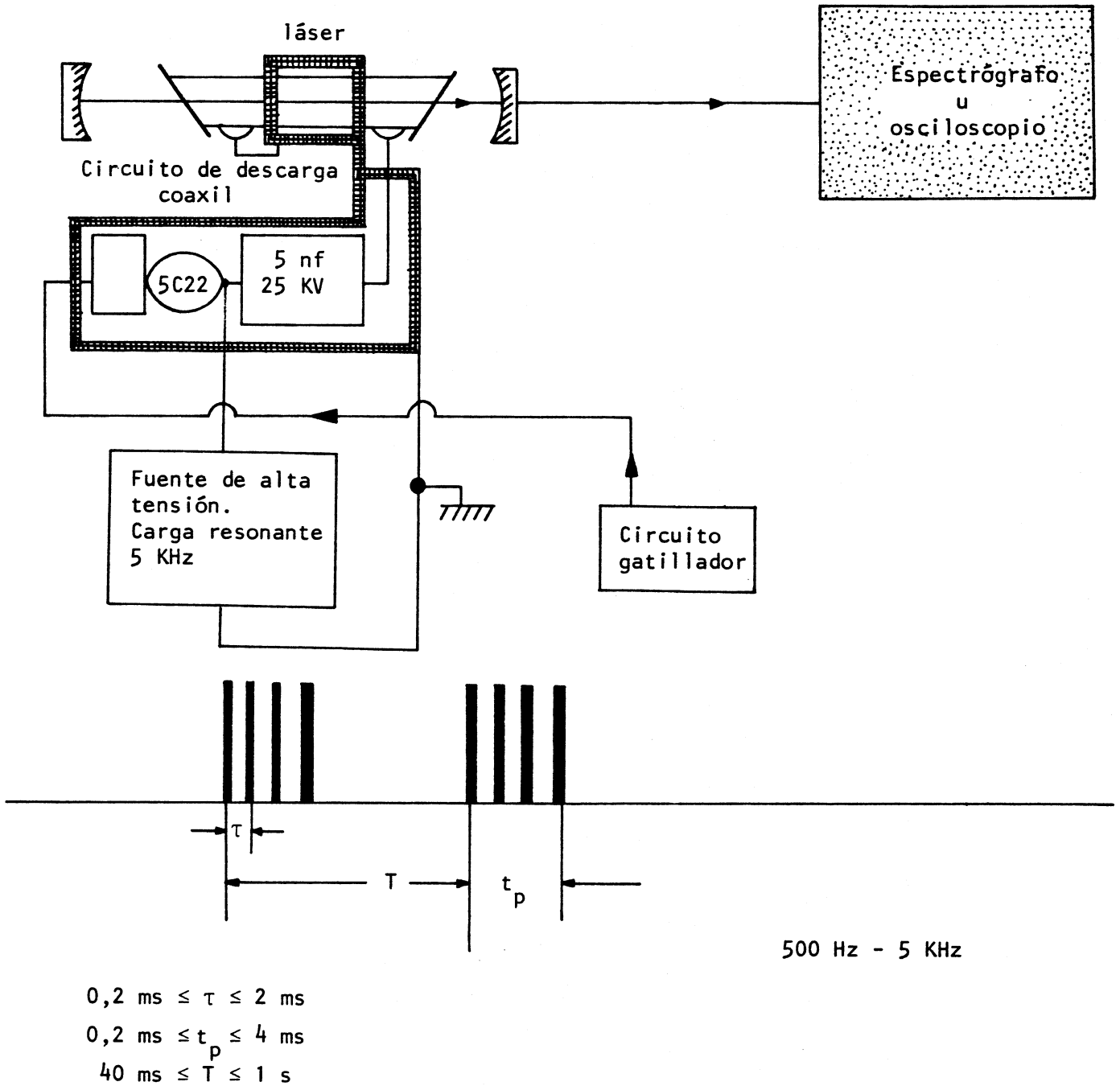


figura 24- a)

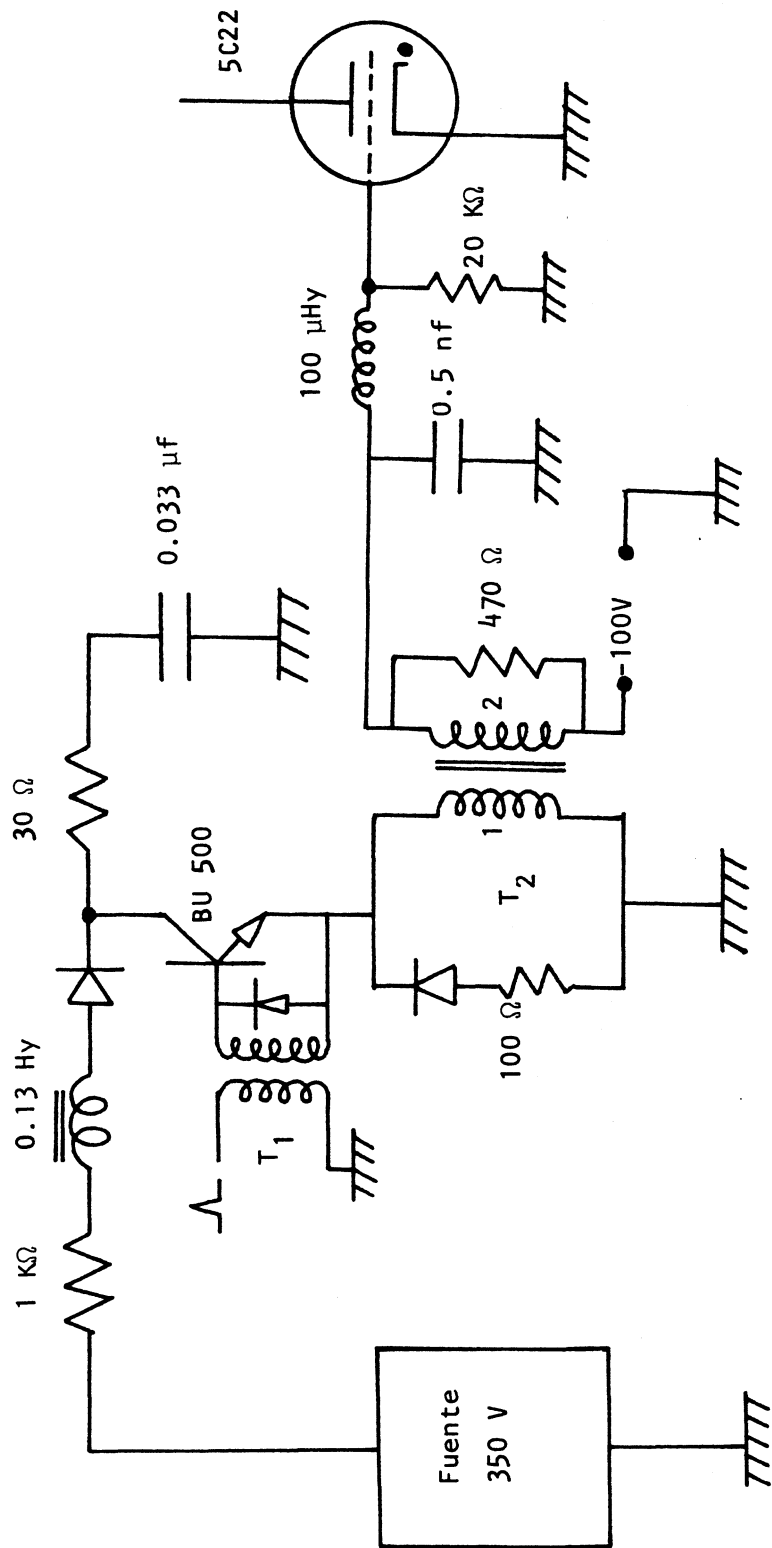


figura 24-b)

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

IV. 1. Introducción

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos del estudio de la radiación láser U.V. e I.R. emitida por un láser axial de N_2 a baja temperatura.

Se comenzará con una descripción de las características que gobiernan la descarga para luego hacer un estudio del comportamiento de las distintas bandas con la presión de trabajo y finalmente se concretará el análisis rotacional de las mismas a baja temperatura.

Más adelante se estudiará la interacción entre los sistemas $1 + (I.R.)$ y $2 + (U.V.)$. Al respecto se estudiará la influencia que sobre las bandas 0-0 y 0-1 I.R. tiene la emisión estimulada de la banda 0-0 U.V. .

Finalmente se realizará un estudio de la salida de algunas bandas láser I.R. cuando el N_2 es sometido a altas frecuencias de excitación.

IV. 2. Espectroscopía de la emisión estimulada

IV. 2. a. Características de la emisión láser del N_2

Como se muestra en la fig. 11, las transiciones de interés para nuestros estudios ocurren en dos sistemas bien conocidos: Primer Sistema Positivo ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) ó (1^+) y Segundo Sistema Positivo ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) ó (2^+). Respecto al sistema 1^+ , fueron estudiadas espectroscópicamente las bandas láser 4-2 (7.485 Å), 3-1 (7.574 Å), 2-0 (7.714 Å), 2-1 (8.656 Å), 1-0 (8.836 Å), 3-3 (9.599 Å), 0-0 (10.439 Å), 1-2 (11.929 Å) y 0-1 (12.306 Å) y fueron estudia-

das sólo a detector las bandas 2-4 (13.646 Å), 0-2 (14.983 Å) y 1-3 (14.350 Å) . Esta última fue detectada por primera vez en nuestros experimentos. La razón de que las últimas tres bandas fueran estudiadas sólo con un detector y no fueran fotografiadas, es que no poseíamos placas fotográficas sensibles en la zona donde aparecen las mismas.

En lo que respecta al sistema 2^+ , se estudiaron las bandas láser 0-1 (3.576 Å) y 0-0 (3.371 Å), esta última también en emisión superradiante.

Como en ambos sistemas las vidas medias de los niveles láser inferiores, son mucho mayores que las de los estados superiores (~ 40 ns), la única forma de operación es en condiciones de descarga pulsadas. Se requiere, entonces, que la energía sea entregada a la molécula en un tiempo muy corto, del orden de los 40 ns , para lo cual el pulso de corriente debe crecer en el tubo lo más rápidamente posible.

Una forma de reducir este tiempo es disminuir la inductancia total del circuito, disminuyendo, por ejemplo, el lazo que se cierra al circular corriente por el tubo y proveyendo un retorno coaxial a la misma.

Con los instrumentos descritos en las secciones III.3 y III.4 se obtuvieron oscilogramas de los pulsos de tensión, de corriente y de salida láser para canales de descarga de distintas longitudes activas y distintos diámetros internos excitados con el circuito de descarga axial convencional, descrito en la sección III.5 . En la fig. 25-a se muestra el oscilograma correspondiente a corriente (I) y pulso láser (L) superpuestos para un canal de 85 cm de longitud y 7 mm de diámetro interno. El disparo del osciloscopio se sincronizó con el comienzo del pulso de corriente. Este alcanza su máxima intensidad (200 Amperes) a los 600 ns aproximadamente, mientras que el pulso láser alcanza su máximo a los 300 ns.

La fig. 25-b muestra el oscilograma correspondiente al pulso de tensión. La escala horizontal es de 200 ns/div . La tensión máxima apli-

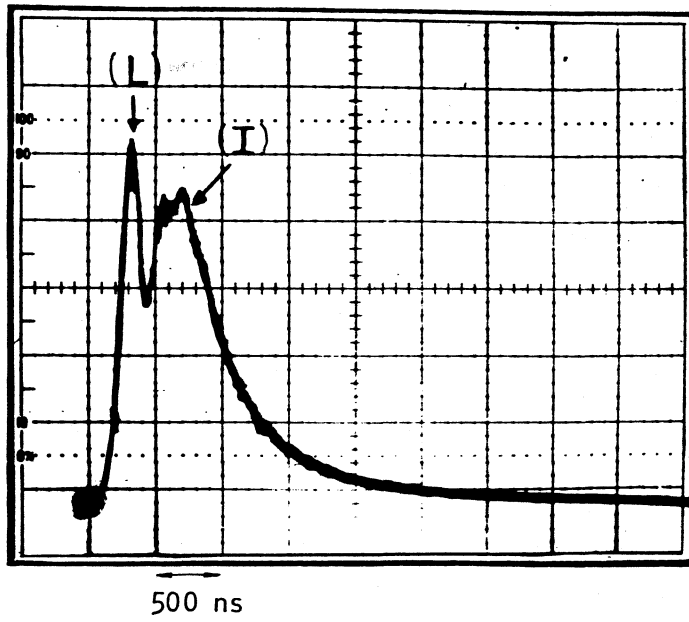


figura 25 - a)

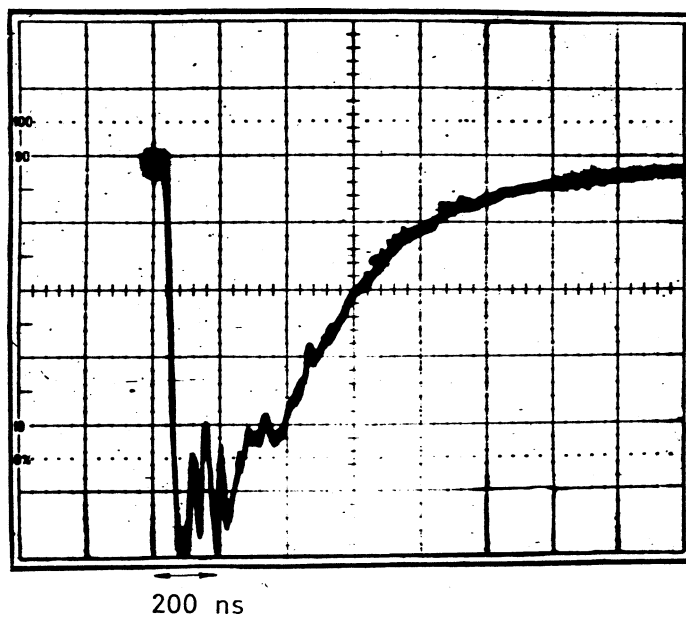


figura 25 - b)

cada sobre el tubo es de aproximadamente 25 KV .

De las figuras 25-a y 25-b se observa que el pulso de corriente comienza a crecer cuando el de tensión comienza a disminuir y que el máximo del pulso láser aparece en el flanco de crecida del pulso de corriente.

Para los canales de descarga utilizados (ver parágrafo III.2.a) las tensiones pico aplicadas variaban entre 11 y 25 KV , mientras que los valores pico de corriente estaban entre 0,2 y 1 KA .

La inductancia del circuito variaba entre 5 y 15 μ H [41].

Para poder caracterizar la emisión del láser de N_2 se efectuó un barrido de las distintas bandas láser enunciadas antes, en función de la presión. Se utilizaron para ello un detector fotorresistivo de S Pb (ver sección III.3) y un espectrógrafo "Shimadzu" (ver sección III.3) El comportamiento con la presión puede verse en las figuras 26 y 27.

En la fig. 26 se observan los comportamientos de las bandas de emisión láser por encima de los 10.000 Å para un tubo de $\phi = 11$ mm. Por razones de escala la representación de la banda 0-0 I.R. se redujo 10 veces. Se ve que esta banda presenta emisión láser en un rango muy amplio de presiones, hecho que no ocurre con las restantes. Un fenómeno muy peculiar es el que presenta la banda 0-1 I.R. : presenta óptima salida láser para dos valores diferentes de presiones (0,3 y 1,2 torr). Este comportamiento se tratará de explicar más adelante, cuando se estudie la interacción entre los sistemas 1^+ y 2^+ . Cabe señalar que un fenómeno similar pero mucho menos notorio ocurre con las bandas 1-3 y 0-2 I.R. .

En la fig. 27 se muestra el comportamiento de algunas bandas de emisión láser con un tubo de $\phi = 7$ mm . En varios casos fue necesario ampliar 10 ó 100 veces las ordenadas de las curvas reales para poder utilizar la misma escala. En esta figura se muestra el comportamiento de la banda 0-1 I.R. : como en el caso de la fig. 26, presenta emisión láser para dos valores distintos de presión, uno a alta presión (1,8 torr)

y otro a baja presión (0,45 torr). A 0,40 torr también tiene su máxima salida la banda 0-0 U.V. , hecho que permitirá, más adelante, relacionar ambos comportamientos.

Se realizó un estudio sistemático de las características temporales del pulso láser I.R. , lo que permitió establecer para el ancho medio (a altura mitad) de las bandas láser un valor típico comprendido entre 150 y 280 ns . La potencia medida sobre todas las bandas I.R. era de 500 W/cm^2 para un canal de descarga de 133 cm de longitud activa y 1,1 cm de diámetro interno.

IV. 2. b. Análisis rotacional de las bandas láser I.R. a baja temperatura

En esta sección se presenta una recopilación de la espectroscopía del Primer Sistema Positivo a temperatura de aire líquido, variando el arreglo experimental e incluyendo listas completas de las líneas láser obtenidas, treinta y siete de las cuales fueron informadas por primera vez en las referencias [17] y [32].

Todos los espectros fueron obtenidos con nitrógeno comercial, usando tubos Pyrex de distinto diámetro interno y distinta longitud activa (ver sección III.2.a) terminados en ventanas orientadas en ángulo de Brewster. Los detalles experimentales pueden verse en las distintas secciones del Capítulo III.

El análisis de la radiación se realizó enfocando el haz del láser sobre la ranura de un espectrógrafo a red plana montaje Ebert. Cuando se utilizó una red de 600 líneas por milímetro, los espectros (que fueron obtenidos en primer y tercer orden de difracción) poseían una dispersión recíproca de alrededor de 4,8 y 1,1 Å/mm respectivamente.

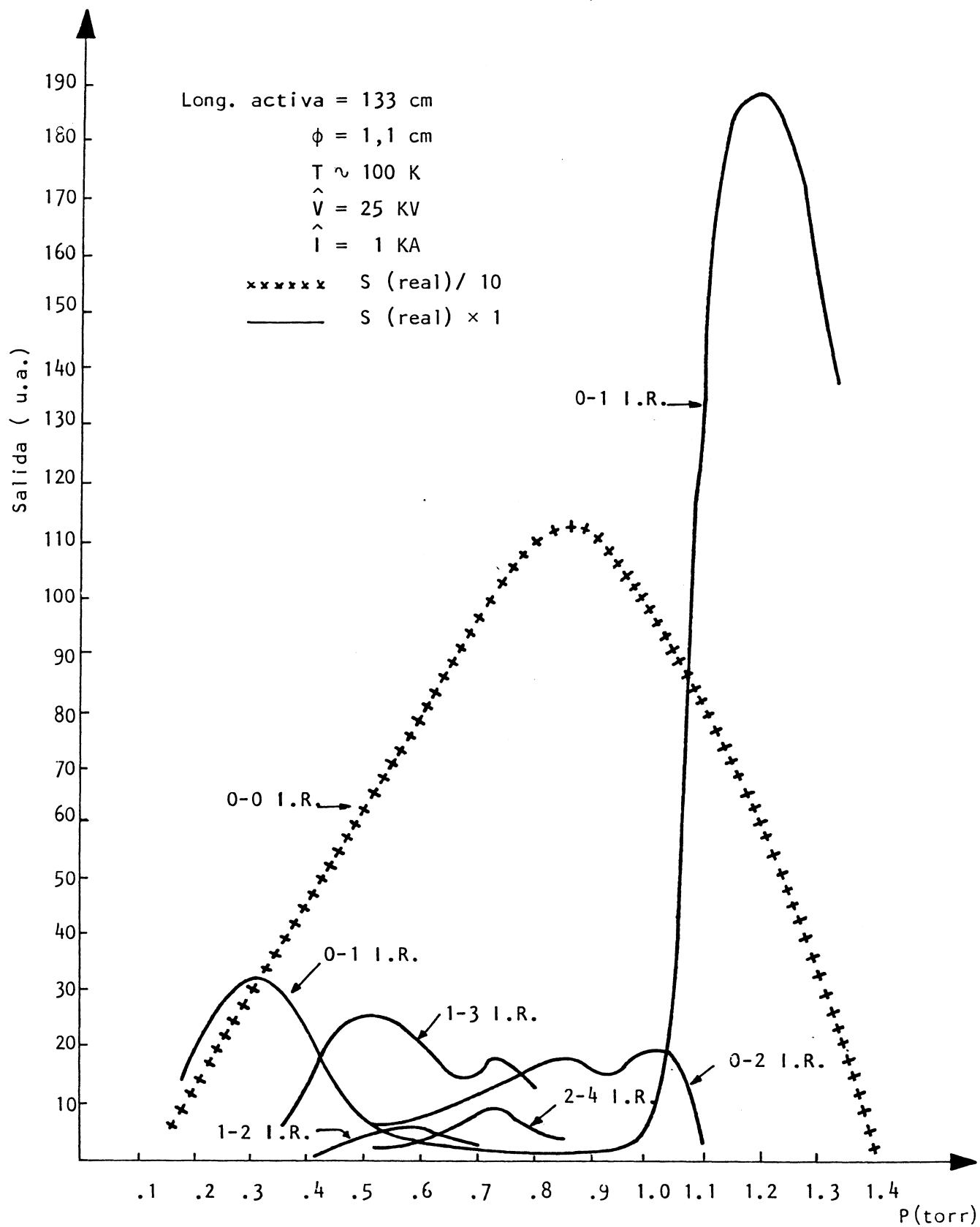


figura 26

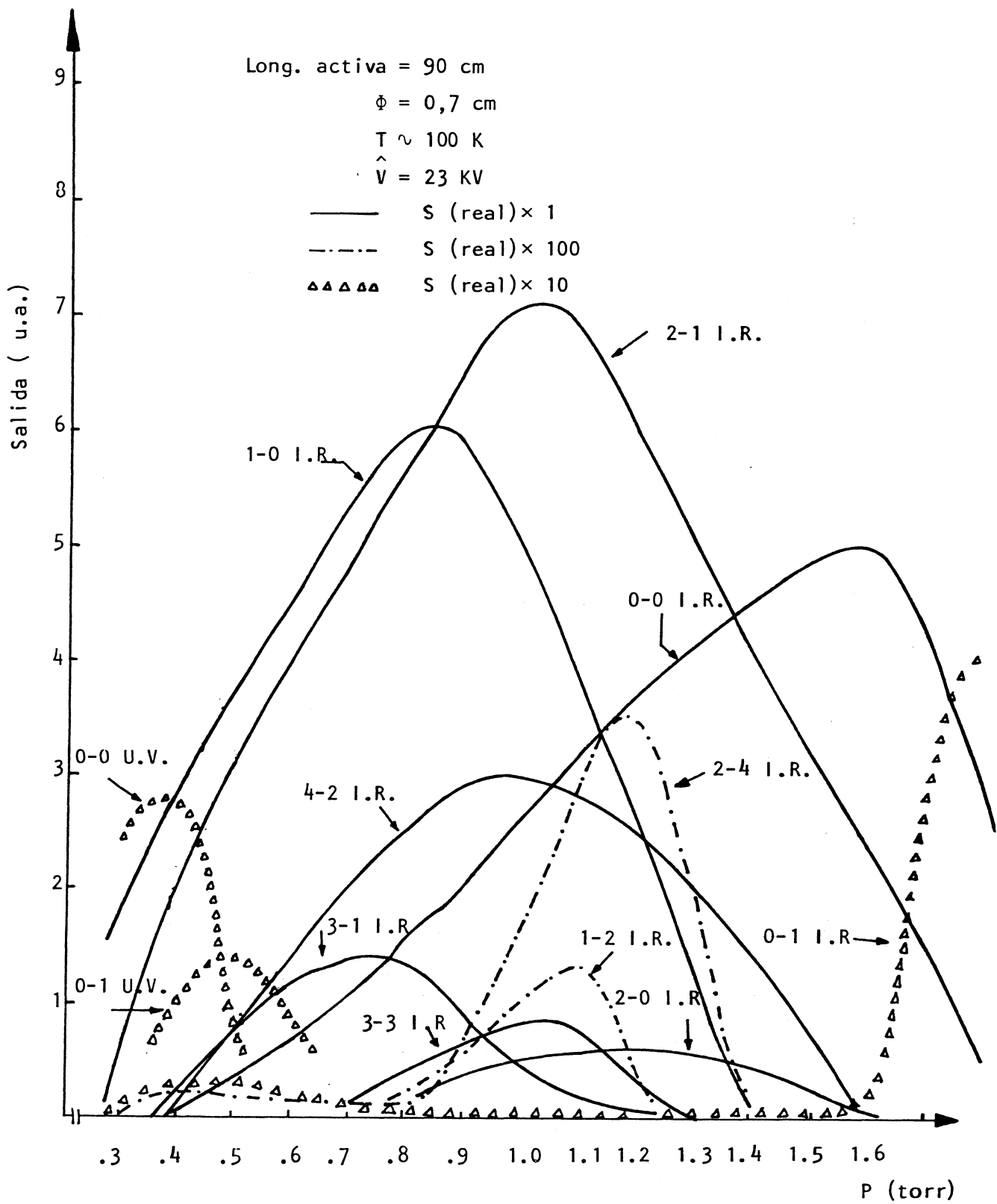


figura 27

La información fue almacenada en placas Kodak tipo IN e IZ (ver sección III.3) . Como espectro de comparación, se utilizaron líneas de Th^{232} determinadas por Valero [33].

El tiempo de exposición varió de acuerdo a la potencia disponible por la fuente: mientras para bandas tales como las 4-2 , 3-1 , 2-0 , 0-0 , etc. era suficiente 1 ó 2 minutos, para las bandas 0-1 y 1-2, (muy poco intensas) fue necesario exponer durante 2 horas o más. Otra causa que determinó exposiciones tan largas fue el hecho de que la sensibilidad de la placa IZ es drásticamente más baja en la zona de $\sim 12.000 \text{ \AA}$.

En la fig. 28-a) , b) y c) se muestran los registros microdensitométricos de las bandas láser 4-2 , 3-1 y 2-0 respectivamente. En la fig. 29-a) y b) se señalan nuevas líneas encontradas en este trabajo de tesis, pertenecientes a las bandas 0-0 y 0-1 , respectivamente.

Los espectros de las bandas 2-1 y 1-0 I.R. , tomados en tercer orden de difracción, se muestran en la fig. 30, y en la fig. 31 se muestra el espectrograma de la banda 1-2 tomado en primer orden de difracción.

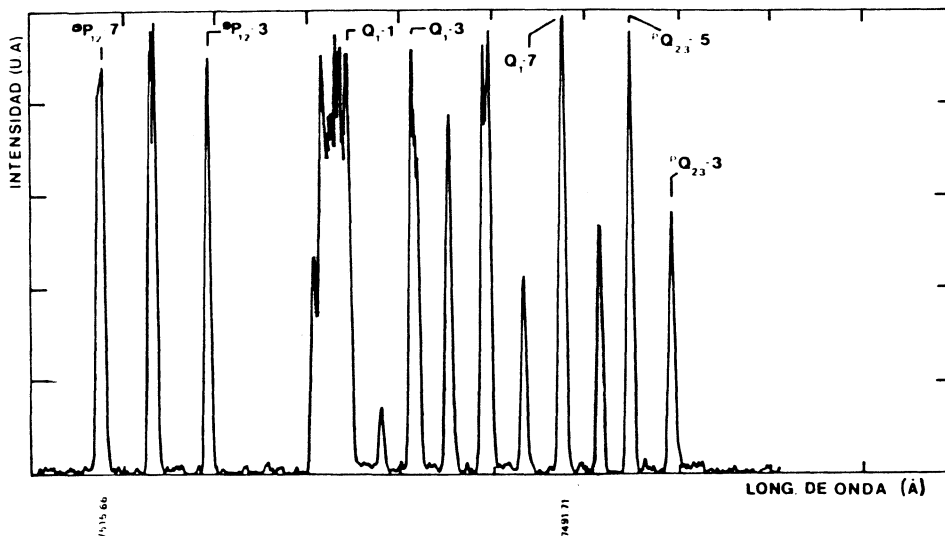


figura 28 - a)

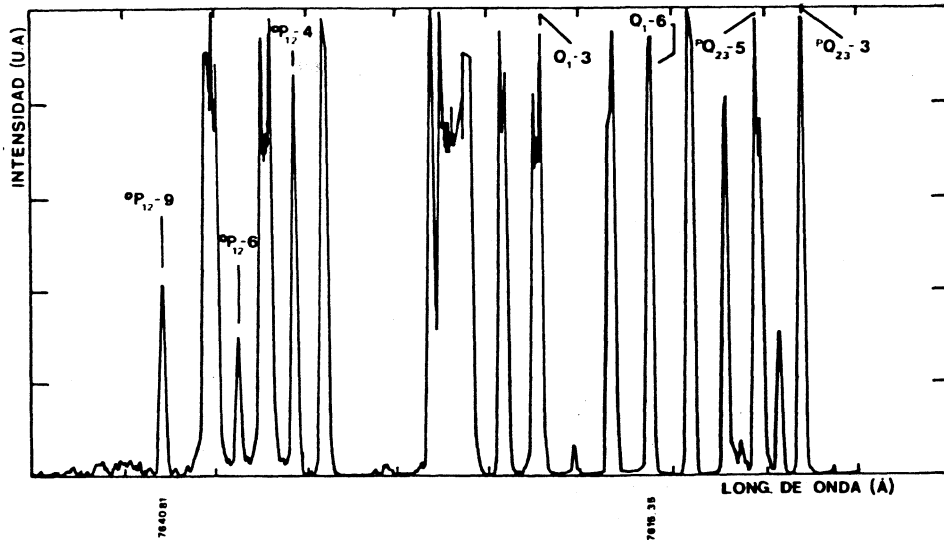


figura 28 - b)

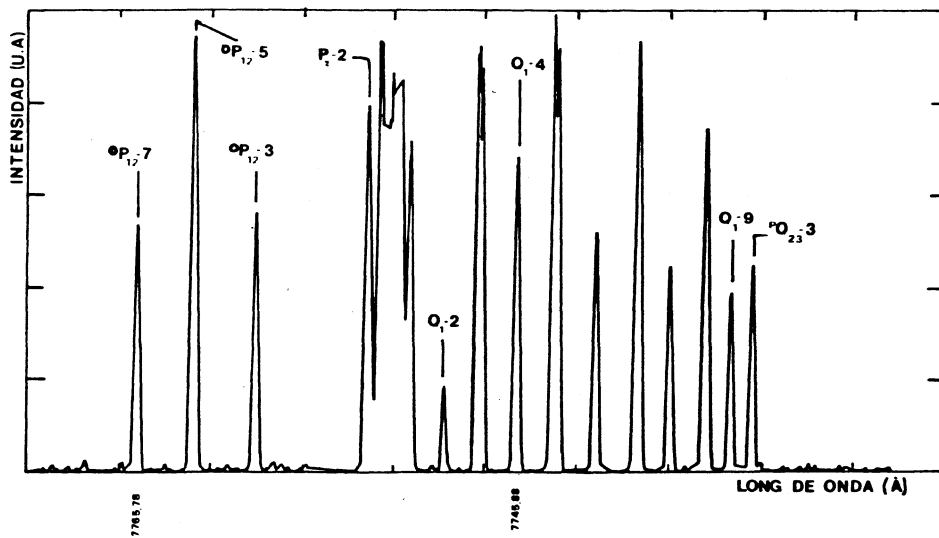


figura 28 - c)

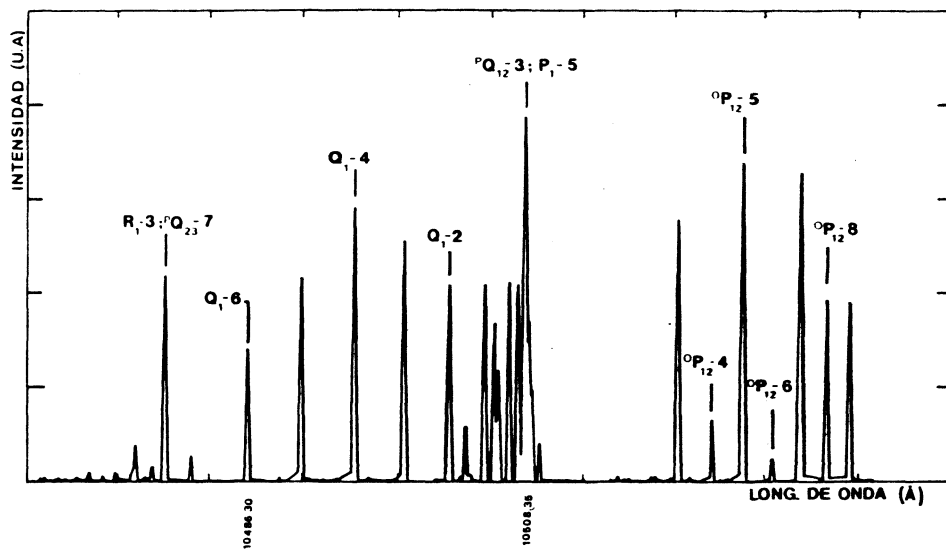


figura 29 - a)

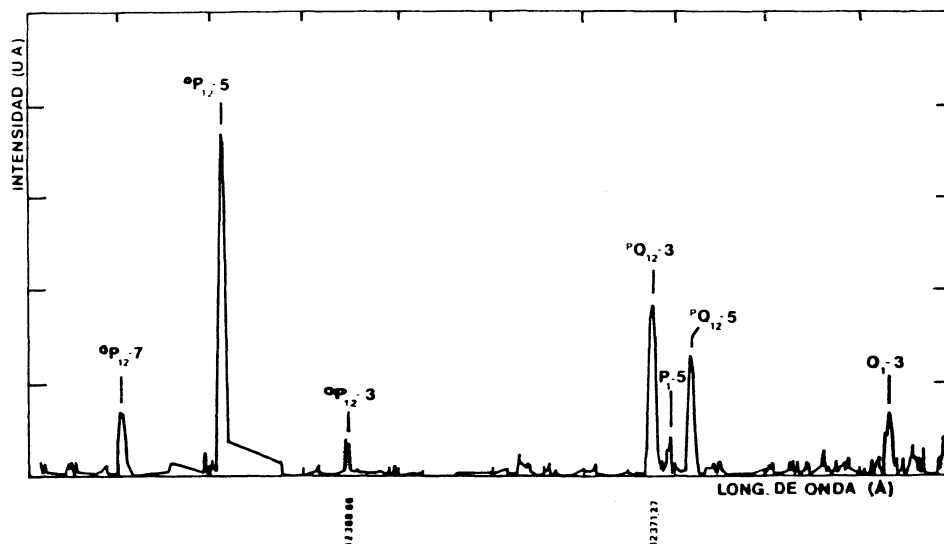


figura 29 - b)

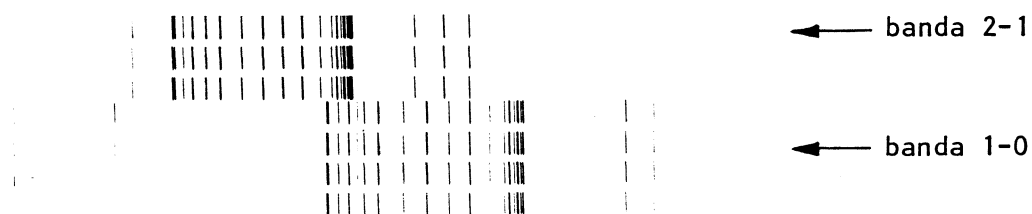


figura 30

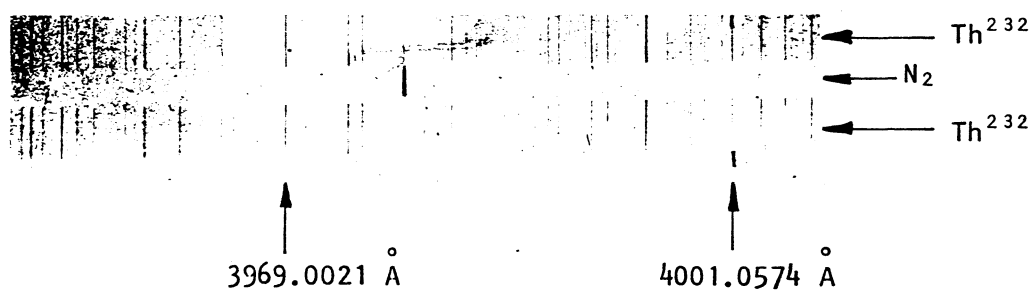


figura 31

Las placas fueron medidas en un comparador fotoeléctrico de prisma rotatorio Grant, por medio del cual se establecían las posiciones de las líneas láser de N_2 con respecto a las líneas de Th^{232} de referencia. La incerteza estimada en las medidas es de $0,01 \text{ \AA}$ en el I.R. .

En la Tabla I se listan los valores, en longitudes de onda y número de onda, correspondientes a las líneas láser de las bandas I.R. . La primera columna indica la banda. La segunda corresponde a la longitud de onda en aire. En la tercera columna se dan los números de onda calculados en vacío. La intensidad relativa de cada línea está dada en la cuarta columna. La quinta indica la asignación, utilizando el sistema de niveles espontáneo de Dike y Heath [34] . La última, las referencias correspondientes. En la última columna aparecen señaladas con asterisco las líneas nuevas encontradas en el transcurso del presente trabajo.

TABLA I. Líneas de emisión estimulada del Primer Sistema Positivo

Banda	$\lambda_{\text{aire}}^{\circ}$ [Å]	σ_{vac} [cm^{-1}]	Intensidad	Asignación	Observación previa (ref)
4-2	7515.66	13301.89	450	$^0P_{12}-7$	13
	7513.02	13306.56	500	$^0P_{12}-5$	13
	7511.59	13309.10	400	$^0P_{12}-4$	13
	7510.15	13311.65	450	$^0P_{12}-3$	13
	7504.61	13321.48	250	P_1-3	13
	7504.10	13322.38	450	$^PQ_{12}-2$	13
	7503.72	13323.06	450	P_1-7	13
	7503.05	13324.25	450	$^PQ_{12}-7$	13
	7502.73	13324.81	450	Q_1-1	13
	7502.22	13325.72	200	-	* 32
	7501.07	13327.76	400	Q_1-2	13
	7499.34	13330.84	450	Q_1-3	13
	7497.54	13334.04	400	Q_1-4	13
	7495.68	13337.35	450	Q_1-5	5-13
	7493.74	13340.80	300	Q_1-6	13
	7491.71	13344.41	500	Q_1-7	5-13
	7489.83	13347.76	300	$P_2-13, ^PQ_{23}-7$	5-13
	7488.26	13350.56	500	$P_2-6, ^PQ_{23}-5$	13
	7487.42	13352.06	400	Q_1-9, P_2-5	5-13
	7486.15	13354.32	300	$^PQ_{23}-3$	13

TABLA I. (Continuación)

Banda	$\lambda_{\text{aire}}^{\circ}$ [Å]	σ_{vac} [cm ⁻¹]	Intensidad	Asignación	Observación previa(ref)
3-1	7640.81	13084.02	200	O _{P₁₂-9}	13
	7638.30	13088.32	500	O _{P₁₂-7}	13
	7636.92	13090.68	150	O _{P₁₂-6}	13
	7635.49	13093.13	500	O _{P₁₂-5}	13
	7634.00	13095.69	400	O _{P₁₂-4}	13
	7632.46	13098.33	500	O _{P₁₂-3}	13
	7626.82	13108.02	500	O _{P₂₃-9}	13
	7626.04	13109.36	500	P _{Q₁₂-3}	13
	7625.90	13109.60	450	P _{Q₁₂-4}	13
	7625.44	13110.39	450	P _{Q₁₂-6}	13
	7625.11	13110.96	450	P _{Q₁₂-7}	5-13
	7624.69	13111.68	450	Q ₁ -1	13
	7622.96	13114.65	450	Q ₁ -2	5-13
	7622.23	13115.90	450	O _{P₂₃-7}	13
	7621.16	13117.75	500	Q ₁ -3	13
	7619.29	13120.97	450	Q ₁ -4	13
	7615.35	13127.76	450	Q ₁ -6	13
	7613.26	13131.36	500	Q ₁ -7	5-13
	7611.51	13134.38	400	P _{Q₂₃-7}	13
	7611.10	13135.09	400	Q ₁ -8	13
	7609.85	13137.25	500	P _{Q₂₃-5}	5-13
	7608.80	13139.06	200	P _{Q₂₃-4}	5-13

TABLA I. (Continuación)

Banda	$\lambda_{\text{aire}}^{\circ}$ [Å]	σ_{vac} [cm ⁻¹]	Intensidad	Asignación	Observación previa(ref)
	7607.62	13141.10	500	P _{Q₂₃-3}	13
	7600.82	13152.86	20	-	* 32
2-0	7765.78	12873.46	250	O _{P₁₂-7}	* 32
	7762.81	12878.39	500	O _{P₁₂-5}	* 32
	7759.62	12883.68	250	O _{P₁₂-3}	* 32
	7753.67	12893.57	400	P ₁ -2	13
	7753.04	12894.62	450	P ₁ -6	* 32
	7752.61	12895.33	400	P _{Q₁₂-5}	35
	7752.36	12895.75	400	P ₁ -8, P _{Q₁₂-6}	13
	7752.04	12896.28	350	P _{Q₁₂-7}	35
	7749.69	12900.19	100	Q ₁ -2	* 32
	7747.83	12903.29	450	Q ₁ -3	35
	7745.88	12906.54	300	Q ₁ -4	* 32
	7743.88	12909.87	500	Q ₁ -5	5-13
	7741.79	12913.36	300	Q ₁ -6	* 32
	7739.63	12916.96	450	Q ₁ -7	36
	7738.05	12919.60	200	P _{Q₂₃-7}	35
	7737.23	12920.97	100	P _{Q₂₃-6}	* 32
	7736.28	12922.55	400	P _{Q₂₃-5}	35
	7735.04	12924.63	200	Q ₁ -9	36
	7733.94	12926.46	200	P _{Q₂₃-3}	* 32
2-1	8737.64	11441.60	450	O _{P₁₂-7}	13

TABLA I. (Continuación)

Banda	$\lambda_{\text{aire}}^{\circ}$ [Å]	σ_{vac} [cm ⁻¹]	Intensidad	Asignación	Observación previa(ref)
	8734.25	11446.04	450	⁰ P ₁₂₋₅	13
	8730.45	11451.02	250	⁰ P ₁₂₋₃	13
	8722.34	11461.67	450	^P Q ₁₂₋₁	13
	8722.00	11462.11	450	^P Q ₁₂₋₃	5-13
	8721.33	11462.99	200	^P Q ₁₂₋₅	5-13
	8720.25	11464.41	450	^P Q ₁₂₋₇	5-13
	8715.52	11470.64	450	Q ₁₋₃	5-13
	8712.95	11474.02	450	Q ₁₋₄	5-13
	8710.27	11477.55	450	Q ₁₋₅	5-13
	8707.48	11481.23	450	Q ₁₋₆	5-13
	8704.55	11485.09	450	Q ₁₋₇	5-13
	8702.54	11487.74	450	^P Q ₂₃₋₇	5-13
	8700.68	11490.20	450	^P Q ₂₃₋₅	13
	8698.26	11493.40	200	Q ₁₋₉	5-13
	8697.94	11493.82	200	^P Q ₂₃₋₃	13
	8692.58	11500.91	100	^P Q ₂₃₋₁	13
1-0	8924.22	11202.39	150	⁰ P ₁₂₋₅	13
	8920.18	11207.46	100	⁰ P ₁₂₋₃	13
	8911.28	11218.65	150	^P Q ₁₂₋₃	5-13
	8910.61	11219.50	150	^P Q ₁₂₋₅	13
	8909.52	11220.87	150	^P Q ₁₂₋₇	5-13
	8907.92	11222.88	50	^P Q ₁₂₋₉	5-13

TABLA I. (Continuación)

Banda	$\lambda_{\text{aire}} [\text{\AA}]$	$\sigma_{\text{vac}} [\text{cm}^{-1}]$	Intensidad	Asignación	Observación previa(ref)
	8906.99	11224.06	100	Q ₁₋₂	13
	8904.42	11227.30	200	Q ₁₋₃	5-13
	8901.73	11230.69	150	Q ₁₋₄	5-13
	8898.93	11234.22	150	Q ₁₋₅	5-13
	8896.00	11237.92	150	Q ₁₋₆	5-13
	8892.94	11241.79	150	Q ₁₋₇	5-13
	8891.13	11244.08	150	^P Q ₂₃₋₇	5-13
	8889.11	11246.63	200	^P Q ₂₃₋₅	5-13
	8886.20	11250.32	150	^P Q ₂₃₋₃	13
	8887.75	11248.35	150	^P Q ₂₃₋₄	13
	8880.52	11257.51	50	^Q R ₂₃₋₁	13
	8858.47	11285.53	20	Q ₃₋₇	5-13
	8845.35	11302.27	50	^S R ₃₂₋₁	13
3-3	9658.46	10350.78	100	Q ₁₋₇	13
	9665.99	10342.72	200	Q ₁₋₅	13
	9672.70	10335.54	150	Q ₁₋₃	13
	9677.58	10330.33	100	^P Q ₁₂₋₇	13
	9679.43	10328.36	200	^P Q ₁₂₋₅	13
	9680.61	10327.10	150	^P Q ₁₂₋₃	13
	9695.52	10311.21	50	^O P ₁₂₋₅	13
0-0	10534.71	9489.84	200	^O P ₁₂₋₉	5
	10532.90	9491.46	200	^O P ₁₂₋₈	* 17

TABLA I. (Continuación)

Banda	$\lambda_{\text{aire}}^{\circ}$ [Å]	σ_{vac} [cm ⁻¹]	Intensidad	Asignación	Observación previa(ref)
	10530.86	9493.30	300	⁰ P ₁₂ -7	5
	10528.63	9495.31	20	⁰ P ₁₂ -6	* 17
	10526.18	9497.52	350	⁰ P ₁₂ -5	5
	10523.58	9499.87	50	⁰ P ₁₂ -4	* 17
	10520.80	9502.37	250	⁰ P ₁₂ -3	* 17
	10509.54	9512.56	40	P ₁ -3	* 17
	10508.94	9513.10	200	^P Q ₁₂ -1, P ₁ -4	* 17
	10508.69	9513.32	100	^P Q ₁₂ -2	* 17
	10508.35	9513.64	400	^P Q ₁₂ -3, P ₁ -5	5
	10507.78	9514.15	200	^P Q ₁₂ -4	* 17
	10507.08	9514.79	200	^P Q ₁₂ -5	5
	10506.41	9515.39	200	P ₁ -7	* 17
	10506.18	9515.60	100	^P Q ₁₂ -6	* 17
	10505.88	9515.87	150	Q ₁ -1	* 17
	10505.11	9516.57	200	^P Q ₁₂ -7, P ₁ -8	* 17
	10503.60	9517.94	50	P ₁ -9	* 17
	10502.37	9519.05	200	Q ₁ -2	* 17
	10498.64	9522.44	250	Q ₁ -3	5
	10494.73	9525.98	300	Q ₁ -4	5
	10490.61	9529.72	200	Q ₁ -5	5
	10486.30	9533.64	150	Q ₁ -6	5
	10481.76	9537.77	20	Q ₁ -7	5

TABLA I. (Continuación)

Banda	$\lambda_{\text{aire}} [\text{\AA}]$	$\sigma_{\text{vac}} [\text{cm}^{-1}]$	Intensidad	Asignación	Observación previa(ref)
	10479.64	9539.70	200	$P_{Q_{23}-7}, R_{1-3}$	5
	10478.68	9540.57	20	$P_{Q_{23}-6}$	* 17
	10477.27	9541.85	30	$P_{Q_{23}-5}$	* 17
	10476.97	9542.13	30	Q_{1-8}	5
	10475.47	9543.49	200	$P_{Q_{23}-4}$	* 17
	10473.48	9545.31	30	$P_{Q_{23}-3}$	* 17
1-2	11929.23	8380.48	30	P_{1-4}	* 32
0-1	12401.28	8061.48	250	$O_{P_{12}-7}$	* 32
	12398.50	8063.29	120	$O_{P_{12}-6}$	* -
	12395.55	8065.20	400	$O_{P_{12}-5}$	* 32
	12392.06	8067.47	100	$O_{P_{12}-4}$	* -
	12388.66	8069.69	200	$O_{P_{12}-3}$	* 32
	12371.27	8081.03	200	$P_{Q_{12}-3}$	* 32
	12370.26	8081.69	30	$P_{Q_{12}-4}$	* 32
	12369.10	8082.45	150	$P_{Q_{12}-5}$	* 32
	12357.92	8089.76	100	Q_{1-3}	* 32

Las bandas láser del I.R. pertenecen al Primer Sistema Positivo y se originan en niveles vibracionales del estado electrónico $B^3\Pi_g$ terminando en niveles vibracionales del estado $A^3\Sigma_u^+$. El estado inicial de este sistema obedece al caso (b) de acoplamiento de Hund para grandes valores de J , cambiando al caso (a) para valores pequeños de J (ver sección II.3.b.).

Respecto a la nomenclatura de las distintas ramas de cada banda, debemos decir que ya fue detallada en el Capítulo II (*).

Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que las conclusiones publicadas por Kaslin y Petrash [21] respecto al efecto de la temperatura sobre las propiedades de los láseres pulsados de moléculas diatómicas, son válidas en casi todas las bandas I.R., salvo algunos casos.

Las conclusiones anteriores fueron expresadas por los autores, de la siguiente manera: "la dependencia de la ganancia con J' es la misma que presenta la intensidad de la emisión espontánea del nivel superior". Para verificar si la dependencia con J' de la ganancia y de la intensidad espontánea concordaban, en nuestro trabajo se hicieron cálculos similares a los propuestos por Kasuya y Lide [5], teniendo en cuenta la temperatura del gas.

El número de transiciones por unidad de tiempo es proporcional al factor de intensidad rotacional i , el cual es función del número cuántico rotacional, del peso estadístico del spin nuclear g_I , y el nú-

(*) Recordemos sin embargo que, además de las ya mencionadas, existen las llamadas satélites, cuyas líneas poseen un $\Delta J \neq \Delta K$ y se abrevian por ejemplo ${}^0P_{12}$, donde se indica que $\Delta J = -1$ (P), $\Delta K = -2$ (O) y la transición se origina en un término F_1 y llega a un término F_2 .

mero de moléculas en el estado rotacional superior del láser dividido por la degeneración de ese estado. La expresión analítica para el factor \underline{i} fue dada por Budó [37].

En la mayoría de los casos de excitación por descarga eléctrica, la distribución de moléculas entre los niveles rotacionales puede suponerse que corresponde a la del equilibrio térmico a alguna temperatura T_{rot} . La suposición de un equilibrio rápido antes de que comience la oscilación láser se verifica si puede encontrarse una temperatura rotacional T_{rot} , tal que la cantidad $j(K)$ dada por:

$$j(K) = g_I i(K) e^{-E_r/k T_{rot}} \quad (19)$$

satisfaga la siguiente relación para toda la banda:

- (A) $j(K) \geq R$ para las transiciones láser y
- (B) $j(K) < R$ para otras transiciones. R es un valor umbral.

Las ecuaciones (A) y (B) se cumplen para todas las veintisiete ramas en las bandas 4-2, 3-1 y 2-1 del Primer Sistema Positivo cuando se elige apropiadamente la temperatura rotacional.

Como ejemplo se computa, en la fig. 32, el término:

$$i(K) e^{-E_r/k T_{rot}}$$

para la banda 1-0 I.R. a temperatura de aire líquido y a temperatura ambiente. En el caso de la fig.(a), que corresponde al caso de emisión de la banda I.R. 1-0 a temperatura de aire líquido, no fue posible marcar un umbral; en cambio, en el caso de la fig.(b), que corresponde al trabajo a temperatura ambiente, se pudo encontrar el umbral R .

El hecho de encontrar un umbral R en algunos casos, sugiere que los niveles están poblados según una distribución del tipo Boltzmann,

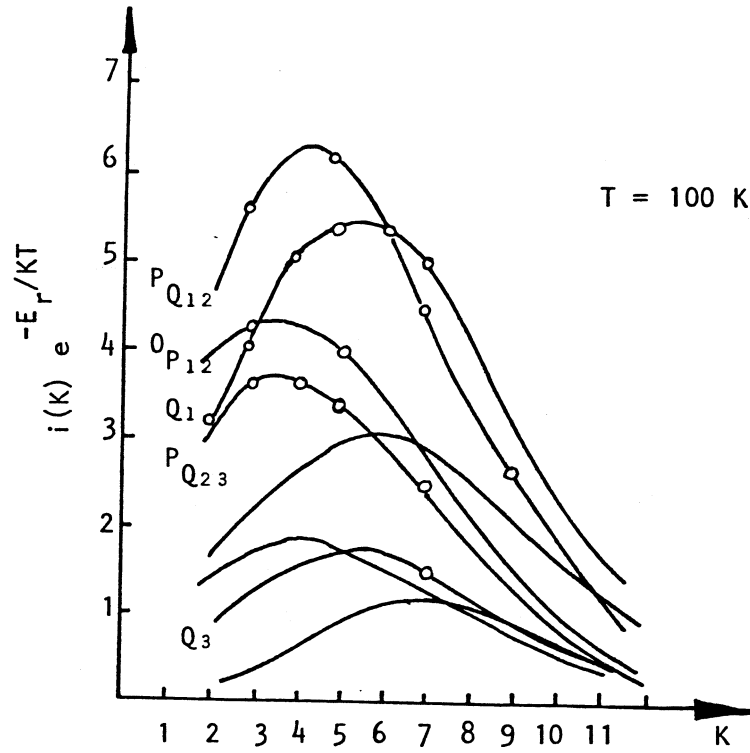


figura 32 - a)

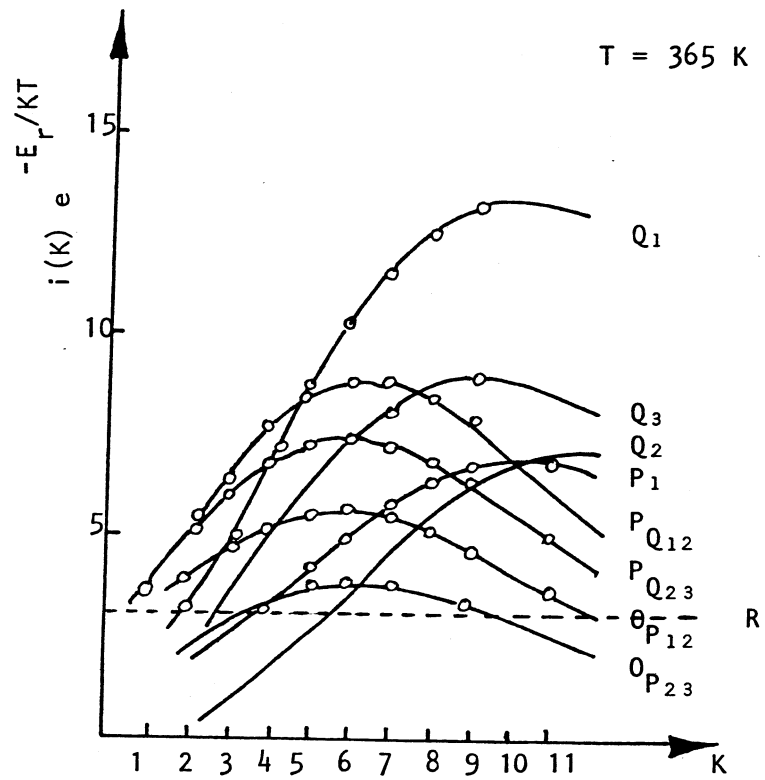


figura 32 - b)

al menos entre los niveles rotacionales de $v = 2, 3, 4$ y 1 (éste último sólo a temperatura ambiente) del estado $B^3\Pi_g$, antes de comenzar la oscilación.

Las relaciones dadas en las ecuaciones (A) y (B) no se cumplen en el caso de la fig. 32-a) como así tampoco en otras bandas del Primer Sistema Positivo. Esto sugiere que la distribución rotacional en el nivel $v = 1$ del estado $B^3\Pi_g$ es más complicada que la de los niveles vibracionales más altos debido a una importante contribución por emisión estimulada desde $v = 0$ del $C^3\Pi_u$ a $v = 1$ del $B^3\Pi_g$ cuando se trabaja a temperatura de aire líquido. Como será analizado más adelante, se encuentran comportamientos similares en las bandas 0-0 y 0-1 del Primer Sistema Positivo. Esto se tratará con más detalle en la sección IV.3 .

Para concluir, cabe señalar que en todas las bandas del Primer Sistema Positivo a temperatura de aire líquido, se observa que:

- 1) las series más fuertes de líneas de emisión pertenecen a las ramas $P_{Q_{12}}$, Q_1 y $^0P_{12}$,
- 2) la emisión ocurre en un rango de K entre 1 y 9 en casi todos los casos, tomando K un valor impar para el máximo y el mínimo.

IV. 2. c. Análisis rotacional de las bandas láser del U.V. a baja temperatura

Se realiza, en este apartado, una recopilación de la espectroscopía del Segundo Sistema Positivo a temperatura de aire líquido. Se analizan espectroscópicamente la banda 0-0 U.V. en emisión láser y superradiante y la banda láser 0-1 . Se presentan listas completas de las líneas obtenidas, obteniéndose treinta y ocho líneas nuevas por primera vez en las referencias

[17] y [32] .

Como antes, para la obtención de los espectros se utilizó nitrógeno comercial. Los canales de descarga utilizados tenían distintos diámetros y longitudes activas poseyendo, el de 11 mm de diámetro interno y 130 cm de longitud, un tubo by-pass helicoidal que lo rodeaba. Este by-pass tenía una longitud equivalente de 2,30 m . Todo el tubo del láser era sumergido en un baño de aire líquido. La presión de trabajo del N_2 variaba entre 0,3 y 0,7 torr aproximadamente para el U.V. , dependiendo este límite superior del canal de descarga utilizado.

En casi todos los casos los tubos eran provistos de un electrodo coaxial para disminuir la inductancia del circuito (ver sección IV.2.a) . En cuanto a la forma de excitación se usó el circuito mostrado en la fig. 18, con condensador de transferencia.

Los espectros de la banda 0-0 fueron obtenidos en noveno orden de difracción con una dispersión recíproca de $0,225 \text{ \AA/mm}$, y la banda 0-1 U.V. fue fotografiada en octavo orden con una dispersión de $0,31 \text{ \AA/mm}$.

La información fue almacenada en placas Kodak tipo 103-a-0 y SA-1 (ver sección III.3) . Como espectro de comparación se usaron líneas de Th^{232} determinadas por Valero [33].

El tiempo de exposición fue de 30 segundos para la banda láser 0-0 U.V. y de 90 segundos para la banda 0-1 , mientras que para fotografiar Th^{232} se necesitaron 30 minutos de exposición.

En la fig. 33 se muestra el registro microdensitométrico de la banda 0-0 U.V. en emisión láser. Es interesante notar las dos componentes del doblete Λ en la rama P_2 para el número cuántico rotacional $j = 11$.

La fig. 34 muestra el microdensitograma para la misma banda, pe-

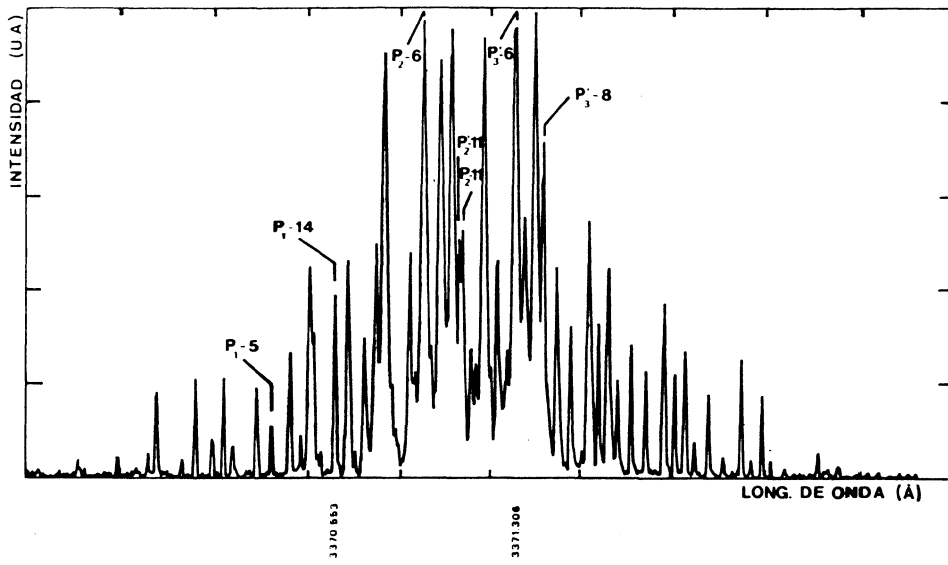


figura 33

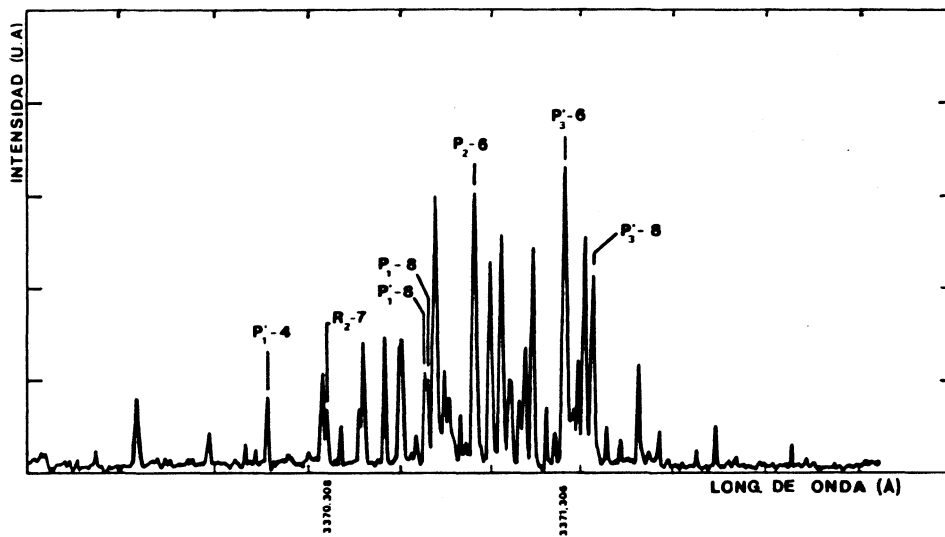


figura 34

ro en emisión superradiante, que se obtiene quitando el espejo de acople al exterior, es decir, el de baja reflectividad. Por razones de claridad sólo se señala un doblete para la rama P_1 : $P_1 - 8$ y $P_1^* - 8$.

Finalmente, en la fig. 35, se muestra el microdensitograma correspondiente a la banda láser 0-1 del Segundo Sistema Positivo.

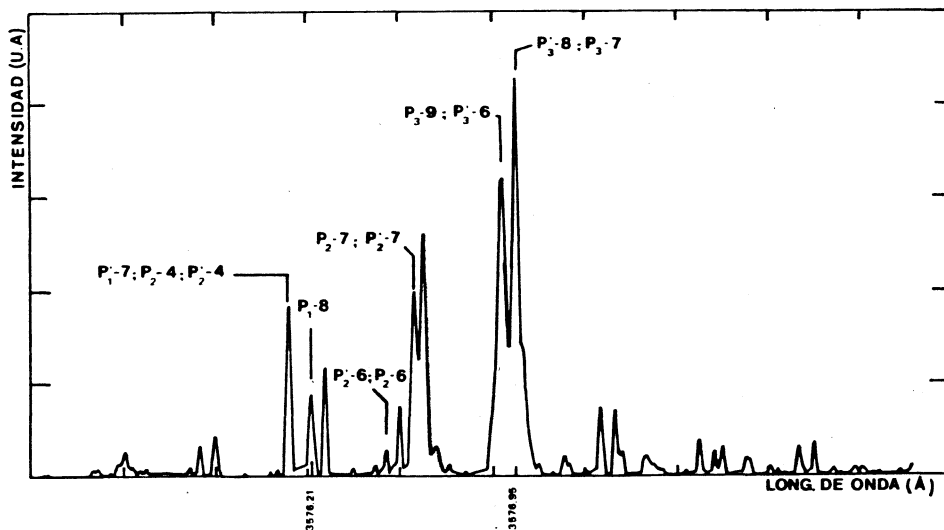


figura 35

Las placas fueron medidas en un comparador fotoeléctrico de prisma rotatorio Grant, por medio del cual se establecían las posiciones de las líneas láser del N_2 con respecto a las líneas de Th^{232} de referencia. La incerteza estimada en las medidas es de 0.004 \AA en el U.V.

En la Tabla II se listan los valores, en longitudes de onda y número de onda, correspondientes a las líneas láser de las bandas U.V. . Antes de la última columna se intercala una, en donde se especifica el modo de operación: láser o superradiante.

Las líneas marcadas con asterisco se encontraron por primera vez en el transcurso del presente trabajo.

TABLA II. Líneas de emisión estimulada y superradiante del Segundo Sistema Positivo

Banda	$\lambda_{\text{aire}}^{\circ}$ [Å]	σ_{vac} [cm^{-1}]	Intensidad	Asignación	Modo de operación	Observación previa(ref)
0-0	3365.502	29704.73	10	$Q_{P'_{32-2}}$	s	* 17
	3365.568	29704.15	10	R_{1-6}	s	38
	3366.298	29697.71	10	R_{2-5}	s	* 17
	3366.704	29694.12	10	R_{1-4}	s	38
	3366.924	29692.18	30	R'_{2-4}	s	* 17
	3367.208	29689.68	10	R'_{1-3}	s	* 17
	3367.228	29689.50	10	R_{1-3}	s	38
	3367.480	29687.28	50	R'_{2-3}	s	* 17
	3367.491	29687.18	10	R_{2-3}	s	* 17
	3367.683	29685.49	30	R'_{1-2}	s	* 17
	3368.017	29682.55	10	R_{2-2}, R'_{2-2}	s	* 17
	3368.135	29681.51	10	R_{1-1}	s	* 17
	3368.528	29687.05	30	Q'_{2-6}	s	* 17
	3368.606	29677.36	10	Q'_{3-6}	s	* 17
	3368.915	29674.64	10	Q_{3-5}	s	* 17
	3369.124	29672.80	20	Q'_{2-3}	l	* 17
	3369.173	29672.36	30-20	Q'_{3-4}	s-l	* 17
	3369.248	29671.71	10	Q_{2-1}, Q'_{2-1}	s	* 17
	3369.379	29670.55	30	Q_{3-3}	s	* 17
	3369.501	29669.47	20	P'_{2-18}	l	* 17

TABLA II. (Continuación)

Banda	$\lambda_{\text{aire}}^{\circ}$ [Å]	σ_{vac} [cm^{-1}]	Intensidad	Asignación	Modo de operación	Observación previa(ref)
3369.543	29669.18	80-20	80-20	Q'_{3-2}	s-1	13
3369.547	29669.07	50-20	50-20	P'_{1-2}	s-1	13
3369.685	29667.86	10	10	P_{1-18}	l	* 17
3369.827	29666.61	20-70	20-70	P'_{1-3}	s-1	13
3369.833	29666.55	50-10	50-10	P_{1-3}	s-1	13
3369.986	29665.21	50-70	50-70	P'_{1-17}	s-1	* 17
3370.026	29664.85	20	20	P'_{2-2}	s	* 17
3370.028	29664.83	20	20	P_{2-2}	s	13
3370.076	29664.42	70-10	70-10	P'_{1-4}	s-1	13
3370.082	29664.36	20	20	P_{1-4}	s	13
3370.289	29662.54	50-10	50-10	P'_{1-5}	s-1	13
3370.296	29662.47	70-50	70-50	P_{1-5}	s-1	5-13
3370.308	29662.37	70-20	70-20	R_{2-7}	s-1	38
3370.435	29661.25	100	100	P'_{2-15}	l	* 17
3370.448	29661.14	100-200	100-200	P_{2-15}	s-1	8-12
3370.472	29660.93	100-200	100-200	P'_{1-6}	s-1	13
3370.480	29660.86	150	150	P_{1-6}	l	13
3370.492	29660.75	180	180	P_{3-2}	l	* 17
3370.521	29660.50	50	50	P'_{1-14}	l	* 17
3370.553	29660.21	150-200	150-200	P_{1-14}	s-1	13
3370.568	29660.09	150	150	P_{2-4}	l	13
3370.608	29659.73	120-230	120-230	P'_{1-7}	s-1	13
3370.618	29659.64	120-230	120-230	P_{1-7}	s-1	5-13

TABLA II. (Continuación)

Banda	$\lambda_{\text{aire}} [\text{\AA}]$	$\sigma_{\text{vac}} [\text{cm}^{-1}]$	Intensidad	Asignación	Modo de operación	Observación previa(ref)
3370.652	29659.34	50-100	P ₂ -14	s-l	* 17	
3370.668	29659.21	150	P ₂ -14	l	8	
3370.676	29659.13	70-200	P ₁ -13	s-l	* 17	
3370.683	29659.07	50-200	P ₁ -13	s-l	13	
3370.713	29658.81	110-250	P ₁ -8	s-l	5-13	
3370.726	29658.69	90-230	P ₁ -8	s-l	13	
3370.749	29658.49	100	P ₁ -12	s	5-13	
3370.756	29658.43	300-450	P ₂ -5	s-l	13	
3370.764	29658.36	200	P ₂ -5	l	* 17	
3370.769	29658.32	150-300	P ₁ -12	s-l	* 17	
3370.781	29658.21	150-300	P ₁ -9	s-l	13	
3370.795	29658.08	170-250	P ₁ -9	s-l	5-13	
3370.802	29658.02	200	P ₁ -11	l	* 17	
3370.813	29657.93	80-250	P ₁ -10	s-l	5-13	
3370.819	29657.87	150	P ₁ -11	l	5-13	
3370.827	29657.80	70-150	P ₁ -10	s-l	13	
3370.841	29657.68	50-200	P ₂ -13	s-l	* 17	
3370.853	29657.57	250	P ₂ -13	l	* 17	
3370.919	29656.98	300-500	P ₂ -6	s-l	5-13	
3370.977	29656.48	100	P ₂ -12	s	* 17	
3370.986	29656.40	250-450	P ₂ -12, P ₃ -4	s-l	5-13-38	
3370.995	29656.32	250	P ₃ -4	s	38	
3371.037	29655.94	250-470	P ₂ -7	s-l	5-13	

TABLA II. (Continuación)

Banda	$\lambda_{\text{aire}}^{\circ}$ [Å]	σ_{vac} [cm ⁻¹]	Intensidad	Asignación	Modo de operación	Observación previa(ref)
	3371.042	29655.91	400	P ₂ -7	l	38
	3371.068	29655.68	100-270	P ¹ ₂ -11	s-l	13
	3371.080	29655.58	100-280	P ₂ -11	s-l	13
	3371.110	29655.31	70	P ¹ ₂ -8	l	38
	3371.116	29655.26	70-120	P ₂ -8	s-l	5-13
	3371.119	29655.24	50-120	P ₃ -12, P ¹ ₃ -12	s-l	13
	3371.127	29655.16	100	P ¹ ₂ -10	l	* 17
	3371.138	29655.07	150	P ₂ -10	l	5-13
	3371.141	29655.04	150	P ¹ ₂ -9	s	5-13
	3371.147	29654.99	200	P ₂ -9	l	* 17
	3371.172	29654.77	250-470	P ₃ -5	s-l	5-13
	3371.266	29653.94	70-240	P ₃ -11	s-l	5-13
	3371.272	29653.89	50-150	P ¹ ₃ -11	s-l	* 17
	3371.306	29653.59	350-500	P ¹ ₃ -6	s-l	5-13
	3371.364	29653.08	100	P ¹ ₃ -10	s	5-13
	3371.372	29653.01	50	P ₃ -10	s	* 17
	3371.391	29652.84	250-500	P ₃ -7	s-l	5-13
	3371.398	29652.79	200	P ¹ ₃ -7	s	* 17
	3371.421	29652.58	200-350	P ₃ -9	s-l	5-13
	3371.427	29652.53	200-350	P ¹ ₃ -8	s-l	5-13
0-1	3575.980	27956.38	50	P ¹ ₁ -6	l	13
				P ₁ -6		
	3576.110	27955.37	200	P ¹ ₁ -7	l	8

TABLA II. (Continuación)

Banda	$\lambda_{\text{aire}} [\text{\AA}]$	$\sigma_{\text{vac}} [\text{cm}^{-1}]$	Intensidad	Asignación	Modo de operación	Observación previa(ref)
				P ₁ -7		
				P ₂ -4		
				P' ₂ -4		
	3576.194	27954.74	100	P' ₁ -8	1	13
				P ₁ -11		
	3576.206	27954.58	100	P ₁ -8	1	* 32
	3576.250	27954.27	100	P ₁ -9	1	13
				P ₁ -10		
	3576.467	27952.63	30	P' ₂ -6	1	* 32
				P ₂ -6		
	3576.571	27951.77	200	P ₂ -7	1	13
				P' ₂ -7		
	3576.613	27951.46	250	P ₂ -8	1	13
				P' ₂ -8		
				P ₂ -9		
				P' ₂ -9		
				P ₃ -11		
	3576.778	27950.21	100	P ₃ -5	1	13
	3576.899	27949.27	300	P ₃ -9	1	13
				P' ₃ -6		
	3576.955	27948.801	400	P' ₃ -8	1	13
				P ₃ -7		

Sólo fueron observadas las bandas láser 0-0 ($3.371 \overset{\circ}{\text{Å}}$) y 0-1 ($3.576 \overset{\circ}{\text{Å}}$) U.V. pertenecientes al Segundo Sistema Positivo. Los estados electrónicos involucrados en las transiciones analizadas son el $C^3\Pi_u$ y el $B^3\Pi_g$. Ambos estados electrónicos conforman el caso (a) de acoplamiento de Hund para valores moderados de J (ver sección II.3.b).

El sistema fue analizado tanto a temperatura ambiente como de aire líquido y fueron detectadas diferencias en cuanto al comportamiento de la emisión estimulada U.V. . A temperatura ambiente es posible obtener emisión estimulada en la banda 0-0 usando, al menos, un espejo en un extremo del tubo. En cambio, a temperatura de aire líquido se observa amplificación sin necesidad de usar ningún espejo, y el efecto está acompañado de un incremento significativo de la potencia de salida, respecto de lo obtenido a temperatura ambiente.

La Tabla II muestra un listado completo de las líneas láser U.V. en ambos modos de operación: láser (l) y superradiante (s) . Algunas líneas son observadas en ambos modos (s - l) .

Es útil puntualizar que al comienzo de la Tabla II, las nuevas líneas superradiantes observadas pertenecen a las ramas $Q_{P\frac{1}{2}}$, R_1' , Q_2' , Q_3 y Q_3' . La rama R_1 fue también observada en emisión superradiante como informó Petit et al.[38] , en excitación transversal. En la banda 0-0 fueron observadas las dos componentes del desdoblamiento Λ (ver sección II.3.b) para casi todos los números cuánticos rotacionales de las ramas P_1 y P_2 (ejemplo : $P_1 - 9$ y $P_1' - 9$; $P_2 - 11$ y $P_2' - 11$; etc.) . Asimismo se resolvieron las dos componentes de la rama P_3 para algunos valores de J ($J = 7, 10$ y 11) . En algunos casos sólo una componente del doblete Λ es informada, debido a la superposición de líneas vecinas ó a fantasmas "de líneas muy fuertes" . Cabe señalar que el análisis rotacional de las bandas fue realizado usando los datos previos dados por Dieke and Heath [34]. Sin embargo, es interesante puntualizar que surgieron algunas dificultades debido a la in-

certeza en la definición de los niveles rotacionales correspondientes a los estados $C^3\Pi_u$, $v' = 0$ y $B^3\Pi_g$, $v'' = 0$. A estos problemas se sumaron también los que provenían del hecho de tener muchos "fantasmas de Rowland" [42] intercalados en el espectro, de manera que fue necesario efectuar un análisis muy cuidadoso para descartar dichas líneas.

Con respecto a la distribución de intensidades de las líneas P_1 y P_1' cabe señalar que se observa el comportamiento alternado mostrado en la fig. 10 para la emisión superradiante. En cambio en la emisión láser, debido a la similitud de intensidades de estas líneas, sus ganancias se hacen comparables en las ramas P_1 y P_1' .

Para las ramas $P_2 - P_2'$ y $P_3 - P_3'$ se observó el mismo comportamiento alternado de intensidad.

Respecto a la banda láser 0-1 podemos decir que no se distinguieron desdoblamientos Λ por un problema de resolución instrumental.

Varios autores han publicado trabajos donde estudian la influencia que tiene la variación de la presión de N_2 , la mezcla de éste con gases nobles y la tensión en el canal de descarga sobre la salida U.V. de un láser pulsado de N_2 , tanto en el aspecto espectroscópico como en lo relacionado a la potencia. Sin embargo, todos estos autores han trabajado con excitación transversal.

La idea era tratar de estudiar los efectos que, sobre la estructura rotacional de la banda 0-0 U.V., se producían por variación de la presión de trabajo del gas en el caso de excitación longitudinal.

Se usó un canal de descarga de 90 cm de longitud y 7 mm de diámetro interno sumergido en aire líquido. Con el mismo esquema experimental descrito en la sección III.2.a se estudió la banda 0-0 U.V. a distintas presiones entre 0,25 y 0,95 torr.

Se utilizó una placa Kodak SA-1 para el registro, que fue to-

mado en noveno orden de difracción.

Los espectrogramas obtenidos con un tiempo de exposición de 30 segundos, pueden verse en la fig. 36 .

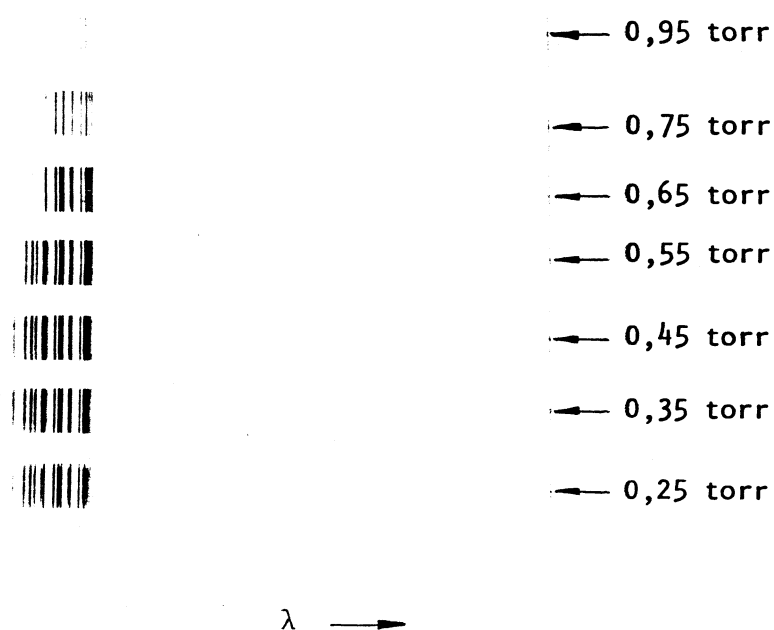


figura 36

Se realizó un registro de intensidades de los distintos espectros fotografiados, con lo cual se pudo establecer que a presiones altas las ramas que aparecen primeramente son las P_3 y P_3' . Estas alcanzan su máxima intensidad entre 0,55 y 0,35 torr .

En orden decreciente de presión, las ramas que aparecen en segundo lugar son las P_2 y P_2' y finalmente, a presiones más bajas aún

las ramas P_1 y P_1' .

Por otro lado se estudió la variación de la estructura rotacional de la banda 0-0 U.V. cuando se excitaba al láser con distintas tensiones de descarga.

Para este análisis se utilizaron los mismos elementos que en la experiencia anterior y se tomaron registros espectroscópicos de la banda en cuestión en noveno orden de difracción para tres valores de tensión : 15 , 20 y 25 kV . Los espectros pueden verse en la fig. 37-a .

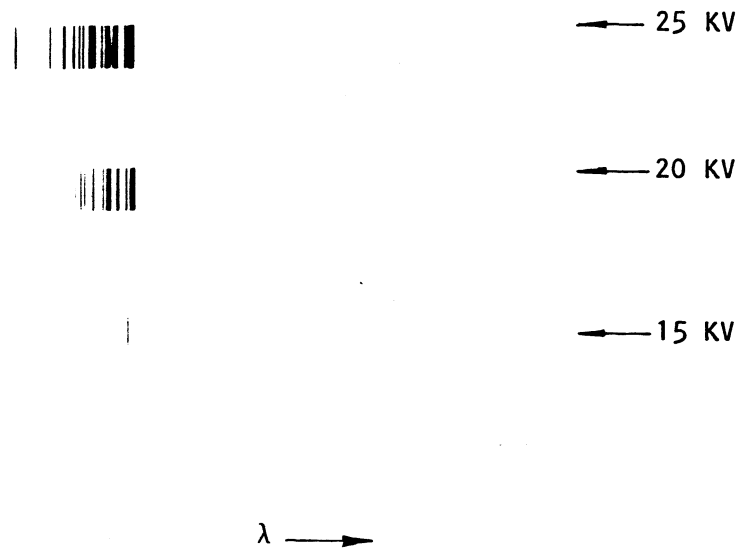


figura 37 - a)

Después de realizado el análisis espectroscópico de estos registros, se observaron los siguientes resultados:

a 15 kV sólo se obtuvieron como láser las líneas con $J = 5$ y 7 de la rama P_3 , la $P_3' - 6$, la $P_2 - 6$ y $P_2' - 7$, que son las que

están en el pico de la curva de ganancia para dichas ramas y las únicas que evidentemente logran superar el umbral. Esto está de acuerdo con los cálculos de los factores de intensidad de Budó [37], cuyos resultados muestran que para valores moderados de J (5 a 7 aproximadamente) la ganancia es máxima, mientras que para valores más bajos (por ejemplo 2 ó 3) ó más altos (por ejemplo 12 ó 13) la ganancia cae rápidamente a valores pequeños (fig. 37.b). Este comporta-

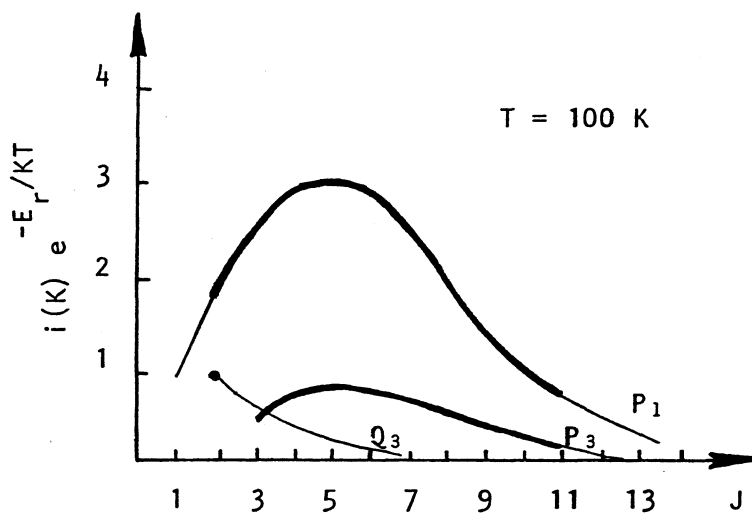


figura 37 - b)

miento sugiere que para lograr emisión estimulada en los valores de J más alejados de estas ramas, se necesitarían tensiones más altas. Y precisamente eso es lo que ocurre cuando la tensión aumenta a 20 kV : apare-

cen más líneas de las ramas P_3 y P_3' (con $J = 5, 7, 9$ y $J = 6, 7, 8$ y 10 respectivamente) y gran parte de las ramas P_2 y P_1 que, a esta tensión, han superado el umbral ($P_2 - 6 \rightarrow 11, 15$; $P_2' - 5 \rightarrow 11$; $P_1 - 5 \rightarrow 8, 14$; $P_1' - 6, 7, 8, 12, 13$ y 17) .

Finalmente, a 25 kV aparecen, además de las mismas líneas que a 20 kV , líneas que prolongan a las tres ramas hacia números cuánticos rotacionales J más bajos y más altos, como por ejemplo : $P_1 - 2$; $P_3 - 2$; $P_2' - 15$; etc .

IV. 3. Interacción entre los sistemas 1^+ y 2^+ de la molécula de N_2

IV. 3. a. Introducción

Como fue expresado en la parte final del párrafo II.5.c , la cascada U.V. $C^3\Pi_u (v' = 0) \rightarrow B^3\Pi_g (v'' = 0,1)$ tendría un considerable efecto sobre el ritmo de excitación de los niveles vibracionales del estado B , y consecuentemente afectaría, a través de la interacción con las transiciones I.R. , el grado de inversión que es posible alcanzar en varias transiciones del Primer Sistema Positivo.

El tema de la interacción entre los dos sistemas mencionados fue tratado por primera vez en las referencias [10] y [11]. Sin embargo no quedó claro el grado de influencia que tenía el Segundo Sistema en el Primero. Más adelante, en 1981, J. S. Kruger [39] realizó cálculos analíticos que le permitían predecir intensidades de espectros vibracionales basándose en que la excitación del nivel $B^3\Pi_g$ se debía en gran parte a un proceso de cascada a partir del nivel $C^3\Pi_u$ y en parte a un impacto electrónico directo. Ajustando en sus ecuaciones el parámetro que daba cuenta del porcentaje debido al proceso de cascada, con

las intensidades de los espectros vibracionales obtenidos experimentalmente, concluyó que el mismo debía ser de alrededor del 20% , siendo el 80% restante debido a impacto electrónico directo. En el mismo trabajo mostró un gráfico de intensidad de bandas vibracionales (normalizado) en función del parámetro fraccional de cascada (f) donde se observa que las únicas dos bandas I.R. que crecen en intensidad a medida que aumenta f son las 0-0 y 0-1 , mientras que las restantes disminuyen.

Este comportamiento hablaría, según Kruger, de la influencia que tiene el proceso de cascada en la emisión de ciertas bandas I.R. .

En nuestro trabajo se estudia experimental y analíticamente el comportamiento de las bandas láser 0-0 y 0-1 I.R. con relación a la banda 0-0 U.V. . Asimismo se realiza un estudio de la distribución de intensidades en la estructura rotacional de la banda 0-1 I.R. teniendo en cuenta la influencia de ambos procesos: el de cascada y el de impacto electrónico directo.

IV. 3. b. Estudio de las bandas láser 0-0 y 0-1 I.R. . Resultados

Las figuras 26 y 27 muestran el comportamiento de algunas bandas I.R. en función de la presión para una tensión dada. La mayoría de las bandas láser se comporta como la 0-0 I.R. ; presenta un máximo a una dada presión y luego decrece la salida cuando nos apartamos de ese valor óptimo.

Sin embargo, la banda 0-1 I.R. presenta un comportamiento diferente: tiene máxima salida en dos valores distintos de presión. Según se muestra en la fig. 26 , para una tensión de 25 kV , uno de los picos de máxima salida ocurre a 1,2 torr aproximadamente y el otro a 0,3 torr . Algo similar, aunque menos notorio ocurre con las bandas 1-3 y 0-2 I.R.

Volviendo a la banda 0-1 , notamos que ambos picos de salida

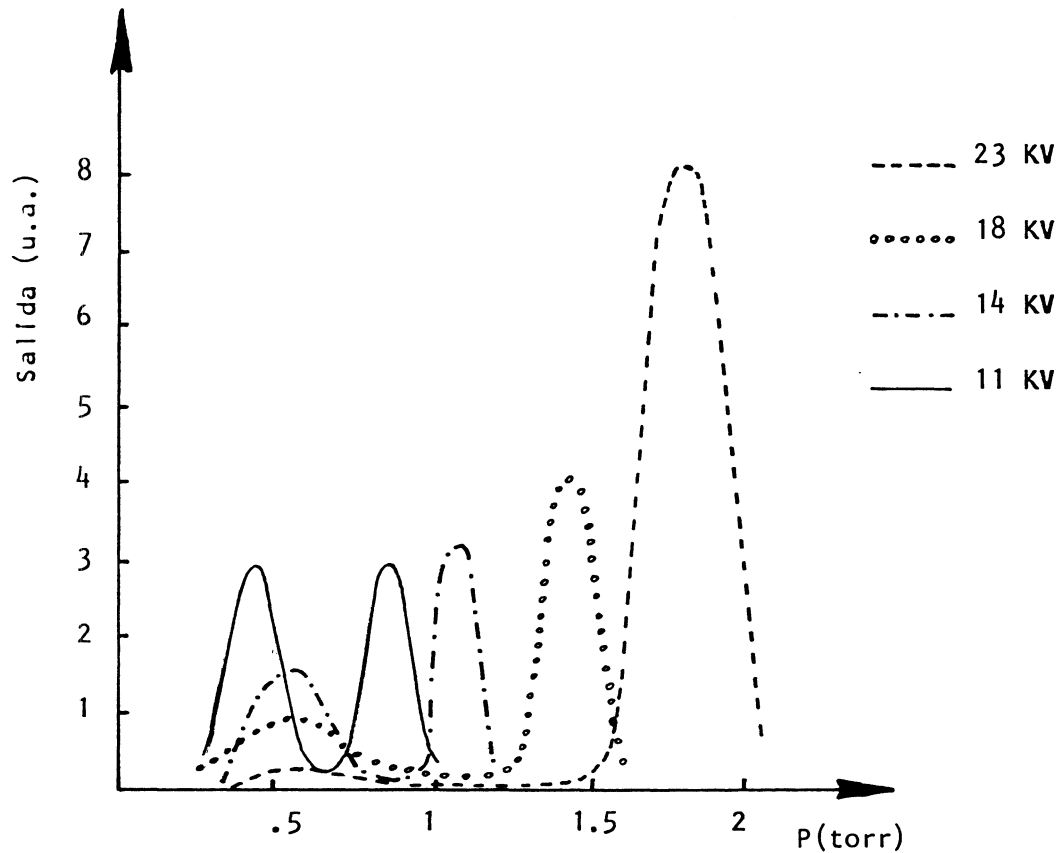


figura 38

tienen comportamientos distintos a diferentes tensiones de excitación. Según se ve en la fig. 38, el pico que aparece a la presión más alta (pico de alta) se comporta de tal manera que el valor del cociente E/p (parámetro vinculado a la energía media de los electrones) permanece constante para cada condición de descarga. Así, al disminuir la tensión aplicada, la presión a la cual aparece este pico también baja, haciendo que E/p tome un valor constante de aproximadamente 142 V/cm.torr .

La constancia en el valor de E/p frente a variaciones de la tensión es una característica que también poseen las demás bandas I.R. como la 4-2 , 3-1 , 2-0 , etc . Esto indicaría que el pico de alta es originado por el mismo proceso de excitación responsable de las bandas antes citadas.

No ocurre lo mismo con el pico que aparece a la presión más baja (pico de baja), ya que al disminuir la tensión de excitación el parámetro E/p no permanece constante sino que por el contrario, alcanza valores muy dispares como puede verse en la fig. 38 . Esto indicaría que el pico de baja responde a un proceso de excitación diferente al del pico de alta.

Intentando esclarecer los mecanismos que dan origen a ambos picos, se realizaron las siguientes experiencias:

Primera experiencia

Se realizó un barrido en presión de las bandas 0-1 I.R. y 0-0 U.V. . Los resultados de la misma se pueden ver en la fig. 39 .

Se observa que en el rango de presiones en el que aparece la emisión U.V. también lo hace el pico de baja de la banda 0-1 I.R. . Este hecho hizo pensar que podría existir alguna conexión entre ambas emisiones, dado que el nivel inferior de la emisión U.V. ($v = 0$ del $B^3\Pi_g$) es el superior para la emisión I.R. . Tratando de verificar la existencia o no de tal conexión, se realizó una segunda experiencia.

Si suponemos que el nivel $v' = 0$ del estado $B^3\Pi_g$ se puebla en parte por un proceso de cascada a partir del $v'' = 0$ del estado $C^3\Pi_u$, entonces al inhibir la emisión U.V. debería disminuir la emisión I.R. del pico de baja.

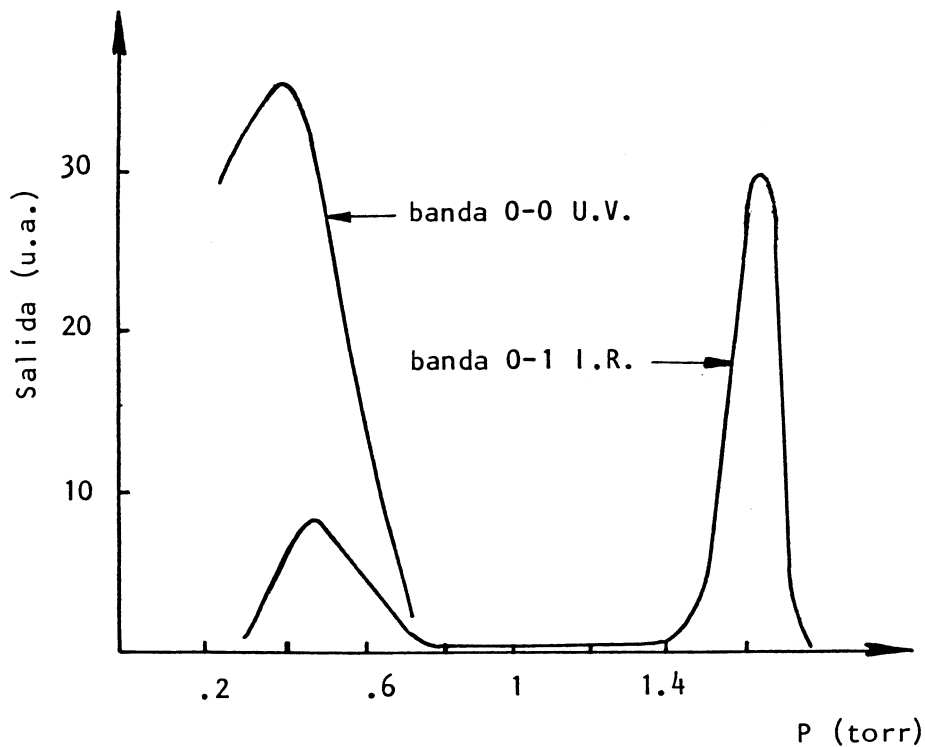


figura 39

Segunda experiencia

Se estudió la salida de la banda láser 0-1 I.R. en función de la presión, inhibiendo la salida de la 0-0 U.V. .

La experiencia se llevó a cabo de acuerdo al arreglo experimental detallado en el parágrafo III.2.b. , obteniéndose los resultados que se muestran en la fig. 40 .

Los filtros intracavidad colocados uno a cada extremo del tubo impedían la realimentación de emisión estimulada del U.V. .

Los resultados de la fig. 40 muestran una drástica reducción de la salida del pico de baja presión, hecho que confirmaría nuestras suposiciones de que la excitación tiene un porcentaje debido a cascada.

Las pérdidas por la introducción de elementos intracavidad no su-

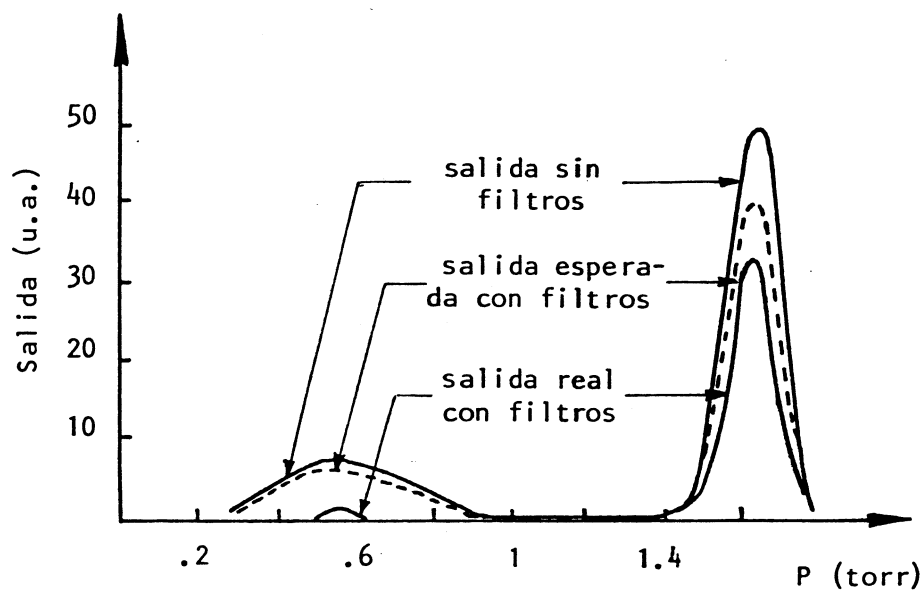


figura 40

peraban el 10% , hecho que descarta a éstas como causantes de la disminución casi total del pico de baja presión.

A la pequeña salida que se observa a baja presión con filtros intracavidad contribuyen el porcentaje restante de excitación por impacto electrónico directo como así también el efecto de cascada debido a la pequeña cantidad de U.V. superradiante existente dentro del tubo.

Estas experiencias nos llevaron a pensar que, en el caso del pico de alta, el nivel $v = 0$ del $B^3\Pi_g$ se puebla principalmente por un proceso de impacto electrónico directo mientras que en el caso del pico de baja se puebla en gran parte por cascada de la transición U.V. 0-0 . De ser esto así, la estructura rotacional de los espectros del pico de alta y baja deberían ser distintos, pues ambos procesos poblarían en forma diferente los niveles rotacionales de la banda en cuestión.

Esto nos llevó a realizar una tercera experiencia.

Tercera experiencia

Se obtuvieron registros espectroscópicos de los picos de alta y baja presión de la banda láser 0-1 I.R. en primer orden de difracción . Los microdensitogramas correspondientes se ven en la fig. 41 .

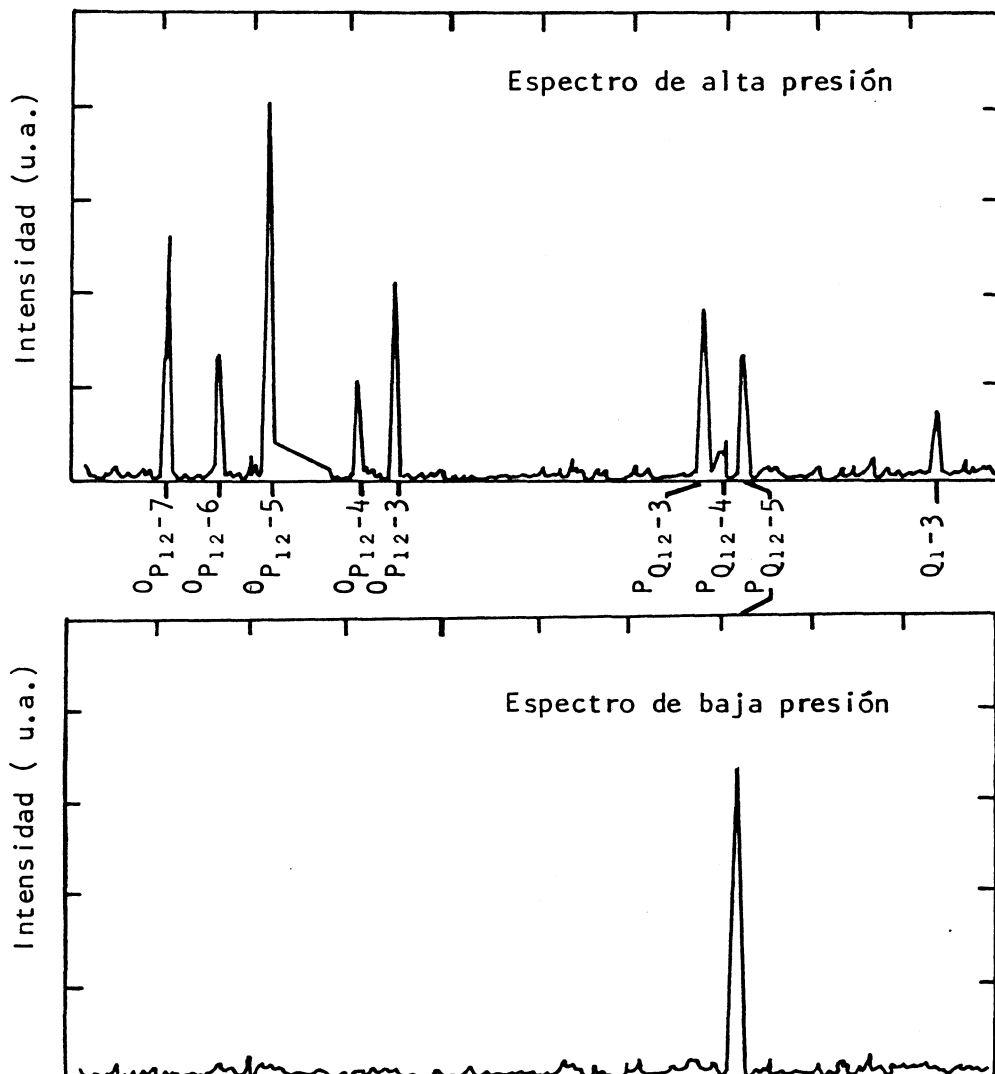


figura 41

Se observa que la estructura rotacional de ambos espectros es notablemente diferente, llegando a tener el segundo espectro sólo una línea rotacional a pesar de tener ambos un tiempo de exposición de 2 horas(*).

De acuerdo a los resultados obtenidos en los espectrogramas y teniendo presente la suposición de que parte de la población del nivel $v = 0$ del estado $B^3\Pi_g$ se puebla por un proceso de cascada, se procedió al cálculo de las intensidades de las distintas líneas rotacionales de ambos espectros.

Los cálculos se realizaron teniendo en cuenta las siguientes condiciones:

- 1) El estado $C^3\Pi_u$ se encuentra en el caso (a) de Hund. Se puede hacer un gráfico similar al mostrado en la fig. 8, pero para el estado $C^3\Pi_u$, utilizando la constante rotacional para $v = 0$ de dicho estado.

Se puede observar que, de acuerdo a lo obtenido, y dado que en las transiciones U.V. los resultados experimentales arrojan valores de J menores que 10, la suposición de que el estado $C^3\Pi_u$ se encuentra en el caso (a) de Hund es correcta.

- 2) El estado $B^3\Pi_g$ también se encuentra en el caso (a) de Hund. Esto se justifica a partir de la fig. 8 ya que sólo se han obtenido valores de J menores que 7 para las transiciones I.R. que nos ocupan.
- 3) La población del nivel $C^3\Pi_u$ se debe a impacto electrónico directo a

(*) Este tiempo inusualmente largo para emisión láser se debe a que estábamos trabajando en el límite del rango espectral de la placa fotográfica.

Como fue mencionado en el párrafo III.3, mediante un proceso de sensibilizado recomendado por el fabricante [40], la placa Z utilizada extendió su rango hasta $1,24 \mu\text{m}$.

partir del estado fundamental $X^1\Sigma_g^+$. Esto implica que la población del nivel $C^3\Pi_u$ reproduce la del $X^1\Sigma_g^+$ y se encuentra termalizada.

Por otro lado como fue explicado en el párrafo II.3.b, el estado $C^3\Pi_u$ presenta desdoblamiento Λ . Las dos componentes Λ (Λ_{sup} y Λ_{inf}) para un dado valor de J se pueblan en una relación de 2 a 1 debido al peso estadístico del spin nuclear, siendo esta relación alternada para valores de J consecutivos. Esta característica es la responsable de que la distribución de intensidades rotacionales siga la forma mostrada en la fig. 10.

Así, la población para los distintos niveles rotacionales del nivel vibracional $v = 0$ del estado $C^3\Pi_u$ puede escribirse como sigue:

$$N_J^C \propto (2J + 1) e^{-B_c J(J + 1) hc/kT} \cdot 2^n \quad (20)$$

donde:

- J = número cuántico rotacional
- B_c = constante rotacional
- h = constante de Planck
- c = velocidad de la luz en vacío
- k = constante de Boltzmann
- T = temperatura rotacional
- n = 0, 1 para el nivel asimétrico o simétrico, respectivamente.

- 4) La población del nivel $B^3\Pi_g$ es debida en parte a impacto electrónico directo y en parte a un proceso de cascada a partir del nivel $C^3\Pi_u$. Este último puebla selectivamente algunos niveles rotacionales de $v = 0$ del $B^3\Pi_g$, rompiendo el equilibrio poblacional.

Esta situación no cambia con el tiempo debido a que la frecuencia de colisiones no es lo suficientemente grande [13] ($0,02 \text{ ns}^{-1}$) como para redistribuirla en forma termalizada, en el tiempo que dura la emisión láser I.R. (aproximadamente 150 ns).

Como en el caso del nivel $C^3\Pi_u$, el $B^3\Pi_g$ también presenta desdoblamiento Λ .

La población para los distintos niveles rotacionales del vibracional $v = 0$ pertenecientes al estado $B^3\Pi_g$, debida a impacto electrónico directo, se calcula con la misma fórmula (20), reemplazando por B_B la constante rotacional. La distribución de población puede observarse en la figura 42.

La población para los distintos niveles rotacionales del vibracional $v = 0$ pertenecientes al estado $B^3\Pi_g$, debida a un proceso de cascada, se calcula teniendo en cuenta las reglas de selección que gobiernan las transiciones U.V. y la población de los niveles rotacionales del $C^3\Pi_u$ correspondientes.

De acuerdo a las reglas de selección del párrafo II.3.c, las únicas ramas permitidas son las P y P' ($\Delta J = -1$) y las R y R' ($\Delta J = +1$), ver fig. 44. Además, de los espectros láser U.V. obtenidos (ver Tabla II) se ve que no fueron observadas ramas R ni R'. Esto hace despreciar a estas últimas en el proceso de cascada, considerándose únicamente las ramas P y P'. Entonces, la población de los distintos niveles rotacionales con $v = 0$ del estado $B^3\Pi_g$ por cascada vienen dada por el producto de la población rotacional correspondiente del estado $C^3\Pi_u$ con la probabilidad de transición (factor de Budó [37]):

$$N_J^B \propto e^{-B_c J(J+1)hc/kT} \cdot 2^n \cdot i(P \text{ ó } P') \quad (21)$$

Los resultados obtenidos para las dos componentes del desdoblamiento

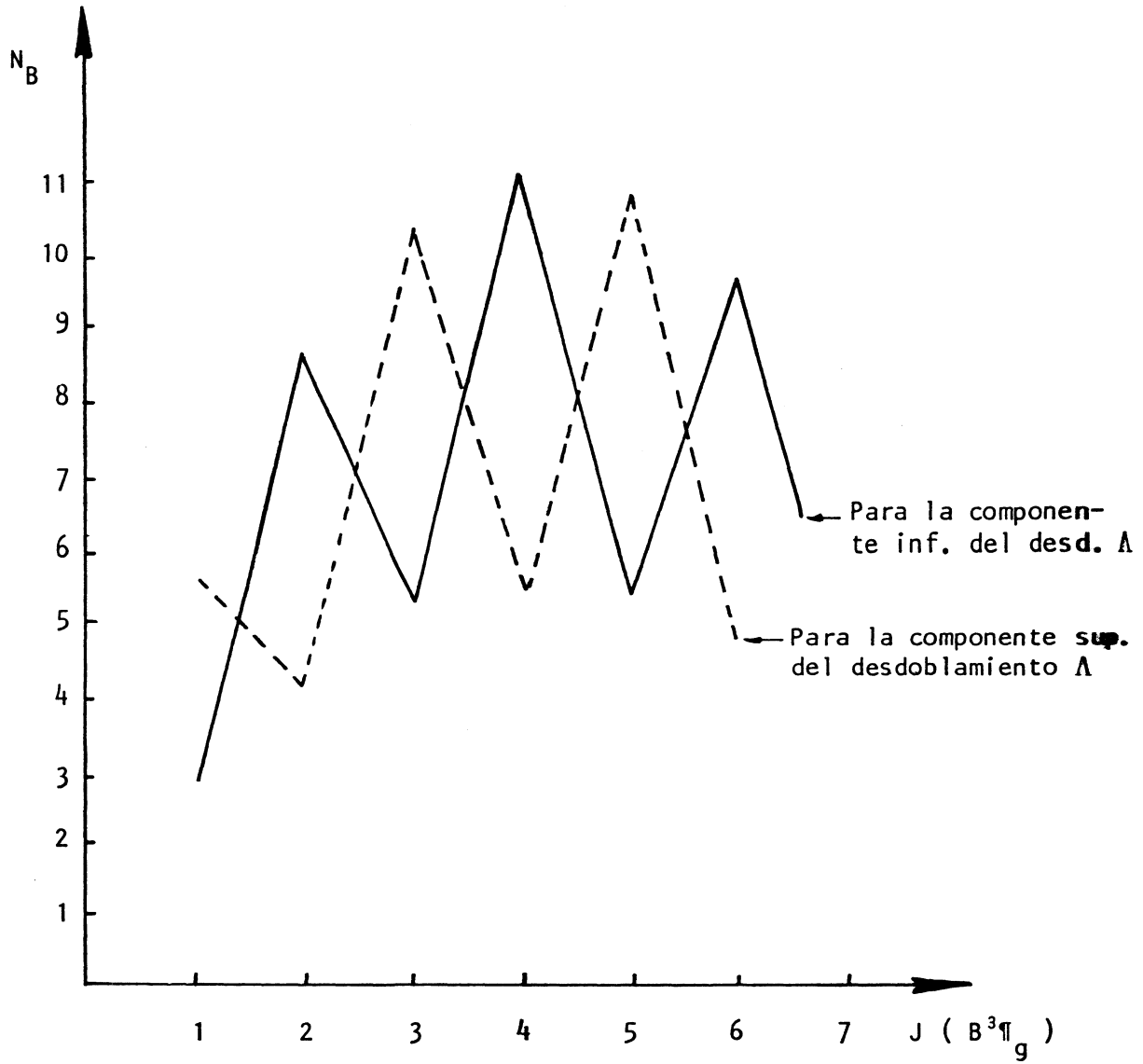


figura 42

Población del nivel $v = 0$ del estado $B^3\Pi_g$
debida a impacto electrónico directo.

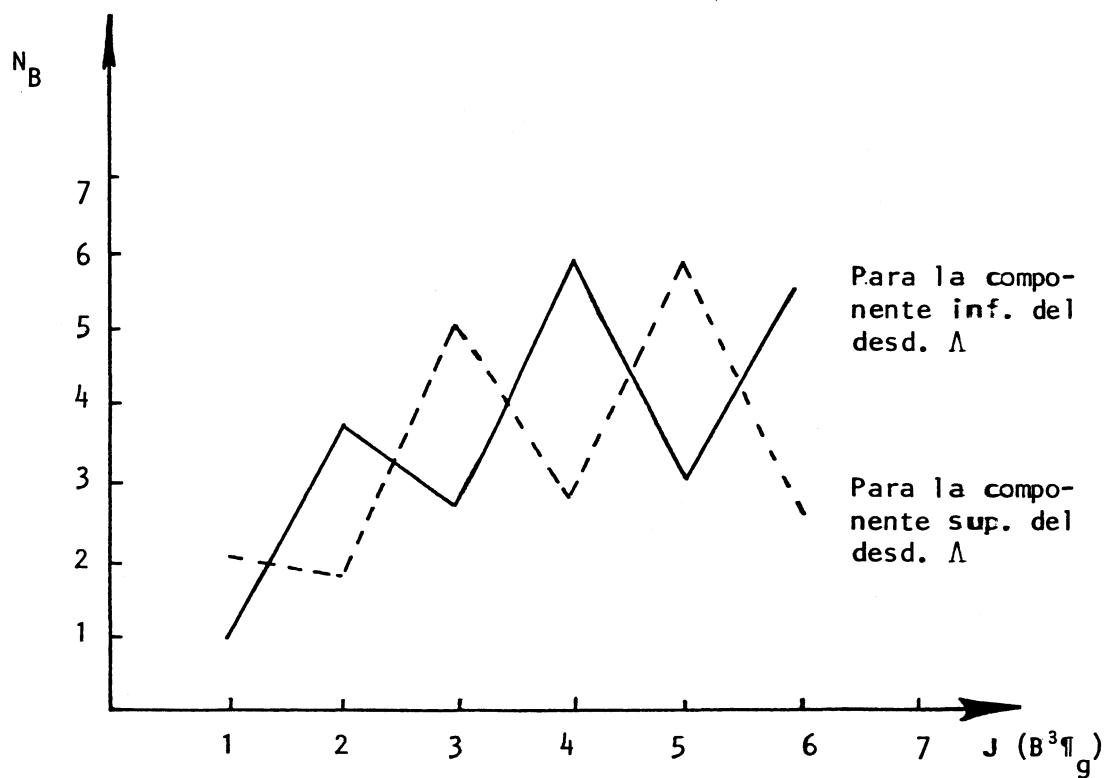


figura 43

Población del nivel $v = 0$ del estado $B^3\Pi_g$
 debida a cascada del nivel $v = 0$ del estado $C^3\Pi_u$.

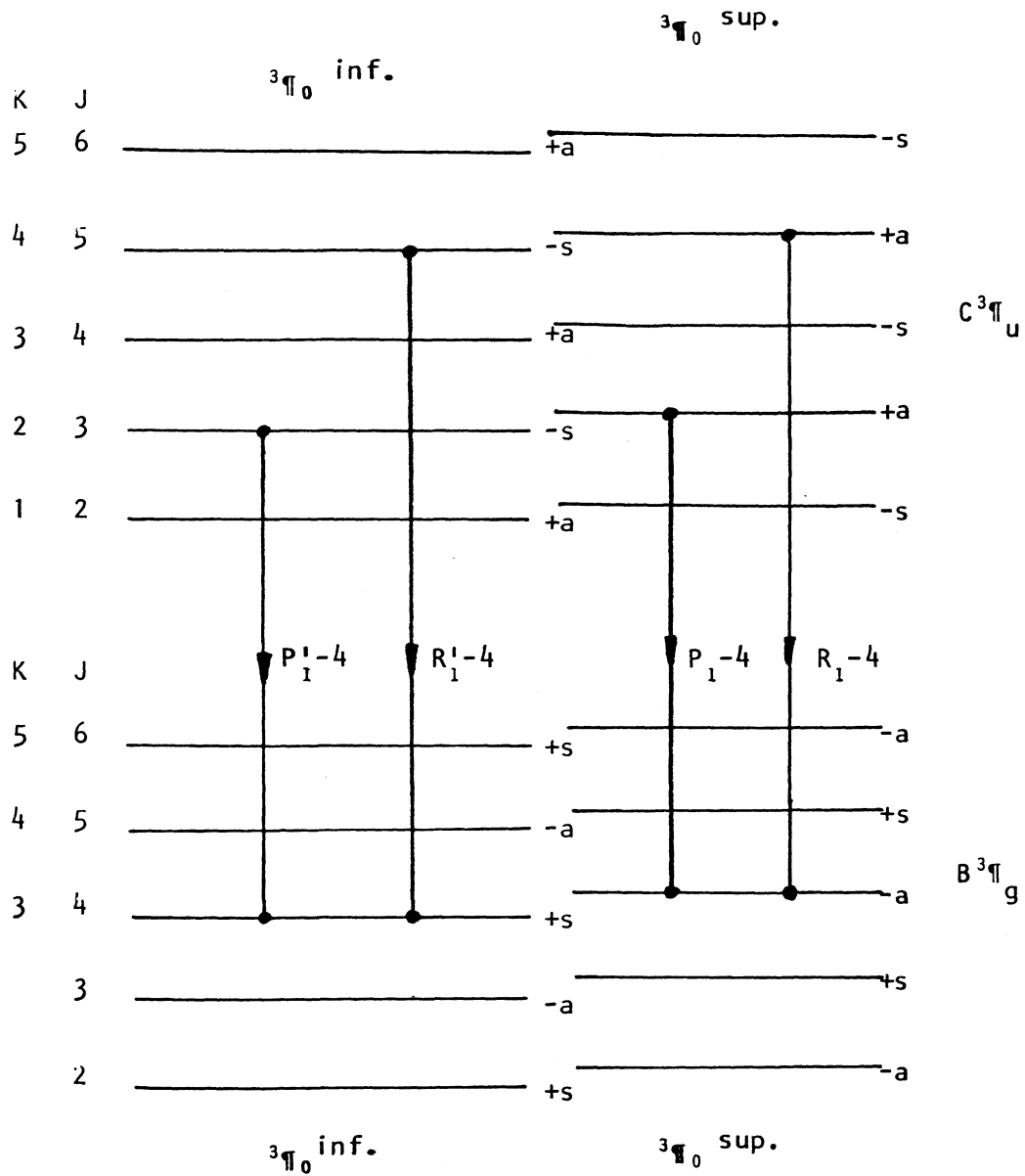


figura 44

Λ pueden observarse en la fig. 43 .

- 5) La población del nivel $A^3\Sigma_u^+$ es debida a impacto electrónico directo a partir del $X^1\Sigma_g^+$. Esta población se calcula usando la ecuación (20),

reemplazando por B_A la constante rotacional.

- 6) La intensidad láser de las líneas I.R. es proporcional a la inversión de población y a la probabilidad de transición. Así podemos escribir:

$$I \propto \left(N_B - c \frac{g_B}{g_A} N_A \right) i_{J_B \rightarrow J_A} \quad (22)$$

donde:

c = parámetro que varía entre 0 y 1 y mide el grado de población del estado $A^3\Sigma_u^+$.

g_B, g_A = pesos estadísticos de los niveles rotacionales ($2J+1$)

$i_{J_B \rightarrow J_A}$ = factor de intensidad de Budó [37] para una transición rotacional

A su vez, N_B se calcula de acuerdo a la expresión:

$$N_B = a_1 N_B(\text{imp. dir.}) + a_2 N_B(\text{casc.}) \quad (23)$$

donde $a_1 + a_2 = 1$.

Utilizando (22) y (23) se variaron los tres parámetros (a_1 , a_2 y c) con el objeto de reproducir la distribución de intensidades de la fig. 41.

Los mejores resultados para los espectros de alta y baja presión se muestran en las figuras 45 y 46 respectivamente.

De la fig. 45 vemos que es posible trazar un umbral $\{a\}$ que las

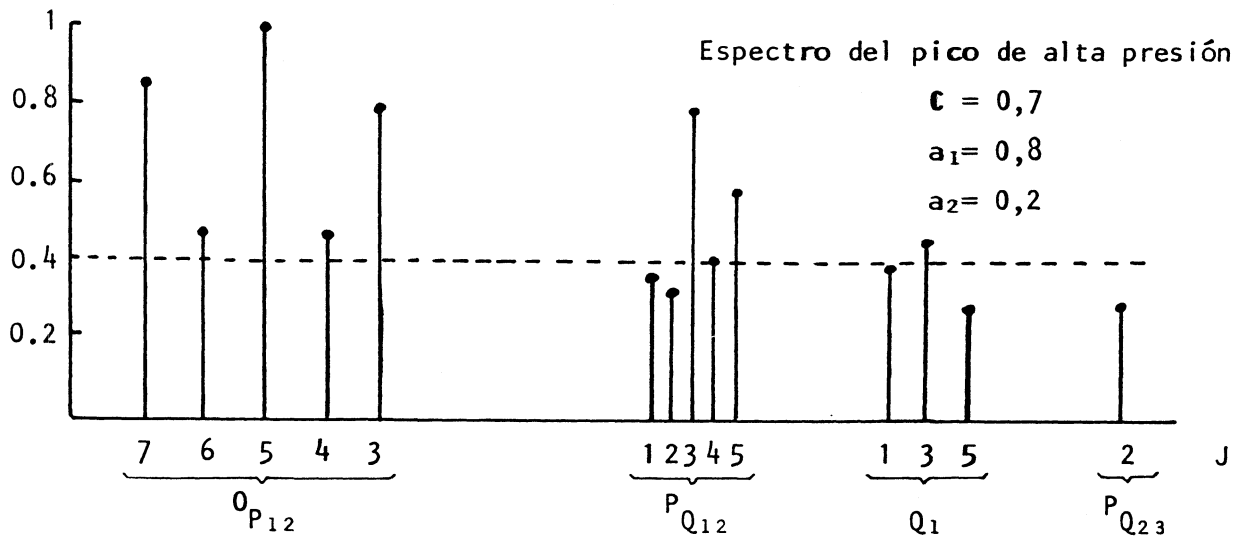


figura 45

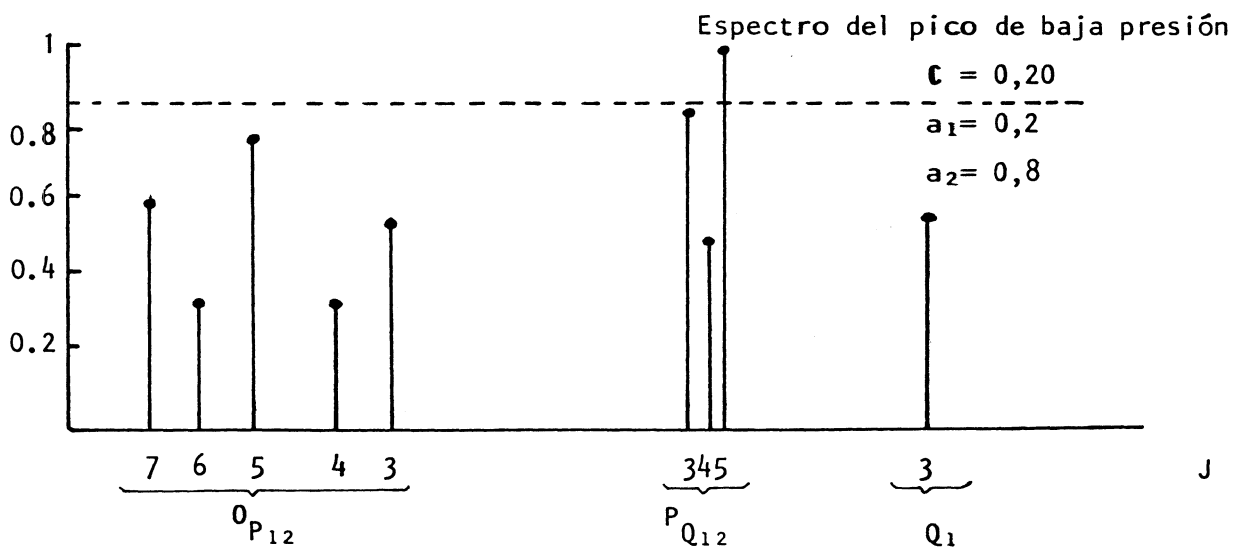


figura 46

líneas que se encuentran por encima del mismo son las que aparecen en el espectro real del pico de alta, mientras que las que se hallan por debajo no se amplifican, por ejemplo, $P_{Q_{12}-1}$, $P_{Q_{12}-2}$, $Q_1 - 5$, $P_{Q_{23}-2}$, etc.

Sólo es posible trazar dicho umbral para los valores de a_1 , a_2 y C indicados en la figura, lo que nos indica que la población del $v = 0$ del estado $B^3\Pi_g$ se puebla en aproximadamente un 80% por impacto electrónico directo y en un 20% por cascada a partir del $v = 0$ del estado $C^3\Pi_u$. Además, el valor que toma el parámetro C sugiere que el $v = 1$ del estado $A^3\Sigma_u^+$ está bastante poblado (70%), lo que resulta lógico si pensamos que en estas condiciones, el valor de E/p es relativamente bajo y por lo tanto, la energía media de los electrones en la descarga es baja, favoreciendo la población de este nivel por impacto electrónico directo.

Con respecto a la fig. 46, los valores de los tres parámetros que mejor ajustan las intensidades del espectro del pico de baja son los detallados en la misma. Aquí vemos que, en las condiciones de obtención del pico de baja (alto valor de E/p), el $v = 0$ del estado $B^3\Pi_g$ se puebla en aproximadamente un 80% por cascada y en un 20% por impacto electrónico directo, mientras que el estado $A^3\Sigma_u^+$ está muy poco poblado (20%), hecho éste de esperar, pues al tener altos valores de E/p , la energía media de los electrones es alta, favoreciendo la excitación de estados energéticamente superiores al $A^3\Sigma_u^+$. Aquí es posible también trazar un umbral similar al caso anterior pero que no necesariamente coincide con aquél, ya que las condiciones de excitación en ambos espectros son distintas. Los resultados mostrados en la fig. 46 explicarían también el pequeño pico remanente (a baja presión) al utilizar los filtros intracavidad (segunda experiencia). El mismo sería consecuencia, en parte, del porcentaje de excitación del $B^3\Pi_g$ por impacto electrónico directo.

Cuarta experiencia

Finalmente, se estudió la salida de la banda láser 0-0 I.R. (10.400 \AA) en función de la presión al inhibir la salida de la banda láser 0-0 U.V. (3.371 \AA). La banda I.R. posee, al igual que la 0-1 I.R. , como nivel superior el nivel inferior de la 0-0 U.V. . Así, esperaríamos encontrar aquí también dos picos de emisión a distintos valores de presión. Pero, como puede verse en la fig. 26 , la banda I.R. posee sólo un máximo para un determinado valor de la presión. Sin embargo, la gran intensidad y el rango de presiones que posee esta banda (aproximadamente veinte veces más que la 0-1 I.R.) enmascara el efecto de la contribución por cascada a baja presión. Para intentar corroborar esta hipótesis, se realizó una experiencia similar a la segunda hecha con la banda 0-1 I.R. , utilizando el mismo par de filtros intracavidad. Los resultados pueden verse en la fig. 47 :

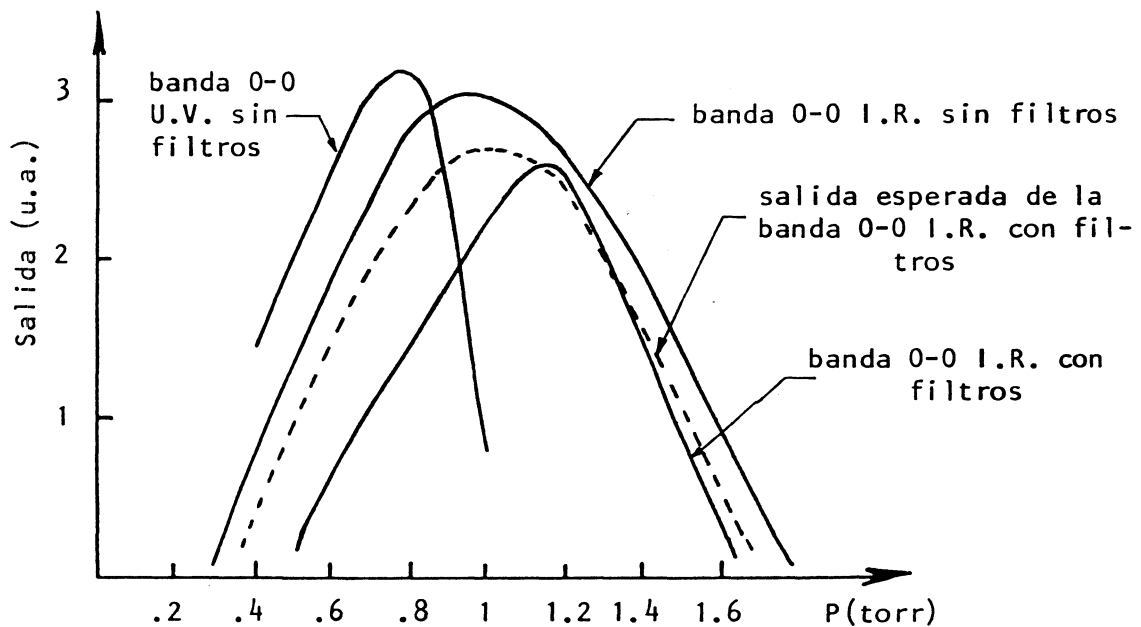


figura 47

Puede verse claramente cómo se ha modificado el rango de presión de la banda : para presiones mayores a 1,2 torr la banda redujo su salida en aproximadamente la transmitividad del filtro, mientras que a presiones más bajas (mayor valor de E/p y de la salida del láser U.V.) la intensidad cae muy por debajo de dicho valor y se reduce notablemente el rango de salida en la zona de presiones bajas. Estos resultados con la banda 0-0 I.R. apoyan nuestra hipótesis de una contribución por cascada del nivel $C^3\Pi_u$ en la población del vibracional $v = 0$ del estado $B^3\Pi_u$.

IV. 4. Análisis de la salida láser a altas frecuencias de excitación

IV. 4. a. Introducción

Como fue mencionado en el Capítulo I , la variación de la salida láser del N_2 en función de la frecuencia de repetición de los pulsos de excitación fue estudiada en primer término por Kasuya y Lide [5] en el año 1967 . En dicho trabajo los autores observaron una disminución de la intensidad láser a medida que se aumentaba la frecuencia de repetición de los pulsos, realizando un análisis cuantitativo de la frecuencia de corte (frecuencia para la cual no hay más salida láser) para las distintas bandas en emisión estimulada del N_2 . También realizaron un estudio (aunque sin dar mayores detalles sobre los circuitos eléctricos usados y métodos de medida) de la variación en la intensidad relativa de las líneas rotacionales de la banda 1-0 I.R. cuando se excitaba al N_2 con pares de pulsos, en función de la separación temporal entre los mismos.

Por otro lado, Sviridov y Tropikhin [15] [16], en 1978 publicaron un trabajo donde realizaban un análisis de los procesos responsa-

bles de la caída de intensidad del láser axial U.V. (3371 \AA) de N_2 a medida que aumentaba la frecuencia de repetición de los pulsos de excitación. En base a los resultados teóricos y experimentales que obtuvieron, los autores dieron ciertos criterios de diseño del tubo de descarga que permitieron alcanzar mayores frecuencias de repetición con menor disminución de la intensidad de salida.

En esta tesis se presentan los resultados de un estudio de la variación de la salida láser de ciertas bandas I.R. , cuando se excita al N_2 con un sistema de doble pulso, en función de la separación temporal entre los mismos.

IV. 4. b. Resultados

A los efectos de realizar la experiencia anterior, se utilizó el montaje experimental y el circuito eléctrico detallados en el párrafo III.2.c y III.5 respectivamente. El circuito gatillador de la tiratron (fig. 24-b) se ajustó para entregar paquetes de sólo dos pulsos, con separación temporal variable entre 2 ms y 0,2 ms , a una frecuencia también variable, entre 1 y 20 Hz . En estas condiciones se seleccionaba la banda a estudiar mediante el espectrógrafo ya mencionado en la Sección III . A la salida del mismo se recogía la señal con un detector de S Pb conectado al osciloscopio descrito en la Sección III , lo que permitía ver la intensidad de los dos pulsos láser. Así, variando la separación temporal entre los pulsos de excitación y la frecuencia de repetición de los mismos, se midió la intensidad relativa del segundo pulso láser respecto del primero. Los resultados se grafican en las figuras 48-a y 48-b . De la figura vemos que la separación temporal crítica (frecuencia de corte) para la cual no existe un segundo pulso láser varía con la frecuencia de repetición de los paquetes. Esto podría

explicarse pensando que, al aumentar la frecuencia de repetición de los paquetes aumenta el valor medio de la corriente que circula por el tubo, aumentando en consecuencia la temperatura del plasma y disminuyendo (ver II.4.a) la ganancia de la banda.

Para la banda 1-0 , tanto la frecuencia de corte como la frecuencia umbral (frecuencia a la que el segundo pulso comienza a diferir del primero) coinciden con la referencia [5]. Lo mismo ocurre con la banda 2-1 . Sin embargo, la banda 3-1 presenta una notable diferencia: según [5] , la frecuencia de corte para esta banda es de aproximadamente 200 Hz (5 ms de separación entre pulsos de excitación), mientras que nuestros resultados muestran una separación crítica de aproximadamente 1,7 ms (590 Hz). Posiblemente la mayor ganancia con que nosotros trabajamos (al sumergir el canal de descarga en un baño de aire líquido) haga correr el límite de frecuencia de corte hacia valores más altos.

Las causas por las cuales se observa una caída en la intensidad de salida láser del N_2 no están perfectamente establecidas. Sviridov y Tropikhin [15] [16] realizan un análisis teórico-experimental en donde establecen que la potencia de salida U.V. decrece al aumentar la frecuencia de repetición de los pulsos de excitación como resultado de una disminución de la ganancia del medio, la que está gobernada por los tres parámetros siguientes: temperatura vibracional, densidad relativa de moléculas en el estado fundamental y temperatura traslacional del gas. Bajo las condiciones experimentales utilizadas (diámetro interno del tubo de descarga igual a 1,6 mm y baño térmico de 283°K), los autores concluyen que los dos últimos parámetros mencionados antes son despreciables y que la ganancia disminuye debido a un aumento en la temperatura vibracional del plasma.

Sin embargo, sería interesante determinar si estos argumentos siguen siendo válidos para otras condiciones experimentales, tales como

diámetros internos del tubo de descarga mayores (7 a 10 mm) y baños térmicos a temperaturas inferiores (100°K), que son precisamente las usadas en nuestro trabajo. Además en el presente trabajo se estudia la emisión I.R. y no la U.V. .

Un argumento que sirve para ambas emisiones sería el despoblamiento relativo del nivel fundamental con el que se encuentra el segundo pulso de excitación debido a que las moléculas que han sido llevadas a los niveles vibracionales del estado $B^3\Pi_g$ (ó $C^3\Pi_u$) por el primer pulso de excitación han caído al estado $A^3\Sigma_u^+$ que es metaestable (vida media de aproximadamente 10 ms) y no pueden volver rápidamente al estado fundamental.

Por lo dicho anteriormente sería de interés continuar la investigación en este sentido para determinar con mayor precisión las causas de la caída de la potencia de salida láser del N_2 con la frecuencia de excitación, lo que llevaría a establecer criterios de diseño para este láser con el fin de obtener una fuente de radiación coherente pulsada de alta repetición en la región U.V. del espectro de gran potencia pico y moderada potencia promedio.

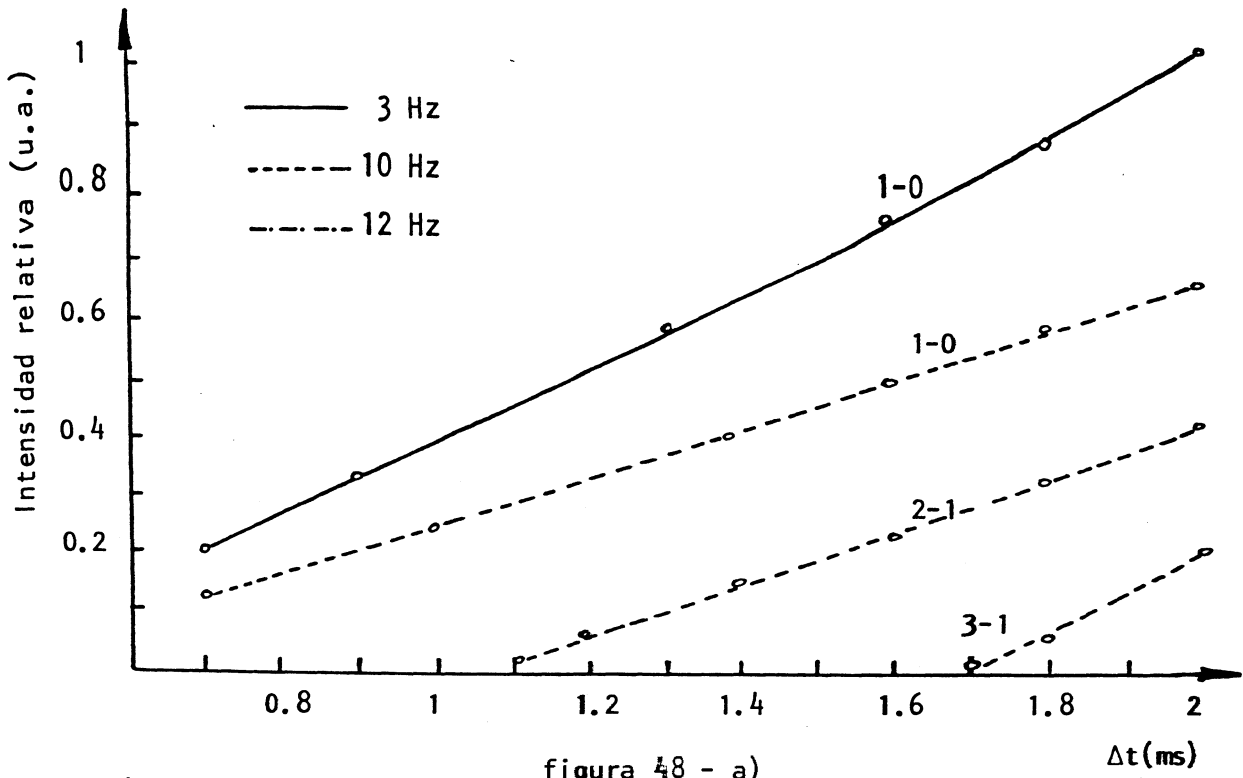


figura 48 - a)

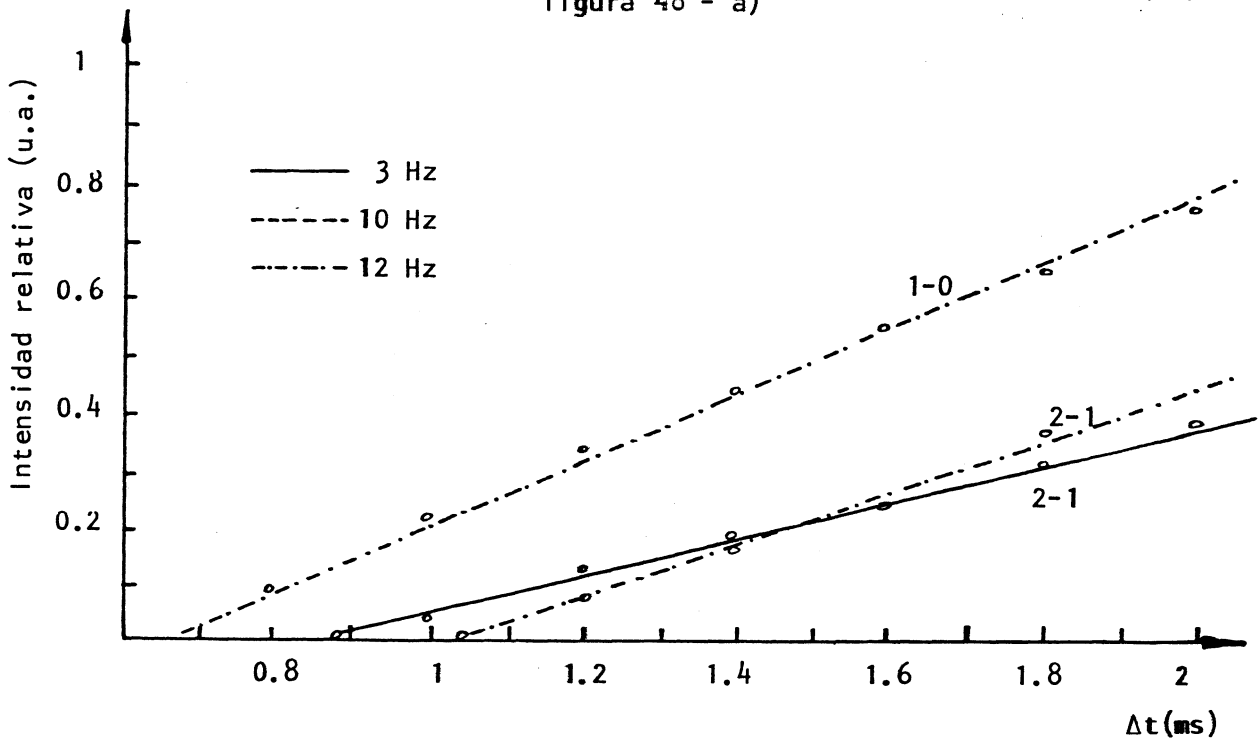


figura 48 - b)

CAPITULO V

CONCLUSIONES

V. 1, Introducción

En este capítulo se resumirán los aspectos más importantes de lo presentado en el resto del trabajo.

En primer lugar se resumirá la espectroscopía de la emisión láser I.R. y U.V. a baja temperatura, para luego tratar el tema de interacción entre la emisión estimulada U.V. e I.R. . Finalmente se resumirá el comportamiento de la salida cuando el láser es excitado con altas frecuencias.

V. 2. Análisis espectroscópico de la emisión láser I.R. y U.V. a 100°K

En la tabla I del Capítulo IV se muestran los resultados del análisis espectroscópico de las bandas láser infrarrojas 4-2 , 3-1 , 2-0 , 2-1 , 1-0 , 3-3 , 0-0 , 1-2 y 0-1 . Se observan allí grupos de líneas nuevas, obtenidas gracias a una sistematización en la búsqueda de las condiciones óptimas de emisión (presión, tensión, diámetro interno del canal de descarga, etc). Entre todas las bandas I.R. se contabilizan cuarenta líneas nuevas, que fueron obtenidas gracias a una mejora en la forma de excitación (valores máximos de corriente más intensos, menores tiempos de crecida del flanco de corriente y mayores tensiones de descarga).

En las figuras 28 a 31 se muestran los registros microdensitométricos de todas las bandas I.R. estudiadas.

En general se observa que:

- 1) las series más fuertes de líneas de emisión pertenecen a las ramas $^P_{Q_{12}}$, Q_1 y $^0P_{12}$,

2) la emisión ocurre en un rango de K entre 1 y 9 en casi todos los casos, tomando K un valor impar para el máximo y el mínimo.

Los resultados experimentales obtenidos muestran que las conclusiones publicadas por Kaslin y Petrash [21] respecto al efecto de la temperatura sobre las propiedades de los láseres pulsados de moléculas diatómicas, son válidas en algunas bandas I.R. . En la última parte de la sección IV.2.b se trata de analizar si la suposición de un equilibrio rápido antes de que comience la oscilación láser es válida o no. El argumento es válido si puede encontrarse una temperatura rotacional T_{rot} , tal que la cantidad $j(K)$ dada por la ecuación (19) cumpla la siguiente relación para toda la banda

- (A) $j(K) \geq R$ para las transiciones láser y
- (B) $j(K) < R$ para las otras transiciones. R es un valor umbral.

Como se ve en la fig. 32-a, no fue posible marcar un umbral R para la banda 1-0 I.R. a $100^\circ K$. En cambio, en el caso de la misma banda a $365^\circ K$, se lo puede encontrar. Esto sugiere que en el segundo caso, la distribución rotacional en el nivel $v = 1$ del estado $B^3\Pi_g$ es del tipo Boltzmann antes de comenzar la oscilación. En el caso de la figura 32-a, en cambio, sugiere que la distribución rotacional en el nivel $v = 1$ del estado $B^3\Pi_g$ es más complicada debido a una importante contribución por emisión estimulada desde $v = 0$ del $C^3\Pi_u$ a $v = 1$ del $B^3\Pi_g$, cuando se trabaja a temperatura de aire líquido. Se encuentran comportamientos similares en las bandas 0-0 y 0-1 del Primer Sistema Positivo. El hecho de no poder marcar un umbral R en las anteriores bandas a $100^\circ K$, tiene que ver con lo demostrado en la sección IV.3: el nivel $v = 0$ del estado $B^3\Pi_g$ tiene una distribución rotacional bastante complicada debido a una importante contribución por emisión estimu-

lada desde $v = 0$ del $C^3\Pi_u$. Esto hace que la distribución de población no esté termalizada antes de comenzar la oscilación láser, y consecuentemente sea imposible marcar un umbral.

En la Tabla II del Capítulo IV se ofrece una lista completa de las líneas pertenecientes a las bandas 0-0 (en emisión láser y super-radiante) y 0-1 láser, del Segundo Sistema Positivo. Se informa por primera vez en las referencias [17] y [32], la existencia de treinta y ocho líneas nuevas. Las figuras 33 , 34 y 35 muestran los registros microdensitométricos de las dos bandas. En la banda 0-0 fueron observadas las dos componentes del desdoblamiento Λ para casi todos los números cuánticos rotacionales de las ramas P_1 y P_2 (ejemplo: $P_1 - 9$ y $P_1^I - 9$; $P_2 - 11$ y $P_2^I - 11$; etc.). Asimismo se resolvieron las dos componentes de la rama P_3 para algunos valores de J ($J = 7, 10$ y 11). Con respecto a la distribución de intensidades de las líneas P_1 y P_1^I , cabe señalar que se observa el comportamiento alternado mostrado en la fig. 10 para la emisión superradiante. En cambio en la emisión láser, debido a la similitud de intensidades de estas líneas, sus ganancias se hacen comparables en las ramas P_1 y P_1^I . Para las ramas $P_2 - P_2^I$ y $P_3 - P_3^I$ se observó el mismo comportamiento alternado de intensidad.

En cuanto a la emisión láser del N_2 en general, podemos decir que una característica importante observada en los espectrogramas es que la forma de las líneas espectrales del I.R. difieren del aspecto que presentan las líneas del U.V. : las líneas I.R. tienden a ser más intensas en los extremos que en el centro, ocurriendo exactamente a la inversa para el U.V. . Como dichas líneas son una imagen de la sección transversal del tubo, nos indica que el I.R. es más intenso en la periferia del canal de descarga (cerca de las paredes), mientras que el U.V. lo es en el centro del tubo. Esto nos sugiere que, al necesitar el U.V. mayor intensidad de corriente que el I.R. para emitir, la densi-

dad de corriente no es uniforme en la sección transversal, sino que disminuye con el radio.

V. 3. Interacción entre los sistemas 2^+ ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) y 1^+ ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$)

El problema relacionado con la interacción entre los sistemas 2^+ y 1^+ dio lugar a discrepancias entre los autores de algunos trabajos [10] , [11] . Las mismas se debían, en gran parte, al desconocimiento de los mecanismos de población relacionados con el estado $B^3\Pi_g$.

En el párrafo IV.2.b del presente trabajo, se habló de la imposibilidad de marcar un umbral R en ciertas bandas láser I.R. como las 0-0 y 0-1 , entre otras (fig. 49) . Esto puso de manifiesto que el nivel $v = 0$ del estado $B^3\Pi_g$ (nivel superior de la transición I.R.) no respondía a una distribución rotacional termalizada (del tipo Boltzmann) antes de comenzar la acción láser, sino que era más complicada debido a una importante contribución por emisión estimulada desde el estado $C^3\Pi_u$.

Con las experiencias realizadas en la sección IV.3 se confirmó la suposición de que el estado $B^3\Pi_g$ se puebla por dos mecanismos distintos : uno por impacto electrónico directo a partir del estado fundamental $X^1\Sigma_g^+$ y otro por cascada U.V. a partir del $C^3\Pi_u$. La proporción con la que uno y otro mecanismo pueblan al $B^3\Pi_g$ depende del valor E/p . Suponiendo que el porcentaje de impacto electrónico es del 80% , el de cascada 20% y que el porcentaje de población del estado $A^3\Sigma_u^+$ es del 70% , se pudo reproducir analíticamente el espectro de la banda láser 0-1 a alta presión. El espectro de la misma banda, pero a baja presión fue obtenido suponiendo una población por cascada del 80% ,

por impacto electrónico directo del 20% y un porcentaje del 20% para la población del estado $A^3\Sigma_u^+$.

Por otro lado, J. S. Kruger [39] estudió el problema de la interacción analizando la intensidad de las distintas bandas vibracionales espontáneas del Primer Sistema Positivo del N_2 . Reprodujo la distribución de intensidades experimentales ajustando el parámetro f (que da cuenta del porcentaje debido a un proceso de cascada) en las ecuaciones de "rate" planteadas teóricamente. En su trabajo concluye que f debe ser 0,20 , porcentaje que concuerda con nuestros resultados.

V. 4. Estudio de la salida láser a altas frecuencias de excitación

Como fue explicado en la sección IV.4 , se midió la intensidad relativa del segundo pulso láser respecto del primero, variando la separación temporal entre los pulsos de excitación y la frecuencia de repetición de los mismos.

Se observó que la frecuencia de corte (frecuencia a la cual no existe el segundo pulso láser) varía con la frecuencia de repetición de los paquetes. Tanto la frecuencia de corte como la frecuencia umbral, coinciden con las encontradas por Kasuya y Lide [5] para la mayoría de las bandas estudiadas. La banda 3-1 , sin embargo, presenta una frecuencia de corte mayor que la registrada por aquéllos. Esto puede deberse a una mejora en las condiciones de trabajo (inmersión del canal de descarga en aire líquido), lo que provocaría un corrimiento hacia valores más altos (ver sección IV . 4. b).

Sería interesante evaluar, más adelante, los cambios en la estructura rotacional de las distintas bandas cuando se excita el N_2 con el segundo pulso de cada tren.

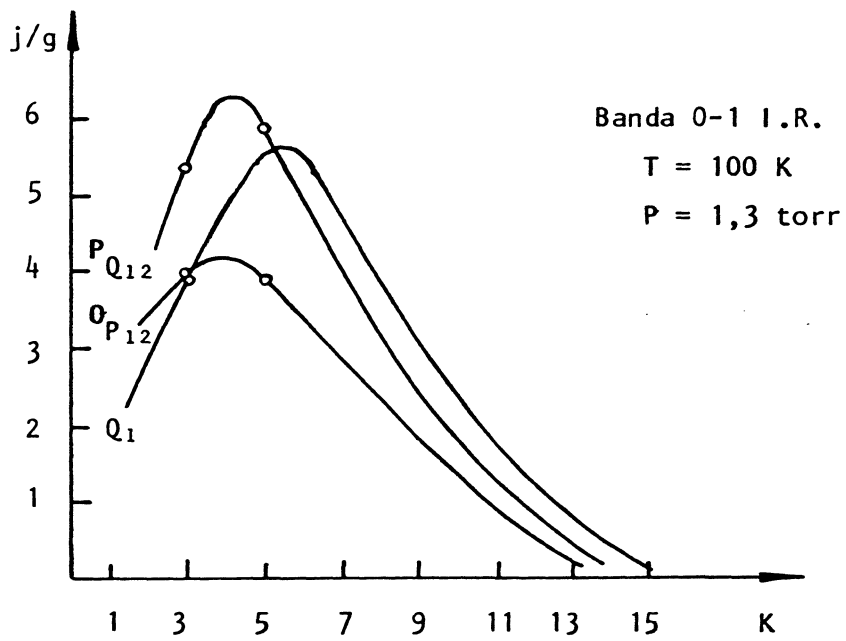
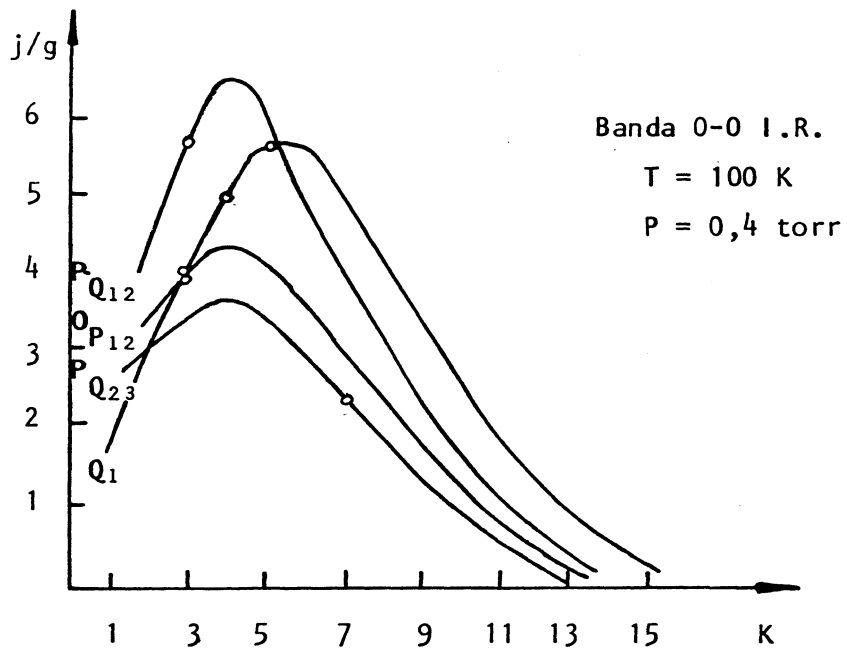


figura 49

Augusto F. S. S. S.
 La Plata, noviembre de 1983

REFERENCIAS

- [1] H. Heard ; Nature 200 , 667 (1963)
- [2] L. E. S. Mathias y J. T. Parker ; Appl. Phys. Lett. 3 , 1 (1963)
- [3] P. K. Cheo y H. G. Cooper ; Appl. Phys. Lett. 5 , 3 (1964)
- [4] W. R. Bennet ; Jr. Appl. Opt. , Supplement 2 , Chemical Lasers ,
3 (1965)
- [5] T. Kasuya y D. Lide (Jr) ; Appl. Optics 6 , 1 (1967)
- [6] D. A. Leonard ; Appl. Phys. Lett. 7 , 4 (1965)
- [7] E. T. Gerry ; Appl. Phys. Lett. 7 , 6 (1965)
- [8] V. M. Kaslin y G. G. Petrash ; JETP Lett. 3 , 2 (1966)
- [9] I. N. Knyazev ; Zh. Prikl. Spektrosk. 5 , 178 (1966)
- [10] L. Allen , D. G. C. Jones y B. M. Sivaram ; Phys. Lett 25 A ,
3 (1967)
- [11] M. Garavaglia , M. Gallardo y C. Massone ; Phys. Lett. 28 A ,
11 (1968)
- [12] M. Gallardo , C. A. Massone and M. Garavaglia ; Appl. Opt. 7 ,
2418 (1968)
- [13] C. A. Massone , M. Garavaglia , M. Gallardo , J. A. E. Calatroni
y A. A. Tagliaferri ; Appl. Optics 11 , 6 (1972)
- [14] V. N. Lisitsyn , P. L. Chapovskii , A. A. Chernenko ; Soviet
Journal of Quantum Electronics 4 , 2 (1974)
- [15] A. N. Sviridov y Yu. D. Tropikhin ; Soviet Journal of Quantum
Electronics 8 , 9 (1978)
- [16] A. N. Sviridov y Yu. D. Tropikhin ; Soviet Journal of Quantum
Electronics 8 , 10 (1978)
- [17] L. Scaffardi , D. Schinca , J. Reyna Almandos , M. Gallardo y
M. Garavaglia ; Appl. Optics 19 , 21 (1980)
- [18] C. A. Massone ; Tesis Doctoral , Universidad Nacional de La Plata,
(1968)

- [19] T. Kobayashi , M. Takemura , H. Shimiya y H . Inaba ; Paper M9 ,
Quantum Electronics Conference , Montreal (1972) , Conference
Proceedings
- [20] Gerhard Herzberg ; " Molecular Spectra and Molecular Structure " ,
I Ed. D. Van Nostrand Co. , Inc. , N. Y.
(1950 2°Ed.)
- [21] V. M. Kaslin y G. G. Petrash ; Soviet Physics JETP 27 , 4 (1968)
- [22] H. F. Ranea Sandoval ; Tesis Doctoral , Universidad Nacional de
La Plata , (1977)
- [23] W. L. Nighan ; Phys. Rev. A 2 , 5 (1970)
- [24] I. P. Shkarofsky , T. W. Johnston and M. O. Bachynski ; " The
Particle Kinetics of Plasmas " (Addison - Wesley , Reading , Mass. ,
1966)
- [25] T. Holstein ; Phys. Rev. 70 , 367 (1946)
- [26] A. G. Engelhardt , A. V. Phelps and C. G. Risk ; Phys. Rev. 135 ,
A 1566 (1964)
- [27] R. D. Hake and A. V. Phelps ; Phys. Rev. 158 , 70 (1967)
- [28] J. C. Y. Chen ; J. of Chem. Phys. 40 , 3513 (1964)
- [29] D. C. Cartwright , S. Trajmar , A. Chutjian and W. Williams ;
Phys. Rev. A 16 , 3 , 1041 (1977)
- [30] C. S. Willet ; " An Introduction to Gas Lasers : Population Inversion
Mechanisms " , (pergamon Press , 1974)
- [31] I. P. Zapesochnyi and V. V. Skubenich ; Opt. Spectry 21 , 83 (1966)
- [32] D. Schinca , L. Scaffardi y M. Gallardo ; Optica Pura y Aplicada 16 ,
pag. 27 (1983)
- [33] F. P. J. Valero ; J. Opt. Soc. Am. 58 , 1048 (1968)
- [34] G. H. Dieke and D. F. Heath ; Johns Hopkins Spectroscopic Rept. 17
(1959)
- [35] V. N. Ishchenko , V. N. Lisitsin and P. L. Chapovskii ;

- [36] O. Andrade , M. Gallardo and K. Bockasten ; Appl. Opt. 6 ,
2006 (1967)
- [37] A. Budó ; Z. Physik 105 , 579 (1937)
- [38] A. Petit , F. Launay and J. Rostas ; Appl. Opt. 17 , 3081
(1978)
- [39] J. S. Kruger ; Tesis Doctoral , The American University ,
Washington D. C. , (1981)
- [40] Manual Kodak de placas y films para fotografía científica , (1973)
- [41] Informe presentado a Comisión de Investigaciones Científicas de la
Provincia de Buenos Aires , (1981)
- [42] J. A. E. Calatroni y M. Garavaglia ; Appl. Opt. 12 , 2298
(1983)