

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

LASER DE MONOXIDO DE CARBONO

ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DEL SISTEMA ANGSTROM

T E S I S

Para optar al título de Doctor en Física

Daniel Carlos Schinca

1 9 8 5

Al Dr Mario Gallardo,
en agradecimiento por el apoyo
brudado } la experiencia transmitida -

Jeffrey
19/2/85

a mis padres

a mi esposa

a Germán

Deseo expresar mi agradecimiento al Centro de Investigaciones Ópticas por haberme dado la oportunidad de desarrollar este trabajo de Tesis, y al Dr. Mario Gallardo por haber dirigido el mismo.

De igual manera agradezco a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas el apoyo recibido a través de sus becas.

Quiero también agradecer especialmente a los Drs. J. O. Tocho y H. F. Ranea Sandoval el haber cedido generosamente parte de su tiempo en discusiones y aportes que resultaron de gran valor para el desarrollo de esta Tesis.

Agradezco finalmente al Dr. Hugo Levato, del Observatorio Astronómico de La Plata, la buena disposición y deferencia que encontré frente a las diversas consultas realizadas.

INDICE

CAPITULO I - INTRODUCCION

I . 1	Antecedentes generales	1
I . 2	Objetivos	9

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

II . 1	Introducción	10
II . 2	Moléculas diatómicas	
a .	Términos electrónicos	10
b .	Estructura vibracional y rotacional de los términos electrónicos de una molécula diatómica.	
Términos singuletes		14
c .	Términos multipletes. Casos de Hund	20
d .	Simetría de términos electrónicos	26
e .	Desdoblamiento Λ	28
f .	Reglas de selección para transiciones dipolares	29
II . 3	Ganancia de las transiciones electrónico-vibro-rotacionales en moléculas diatómicas	32
II . 4	Descarga en gases	37
II . 5	Secciones eficaces de excitación y vidas medias de los niveles láser	39
II . 6	Mecanismos de excitación del Sistema Angstrom del CO	42

CAPITULO III - DESARROLLO EXPERIMENTAL

III . 1	Introducción	49
III . 2	Montajes experimentales	49
III . 3	Circuitos de descarga	53
III . 4	Mediciones eléctricas	55
III . 5	Instrumentos de detección y registros	56

CAPITULO IV - RESULTADOS Y DISCUSION

IV . 1	Introducción	57
IV . 2	Características generales del láser de CO	
a .	Características de funcionamiento	57
b .	Características de la emisión estimulada :	
Espectroscopía		67
IV . 3	Adición de gases	70
IV . 4	Estudio de los mecanismos de excitación	85

CAPITULO V - CONCLUSIONES

V . 1	Introducción	97
V . 2	Características generales de funcionamiento y espectroscopía	97
V . 3	Mezcla de gases	99
V . 4	Mecanismos de población	100

CAPITULO I

INTRODUCCION

I. 1. Antecedentes generales

La molécula de monóxido de carbono emite radiación láser en tres regiones del espectro electromagnético bien separadas : en el I.R., alrededor de $5 \mu\text{m}$, en el visible, en $0,6 \mu\text{m}$ (Sistema Angstrom) y en el ultravioleta de vacío (U.V.V) en aproximadamente $0,18 \mu\text{m}$ (Cuarto Sistema Positivo). La primera de estas emisiones se debe a transiciones en cascada entre niveles vibro-rotacionales del estado electrónico fundamental, mientras que las otras dos se deben a transiciones electrónico-vibro-rotacionales, que involucran los primeros dos estados electrónicos singuletes excitados. Mientras la emisión láser en el I.R. se obtuvo tanto bajo condiciones de excitación continua como pulsada, las emisiones en el visible y el V.U.V sólo se han obtenido en condiciones de excitación pulsada. Digamos también que se han usado con éxito reacciones químicas para obtener acción láser en el I.R.

Por razones que se mencionarán más adelante, es la emisión I.R. la que ha sido más estudiada y por eso haremos una breve reseña de lo investigado en láser de CO empezando por estas bandas. Luego haremos algo similar con la emisión en el visible y en el V.U.V.

La acción láser I.R. en el CO fue descubierta en 1964 por C.K.N.Patel y R.J.Kerl (1) utilizando descargas eléctricas pulsadas. Observaron emisión láser en 5 bandas del I.R. y describieron la aparición temporal de las mismas, demostrando que las transiciones ocurren por una secuencia de cascadas, originada por la transición más baja. Al año siguiente, se obtuvo emisión láser continua en una

mezcla de CO y N_2 (2) con flujo continuo. También ese año, Patel (3) analizó los resultados espectroscópicos obtenidos en (1) y (2) y realizó un análisis teórico de la ganancia de las líneas láser obtenidas, indicando la conveniencia de operar estos láseres a bajas temperatura para obtener máxima ganancia. También propuso, en base a medidas de retraso temporal del pulso láser respecto del pulso de corriente, un mecanismo de excitación de los niveles vibracionales altos del estado fundamental por medio de transiciones radiativas de estados electrónicos superiores (cascada).

Ya en 1970, R.M.Osgood y colaboradores (4) publicaron un extenso trabajo sobre el láser de CO de alta potencia donde, sumando a la presente la labor de años anteriores (5) (6), realizaron un extenso estudio referente a diagnóstico con el fin de obtener un mejor conocimiento de los procesos físicos que ocurren en un láser de CO excitado por una descarga eléctrica. Utilizaron tubos de distinto diámetro interno, distinta longitud de descarga, con distintas mezclas de gases (CO, N_2 , He, Xe, O_2) y distintas formas de excitación (descarga continua, pulsada, Q-switch). Los resultados más destacables son :

- (a) Para cualquier forma de operación del láser, éste necesita trabajar a temperaturas bajas (del orden de $100^\circ K$) para obtener emisión estimulada.
- (b) Para dicha temperatura y con pequeño flujo, la mezcla gaseosa que da la salida láser óptima consiste de CO- O_2 - N_2 -He , con potencia de 20 W.
- (c) Para cualquier forma de excitación la formación de CN en la descarga resulta pernicioso para la acción láser; sin embargo, agregando pequeñas cantidades de O_2 se inhibe

la formación de CN. Este resultado será luego discutido por otros autores.

(d) En cuanto a los mecanismos de inversión de población, propusieron una transferencia de energía vibracional en el mismo CO, según la teoría de Treamor, Rich y Rehm (7), basados en las observaciones experimentales de que

I- no encontraron evidencias en sus experimentos de la existencia de CO excitado a niveles electrónicos superiores, que resultaría en una población vibracional por cascada a partir de ellos (tal como propuso Patel) y

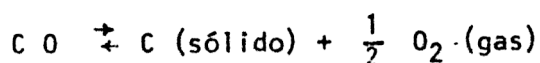
II-observaron una distribución de población vibracional de acuerdo a la predicha por la referencia (7).

Luego de este trabajo aparecieron en los años siguientes publicaciones que trataban más sobre el diseño del láser de CO de alta potencia que sobre el estudio de los fenómenos físicos involucrados en el mismo (8,9,10,11). El objeto era la construcción de un láser de CO sellado, ya que en todos los trabajos anteriores se utilizaba flujo de CO puro o mezclado con otros gases. En 1971 Freed logró hacer funcionar en forma exitosa el primer láser de CO sellado continuo a temperatura ambiente, utilizando una mezcla de CO-He-Xe-N₂. Consiguió una potencia de 5 a 8 W con un funcionamiento continuo de entre 200 y 300 horas sin deterioro de la salida. Sin embargo fue superado por Wang y colaboradores en 1980, quienes lograron 2500 horas de funcionamiento continuo a temperatura ambiente de un láser de CO sellado con una mezcla de CO-He-Xe , teniendo O₂ y N₂ como impurezas. La potencia de salida en este último caso era de 9 W.

Paralelamente al desarrollo del láser de CO ex-

puesto más arriba, se realizaron varios estudios (12-19) referentes a la influencia de estos gases sobre el funcionamiento del láser y la cinética de la descarga. De todos los gases aditivos el más estudiado fue el O_2 .

Se propusieron varias hipótesis para explicar los efectos del O_2 sobre el láser de CO. Primeramente Osgood (4) sugirió que el O_2 reducía drásticamente el número de radicales CN de la descarga por oxidación, hecho que beneficiaba la salida láser pues el CO excitado vibracionalmente transfería su energía a niveles electrónicos excitados del CN, de donde se disipaba rápidamente como fluorescencia. Sin embargo, trabajos posteriores (8,9) demostraron que el O_2 es igualmente benéfico para el CO aún si en la mezcla de gases original no hubiera N_2 , y propusieron, en cambio, que el rol del O_2 era llevar la reacción de descomposición del CO hacia mayores concentraciones de éste, es decir, forzar la reacción de equilibrio



hacia la izquierda, reduciendo así los depósitos de carbón sobre las paredes y electrodos del tubo. Es decir que aquí el efecto del O_2 sería un "efecto Químico".

Por otro lado, otros trabajos (13,14y15) sugerían que el O_2 reducía la temperatura cinética de la descarga, debido a una alteración en la distribución de energía de los electrones en la misma, lo que lleva directamente a un aumento de la potencia de salida.

Además, Keren y colaboradores (14,15) junto con

Lowell-Morgan y Fischer (17) propusieron un proceso de ionización por pasos para la formación de O_2^+ , que resulta ser el ion positivo dominante en la descarga (17).

Sin embargo, Murray y Smith (18) midiendo los cambios sufridos por la ganancia, la densidad electrónica, la tensión de descarga y el espectro de iones positivos al agregar O_2 a una mezcla de CO-He-Xe concluyeron que, si bien O_2^+ es el ion dominante, este no se produce por un mecanismo como el sugerido por Keren sino por el bajo potencial de ionización de dicho gas, y que además el O_2 no cambia la forma de la función de distribución de energía de los electrones, sino que sólo reduce el número de los de alta energía, aumentando así la eficiencia de población de los niveles vibracionales del estado fundamental.

Vemos así que si bien en la actualidad es conocida la técnica de funcionamiento del láser de CO de alta potencia, (lográndose pulsos de hasta 500 MW (4) ó construyendo láseres sellados con miles de horas de funcionamiento con mezclas de gases óptimas), no ocurre lo mismo con el rol que cumplen ciertos gases que se le adicionan al CO, como por ej. el O_2 , Xe, y H_2 . Vemos también que, en particular si bien no está aún claro el papel que juega el O_2 en la descarga del CO, existe una tendencia a creer que el efecto beneficioso del O_2 se debe a que de alguna forma produce ciertas modificaciones en la cinética de la descarga.

Con respecto a la emisión láser del CO en el Sistema Angstrom (visible), ésta fue informada por primera vez en 1963 por Mathías y Parker (20) quienes lograron emisión láser en tres bandas: 0-5, 0-4y0-3. Las condiciones de excitación que utilizaron consistían en descargas

eléctricas longitudinales pulsadas de alta tensión y corriente a presiones del orden de 1 torr.

En 1964, P.K.Cheo y H.G.Cooper (21,22) estudiaron la emisión láser de la banda 0-4 (6080 Å) con relación a la tensión aplicada, la corriente que atravesaba el tubo y la emisión espontánea correspondiente. También analizaron la intensidad espontánea relativa y la corriente en función del campo eléctrico aplicado. De estos resultados y de la ubicación relativa de los distintos estados electrónicos involucrados en función de la distancia internuclear, los autores concluyeron que la excitación del nivel láser superior es debida a impacto electrónico directo.

En 1965 A.Henry y colaboradores (23) realizaron la espectroscopía de un láser de CO de flujo continuo a temperatura ambiente en el visible. Con un sistema de descarga similar al utilizado por Mathias y Parker (17), lograron obtener acción láser en seis bandas : 0-0 (4500 Å), 0-1 (4820 Å) , 0-2 (5190 Å) , 0-3 (5600 Å) , 0-4 (6080 Å) , y 0-5 (6600 Å) .

Finalmente, el 1968 , V.M.Kaslin y G.G.Petrash (24) realizaron un extenso estudio de la emisión visible del láser de CO, incorporando la técnica de enfriamiento del gas mediante la inmersión del tubo de descarga en un baño de nitrógeno líquido , para obtener mayor ganancia. Así, lograron descubrir acción láser en una nueva banda del Sistema Ångstrom que no había sido detectada anteriormente, ni siquiera en emisión espontánea : la banda 0-6 (7200 Å). La investigación del láser de CO hecha por estos autores incluye un estudio espectroscópico

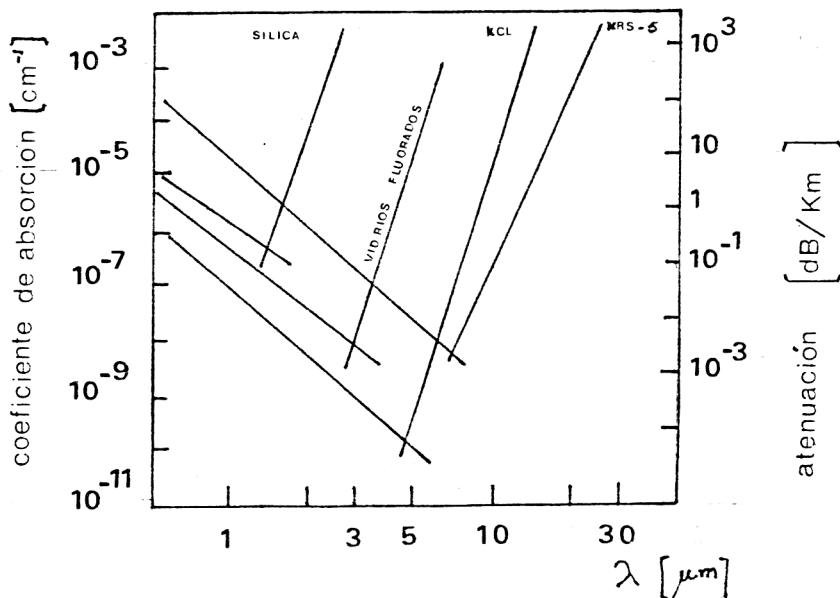
completo de la emisión, caracterización de la descarga con distintos tubos, variación de la salida con la presión, campo eléctrico, corriente, etc. El trabajo finaliza dando ciertos criterios de diseño para lograr altas potencias con excitación longitudinal dando además una caracterización general del láser.

Para terminar esta reseña, la emisión estimulada del CO en el U.V. de vacío fue observada por R.T.Hodgson (25) como transiciones del Cuarto Sistema Positivo. Utilizó un circuito Blumlein con línea de transmisión de placas paralelas para excitar al CO, que fluía por el canal de descarga a una presión de 60 torr. Observó emisión láser en 5 bandas de dicho sistema, realizando la espectroscopía de cada una de ellas y la caracterización general de este sistema de emisión. Según los datos obtenidos el autor concluyó que el nivel superior de esta transición se puebla por impacto electrónico directo con electrones de alta energía durante el tiempo de ruptura del gas aunque la inversión de población así lograda dure un tiempo muy corto debido a la rápida población del nivel inferior (vibracionales del estado fundamental) por colisiones molécula - molécula y con electrones de baja energía.

El gran interés del láser de CO se centra en su emisión I.R. de alta potencia. La obtención de una fuente de luz intensa y coherente en la región espectral de $5 \mu\text{m}$ es de sumo interés por sus aplicaciones a la medicina y estudios atmosféricos. Con respecto a este último tema, la salida I.R. del CO coincide con una de las ventanas de transmisión atmosférica, hecho similar al que ocurre con la salida láser del CO_2 en la región de $10 \mu\text{m}$; sin embargo, en el

primero se han conseguido eficiencias de hasta 47 %, con la posibilidad de aumentarla, (al menos teóricamente) casi al 100 % optimizando convenientemente las características del plasma, mientras que en el segundo sólo se ha llegado al 33 % teniendo como cota teórica el 40 % (8b) .

También ha resurgido en los últimos años el interés por el láser de CO en cuanto a sus aplicaciones médicas. Se sabe que desde hace varios años el láser de CO₂ se utiliza en cirugía y microcirugía , canalizando su potencia de salida a través de fibras ópticas, las que permiten llegar hasta regiones del organismo antes inaccesibles. Los materiales utilizados en la construcción de dichas fibras ópticas (como el K Cl y K R S - 5 , ver fig. adjunta) son monocristales que poseen baja atenuación y absorción en la región de 10 μm , pero su precio es prohibitivo. Actualmente se han desarrollado vidrios fluorados de costo mucho menor que poseen similares características de atenuación y absorción para la longitud de onda del láser de CO en 5 μm . Este hecho unido al de su elevada potencia motivan el interés en el estudio del mismo y lo hacen competitivo con el tradicional láser de CO₂.



I. 2. Objetivos

En el presente trabajo se intenta resumir la labor desarrollada en láseres gaseosos de moléculas diatómicas de excitación pulsada, particularmente en lo que respecta a láseres de monóxido de carbono de geometría axial.

De esta manera, se realiza un detallado análisis espectroscópico tanto de la salida láser de las bandas de emisión del Sistema Ångstrom como de la emisión espontánea de las mismas bajo diferentes condiciones experimentales.

Es sabido que la molécula de monóxido de carbono se descompone irreversiblemente en una descarga eléctrica, lo que provoca una disminución del material activo disponible que termina inhibiendo la acción láser, además de contaminar la descarga. Nuestro propósito entonces es intentar disminuir dicho ritmo de descomposición por distintos medios como por ejemplo flujo o mezcla de gases, estudiando en este último caso el efecto que dicha mezcla tiene sobre las características de la emisión del CO.

Finalmente se realiza un análisis de la distribución de ganancia relativa en la estructura rotacional de las bandas láser observadas. Dicho análisis se lleva a cabo reproduciendo la intensidad de los espectros observados mediante la utilización de espectros simulados que dependen del parámetro de inversión de población vibracional.

CAPITULO II

MOLECULAS DIATOMICAS Y MECANISMOS DE EXCITACION DE LA MOLECULA DE CO

II. 1. Introducción

Se resumirán aquí ciertos aspectos teóricos de las moléculas diatómicas que permitirán interpretar los resultados del capítulo IV. Los conceptos que se exponen pueden encontrarse con más detalle en las referencias (26), (27) y (28).

En primer lugar se discutirá la formación de los términos electrónicos en la molécula diatómica para ver luego cómo cambian su estructura al considerar tanto la influencia del movimiento de los núcleos sobre el movimiento electrónico como el spin de los electrones. Luego veremos brevemente las simetrías de los términos moleculares, con lo que se completa también la nomenclatura de los niveles energéticos de moléculas diatómicas.

Se estudiará más adelante la ganancia de transiciones electrónico-vibro-rotacionales en moléculas diatómicas y su dependencia con ciertos parámetros como la temperatura, la inversión vibracional, etc..

Finalmente, centraremos la atención ya en la molécula de CO para hablar de los mecanismos de excitación del Sistema Ångstrom (y brevemente de las otras transiciones láser), como así también de las secciones eficaces de excitación de los niveles de interés.

II. 2. Moléculas diatómicas

II. 2. a. Términos electrónicos de moléculas diatómicas

Cuando se estudia la teoría de moléculas poliató-

micas, la gran diferencia de masas entre los núcleos de los átomos componentes y los electrones juega un papel fundamental. Así, debido a que la masa de los primeros es muy grande con respecto a la de los segundos, las velocidades del movimiento de los núcleos en la molécula son pequeñas comparadas con las velocidades de los electrones. Esto permite considerar el movimiento electrónico suponiendo que los núcleos están en reposo y a una cierta distancia entre sí. A esta suposición se la conoce como aproximación de Born-Oppenheimer. Los niveles de energía de un sistema de este tipo se llaman comúnmente "términos electrónicos" de la molécula. Como la energía de dichos niveles viene dada, despreciando el spin, por la suma de la energía cinética y potencial de los electrones y potencial coulombiana de los núcleos, los términos electrónicos dependerán de las distancias internucleares como parámetro. Esta es una característica que distingue a los términos moleculares de los atómicos, donde estos últimos son sólo números determinados e independientes de parámetro alguno.

Entrando ya concretamente en el estudio de moléculas diatómicas, y por lo expresado anteriormente, los términos electrónicos dependen sólo de un parámetro, que es la distancia internuclear (r). Veamos pues cómo se determinan los niveles electrónicos a partir de ciertas constantes de movimiento.

Uno de los principios fundamentales en la clasificación de los niveles energéticos en átomos son los distintos valores del momento angular total \vec{L} . Esta es una constante de movimiento ya que el campo eléctrico de un átomo posee simetría central. Sin embargo, en moléculas diatómicas el

campo tiene simetría axial respecto del eje que une ambos núcleos. Por esta razón, aquí se conserva no el momento angular orbital total como un todo (sin tener en cuenta el spin), sino su proyección sobre el eje internuclear. El valor absoluto de esta proyección se designa con $\Lambda \hbar$. De la misma forma en que se clasifican los términos atómicos según el valor de $L = 0, 1, 2, \dots$ y se los designan s, p, d, \dots , en moléculas diatómicas, los términos electrónicos se clasifican según los valores de dicha proyección Λ que toma valores $0, 1, 2, \dots$ y se designan con las letras griegas $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ también por analogía con el caso atómico.

Si ahora consideramos el spin de todos los electrones, la degeneración del término electrónico con spin total

S es $2S+1$. Este número es similar al que se encuentra en los átomos y se llama multiplicidad del término correspondiente y se anota como supraíndice en la parte izquierda del símbolo que indica Λ . Así, por ejemplo $^3\Pi$ representa un término con $\Lambda = 1$ y $S = 1$ (término triplete).

Además de una simetría axial de rotación alrededor del eje internuclear, la molécula diatómica posee también una simetría de reflexión en cualquier plano que pase por dicho eje. La energía de la molécula permanece invariable frente a una reflexión como ésta, pero el estado final no es idéntico al inicial: la reflexión cambia el signo del momento angular orbital respecto del eje internuclear. En efecto, supongamos que la reflexión tiene lugar en el plano xz , coincidiendo el eje z con el de la molécula. En esta transformación sólo cambian de signo las componentes y de los vectores \vec{r} y \vec{p} , por lo que la magnitud $|\vec{r} \wedge \vec{p}|_z = xp_y - yp_x$ cambia de signo.

De esta manera, los términos electrónicos con $\Lambda \neq 0$ son doblemente degenerados, es decir, a cada valor de la energía corresponden 2 estados que se diferencian por el sentido de la proyección del momento angular orbital en el eje de la molécula. En una segunda aproximación, cuando se considera la influencia de la rotación de la molécula sobre los estados electrónicos, esta degeneración se rompe dando lugar al llamado "desdoblamiento Λ ", que se verá más tarde. En cuanto a $\Lambda = 0$, el estado no cambia con la reflexión, de manera que los términos Σ no son degenerados. Esto implica que bajo una reflexión, la función de onda de un término Σ sólo puede quedar multiplicada por una constante (que es +1 ó -1). Por lo tanto debemos distinguir los términos Σ cuya función de onda no varía en una reflexión (Σ^+) y los términos para los que la función de onda sí cambia de signo (Σ^-).

Si la molécula consta de 2 átomos idénticos, aparece una nueva simetría. Una molécula diatómica con núcleos iguales posee un centro de simetría relacionado con el punto medio del eje internuclear, de forma que una inversión de las coordenadas de los electrones es una operación de simetría. La energía no cambia frente a tal inversión, pero como el operador de esta transformación (operador "paridad") conmuta con el operador de momento orbital, los términos Λ pueden clasificarse según su paridad. Llamaremos estados pares ("gerade", g) a aquellos tales que su función de onda no cambia de signo, y estados impares ("ungerade", u) a aquellos que sí lo hacen. Las letras g y u puestas como subíndice derecho en el símbolo del estado, dan cuenta de su paridad.

II. 2. b. Estructura vibracional y rotacional de los términos electrónicos de una molécula diatómica. Términos singuletes

Vamos a ver ahora cómo se construyen los niveles de energía o términos de la molécula diatómica. Estudiaremos aquí los términos electrónicos en los que el spin total de la molécula es 0 ($S = 0$) (términos singuletes). Luego veremos cómo se modifican estos términos al considerar no nulo el spin total.

Como ya dijimos, la gran diferencia de masas entre los núcleos y los electrones nos permite dividir el problema de la determinación de los términos energéticos en dos partes. Primero se determinan los niveles de energía del sistema de electrones suponiendo los núcleos en reposo, como función de la distancia entre estos últimos. A los niveles de energía así calculados se los llama términos electrónicos.

Luego se levanta la restricción de núcleos fijos y se estudia su movimiento para un dado estado electrónico al que le corresponde un término $U_n(r)$; esto conduce a ver los núcleos como partículas que interactúan entre sí según el potencial $U_n(r)$.

El problema del movimiento relativo de los núcleos cuya interacción $U(r)$ sólo depende del módulo de la distancia r entre ellos se reduce al problema del movimiento de una partícula de masa reducida \underline{m} en un campo central $U(r)$. Utilizando coordenadas polares, este problema se reduce a su vez, debido a la conservación del momento angular total, al de un movimiento unidimensional en un campo con una

energía potencial efectiva que es la suma de $U(r)$ y la "energía centrífuga"

$$U_{ef}(r) = U(r) + \frac{\hbar^2 N^2}{2 m r^2} \quad -1-$$

donde $\hbar N$ = momento angular

r = distancia internuclear

m = masa reducida de los núcleos

Cuando el spin es cero, el momento angular total de la molécula, \vec{J} , se compone del momento angular orbital de los electrones \vec{L} , y del momento de rotación de los núcleos, \vec{N} , es decir:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{N}$$

En forma de operadores, la relación es similar:

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{N} \quad -2-$$

Así, el operador que corresponde a la energía centrífuga es:

$$\frac{\hbar^2 \hat{N}^2}{2 m r^2} = \frac{\hbar^2}{2 m r^2} (\hat{J} - \hat{L})^2 \quad -3-$$

Con este operador, la energía potencial efectiva se determina como:

$$U_J(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2 m r^2} (\hat{J} - \hat{L})^2 \quad -4-$$

donde el promedio se hace respecto del estado de la molécula para un dado valor de \underline{r} . Para hacer dicho promedio tomemos un estado en el cual la molécula posee un valor determinado tanto del cuadrado del momento angular total

$$\hat{J}^2 = J (J + 1) \quad -5-$$

como de la proyección del momento angular electrónico sobre el eje internuclear

$$L_z = \Lambda \quad -6-$$

Así, la ec. -4- queda :

$$U_J (r) = U (r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} J (J+1) - \frac{\hbar^2}{mr^2} \overline{\hat{L}} \hat{J} + \frac{\hbar^2}{2mr^2} \overline{\hat{L}^2} \quad -7-$$

El último término no depende de J, así que lo podemos incluir en $-U(r)$. El penúltimo término tampoco depende de J : como supusimos que L_z tiene un valor determinado, entonces, los valores medios de las componentes L_x y L_y son nulos, ya que en una representación en la que \hat{L}_z es diagonal, los elementos matriciales diagonales de \hat{L}_x y \hat{L}_y son nulos. Así, podemos escribir :

$$\hat{L} = \check{n} \Lambda$$

donde \check{n} es el versor en la dirección del eje internuclear. Como \vec{N} es perpendicular a dicho eje, podemos poner:

$$\vec{N} \cdot \check{n} = 0 = (\hat{J} - \hat{L}) \cdot \check{n}$$

y

$$\hat{J} \cdot \check{n} = \hat{L} \cdot \check{n} = \Lambda$$

Por lo tanto :

$$\hat{L} \cdot \hat{J} = \check{n} \hat{J} \Lambda = \Lambda^2$$

que no depende de J . Así, el penúltimo término de -7- sólo depende de r y puede incluirse también en $U(r)$. De esta forma, podemos escribir

$$U_J(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} J(J+1) \quad -8-$$

Esta energía efectiva es la que se debe usar en la ecuación de Schrödinger unidimensional para resolver la serie de niveles energéticos en los que se desdobra cada término electrónico. Estos dependerán de dos números cuánticos , J y v , pero la dependencia explícita con los mismos no puede calcularse por completo en forma general. Sin embargo, podemos utilizar una aproximación que nos ayudará a entender la naturaleza del desdoblamiento antes mencionado.

La condición de estabilidad del estado electrónico implica que la energía $U(r)$ tenga un mínimo para un cierto valor de $r = r_e$. De ser así, será posible entonces aproximar a $U(r)$ en un pequeño entorno alrededor de r_e con un desarrollo en serie de potencias de $\epsilon = r - r_e$, cortando la serie en el término de segundo orden :

$$U(r) = U_e + \frac{1}{2} m \omega^2 \epsilon^2 \quad -9-$$

donde $u_e \equiv u(r_e)$

$$\omega = \sqrt{u''(r_e) / m}$$

Así, podemos caracterizar el movimiento de los núcleos como pequeñas oscilaciones armónicas alrededor de la posición de equilibrio r_e .

Reemplazando en -8- resulta:

$$U_J(r) = U_e + B J(J+1) + \frac{1}{2} m \omega^2 \epsilon^2 \quad -10-$$

donde $B = \hbar^2 / 2m r_e^2 = \hbar^2 / 2I$ es la llamada constante de rotación e I es el momento de inercia de la molécula.

Los 2 primeros términos en -10- son constantes y el último corresponde a la energía potencial de un oscilador armónico. Así que los niveles energéticos que salen de introducir -10- en la ecuación de Schrödinger son :

$$E = U_e + B J(J+1) + \hbar \omega (v+1/2) \quad -11-$$

Por lo tanto, en la aproximación considerada, los niveles de energía se componen de tres partes independientes :

$$E = E_{el} + E_v + E_r$$

donde E_{el} es la energía electrónica (U_e), incluyendo la

interacción coulombiana de los núcleos, $E_v = \hbar \omega (v+1/2)$ es la energía de vibración de los núcleos en la molécula. El número v numera los niveles correspondientes. La energía rotacional $E_r = B J (J+1)$ es debida a la rotación de la molécula.

Como la proyección del momento no puede ser mayor que su magnitud, J toma los valores

$$J = \Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \dots$$

Veamos finalmente cómo se distribuyen estos niveles desdoblados en la escala de energías. Como ω es proporcional a $1/\sqrt{m}$ entonces ΔE_v lo es también. Por otro lado, ΔE_r , es inversamente proporcional a I y por lo tanto es proporcional a $1/m$. En cambio ΔE_{el} no depende en absoluto de m . Así :

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$$

Vemos así que el movimiento de vibración de los núcleos desdobla a los términos electrónicos en niveles situados relativamente cerca unos de otros. Estos niveles vibracionales experimentan a su vez un desdoblamiento más fino debido al movimiento de rotación de la molécula. En la fig. 1 vemos gráficamente los resultados antes mencionados.

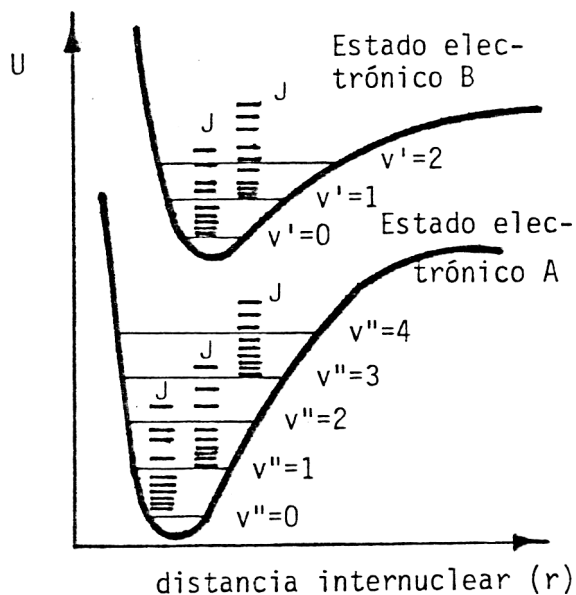


figura 1

II. 2. c. Términos multipletes. Casos de Hund

Vamos a ver ahora cómo influye el spin en la clasificación de términos moleculares.

En la aproximación de orden cero, despreciando efectos relativistas, la energía de la molécula no depende de la dirección del spin, lo que conduce a una degeneración de orden $2S+1$. Sin embargo, teniendo en cuenta dichos efectos, los niveles degenerados se desdoblan y la energía se hace dependiente de la proyección del spin sobre el eje internuclear. Dicha interacción suele llamarse interacción spin-eje.

Las características y clasificación de los niveles

moleculares dependen esencialmente del rol relativista que juegan, por una parte, el spin con el momento angular orbital, y, por otro lado, con la rotación de la molécula, la que está caracterizada por la distancia entre niveles rotacionales consecutivos. Así, podemos considerar dos casos límites : en uno de ellos, la energía de la interacción spin-eje es grande comparada con la diferencia de energía entre 2 niveles rotacionales consecutivos, y en el otro, ocurre lo contrario. Llamaremos caso (a) de acoplamiento de Hund a la primera situación y caso (b) a la segunda.

El caso (a) es el más frecuente. El caso (b) se presenta en los términos Σ , dado que la interacción spin-eje es débil en estos casos, y en el caso de moléculas livianas, donde la distancia entre niveles rotacionales es relativamente grande.

Entre estos dos casos límites existen casos de acoplamiento intermedios. Es posible también que un mismo estado electrónico pase en forma continua del caso (a) al (b) al variar el número cuántico de rotación; esto se debe a que las distancias entre niveles rotacionales consecutivos crecen a medida que aumenta J , y las energías se vuelven grandes comparadas con la energía de acoplamiento spin-eje.

Por otro lado, existen casos de Hund (c) y (d), (26), pero no los estudiaremos aquí, ya que no se presenta en las moléculas de nuestro interés. Veamos entonces con más detalle los casos (a) y (b) de Hund.

Caso (a) de Hund : aquí, la clasificación de los niveles es muy similar a la clasificación de los términos singuletes. Considerando en principio núcleos fijos, podemos formar la

relación :

$$\Omega = \Lambda + \Sigma \quad -12-$$

donde Λ es la proyección del momento angular orbital de los electrones sobre el eje de la molécula y Σ es la proyección del spin total sobre el mismo. Esta última puede tomar los valores $S, S-1, \dots, -S$ y consecuentemente Ω toma los valores

$$\Lambda+S, \Lambda+S-1, \dots, \Lambda-S$$

Así, un término electrónico de momento orbital Λ se desdobra en $2S+1$ términos que se distinguen por los distintos valores de Ω . Estos diferentes valores de Ω se ponen como subíndice derecho en el símbolo del término, por ej. para $\Lambda = 1$ y $S = 1/2$ tendremos ${}^2\Pi_{1/2}$ y ${}^2\Pi_{3/2}$.

Si ahora consideramos el movimiento de los núcleos, éste introduce una estructura de vibración-rotación en cada uno de los términos. Los niveles rotacionales se numeran según el número cuántico de rotación J que ahora contiene a los momentos angulares orbitales y de spin de los electrones y al momento de rotación de los núcleos. Siendo Ω la proyección de J sobre el eje molecular, tendremos que

$$J \geq |\Omega|$$

Veamos pues cómo se determina en forma cuantitativa los niveles de energía en el caso (a). El método a seguir es similar

al utilizado en II. 2. b. La energía potencial eficaz bajo la cual efectúan los núcleos su movimiento viene dada por la suma de tres términos : el potencial central de los electrones y repulsión coulombiana de los núcleos $U(r)$, la interacción spin-eje y la energía potencial centrífuga. Veamos la forma de estos dos últimos términos. Se puede demostrar que la media de la interacción spin-eje sobre un estado electrónico para una dada distancia internuclear r es proporcional a la proyección del spin sobre el eje (Σ) de suerte que podemos escribir en principio

$$U(r) + A(r) \Sigma \quad -13-$$

donde A sólo depende de (r) . Como nos vamos a referir no a Σ sino a Ω , en lugar de $A \Sigma$ escribiremos $A \Omega$, incorporando $A \Lambda$ a $U(r)$:

$$U(r) + A(r) \Omega \quad -14-$$

Determinaremos ahora la expresión para el término de energía centrífuga. Similarmente a II. 2. b. , el operador energía centrífuga tiene la forma

$$B(r) (\hat{J} - \hat{L} - \hat{S})^2 \quad -15-$$

Por lo tanto, la energía potencial eficaz será

$$\begin{aligned} U_J(r) &= U(r) + A(r) \Omega + B(r) \overline{(\hat{J} - \hat{L} - \hat{S})^2} = \\ &= U(r) + A(r) \Omega + B(r) [\overline{\hat{J}^2} - 2\overline{\hat{J}(\hat{L} + \hat{S})} + \overline{\hat{L}^2} + 2\overline{\hat{L}\hat{S}} + \overline{\hat{S}^2}] \end{aligned}$$

Mediante un cálculo similar al realizado en el caso de términos singuletes, se llega a la siguiente expresión :

$$U_J(r) = U(r) + A(r) \Omega + B(r) [J(J+1) - 2\Omega^2] \quad -16-$$

Por similares consideraciones al caso de $S = 0$, tenemos para los niveles de energía :

$$E = U_e + A_e \Omega + h \omega_e (v+1/2) + B_e [J(J+1) - 2\Omega^2] \quad -17-$$

En la fig. 2 se ve un esquema de vectores del caso (a) de Hund.

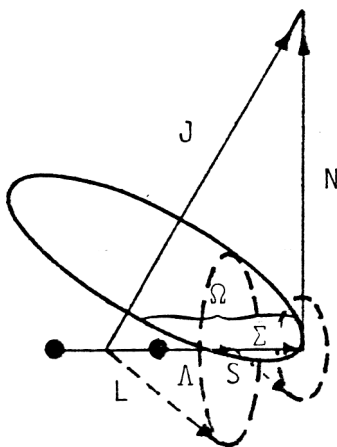


figura 2

Caso (b) de Hund : En este caso, el efecto de rotación molecular es mucho más importante que la interacción spin-eje. Ahora no sólo se conserva \vec{J} sino también $\vec{K} = \vec{L} + \vec{N}$, donde \vec{N} es el momento angular de rotación de la molécula.

Así, la energía centrífuga puede escribirse similarmente al caso $S = 0$ como :

$$U_K(r) = U(r) + B(r) K(K+1) \quad -18-$$

con $K = \Lambda, \Lambda + 1, \dots$

La interacción spin-eje produce un desdoblamiento de cada término rotacional en $2S+1$ (si $K > S$) o $2K+1$ (si $K < S$) que se distinguen por los valores de J . Para un dado valor de K , J toma los valores enteros desde $|K-S|$ hasta $(K+S)$.

Para calcular la energía del desdoblamiento utilizamos teoría de perturbaciones a primer orden para promediar el operador de la interacción spin-eje sobre las funciones electrónicas, lo que nos da

$$A(r) \check{n} \hat{S}$$

Tomando valor medio sobre las funciones rotacionales, tendremos

$$\overline{\check{n} \hat{S}} = \check{n} \hat{S}$$

La dirección de \vec{S} es arbitraria y no depende de \vec{K} , pero por razones de simetría , \vec{n} tiene la misma dirección de \vec{K} , así que

$$\overline{\check{n} \hat{S}} = \frac{\Lambda}{K(K+1)} \hat{K} \hat{S} = \frac{\Lambda}{2K(K+1)} [J(J+1) - K(K+1) - S(S+1)] \quad -19-$$

luego, con las mismas aproximaciones que en el caso de términos singuletes, los niveles de energía de la molécula en el caso (b) serán :

$$E = U_e + h\omega_e (v+1/2) + B_e K(K+1) + A_e \Lambda \frac{(J-S)(J+S+1)}{2K(K+1)} \quad -20-$$

En la fig. 3 podemos ver el esquema vectorial del caso (b) de Hund.

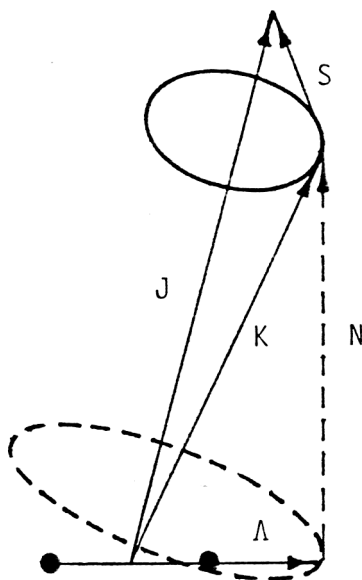


figura 3

II. 2. d. Simetría de términos electrónicos

Veamos ahora las propiedades de simetría de los tér-

minos moleculares considerando operaciones de simetría no sólo de los electrones sino también de los núcleos.

Las simetrías vistas hasta el momento son sólo de reflexión en un plano que pasa por el eje molecular y caracterizan a cada estado electrónico, por lo que dado uno de éstos, la simetría $g(u)$ y $+(-)$ (estas últimas afectando sólo a los estados Σ) se refieren a todos los niveles rotacionales del término. Los estados moleculares se caracterizan además por su comportamiento frente a una inversión de las coordenadas de todas las partículas (electrones y núcleos) dividiéndose en positivos (+) en caso de que la función de onda no cambie frente a la inversión y negativos (-) en caso contrario; este "signo" es en realidad una paridad.

En la inversión (si $\Lambda \neq 0$) el momento angular no cambia de signo pero sí lo hace el eje internuclear, de manera que Λ cambia de signo y las dos funciones de onda que corresponden a cada estado se transforman una en otra, pudiendo entonces formarse dos combinaciones lineales, una que cambia de signo frente a la inversión y otra que no. Así, cuando se rompa la degeneración aparecerán dos niveles, uno (+) que se comportará como Σ^+ y el otro (-) que lo hará según Σ^- .

En el caso de $\Lambda = 0$ la función de onda que lo describe, debe su signo a la parte rotacional, de manera que ésta dependerá de K . En estos estados Σ , el movimiento de los núcleos equivale al de una partícula de masa reducida m e impulso angular K en un campo central simétrico; luego, la parte angular de la función de onda viene dada por los armónicos esféricos, que bajo una in-

versión de los núcleos resultan multiplicados por $(-1)^k$. Si a esto agregamos el comportamiento de la función de onda bajo una inversión de los electrones, llegamos a que para los estados Σ^+ los niveles rotacionales con K par son positivos (+) y los de K impar son negativos (-). Para los estados Σ^- la situación es exactamente la inversa.

En el caso de moléculas homonucleares existe otra propiedad de simetría que es la invarianza del hamiltoniano frente a permutaciones de los núcleos. Si la función de onda no cambia con la permutación, el término es simétrico, siendo antisimétrico en caso contrario. Por un razonamiento similar a los anteriores, puede verse que si el término es par (g) y positivo (+) o impar (u) y negativo (-) será simétrico, caso contrario será antisimétrico.

II. 2. e. Desdoblamiento Λ

La doble degeneración de los términos con $\Lambda \neq 0$ es, como dijimos, aproximada, pues tiene lugar mientras no se considere la influencia de la rotación molecular sobre el estado electrónico. Tal interacción lleva al desdoblamiento de cada nivel rotacional en dos niveles, hecho que se conoce como desdoblamiento Λ .

Para estados singuletes (que es el caso de nuestro interés) la separación entre ambos niveles (llamados \underline{c} y \underline{d}) está dada por el valor medio del operador $\hat{K} \cdot \hat{L}$ entre los estados electrónicos considerados, lo que da

$$B_e^{2\Lambda} = (m/M)^{2\Lambda}$$

Para $\Lambda > 1$, esta diferencia es extremadamente pequeña y sólo los niveles J, Λ , presentan el desdoblamiento en forma perceptible. En este caso, si

$$F_c = B_e^c K(K+1)$$

$$y \quad F_d = B_e^d K(K+1)$$

son las expresiones para los términos de cada nivel surgido del desdoblamiento, resultará que entre ambos existe una diferencia de energía dada por

$$\Delta E (J, \Lambda) = cte K(K+1)$$

Es decir que la diferencia aumenta con el número rotacional.

II. 2. f. Reglas de selección para transiciones dipolares

Vamos a ver aquí cuáles son las reglas de selección que dan origen a las transiciones permitidas en el caso de moléculas diatómicas.

Las transiciones dipolares eléctricas pueden ocurrir sólo cuando el elemento de matriz $(\Psi_f, \vec{D} \Psi_i) \equiv \vec{D}_{fi}$ es no nulo y donde \vec{D} es el operador de momento dipolar eléctrico, Ψ_i y Ψ_f son las funciones de onda totales de los estados

inicial y final de la transición respectivamente. Dado que el operador \vec{D} cambia de signo bajo paridad, podemos demostrar de inmediato que el elemento de matriz \vec{D}_{fi} es distinto de cero sólo si la paridad del estado inicial es opuesta a la del estado final. Por lo tanto, las transiciones dipolares eléctricas son posibles sólo entre estados de distinta paridad, o sea que tenemos la regla de selección

$$\Delta P = P_i - P_f \neq 0 \quad -21-$$

Para el caso de un término de spin nulo de moléculas diatómicas (por ej. el Sistema Ångstrom del CO), la función de onda total viene dada, en la aproximación de Born-Oppenheimer, por el producto de la función de onda electrónica y la función de onda nuclear :

$$\Psi_{n\Lambda K M_K} = \Psi_{el} \cdot \Psi_{nucl} = \phi_{n\Lambda K} (\xi, \eta, \zeta; r) \cdot [\rho_{n\Lambda K}(r) \cdot \Theta_{\Lambda K M_K}(\theta) \cdot \Phi_{M_K}(\phi)] \quad -22-$$

donde $\phi_{n\Lambda K} (\xi, \eta, \zeta; r)$ es la función de onda electrónica dependiente de las coordenadas de los electrones en un sistema fijo a la molécula.

$\rho_{n\Lambda K}(r)$ es la parte radial de la función de onda nuclear.

$\Theta_{\Lambda K M_K}(\theta)$ parte angular de la función de onda nuclear dependiente de θ .
(Polinomio asociado de Legendre)

$\Phi_{M_K}(\phi)$ Parte angular de la función de onda nuclear dependiente de ϕ .

n Su valor es $1/\sqrt{2\pi} \exp(iM_K \phi)$
 Es el conjunto de números cuánticos
 que determinan el estado molecular
 aparte de Λ , K y M_K

El producto $\Theta \cdot \Phi$ da los llamados armónicos esféricos, que, tienen la propiedad de ser funciones pares o impares de acuerdo a que el número cuántico de momento angular K sea par o impar. Por lo tanto, la paridad de la función de onda total queda determinada por la parte angular de la misma.

Calculando los elementos de matriz \vec{D}_{fi} con funciones de onda para los estados inicial y final del tipo -22- (teniendo en cuenta los casos de spin total $\neq 0$) y aplicando -21- se pueden deducir las siguientes reglas de selección:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{con } J=0 \not\rightarrow J=0$$

Además, términos (+) se combinan con términos (-) y viceversa. Para núcleos idénticos, términos simétricos (s) se combinan sólo con (s) y antisimétricos (a) con (a). Si los núcleos son de igual carga, términos pares (g) se combinan sólo con impares (u) y viceversa.

Para el caso (a) de Hund : las proyecciones de \vec{L} y \vec{S} (y por lo tanto de \vec{J}) deben cumplir con :

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

$$\therefore \Delta \Omega = 0, \pm 1$$

$$\Delta \Sigma = 0$$

En cuanto al spin tenemos :

$$\Delta S = 0$$

lo que implica que pueden combinarse estados de igual multiplicidad.

Para el caso (b) de Hund : aquí K está definido y cumple con

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

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

II. 3. Ganancia de las transiciones electrónico-vibro-rotacionales en moléculas diatómicas

La expresión clásica de la ganancia en el centro de línea $(\nu = \nu_0)$ (29) es:

$$k(\nu_0) = \sqrt{\ln 2 / \pi} \frac{\lambda_0^2}{\Delta \nu} \frac{g'A}{4\pi} \left(\frac{N'}{g'} - \frac{N''}{g''} \right) \quad -23-$$

donde A = coeficiente de Einstein de la transición en cuestión

N' y N'' = poblaciones de los niveles superior e inferior respectivamente

g' y g'' = pesos estadísticos de los niveles superior e inferior.

$\Delta \nu$ = ancho de línea de la transición en consideración.

En los láseres como los que se están considerando aquí, el ancho de línea es predominantemente por efecto Doppler, de tal suerte que el ancho $\Delta\nu$ en -17- tiene la forma

$$\Delta\nu_D = 7,158 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_0 \sqrt{T_{\text{mol}}/M} \quad -24-$$

donde M es el peso molecular y T_{mol} es la temperatura molecular.

La expresión del coeficiente de Einstein para la emisión espontánea tiene la forma (24) :

$$A = \frac{64 \pi^4}{3hc^3} \nu_0^3 |D|^2 \quad -25-$$

donde $D = \int \Psi'^*(x) D(x) \Psi''(x) dx$ es proporcional al momento dipolar de la transición. Si ahora suponemos válida la aproximación de Born-Oppenheimer, podemos descomponer a la función de onda total Ψ en un producto de funciones de onda parciales (27):

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r \quad -26-$$

donde Ψ_e es la función de onda electrónica, Ψ_v la función de onda vibracional y Ψ_r es la función de onda rotacional. Así, el cuadrado del módulo de D queda expresado como :

$$|D|^2 = \left\{ \int \int \int \Psi_e'^* \Psi_v'^* \Psi_r'^* D \Psi_e'' \Psi_v'' \Psi_r'' dr dr dr \right\}^2 =$$

y si D no depende de las coordenadas vibro-rotacionales:

$$= \left\{ \int \Psi_e'^* D \Psi_e'' dr \cdot \int \Psi_v'^* \Psi_v'' dr \cdot \int \Psi_r'^* \Psi_r'' dr \right\}^2 =$$

$$= \left\{ \int \Psi_e' \star D \Psi_e'' dr \right\}^2 \cdot \left\{ \int \Psi_v' \star \Psi_v'' dr \right\}^2 \cdot \left\{ \int \Psi_r' \star \Psi_r'' dr \right\}^2 \equiv$$

$$\equiv |D(r)|^2 \cdot q_{v',v''} \cdot \frac{S_{J',J''}}{2J+1} \quad -27-$$

donde $q_{v',v''}$ es el factor de Franck-Condon y $S_{J',J''}$ es el factor de Hönl-London.

Además, si suponemos que la molécula es un trompo simétrico y que el acoplamiento del momento angular de los electrones corresponde al caso (a) de Hund y que la distribución de moléculas entre los niveles vibracionales es del tipo de Boltzmann, entonces, la población del J-ésimo nivel rotacional viene dada por :

$$N_J = \frac{N_v}{Z} (2J+1) \exp \left\{ - \frac{B_v hc}{k T_r} [J (J+1) - 2\Omega^2] \right\} \quad -28-$$

donde N_v = población del nivel vibracional en estudio
 Z = función de partición que, para los casos más frecuentes donde $B_v hc/KT \ll 1$, vale

$$Z \approx \frac{k T_r}{B_v hc} \exp \left\{ - \frac{B_v hc}{k T_r} \Omega \right\} \quad -29-$$

Así, tenemos tres temperaturas : T_{mol} , que representa la distribución de moléculas entre los grados de libertad vibracionales (y aparece en la expresión del ancho Doppler) , T_r' y T_r'' que describen la distribución de Boltzmann de las moléculas entre los niveles rotacionales pertenecientes a los niveles vibracionales superior e inferior.

Si el tiempo de relajación rotacional de estos niveles es mucho más corto que el tiempo de decaimiento del nivel (relajación rotacional rápida) se establece una distribución de Boltzmann entre los niveles rotacionales con una temperatura $T = T_r = T_{mol}$. En el caso opuesto, (relajación rotacional lenta), los valores de T_r' y T_r'' están gobernados por los mecanismos de excitación de los niveles activos y pueden diferir entre sí y con T_{mol} . Si la excitación es por impacto electrónico directo a partir del estado fundamental, entonces la distribución de población entre los niveles vibracionales del estado excitado es igual a la distribución correspondiente del estado fundamental (27), lo que implica que $T_r' = T_{mol} B_v' / B_0$ y $T_r'' = T_{mol} B_v'' / B_0$ donde B_0 es la constante rotacional del estado fundamental. De todos modos, podemos suponer que la excitación es por impacto electrónico directo y que, finalmente, la distribución de población entre todos los estados viene dada por una sola temperatura $T = T_{mol}$, pudiendo tomar las constantes rotacionales propias de cada nivel (relajación rotacional rápida) o deben ser reemplazadas por B_0 (relajación rotacional lenta).

Entonces, sustituyendo -27-, -28- y -29- en -23- y teniendo en cuenta la discusión anterior, tendremos, para la expresión de la ganancia :

$$k(\nu_0) = \frac{h c^4 A_{v_1}}{8\pi^5 k \sqrt{2\pi} k N^* \nu_0^3 T \sqrt{T}} q_{v_1 v''} B_v'' N_v'' S_{J' J''} \cdot$$

$$\cdot \left\{ a \frac{\exp [(-B_v' hc/kT) J'(J' + 1)]}{\exp [(-B_v' hc/kT) \Omega'(\Omega' + 1)]} - \right.$$

$$- \frac{\exp [(- B_V'' hc/kT) J''(J'' + 1)]}{\exp [(- B_V'' hc/kT) \Omega''(\Omega'' + 1)] } \quad -30-$$

donde N^* es el número de Avogadro y

$$a = N_V' B_V' / N_V'' B_V'' \quad \text{es el coeficiente de inversión vibracional}$$

Vemos que tanto el valor de la ganancia como la ocurrencia de la inversión de población están gobernadas por la diferencia entre llaves de -30-, la cual depende fuertemente de a , que a su vez depende de la relación N_V'/N_V'' y donde N_V' y N_V'' están gobernadas por las condiciones de excitación y decaimiento. Esto implica que pueden depender de la temperatura, lo que hace que la ganancia en sí pueda depender implícitamente de T . Así, la dependencia de la ganancia de un láser con la temperatura varía de acuerdo al mecanismo de inversión de población.

En nuestro caso, supondremos que los niveles son excitados por impacto electrónico directo a partir del fundamental y que decaen emitiendo radiación espontánea; esto hace que N_V' y N_V'' sean independientes de la temperatura, de tal suerte que sólo nos queda ver la dependencia explícita de $k(\nu_0)$ con T . Como la ganancia también es función de J' veamos cómo depende $k_{\max}(\nu_0)$ con T . Si suponemos que los factores de Hönl-London aumentan en forma lineal con J' y si usamos las expresiones para J'_{\max} de la referencia (28), entonces reemplazando en -30- se puede demostrar que para altos coeficientes de inversión vibracional ($a \gg 1$), la máxima ganancia para todas las ramas puede aproximarse satisfactoriamente como :

$$k_{\max}(\nu_0) \approx \frac{\alpha \Delta N_V}{T}, \quad \alpha = \text{cte}$$

Así, para $a \gg 1$, la ganancia en el máximo de distribución rotacional es aproximadamente inversamente proporcional a la temperatura del gas. Esto se debe a la influencia de 2 factores: (1) dependencia con T del ancho Doppler y (2) redistribución de la población entre los niveles rotacionales de los vibracionales activos. Si $a \approx 1$, la dependencia de k con T es más compleja y se debe calcular cada caso particular.

II. 4. Descarga en gases

Las descargas eléctricas en gases pueden ser continuas o pulsadas. Debido a que en nuestros experimentos sólo se utilizaron descargas pulsadas, se describirán brevemente las características de estas últimas.

En las descargas pulsadas, un abrupto frente de tensión suficientemente alto provoca la ruptura eléctrica del gas, que termina luego tan bruscamente como empezó, comportándose la corriente en forma similar. La tensión de ruptura depende del gas, de la presión y de la relación entre el campo eléctrico aplicado y la presión (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 la tensión de ruptura es sólo función del producto $p \cdot d$, siendo d el diámetro interno del canal de descarga.

Una vez establecido el potencial de ruptura entre los electrodos, transcurre un cierto tiempo (llamado de ruptura), durante el cual la tensión crece hasta un valor determinado por la inductancia y 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, cayendo entonces la tensión casi a cero y tomando aquí la corriente su valor máximo. Esta decae luego exponencialmente de acuerdo a la constante de tiempo del circuito.

Durante el período de ruptura, el cociente E/p puede tomar grandes valores (del orden de los 200 V/cm torr) determinando el grado de ionización y excitación que se produce dentro del gas. Este cociente gobierna la energía ganada por un electrón en un camino libre medio.

Es de interés en descargas eléctricas conocer la función de distribución de energía de los electrones. Si bien no existe bibliografía sobre medidas experimentales de esta función, ni de la energía media de los electrones en moléculas diatómicas, W. L. Nighan (30) realiza un cálculo de dichas funciones resolviendo numéricamente la ecuación de transporte de Boltzmann para condiciones de descarga a bajas presiones en CO. Los resultados muestran que la función de distribución se aleja notablemente de la forma Maxwelliana. Sin embargo, si se consigue una cuidadosa medida de la composición del gas y de la relación E/N , siendo N la densidad del gas, junto con los resultados del trabajo de Nighan, es posible evaluar cantidades de interés como son la energía media de los electrones, la transferencia fraccional de potencia electrónica

y las tasas de excitación vibracional electrón-molécula.

II. 5. Secciones eficaces de excitación y vidas medias de los niveles láser

A diferencia de lo que ocurre con el N_2 , no existe abundante bibliografía sobre secciones eficaces de excitación del CO. Sólo se encuentran el trabajo de Skubenich (31) y el de Ajello (32). De éstos sólo el primero trata sobre la sección eficaz del estado $B^1\Sigma^+$, la que se puede ver en la fig. 4 .

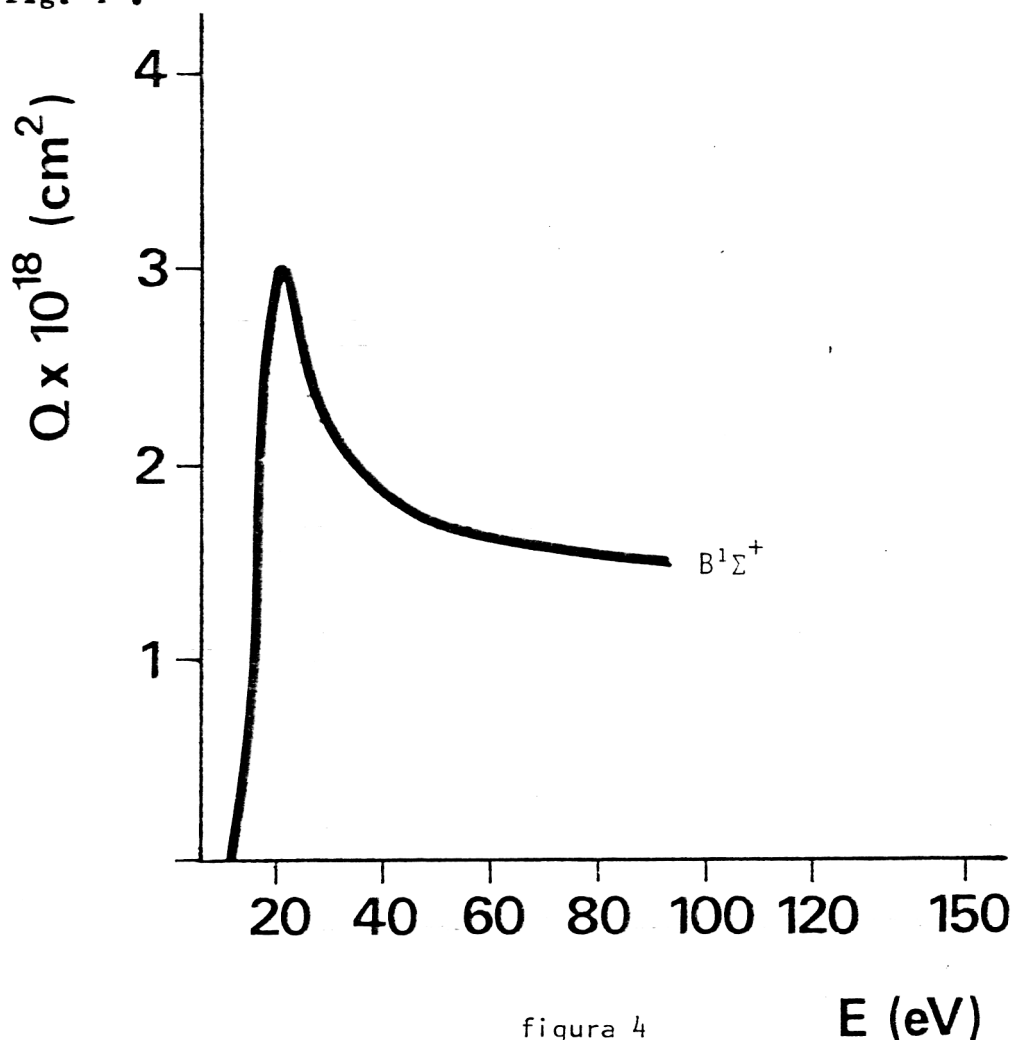


figura 4

E (eV)

La sección eficaz graficada aquí resulta ser la suma de las secciones eficaces de los primeros niveles vibracionales. Puede verse el pico relativamente agudo que presenta a los 20 eV y el umbral a los 10 eV. Esta sección eficaz incluye no sólo la excitación por impacto electrónico directo sino también la contribución por cascada de niveles superiores, por lo que el pico de la sección eficaz está corrido hacia mayores valores de energía.

Relacionado con las secciones eficaces de excitación de estados electrónicos se encuentra el llamado principio de Frank-Condon, que nos da una idea cualitativa de la probabilidad de transición entre niveles vibracionales de estados electrónicos diferentes.

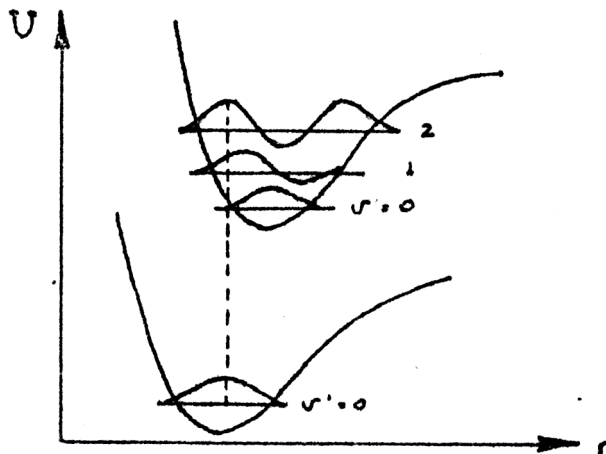
Dicho principio (27) establece que, durante una transición electrónica en una molécula provocada ya sea por la influencia de una perturbación externa (por ej. impacto electrónico) o por absorción o emisión de radiación, la separación internuclear y la velocidad de movimiento de los núcleos se alteran en forma despreciable o nula. Esto significa que la transición tiene lugar en una escala de tiempo muy pequeña comparada con el tiempo de movimiento de los núcleos, de tal forma que al producirse la transición éstos no tienen tiempo de moverse una distancia apreciable; esto se sigue de la gran diferencia que existe entre las masas de los núcleos y la de los electrones. Por lo tanto, la transición permitida se representa por una línea vertical que une los estados vibracionales inicial y final en el diagrama de energía potencial de la molécula, tal como el de la fig. 1 .

Así, dados dos estados electrónicos y tomando un cierto nivel vibracional del superior, la transición permi-

tida, o de mayor probabilidad, según la mecánica cuántica, es proporcional al cuadrado del elemento de matriz del momento dipolar eléctrico calculado entre las funciones de onda totales de cada estado. Utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer para éstas y suponiendo que el momento de transición electrónico varía lentamente con la distancia internuclear r (27), el momento de transición vibracional es proporcional a la llamada integral de "overlap" (solapamiento):

$$q_{VV'} = \int \Psi_V \Psi_{V'} dr$$

Refiriéndonos a la figura adjunta, vemos que esta integral será máxima cuando los máximos principales de ambas funciones de onda coincidan para un mismo valor de r . Esto confirma que el enunciado "clásico" del principio de Frank-Condon visto anteriormente.



En lo que se refiere a las vidas medias de los niveles láser del sistema $\dot{\text{A}}\text{ngstrom}$, las medidas más conocidas son las obtenidas por Rogers y Anderson (33) para el estado $B^1\Sigma^+$ y por Chervenak y Anderson (34) para el estado $A^1\Pi$. Para el primero las medidas arrojan un valor promedio de cuatro bandas de aproximadamente 27 ns, siendo este valor independiente de la presión y el nivel vibracional. Para el segundo, la vida media promedio es de 17 ns con las

mismas características de independencia frente a la presión y al nivel vibracional que el anterior.

II. 6. Mecanismos de excitación del Sistema Ångstrom del CO

Refiriéndonos a las curvas de energía potencial del CO de la fig. 5 (35) podemos ver que la separación internuclear de equilibrio para el estado fundamental y el estado superior $B^1\Sigma^+$ de las líneas láser visibles son prácticamente coincidentes. De esta coincidencia se deduce que las transiciones verticales causadas por colisiones inelásticas de moléculas de CO en el nivel vibracional $v'' = 0$ del estado fundamental con electrones de alta energía sólo ocurren efectivamente al nivel vibracional $v = 0$ del estado láser superior.

Como la separación internuclear de equilibrio del nivel láser inferior es mayor que la del estado fundamental, de acuerdo al principio de Frank-Condon, las colisiones inelásticas con electrones causan transiciones verticales a muchos niveles vibracionales con relativamente poca excitación del vibracional $v' = 0$.

El hecho de que la emisión espontánea a partir del estado láser superior sea emitida fuertemente durante el tiempo de crecida del pulso de corriente, y sea de corta duración, sugiere que la excitación del nivel láser superior es principalmente por impacto electrónico directo con electrones de alta energía, que están presentes sólo durante el período de ruptura de la descarga. Si éste es el caso, se espera que el nivel $v = 0$ del estado láser superior sea predominantemente excitado a partir del estado fundamental.

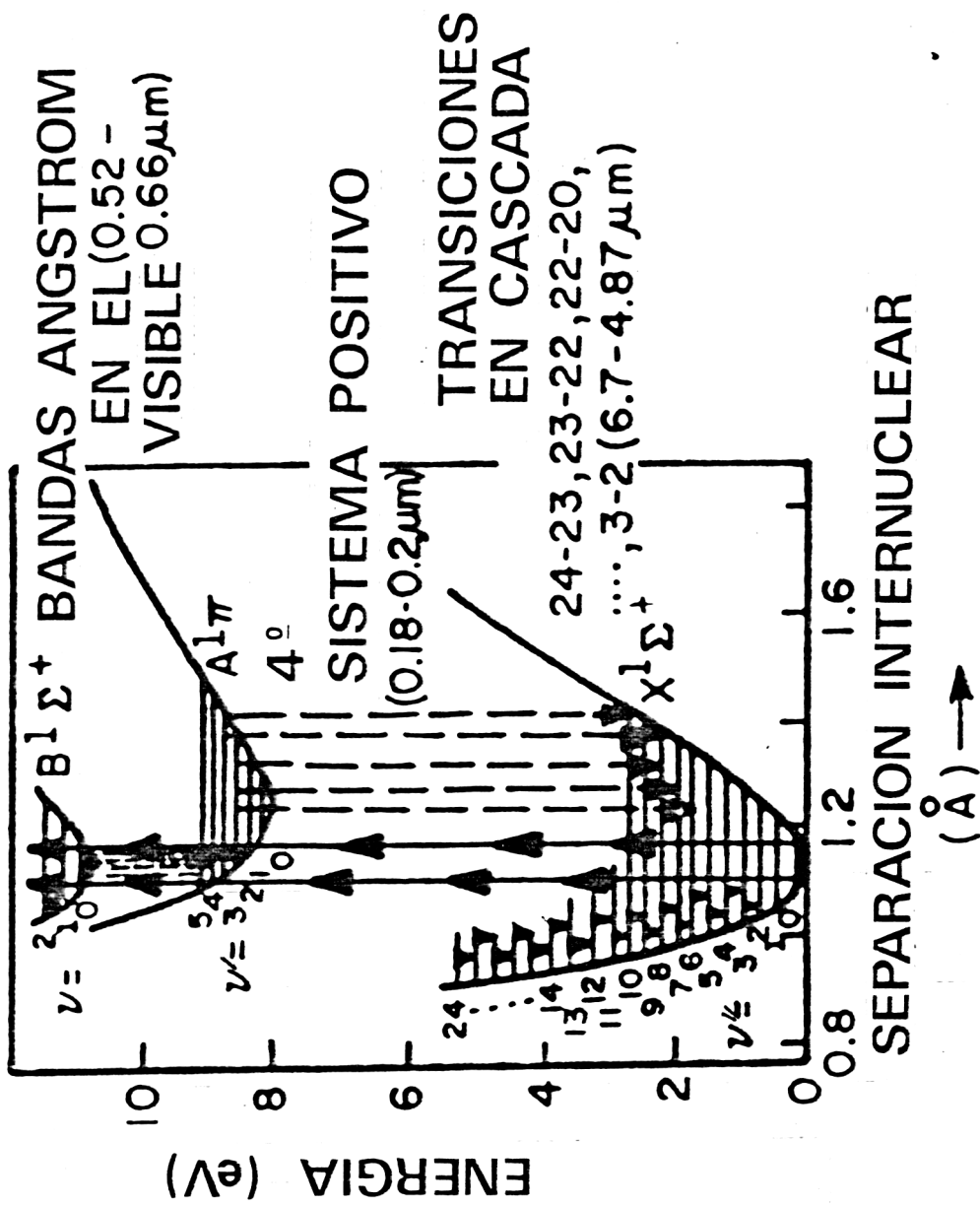


figura 5(a)

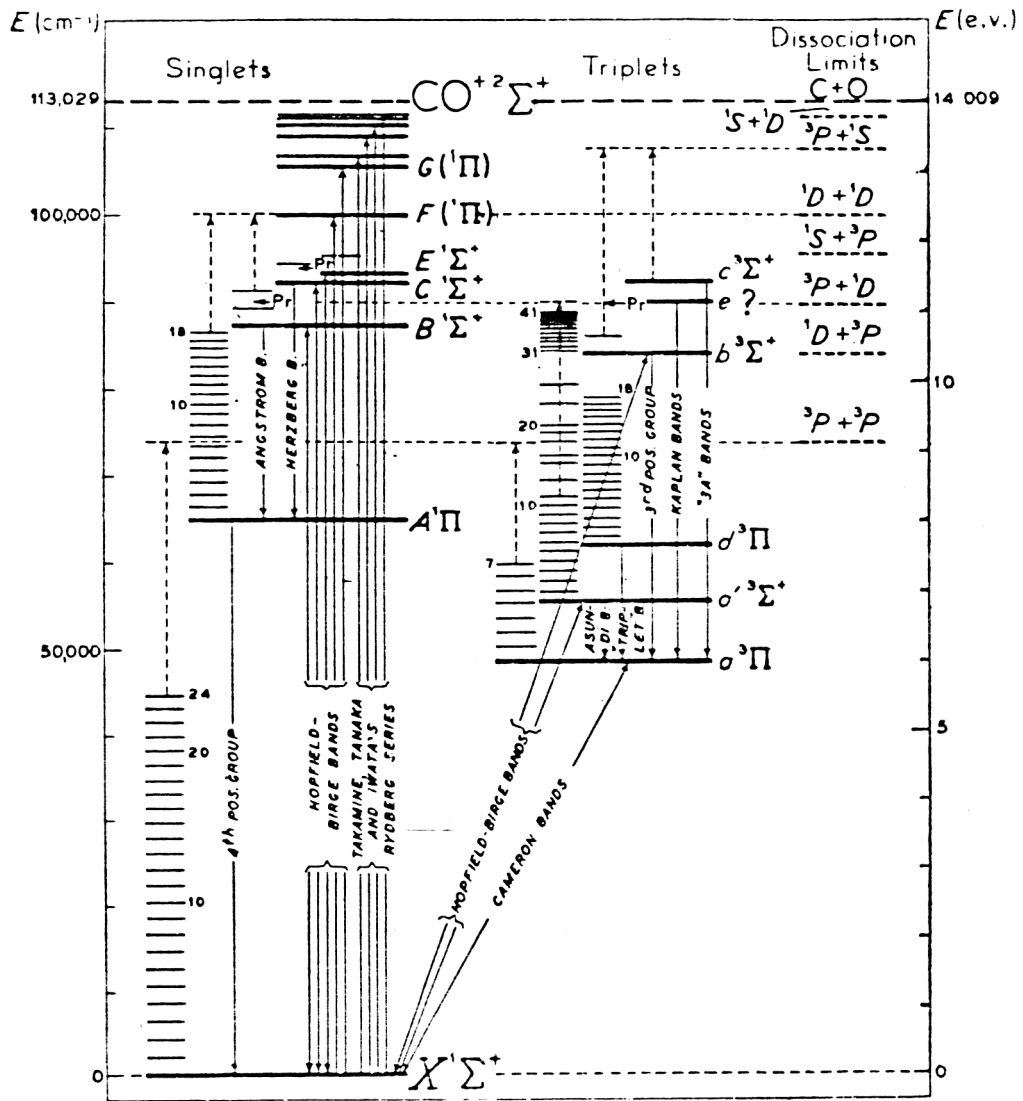


figura 5(b)

Este es precisamente el único nivel a partir del cual ha sido observada emisión láser (desde $v = 0$ a $v' = 6, 5, 4, 3, 2, 1$ y 0).

El decaimiento radiativo del nivel láser inferior con una vida media menor de 20 ns puede ocurrir rápidamente por medio de las transiciones del cercano U.V. de vacío (4to Sistema Positivo) a niveles vibracionales altos del estado fundamental. Inicialmente estos niveles excitados están des poblados pero se pueblan rápidamente por las transiciones del U.V. de vacío que parten del nivel láser inferior. Estos estados vibracionales excitados decaen radiativamente a los niveles vibracionales inferiores a través de las transiciones láser vibro-rotacionales en la zona de $5 \mu\text{m}$.

No se conoce en forma precisa cuál es la razón de la corta duración del pulso láser visible. Sin embargo, teniendo en cuenta la fig. 6 (21), se ve que la intensidad de la emisión espontánea decrece rápidamente al terminar el

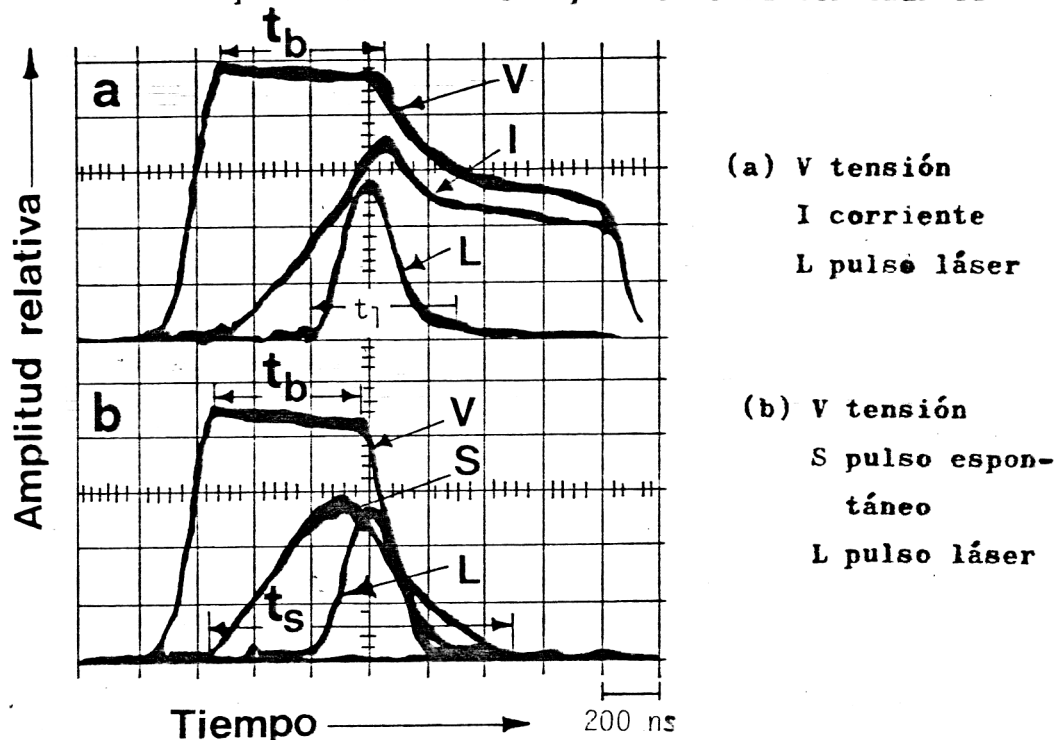
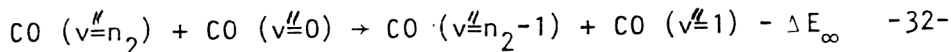
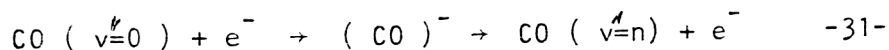


figura 6

tiempo de ruptura del gas, lo que sugiere que la excitación del nivel láser superior sea el factor determinante.

En cuanto a la emisión I.R. del CO, sabemos que puede operar tanto en forma continua como pulsada. En ambos casos el mecanismo de excitación que reproduce con mayor fidelidad los resultados experimentales consiste en dos etapas: (1) excitación de los niveles vibracionales del estado fundamental a través de la formación de un ion negativo de CO, que en 10^{-15} s decae a una molécula neutra de CO excitada vibracionalmente ($v'' = 1$ a 8) -31- y (2) proceso de transferencia de energía por relajación anarmónica vibracional cuasi-resonante -32-:



La ecuación -32- explica un proceso de relajación cuasi-resonante entre estados vibracionales. Como la curva de energía potencial de la molécula diatómica no es simétrica respecto de la posición de equilibrio internuclear, los niveles de energía vibracionales no son equidistantes (como en el caso armónico) sino que su espaciamiento decrece a medida que el número cuántico vibracional aumenta. La discrepancia de energía ΔE_∞ que aparece en la -32- es igual a la diferencia de espaciamiento entre los niveles $0,1$ y $v-1, v$, que se traduce en energía traslacional de las moléculas colisionantes (37), y viene dada por (27):

$$\Delta E = \Delta G_{1,0} - \Delta G_{v,v-1} = 2 \cdot \omega_e \chi_e (v''-1) \quad -33-$$

donde ω_e = frecuencia del oscilador armónico
 χ_e = término anarmónico

Cuando esta diferencia de energía se hace comparable o mayor que $k T_{\text{gas}}$, las moléculas que se encuentren por encima del nivel $v'' - 1$ no pueden relajarse por colisiones con moléculas en $v'' = 0$ y quedan "atrapadas" en ese nivel. El valor de este nivel puede hallarse con la igualdad :

$$\Delta E = 2 \omega_e \chi_e (v'' - 1) \approx k T_{\text{gas}} \quad -34-$$

Así, de esta ecuación se puede hallar el nivel vibracional v''^* por encima del cual existe población y por debajo del cual los niveles se relajan por el proceso anarmónico cuasi-resonante de la -32-. De esta forma se crea una inversión de población entre los niveles v''^* y $v''^* - 1$. La emisión estimulada entre estos niveles despuebla a v''^* , provocando una nueva inversión de población entre v''^* y $v''^* + 1$, y así sucesivamente provocando la emisión estimulada secuencial en "escalera" observada por Patel (1).

Finalmente, la emisión estimulada en el U.V. de vacío puede ser explicada por colisiones inelásticas con electrones cuya energía está por encima del umbral de excitación del nivel $A^1\Pi$ (25). Es durante el tiempo de ruptura del gas cuando se crean las condiciones favorables para la inversión de población entre este estado y los vibrationales excitados del fundamental, ya que aquí se encuentran los electrones más energéticos de la descarga. Debido a la corta vida media del nivel $A^1\Pi$ la emisión

espontánea puede reducir rápidamente la inversión de población, de tal suerte que se necesitan pulsos de corriente de muy corto tiempo de crecida. Con esta clase de pulsos se logra emisión superradiante pulsada de 1,5 ns de ancho medio y potencia pico de 6 Watts (25) .

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

III. 1. Introducción

En este capítulo se describen los distintos arreglos experimentales y los instrumentos utilizados en las experiencias con el láser de CO visible.

En primer lugar se describirá el montaje experimental usado para obtener la emisión estimulada del Sistema Ångstrom del CO, donde se incluirá una breve mención de los distintos gases utilizados en las experiencias de mezclado con monóxido de carbono. Luego se detallará el circuito eléctrico utilizado para la excitación de la molécula de CO y las mediciones eléctricas correspondientes.

Finalmente se hablará de los sistemas e instrumentos utilizados para la detección y registro de la salida láser.

III. 2. Montajes experimentales

Se usaron tubos de descarga axial con electrodos " fríos " de tungsteno recubiertos con indio, lo que permite operar con altas corrientes pico sin desgaste y sin introducir en la descarga sustancias contaminantes. El tubo terminaba en ventanas orientadas en el ángulo de Brewster con el fin de disminuir al máximo las pérdidas por reflexión dentro de la cavidad. Estos tubos de descarga poseían además un encamisado de vidrio que permitía refrigerar al CO con aire líquido para aumentar, como se mostró en el capítulo II, la ganancia de la emisión estimulada. Esta camisa refrigerante estaba rodeada, a su vez, por una camisa conductora de cobre

que al estar conectada a uno de los electrodos, provea un retorno coaxil a la corriente reduciendo de esta forma la inductancia del circuito. Estos detalles pueden verse en la fig. 7.

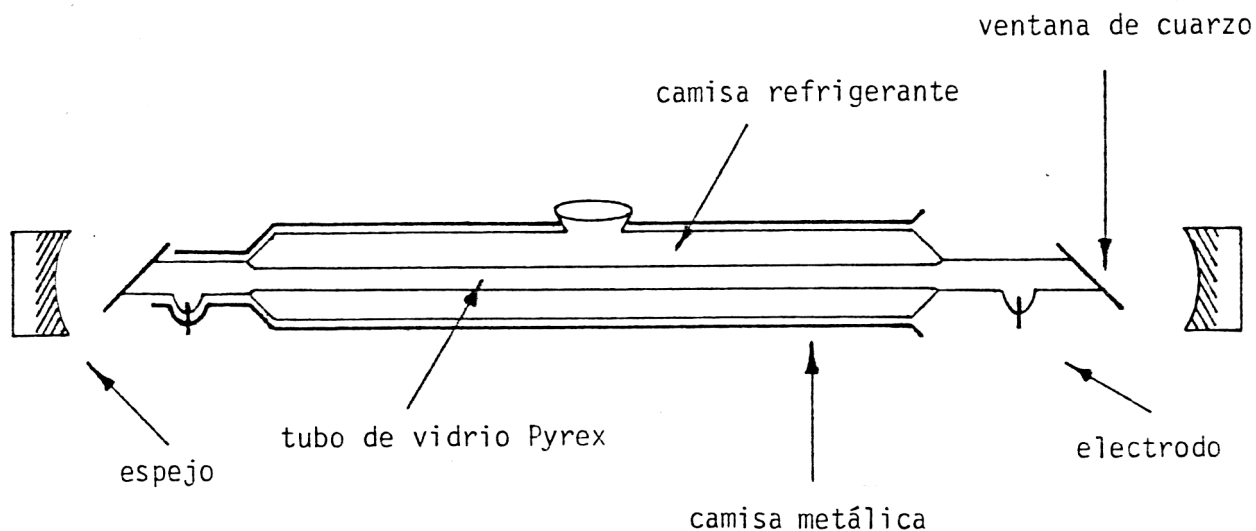


figura 7

Se usaron tubos de descarga de diámetros internos variados (4,7 y 10 mm) y una longitud activa de 85 cm.

Debido a que el CO se descompone en una descarga eléctrica, el material activo se va perdiendo, ya que el carbono (C) libre posee una gran tendencia a fijarse en las paredes del tubo y en los electrodos formando compuestos estables. Es así como luego de un muy corto tiempo de iniciada la emisión estimulada, ésta desaparece . Por ello, se decidió hacer circular el CO por el tubo de descarga, de tal forma de renovar el material activo entre pulsos de excitación consecutivos. Así, los canales de descarga mencionados anteriormente estaban conectados a una línea de vacío diseñada para funcio-

nar en régimen de flujo continuo, la que se esquematiza en la fig. 8 .

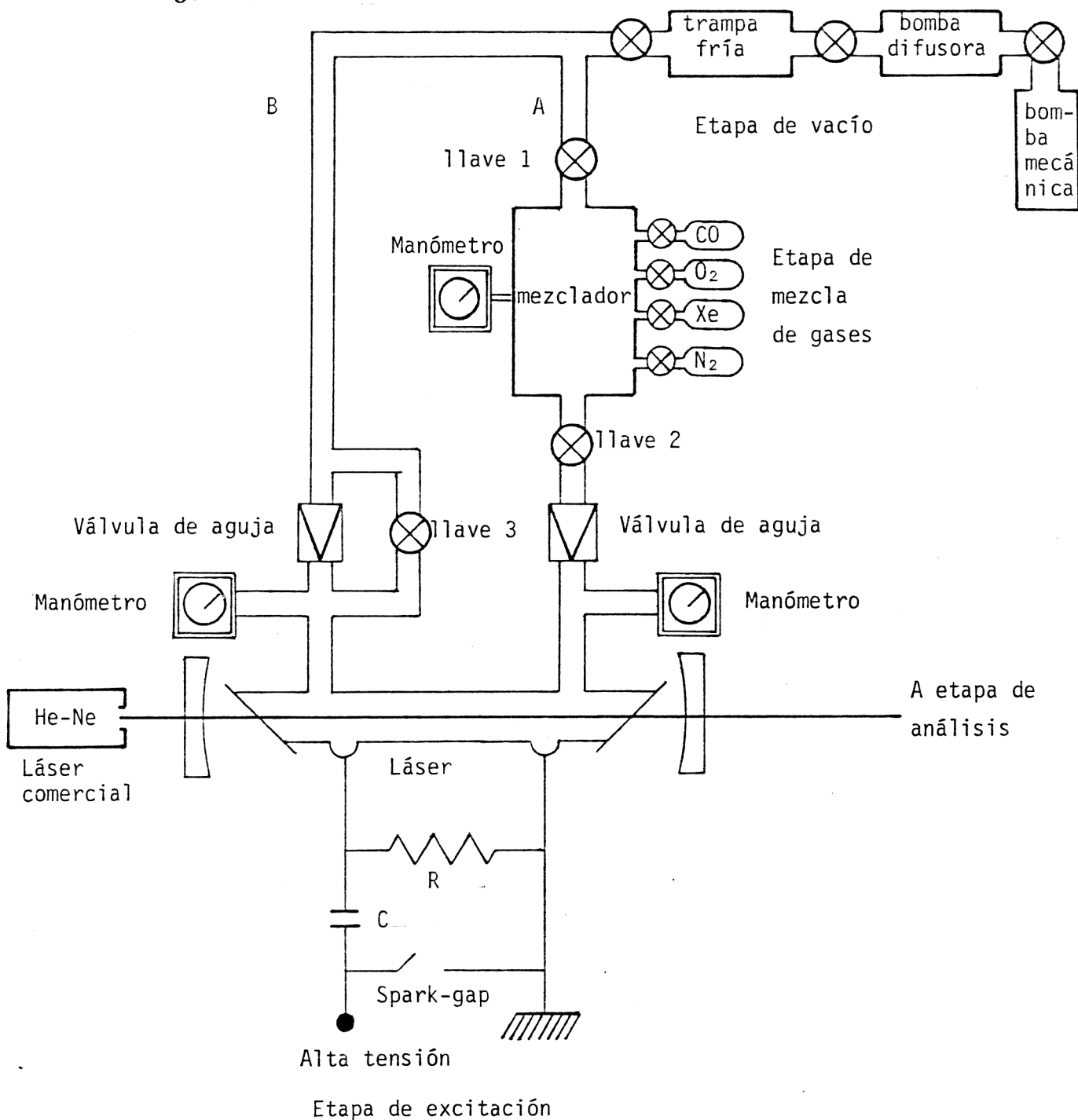


figura 8

En la fig. se ve que en la " entrada " y " salida " del tubo de descarga existen sendas válvulas de aguja que permiten una regulación precisa del flujo de gas y son de vital importancia en la obtención de un régimen de flujo continuo con un pequeño gradiente de presión dentro del tubo.

Además, como era de interés estudiar la influencia que sobre la salidaláser del CO tenía la adición de ciertos gases, la red de vacío fue diseñada también para permitir efectuar la mezcla de gases correspondientes en condiciones controladas de presión.

Dicha mezcla se llevaba a cabo en un " mezclador " que consistía en un balón con varios picos que permitían conectar los cilindros con los distintos gases a utilizar. Además se podía conectar también un manómetro con el que se medía la presión parcial de los gases a mezclar. Todo este sistema formaba parte de la rama A de la línea de vacío a través de las llaves 1 y 2 que tenían por finalidad sellar el mezclador luego de haber hecho un correcto vacío del mismo, para permitir efectuar las mezclas con alto grado de pureza.

Luego, a través de la rama B se hacía vacío en el tubo de descarga abriendo la llave 3, que al estar en " paralelo " con la válvula de aguja permitía un vaciado rápido del tubo. Una vez conseguido el vacío adecuado, se cierra la llave 3 y se hace fluir por el tubo la mezcla contenida en el mezclador abriendo la llave 2 y a través de las válvulas de aguja convenientemente reguladas. Si se deseaba realizar una experiencia con gas estanco, simplemente se cerraban las válvulas de aguja una vez lograda en el tubo la presión deseada.

Todo este dispositivo era evacuado mediante un sistema de vacío de tipo convencional, que constaba de una bomba mecánica de dos etapas marca Edwards High Vacuum con un caudal de 150 litros por minuto junto con una bomba difusora de mercurio con la que se llegaba a presiones de hasta 10^{-4} torr. Como se ve en la figura se utilizaron tres manómetros, dos con medidor de termocupla marca Teledyne VH-4 con cabeza DV-24 calibrada en el rango de 0,1 a 10 torr, y uno a diafragma marca Diavac, calibrado en el rango de 1 a 1000 mbar.

Los gases utilizados fueron : CO, O₂, N₂ y Xe. Tanto el CO como el Xe eran Matheson Research Grade, el O₂ tenía una pureza del 99,9 % mientras que el N₂ era de tipo comercial (90 % de pureza en volumen).

La cavidad óptica resonante se formaba con pares de espejos de multicapas de dieléctricos con alta reflectividad en zonas más o menos anchas del espectro visible (aproximadamente 1000 Å). Dichos espejos eran cóncavos de 1,5 m de radio de curvatura . Combinando distintos pares se lograba restringir la emisión estimulada a una o dos bandas . También se utilizaron espejos cóncavos de aluminio de 80 % de reflexión y espejos de multicapas de dieléctricos planos. Todos estos espejos se podían colocar en montajes provistos de tornillos micrométricos que permitían alinearlos en forma perpendicular al eje del tubo de descarga; dicha alineación se realizaba mediante un láser de He- Ne comercial -

III. 3. Circuitos de descarga

Se utilizó el circuito convencional de descarga

axial que se muestra en la fig. 9.

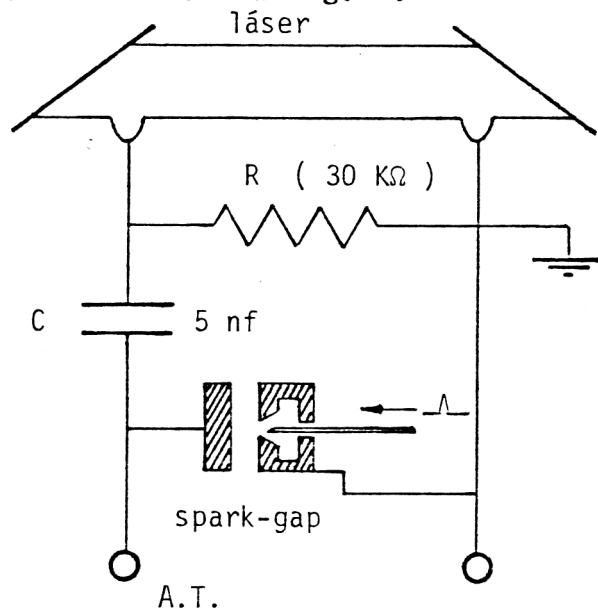


figura 9

Un condensador de 5 nf es cargado a una tensión entre 20 y 25 KV . El circuito de descarga se cierra al cortocircuitar la llave rápida (spark-gap) mediante un pulso de alta tensión y baja corriente (pulso del trigger). En ese momento la carga del condensador queda aplicada sobre el tubo del láser y se descarga a través de éste, que posee en ese instante una resistencia de aproximadamente 10 a 20 Ohm . Con este circuito se obtenían valores pico de la corriente entre 50 y 130 A . Los pulsos de excitación tenían una frecuencia de 2 Hz .

Para reducir el tiempo de crecida de la corriente y conseguir una mayor eficiencia en la excitación del Sistema Ångström, se extendió uno de los electrodos en forma coaxial al tubo y se redujeron al mínimo, compatible con los altos valores de tensión utilizados, los lazos que se cerraban

al producirse la descarga, imponiéndole así al sistema una inductancia mínima (28).

Con el mismo fin se colocó, en ciertas oportunidades, un condensador pequeño (condensador de transferencia) en paralelo con el tubo de descarga; éste condensador, C' , tenía valores entre 1,25 y 2,5 nf, y se cargaba en forma resonante alcanzando tensiones mayores que la tensión inicial de carga. En determinadas condiciones esto mejora el frente del pulso de corriente que circula por el tubo (28).

III. 4. Mediciones eléctricas

Para estudiar el comportamiento del circuito de descarga se midieron la tensión y corriente que circulaba por el canal de descarga.

Las medidas de tensión se realizaron usando una punta resistiva de alta tensión Tektronix P-6015-1000X de 40 KV de tensión máxima y 4 ns de tiempo de crecida.

La corriente se midió utilizando una espira de Rogowsky autointegradora, modelo PIM -220 de baja impedancia y 2 ns de tiempo de crecida, con una calibración de 0,1 V/A.

Ambos instrumentos de medida, como así también los detectores que se describirán más adelante, se conectaban a un osciloscopio Tektronix modelo 7904 que poseía las siguientes unidades : 7B 92 A de barrido, 7A 26 de $1\text{ M}\Omega$ y 200 MHz de ancho de banda y 7A 19 de 50Ω y 500 MHz de ancho de banda. La escala mínima de tiempo es de 0,5 ns.

III. 5. Instrumentos de detección y registros

Para la medición de potencia y análisis de las características de la emisión estimulada se utilizó un fotodiodo de silicio E G & G SGD10, Lite-Mike modelo 560 B de 5 ns de tiempo de crecida.

Para los estudios sobre la emisión espontánea se utilizó un fotomultiplicador tipo R 446 Hamamatzu que posee respuesta espectral sensible en la región de 2000 a 6000 Å y tensión máxima de 900 V. En conexión con éste se utilizó un espectrómetro Jarrel-Ash con montaje Czerny-Turner de 0,5 m de distancia focal a red plana de 1180 líneas por mm, el que permitía observar individualmente las distintas bandas de emisión de los gases utilizados.

En cuanto a los registros espectroscópicos espontáneos y láser se utilizó un espectrógrafo Hilger-Watts de montaje Ebert de 3,4 m de distancia focal, con red plana de 600 líneas por mm con blaze en 5000 Å y unblaze en 25000 Å. La dispersión de este espectrógrafo en primer orden de difracción es de 4,8 Å/mm y de 1,1 Å/mm en el tercer orden. Finalmente digamos que los espectros obtenidos fueron tomados en placas espectroscópicas Kodak tipo 103 aF y en películas Kodak TRI - X - PAN de 400 asas.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

IV. 1. Introducción

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos del estudio de un láser de CO a baja temperatura en la región visible del espectro.

Primeramente se darán las características generales de funcionamiento y de la emisión estimulada bajo condiciones de descargas axiales pulsadas. Luego se estudiará la espectroscopía de dicha emisión, haciendo el análisis rotacional correspondiente de las bandas obtenidas.

Más adelante se discutirán los efectos que tienen que ver con el agregado de diversos gases sobre la salida láser visible del CO.

Finalmente, mediante un modelo de excitación que tiene en cuenta tanto la influencia del impacto electrónico directo a ambos niveles láser como la emisión superradiante en el U.V.V. a partir del estado láser inferior sobre la ganancia de las bandas Ångstrom, se simula la distribución de intensidades de los espectros rotacionales de estas últimas.

IV. 2. Características generales del láser de CO

IV. 2. a. Características de funcionamiento

Como hemos visto en el capítulo I, mientras la emisión I.R. del láser de CO puede obtenerse tanto en forma pulsada como continua, la emisión en el sistema Ångstrom sólo se

puede lograr con descargas eléctricas pulsadas. Esto es así debido a que, si bien la relación de vidas medias de los niveles láser superior e inferior (25 y 17 ns respectivamente) (33,34) es compatible con una excitación de tipo continuo, es el decaimiento de los niveles vibracionales altos ($v = 24,23$) al vibracional $v = 0$ del fundamental el que interrumpe el ciclo de bombeo puesto que este último paso toma aproximadamente un tiempo de 100 μ s , que es muy grande comparado con las vidas medias de los niveles láser. Esto produce un atrapamiento de las moléculas en dichos niveles vibracionales e impide el bombeo continuo a partir del nivel $v = 0$ del estado fundamental, (fig. 5 (a)).

Así, sólo los primeros 30 ns del pulso de corriente interesan en lo que a excitación del nivel $B^1\Sigma^+$ se refiere. Por esto es necesario que el frente del pulso sea lo más abrupto posible para conseguir grandes valores de corriente dentro de la vida media del nivel láser superior. Esto se consigue por ejemplo, reduciendo al mínimo la inductancia del circuito de descarga, utilizando cables coaxiales de alta tensión, tubos de descarga con camisa metálica que provean retorno coaxial a la corriente y en general, reduciendo los lazos que se puedan formar en el circuito.

Con los instrumentos descritos en el capítulo anterior, se obtuvieron oscilogramas de los pulsos de corriente, tensión y emisión láser que pueden verse en la figura 10 (a) y 10 (b). En la primera se muestra el pulso láser y el de corriente superpuestos observándose una característica que es común con el láser de N_2 (36) : el pulso de luz aparece en el flanco de ascenso del pulso de corriente, lo que sugiere un mecanismo de inversión de población rápido tal como puede ser el

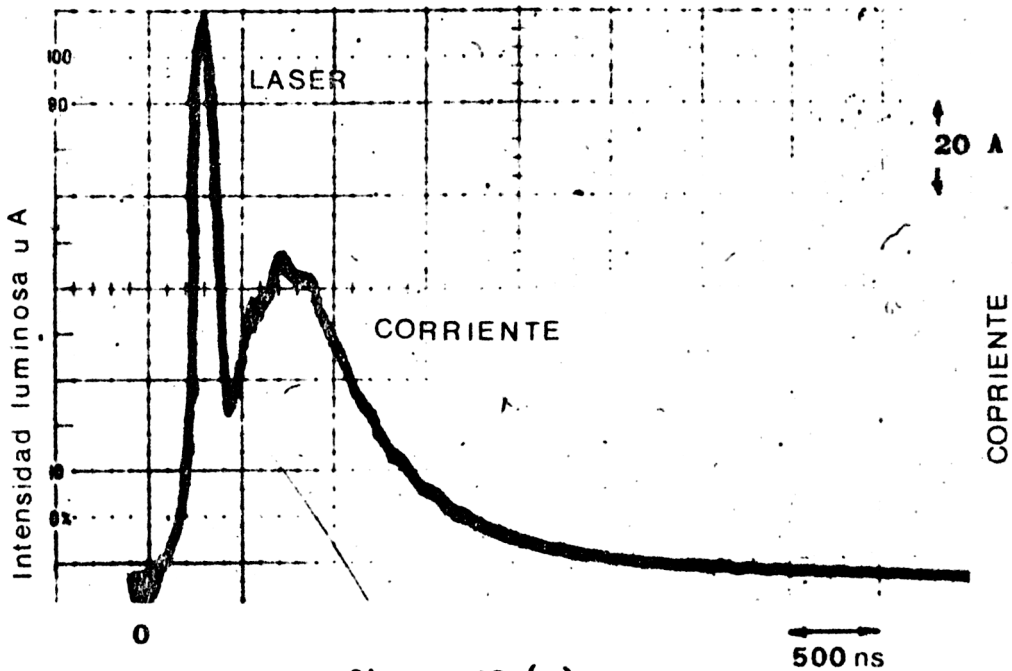


figura 10 (a)

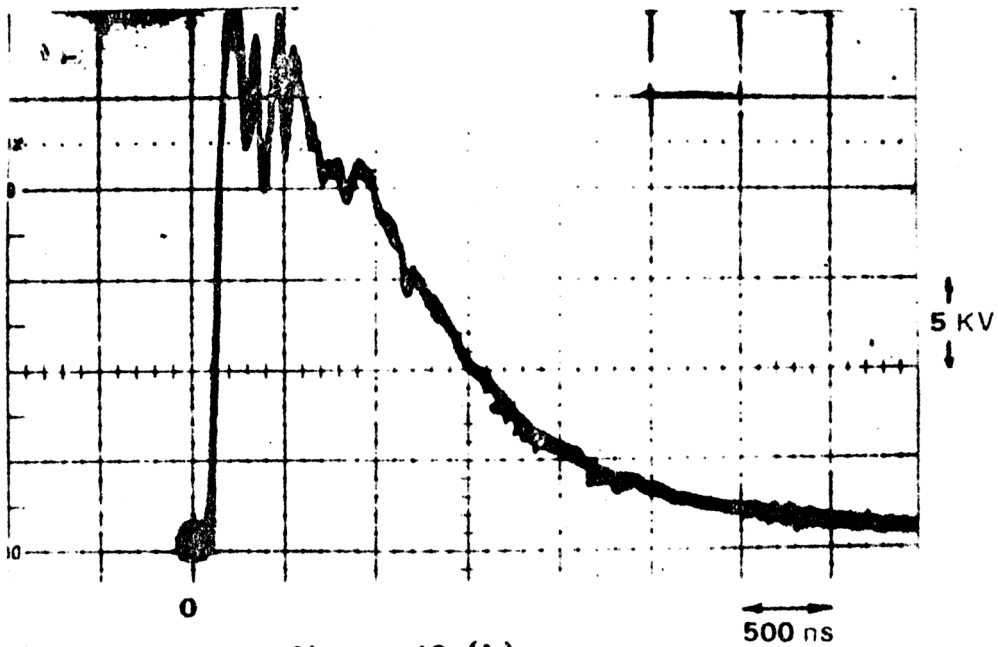


figura 10 (b)

0 indica el origen de tiempos

impacto electrónico directo a partir del estado fundamental.

La corriente muestra un máximo de 80 A y un ancho medio de 1 μ s. El pulso láser comienza aproximadamente 100 ns después de haber comenzado la corriente. La fig. 10 (b) muestra el pulso de tensión aplicado al tubo siendo la tensión máxima de 25 KV.

En cuanto al ancho temporal del pulso láser, éste variaba con la presión de trabajo observándose que disminuía monótonamente al bajar la presión. Sin embargo para la presión óptima el ancho variaba entre 100 y 80 ns dependiendo de la banda observada. Esto puede verse en la fig. 11.

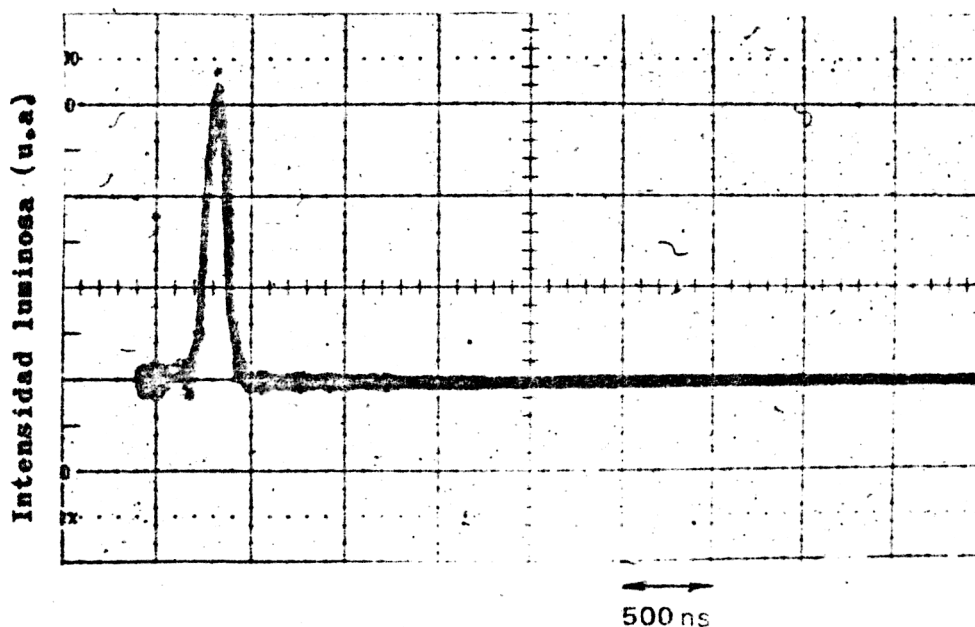


figura 11

Como se mencionó en el capítulo III, se utilizaron en este estudio del láser visible de CO tubos de descarga de distintos diámetros internos (4, 7 y 10 mm) bajo diversas formas de excitación. En todos los casos se obtuvo emisión estimulada en cuatro bandas a saber : 0-2, 0-3, 0-4 y 0-5. Estas bandas pueden obtenerse por separado utilizando espejos de multicapas de dieléctricos adecuados a la región espectral de interés, o en forma simultánea utilizando espejos de aluminio de reflectividad apropiada. En este último caso se puede sintonizar las bandas de emisión variando la presión.

Las moléculas son inevitablemente descompuestas en las descargas eléctricas de alta potencia, en particular, moléculas asimétricas como la de CO producen como consecuencia un gran número de subproductos. Estos pueden tener características tales que frente a un enfriamiento del gas se depositan en las paredes del tubo contaminando así la descarga , deteriorando o anulando la salida láser en pocos instantes.

En el caso particular de CO, éste se descompone en carbono y oxígeno depositándose el primero en las paredes y electrodos del tubo, lo que se aprecia fácilmente por el color acaramelado que adquieren aquéllas a los pocos minutos de trabajo. Si este proceso continúa, el material activo disponible se vuelve tan escaso y la contaminación del canal tan importante que resulta imposible obtener acción láser.

Una forma de minimizar este inconveniente es evacuar todo el gas contenido dentro del tubo de descarga entre pulsos de excitación consecutivos. Con este criterio se diseñó el sistema de vacío que se muestra en la fig. 8 para trabajar con flujo continuo de CO. De acuerdo al volumen activo del canal de descarga (25 cm^3) y a la frecuencia de excitación (2 Hz)

el caudal necesario era de 3 lt/min . Este flujo permite , en principio, un número ilimitado de horas de trabajo. Sin embargo, un flujo menor permitía arribar a resultados similares.

Si bien las características anteriores son comunes a todos los tubos utilizados, éstos presentan ciertas diferencias en otros aspectos tales como rango de presión, potencia , corriente pico, etc.. Veamos ahora algunos de estos detalles.

En los tubos de diámetro interno pequeño (4 mm) resulta difícil mantener un flujo estacionario con una mínima caída de presión en el tubo, pues ofrecen considerable resistencia. Poseen el inconveniente de que se impregnan con depósitos de carbón muy rápidamente siendo en este sentido bastante sensibles a las impurezas. La mancha o spot del haz es pequeña y de poca intensidad.

En los tubos de diámetro interno mayor (7 a 10 mm) es más fácil controlar el flujo y el spot es correspondientemente más grande, abarcando toda la sección transversal del tubo, lo que indica que todo el volumen excitado actúa en forma estimulada dando un volumen modal grande. En cuanto a los depósitos de carbón éstos tardan en aparecer: tardan más a medida que crece el diámetro. Como todos los tubos eran excitados a la misma tensión, el de diámetro mayor trabajaba con una densidad de corriente menor que la de los canales más pequeños. Esto sugiere que es posible obtener emisión láser visible de CO con bajas densidades de corriente , hecho que permite disminuir la descomposición de la molécula favoreciendo la vida útil del láser.

Otro aspecto interesante estudiado con los distintos tubos fue el comportamiento temporal del pulso láser respecto

de la corriente. Ya habíamos dicho que el láser aparece en el flanco de crecida de la corriente. Sin embargo, se observa que para el tubo de 4 mm de diámetro interno el pulso de luz aparece muy al principio de la misma, casi antes de su comienzo (ver fig. 12)

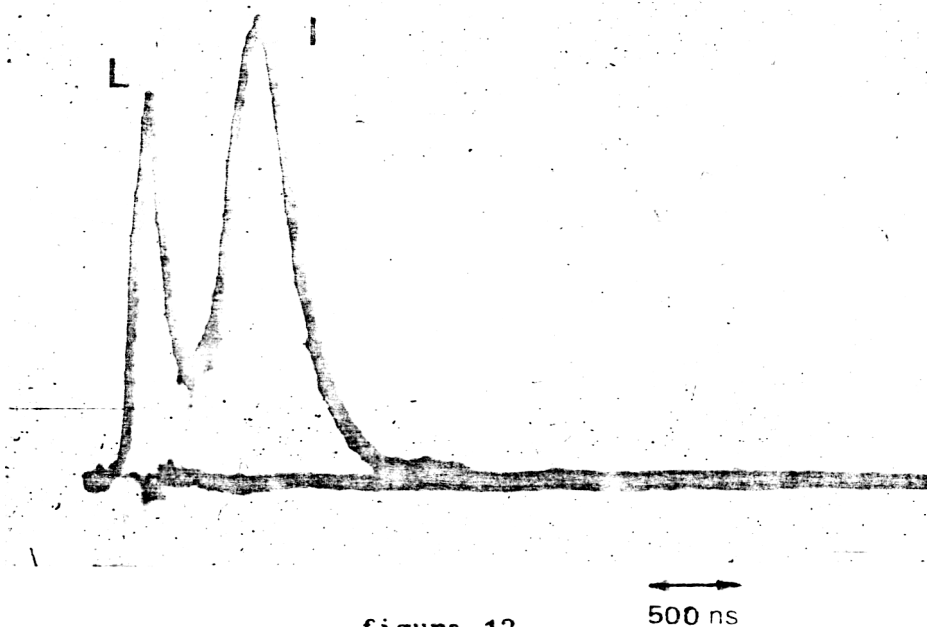


figura 12

Este aparente adelanto del láser respecto de la corriente se debe a que el tubo presenta una resistencia relativamente alta al frente de tensión , lo que hace que ésta quede aplicada un tiempo largo cayendo luego rápidamente a cero (ruptura del gas) permitiendo el paso de la corriente. Esta anómala separación temporal disminuía monótonamente a medida que la presión decrecía, dentro del rango de presiones para el cual se produce la emisión

estimulada (1,5 a 3 torr) . Este hecho hace que se pierda eficiencia ya que se aprovecha una mínima parte del pulso de corriente. Para intentar solucionar esto se colocó un pequeño condensador en paralelo con el tubo (condensador de transferencia). Según la relación existente entre este capacitor y el de carga se produce una rápida oscilación en la primera parte del pulso de corriente (28) que es la que se utiliza para excitar . Sin embargo, a pesar de intentar varias combinaciones de capacidades, siempre se verificaba que el pulso láser aparecía en el primer o segundo valle de la oscilación inicial pero nunca en el flanco de crecida de alguna de ellas. En la fig. 13 se esquematiza un trazo de osciloscopio típico donde se muestran superpuestos los pulsos de corriente (I) y láser (L).

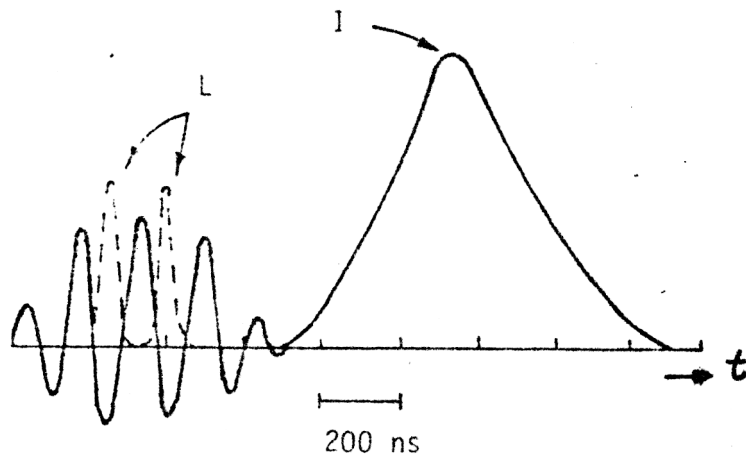


figura 13

Oscilograma esquemático de los pulsos de corriente y láser

Este último se desplaza en el tiempo a medida que varía la presión de tal suerte que, en principio, una adecuada combinación del valor de los condensadores y la presión podría resultar en un mejor aprovechamiento del pulso de corriente. Sin embargo, ya dijimos que en este tipo de tubos resultaba difícil mantener un flujo estable (y por lo tanto, una presión estable) por lo que no fue posible aquí conseguir el efecto buscado.

Con este tubo se realizó también un análisis de la variación de la potencia de salida en función de la tensión aplicada, tomando como parámetro el condensador de carga. Los resultados se resumen en la fig. 14.

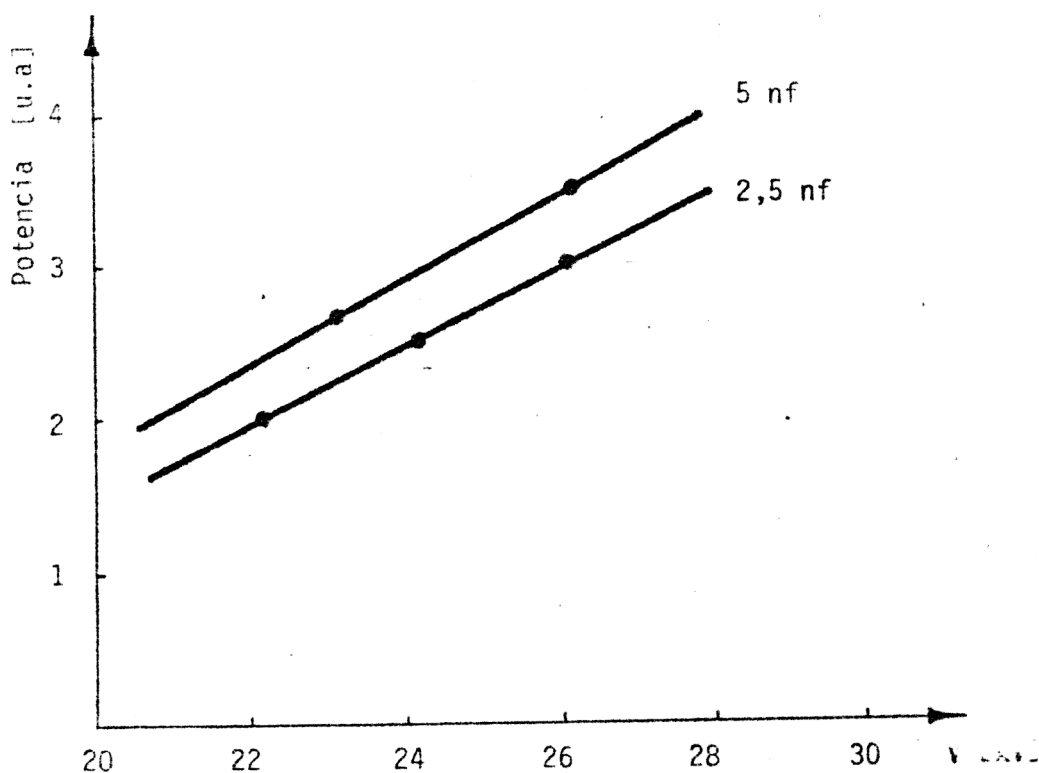


figura 14

Potencia de salida vs. tensión para un tubo de 4 mm de diámetro interno.

Vemos que la potencia aumenta alrededor de un 30 % al aumentar la capacidad en un 100 % . Sin embargo, un excesivo aumento de la capacidad lleva a un rápido deterioro de la descarga, observándose una drástica reducción de la presión con cada pulso de excitación. Esto, sumado al hecho del pequeño rango de presión para el que se obtiene emisión láser en este tubo hace que el valor óptimo del condensador de carga sea de 5 nf. Digamos finalmente que para el caso óptimo de capacidad y tensión, la potencia pico de la banda 0-4 es de 100 mW.

El tubo de 7 mm de diámetro interno presenta características algo distintas que el de 4 mm. En principio se puede regular mejor el flujo, de tal forma que es posible mantener una determinada presión en el tubo casi indefinidamente; para variar la misma sólo se deben ajustar apropiadamente las válvulas de aguja. Con este tubo se lograron potencias de 2 W en la banda 0-4 y de 1 W en la banda 0-3, utilizando un condensador de 5 nf cargado entre 20 y 22 KV. Esto significa un factor de 10 en lo que respecta al aumento de potencia referido al tubo de 4 mm. Con este tubo se realizaron experiencias sobre la influencia de ciertos gases en la salida del láser de CO, las que se detallarán más adelante.

Por último, se utilizó para las experiencias un tubo de 10 mm de diámetro interno. En éste el control del flujo resultaba más dificultoso que con el anterior, debido al mayor volumen a evacuar entre pulso y pulso, el que estaba casi en el límite de control de las válvulas de aguja. Con este tubo se lograron potencias de 10 W en las bandas 0-4 y 0-3, lo que representa un aumento con respecto al tubo anterior de 5 y 10 veces respectivamente. Similarmente a lo realizado con el tubo de 4 mm se midió la potencia de la banda 0-4 al

aumentar la capacidad a 20 nf. La potencia llegó a 20 watts, que representa un aumento del 100 % al aumentar la capacidad en 100 %, lo que da una relación, aumento de potencia-aumento de capacidad, similar a la encontrada para el tubo de menor diámetro. Con este tubo se probó también cómo afectaba el agregado de un condensador de transferencia a la potencia. Utilizando para este último un valor de 1,25 nf y para el de carga 5 nf se obtuvo, igual que antes, rápidas oscilaciones al comienzo del pulso de corriente. En este caso la potencia aumenta en un 50 % y se observa que el pulso láser aparece en el flanco de crecida de la tercera oscilación con un retraso de 300 ns respecto del comienzo de la corriente. En cambio, con un condensador de transferencia de 2,5 nf el pulso de luz aparece en el flanco de descenso de la segunda oscilación, con la consiguiente pérdida de potencia. Aquí, a diferencia del tubo de 4 mm la presión puede mantenerse estable y es posible conseguir una relación de capacidades adecuada para optimizar la emisión láser.

Veremos ahora la espectroscopía propiamente dicha de la emisión láser del sistema Ångstrom del CO obtenida con estos canales de descarga.

IV. 2. b. Características de la emisión estimulada : Espectroscopía

Durante las experiencias realizadas en este trabajo se observaron y estudiaron 4 bandas de emisión en la zona visible del espectro : 0-2 (5198 Å), 0-3 (5610 Å), 0-4 (6080 Å) y 0-5 (6622 Å). Como ya se ha señalado anterior-

mente estas bandas pueden obtenerse simultáneamente o en forma individual utilizando en el primer caso una combinación de espejos de aluminio y de multicapas de dieléctricos de banda ancha, y en el segundo espejos de multicapas de banda angosta. En todos los casos las bandas consisten de una rama Q intensa y una rama P menos intensa, que es la que forma la cabeza de banda, observándose la ausencia de rama R.

Los espectros fueron tomados en primer y tercer orden de difracción con una dispersión de 5 \AA/mm y $1,1 \text{ \AA/mm}$ respectivamente. En este último caso se fotografiaron los espectros obtenidos con distintos espejos de acoplamiento y con espectro patrón de Th^{232} para permitir una correcta medición y asignación de las líneas láser obtenidas. En la Tabla I se muestran las líneas obtenidas en nuestras experiencias seguidas de la asignación rotacional correspondiente. Las líneas indicadas con # fueron encontradas por primera vez en este trabajo pero carecen de asignación. El resto de las líneas fueron asignadas de acuerdo con la referencia (41). Las indicadas por N son líneas nuevas de la rama P.

Tabla I. Líneas de emisión estimulada del sistema Angstrom

BANDA	LONG. DE ONDA (\AA)	ASIGNACION
0-5	6606,28	Q-7
	6609,07	Q-6
	6610,48	#
	6611,50	Q-5
	6613,49	Q-4
	6614,22	#

Tabla 1. (Continuación)

BANDA	LONG. DE ONDA (Å)	ASIGNACION
	6615,11	Q-3
	6616,31	Q-2
	6617,08	Q-1 N
	6618,14	P-7
	6619,25	P-6
	6620,00	P-5
	6620,16	P-3 N
	6620,29	P-4
0-4	6065,92	Q-8
	6068,51	Q-7
	6070,79	Q-6
	6072,72	Q-5
	6074,40	Q-4
	6075,20	Q-3
	6076,70	Q-2
	6077,37	Q-1 ó P-8
	6078,54	P-7 ó P-1
	6079,39	P-6 ó P-2
	6079,57	P-5
	6079,91	P-3
	6080,00	P-4
	6080,14	#
0-3	5600,34	Q-7
	5601,13	#
	5602,17	Q-6

Tabla I. (Continuación)

BANDA	LONG. DE ONDA (Å)	ASIGNACION
	5603,75	Q-5
	5605,05	Q-4
	5606,09	Q-3
	5606,87	Q-2
	5607,62	#
	5608,06	P-8
	5608,68	P-1 N
	5608,94	P-7
	5609,32	P-2 N
	5609,53	F-6
	5609,75	#
	5609,93	P-5
0-2	5198,09	P-4 ó P-5
	5197,86	P-6

IV. 3. Adición de gases

Si bien el láser de CO funciona con gas puro, se obtienen resultados beneficiosos al adicionarle distintos gases en proporciones apropiadas. Sin embargo, todas las mezclas gaseosas estudiadas por distintos autores se refieren a la influencia de las mismas sobre la salida I.R. del láser de CO, estudios que se desarrollaron en forma paralela al láser de CO mismo. En cambio, no existe bibliografía sobre el tema en cuanto a la emisión visible de este láser.

Es nuestro propósito aquí resumir los estudios anteriormente mencionados para luego discutir los resultados obtenidos en nuestras experiencias sobre la influencia de los distintos gases en la salida láser visible del CO.

Las mezclas usadas más frecuentemente en estos estudios son : CO - He - N₂ - Xe ó CO - He - N₂ - O₂ , esta última con y sin Xe. La adición de He a un láser continuo de CO tiene poco efecto sobre los mecanismos de la descarga ya que no produce casi ningún cambio en la tensión necesaria para mantener la misma. Su función parece ser la de aumentar la conductividad térmica de la mezcla gaseosa , bajando así la temperatura rotacional y traslacional cerca del eje del tubo de descarga (4).

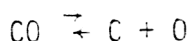
En cambio, no es clara aún la función que cumple el N₂ . Los resultados indican que el efecto más importante de este gas es modificar la distribución de energía de los electrones y aumentarla en la región de 1,5 a 3 eV, energías para las cuales las secciones eficaces de excitación por impacto electrónico de los niveles vibracionales del estado fundamental del CO son máximas. Sin embargo la adición de N₂ no siempre trae resultados beneficiosos : su presencia genera átomos de nitrógeno que reaccionan con moléculas de CO para formar CN , las que desexcitan por colisiones los vibracionales 12 y 13 del estado fundamental del CO destruyendo así la inversión de población en esas bandas (2).

Por otro lado la adición de Xe produce tanto un incremento en la eficiencia (de hasta el 40 %) como un cambio en la distribución espectral de intensidades de la salida láser (8),(9). Este aumento de eficiencia es debido a una dis-

minución de la energía media de los electrones que los acerca a los máximos de las secciones eficaces de excitación de los niveles vibracionales del estado fundamental del CO. Debido a su alta eficiencia de **captura electrónica, el Xe reduce la ionización** de las moléculas de la mezcla CO - N₂ - O₂ necesaria para mantener la descarga. Junto con esta reducción, la disminución de la energía electrónica media implica una disminución de la disociación del CO en la descarga en un factor de 4 cuando el Xe es adicionado a una mezcla de CO - He (12).

Finalmente veamos la mezcla con oxígeno. Este es, tal vez, el gas aditivo más estudiado, quizás por su importancia en la química del CO. El mecanismo por el cual la adición de pequeñas cantidades de O₂ produce un aumento en la potencia y eficiencia del láser I.R. de CO ha sido un tema controvertido desde hace varios años, que aún hoy carece de una explicación completa. Varias hipótesis se han propuesto para explicar los efectos del O₂ sobre el CO. Osgood y col. (4) sugirieron que el efecto del O₂ es quitar radicales de CN presentes en la descarga, por oxidación. Recordemos que las moléculas de CN son un contaminante indeseable en el plasma del láser de CO pues la energía vibracional de éste puede transferirse por colisiones a **aquellas, en estados electrónicos excitados, desde donde se disipa rápidamente como fluorescencia.** Sin embargo, Bhaumik y col. (8) y (9) no concuerdan con la hipótesis anterior por las siguientes razones: 1) el O₂ es igualmente beneficioso en lo que a potencia se refiere, aún cuando no se incluye el N₂ en la mezcla gaseosa; 2) la transferencia de energía vibracional del CO a estados electrónicos del CN involucra el cambio simultáneo de 12 niveles vibracionales, que sólo puede ocurrir en colisiones de corto rango de las cuales

hay muy pocas debido a la baja concentración de CN en la descarga y 3° el agregado de O_2 no solo reduce la emisión del CN sino también la emisión espontánea en general. Sugirieron como alternativa que el O_2 disminuye la disociación de CO haciendo que la reacción

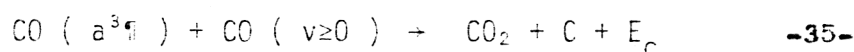


tienda hacia la izquierda. Este problema de la disociación fue estudiado por Hocker (12) quien encontró que el O_2 no tiene un efecto perceptible sobre la disociación del CO en una mezcla de CO - He - Xe, pero ésta se reduce a la mitad cuando se agrega O_2 a una mezcla de CO - He.

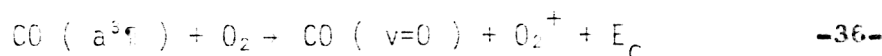
Otros resultados (13) sugieren que el efecto beneficioso del O_2 consiste en reducir la temperatura cinética del gas en la descarga. Los autores observan que, a medida que se agrega O_2 , la temperatura del gas (medida con una termocupla sobre el eje del tubo) llega a un mínimo para la misma concentración con la cual se maximiza la potencia. Proponen entonces que dicha reducción de temperatura se debe o bien a una alteración en la distribución de energía de los electrones o en la densidad electrónica de la descarga; es ésta reducción de temperatura la que aumenta en forma directa la potencia del láser.

Más tarde, Keren y col. (14), (15) proponen que la adición de pequeñas cantidades de O_2 a un láser de flujo continuo a temperatura ambiente reduce el cociente entre el campo eléctrico y la densidad de moléculas (E/N). Esta reducción es la que lleva a una mayor eficiencia de excitación pues reduce la energía electrónica media.

Los autores observan , mediante un estudio espectroscópico, una disminución general de la emisión espontánea (consistente de las bandas 3^+ , 5B y Ångstrom del CO y de las bandas de Swan del C_2) al agregar O_2 . En particular estas últimas bandas desaparecen por completo. Esto se debe según los autores, al siguiente proceso : la mayoría del carbono es producido por la reacción



que posee una constante de $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ (38). En presencia de O_2 , éste despuebla muy eficientemente el nivel a^{3f} del CO por colisiones a través de la reacción



que posee una constante de relajación de $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ (38). Como esta reacción es dos veces más probable que la otra se reduce la población del nivel a^{3f} del CO y se inhibe así la formación de carbono. Por otro lado, al obtener en los espectros espontáneos sólo las bandas de Swan que comienzan en el vibracional $v = 6$ del estado A^{3f}_g del C_2 y terminan en $v = 5, 7, 8, 9$ del estado fundamental (ver fig. 15) los autores sugieren que esta radiación se origina por la recombinación de los átomos de carbono formados en la primera de las reacciones arriba citadas en el nivel $v = 6$ del estado A^{3f}_g del C_2 .

Lowell Morgan y Fischer (17) sugieren una hipótesis similar a la de Keren en la que un aumento de la densidad electrónica, debido a que el O_2^+ se transforma en el ion po-

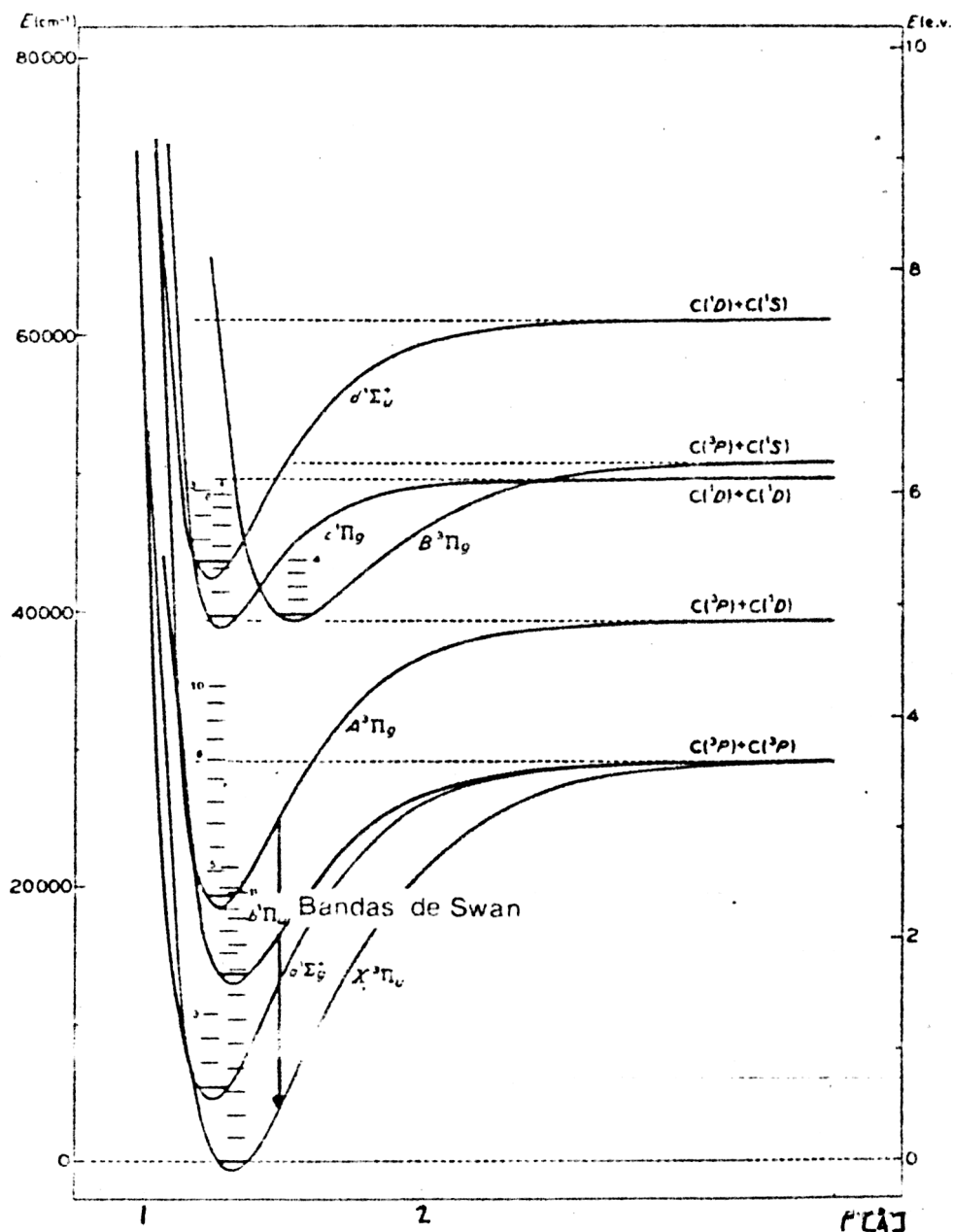


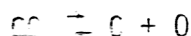
figura 15

Esquema de niveles de la molécula de C_2 . Bandas de Swan

sitivo dominante lleva a una reducción del cociente E/N que permite una más eficiente excitación vibracional del CO. Postulan que el O_2^+ es el ion dominante pues la descarga no está limitada por las paredes y tiene el tiempo de recombinación más largo de todas las especies iónicas.

Finalmente, Murray y Smith (18) demuestran que la descarga es dominada por las paredes del tubo con un sencillo cálculo y comparación de los tiempos de difusión del O_2^+ y de recombinación del mismo. Sugieren entonces, a diferencia de (17), (14) y (15) que el O_2^+ es el ion dominante debido a su bajo potencial de ionización y que el agregado de O_2 a un láser de CO reduce el número de electrones de alta energía que hay en la descarga disminuyendo así la emisión espontánea general. Además los autores sostienen que el O_2 aumenta la densidad electrónica y disminuye la temperatura del gas, y como la ganancia de pequeña señal para el CO aumenta linealmente con la densidad electrónica (18) y varía con la inversa de la temperatura (24), es posible explicar de esta forma el efecto beneficioso del O_2 sin postular un cambio en la función de distribución de energías de los electrones.

Vemos así que a pesar de ciertas discrepancias en la interpretación de los resultados obtenidos, los autores concuerdan en que el O_2 afecta al láser de CO actuando sobre la cinética de la descarga, ~~mas~~ que por reacciones químicas del tipo



Habiendo hecho ya un resumen de los trabajos publicados sobre el efecto de distintos gases sobre el láser I.R.

de CO, detallaremos ahora los resultados obtenidos en el presente trabajo. Cabe señalar que uno de nuestros propósitos era estudiar dichos efectos con el objeto de construir un láser de CO estanco. Se utilizaron tres gases para realizar las mezclas : N_2 , Xe y O_2 .

Con respecto al N_2 . éste no produce ninguna mejora con respecto a la salida láser con CO puro sino que en realidad la deteriora reduciéndola hasta en un 50 % o anulándola completamente según las proporciones. A simple vista podía notarse la diferencia del color de la descarga cuando sólo hay CO (color verdoso) respecto del que muestra cuando se le agrega N_2 (color rojizo). También es posible observar un aumento de la intensidad de las bandas de CN cuando se analiza la salida con un monocromador. Digamos también que el pulso de corriente no se modifica sustancialmente ni en ancho medio ni en intensidad .

El agregado de Xe tampoco introdujo modificaciones notables. Resultó muy difícil trabajar con este gas pues estando el tubo de descarga en un baño a 100 °K este gas se congela en las paredes y casi no interviene en la descarga. Se intentó entonces trabajar a temperatura ambiente pero no fue posible obtener acción láser de CO puro pues la ganancia es baja.

Consideremos ahora los resultados de agregar O_2 a la descarga de CO. En primer término, con el tubo de 4 mm se realizó un análisis espectroscópico de la emisión espontánea del mismo con y sin O_2 . Algunos aspectos del espectrograma obtenido se ven en la fig. 16 . En las primeras exposiciones de ambas fotos se observan las bandas de Swan cuando se trabaja con CO puro y en las segundas, las mismas bandas cuando se le

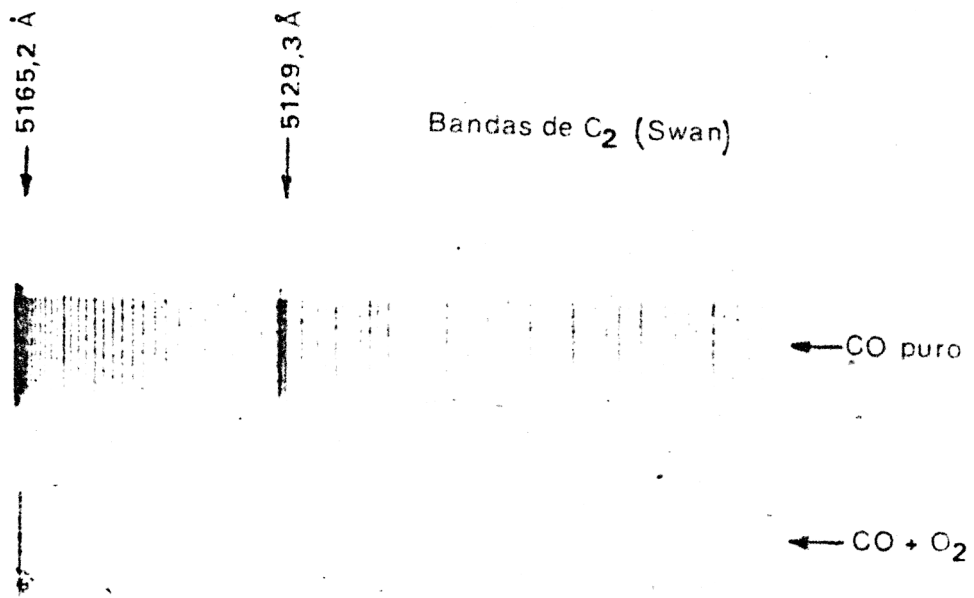


figura 16 (a)

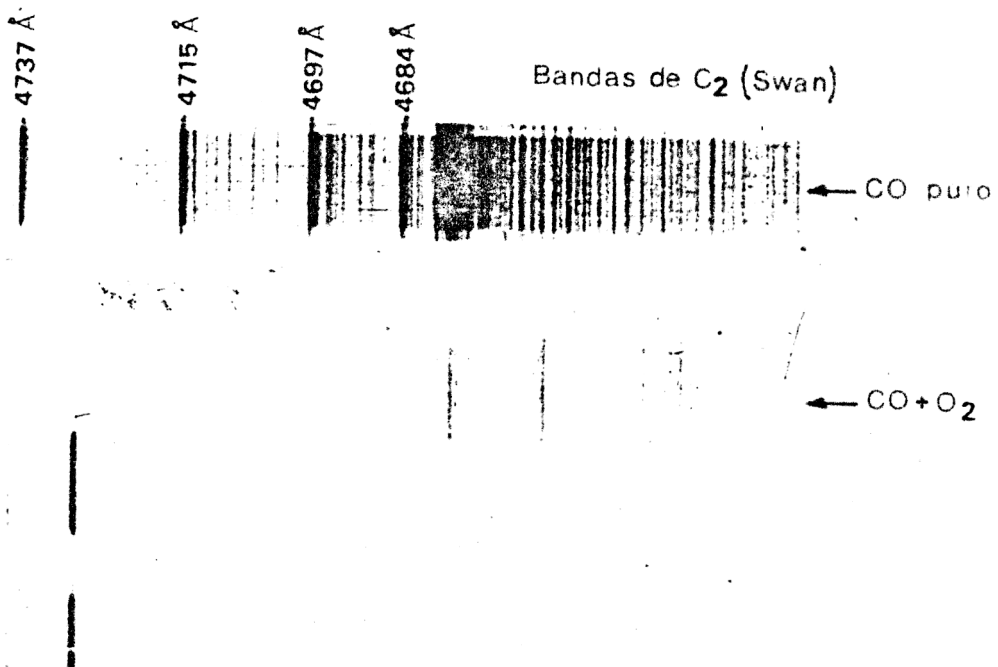


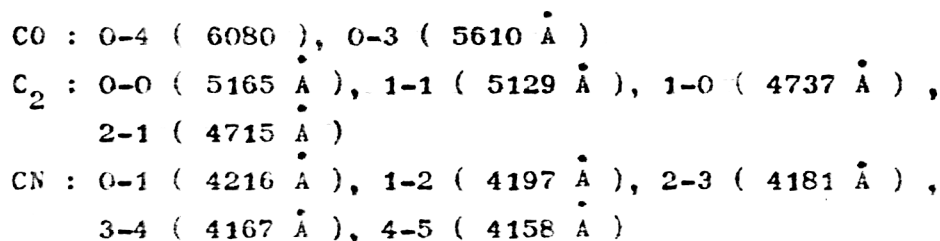
figura 16 (b)

Espectrogramas de las Bandas de Swan en distintas regiones espectrales

agrega oxígeno. Se observa una clara reducción de la intensidad de las mismas al agregar O_2 . También se observa en el espectro obtenido una reducción en la intensidad de las bandas Ångstrom del CO al agregar O_2 . Esta reducción general de la intensidad coincide con lo observado por Keren y col. (14). Sin embargo, a diferencia de ellos, las bandas de C_2 obtenidas son las que yacen en la parábola de Frank-Condon y no las que nacen en el vibracional $v=6$ del estado $A^3\Pi_g$. Esto indicaría que la excitación del C_2 no responde al mecanismo de colisión y recombinación propuesto en(14).

Con el objeto de analizar el comportamiento de la molécula de CO en presencia de distintos gases, especialmente O_2 , se realizó un estudio de la relación temporal que existe entre distintas bandas de CO, C_2 y CN con respecto a la corriente.

Con el tubo de 7 mm se estudió la aparición temporal de las siguientes bandas:



Los resultados obtenidos se pueden resumir de la siguiente forma: para 100 % de CO, las bandas láser de éste aparecen en el flanco de crecida del pulso de corriente al igual que las mismas en emisión espontánea (fig. 17 (a)). En cambio las bandas de C_2 crecen más lentamente teniendo el máximo en el flanco de descenso de la corriente, a unos 500 ns del pico de la misma (fig. 17 (b)). Las bandas de CN sin embargo, son muy débiles

pero aparecen casi siguiendo el pulso de corriente (fig. 17 (c)).

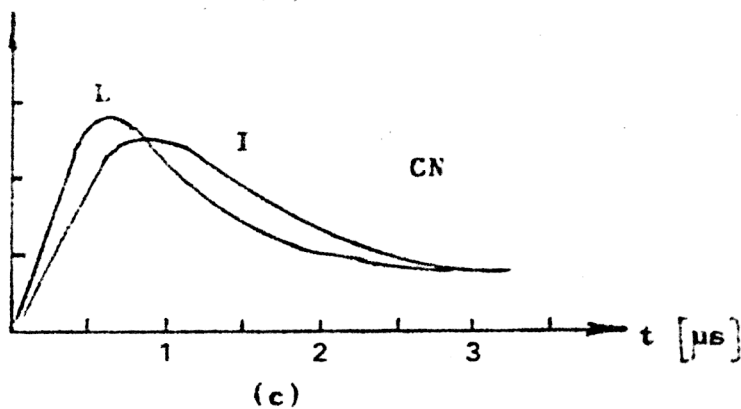
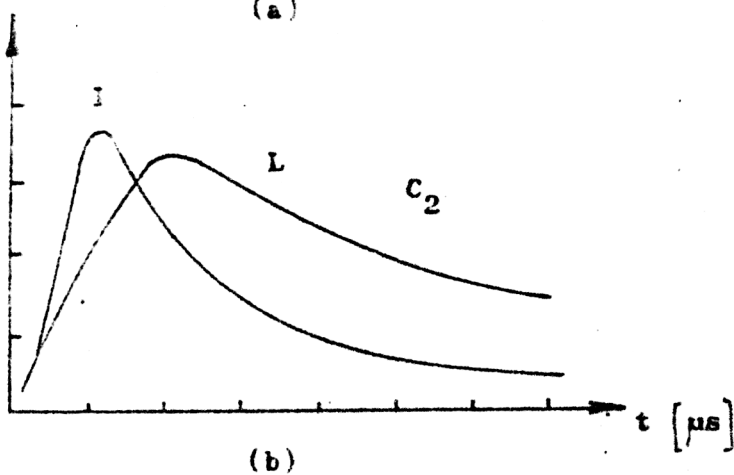
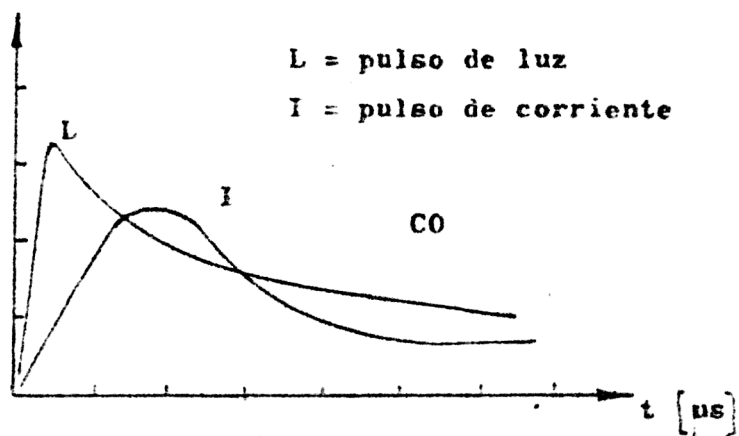


figura 17

Esquema de oscilogramas de las bandas de CO , C_2 , CN y corriente

Al agregar O_2 en una proporción del 50 %, las bandas de CO láser y espontáneo no cambian sus características temporales (fig. 18 (a)) mientras que las de C_2 disminuyen un poco su intensidad y se acercan más al pico de corriente (fig. 18 (b)). Las bandas de CN aparecen con mayor intensidad (debido seguramente a que el O_2 tiene N_2 como impureza) y siguen netamente al pulso de corriente .

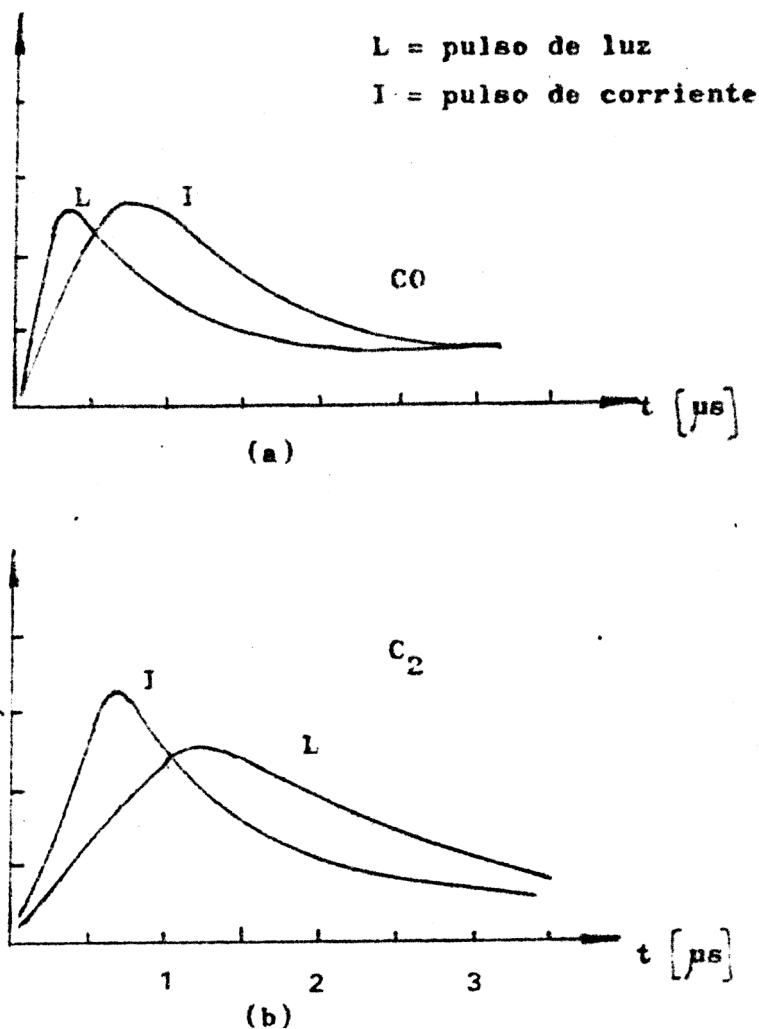


figura 18

Idem fig. 17. Las bandas de CN no representadas aquí son similares a las de la fig. 17 (c).

Finalmente para una proporción del 75 % de O_2 las bandas láser y espontáneas del CO siguen apareciendo al principio de la corriente (fig. 19 (a)) mientras que las de C_2 tienen su pico en el flanco de descenso de la misma (fig. 19 (b)) y las de CN siguen saliendo junto con la corriente (fig. 19 (c)).

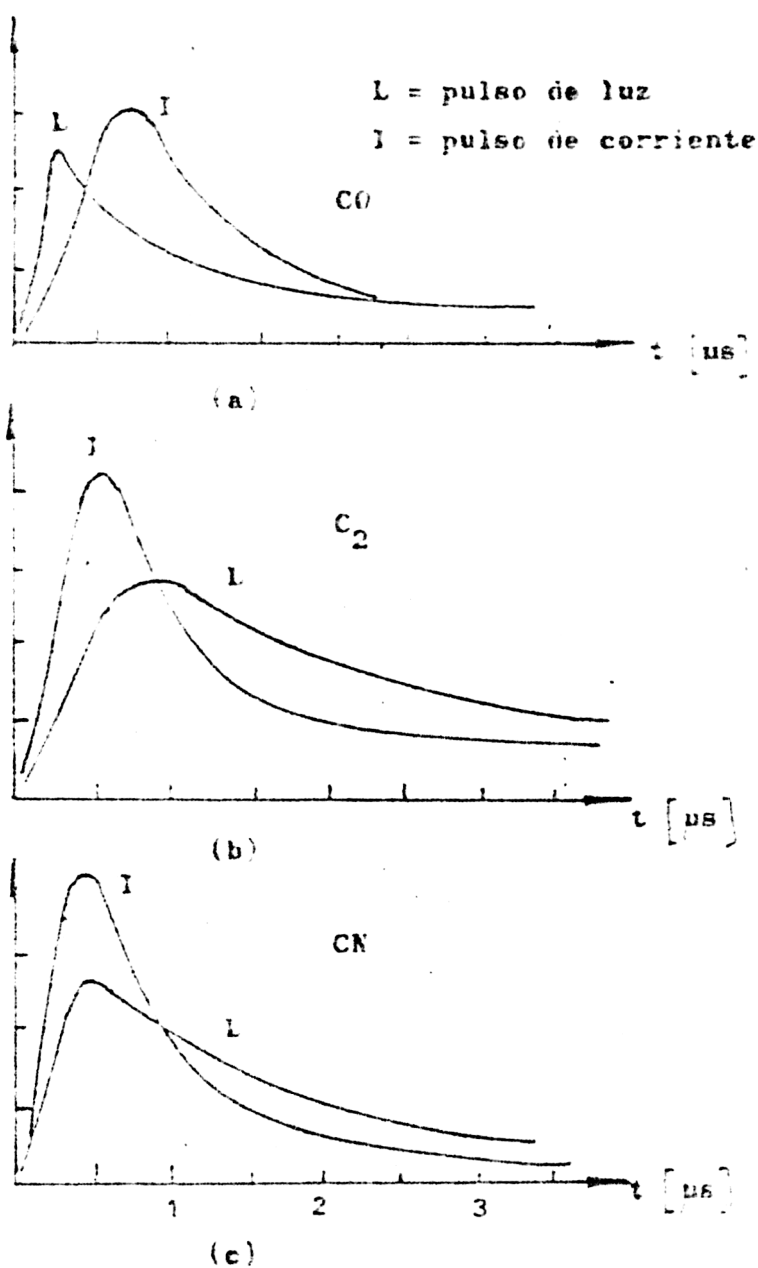


figura 19

Idem fig. 17

Vemos entonces que ni las bandas de CO ni las de CN modifican sus características temporales con el agregado de O_2 . Sin embargo, el pico de emisión de las bandas de C_2 tienen un retraso medio con respecto al pico del pulso de corriente de 500 ns, el que se hace menor a medida que aumenta la proporción de O_2 . El hecho de que en los primeros instantes de la corriente predomine la emisión de CN mientras que ya en el flanco de descenso de la misma sea máxima la de C_2 , sugiere que la descomposición de CO se realiza a través de 2 canales: la formación de CN en primer lugar y la de C_2 en segundo. Este mecanismo irreversible reduce considerablemente el número de moléculas de CO en el estado láser superior B^{12+} utilizable para conseguir emisión estimulada produciendo así una interrupción del ciclo de bombeo que desfavorece la acción láser.

Experiencias similares se realizaron con el tubo de 10 mm obteniéndose resultados análogos. En este caso las bandas de C_2 presentan un retraso menor con respecto a la corriente (200 ns) que también disminuye con el aumento de oxígeno.

En todos estos casos cabe señalar que con una proporción de más de 60 % de O_2 las medidas se hacían dificultosas pues si bien se obtenía acción láser se observaba un rápido descenso de la presión con los pulsos de excitación, de tal forma que no era posible mantener ésta en un valor constante. Como dicho descenso era notablemente más rápido que el observado al descargar CO puro estanco, se pensó que el O_2 era el causante de tal efecto. Para averiguar esto se tomó un registro espectroscópico de la emisión espontánea del tubo de 10 mm al descargar O_2 puro a temperatura ambiente y de aire líquido. Es de notar que a temperatura ambiente, la presión

permanece constante durante la descarga, mientras que a temperatura de aire líquido la presión descendía notablemente con cada pulso de excitación hasta llegar a un valor estable de aproximadamente 0,2 torr. En este caso era posible ver a ojo desnudo el cambio de color de la descarga que de una tonalidad celeste al comienzo, pasaba a un azul intenso al final. Los espectros fueron tomados utilizando el espectroscopio a prisma de montaje Pellin-Broca descrito en el capítulo III, de baja dispersión, por lo que aquéllos tenían poca resolución. La fig. 20 muestra los espectros así obtenidos.

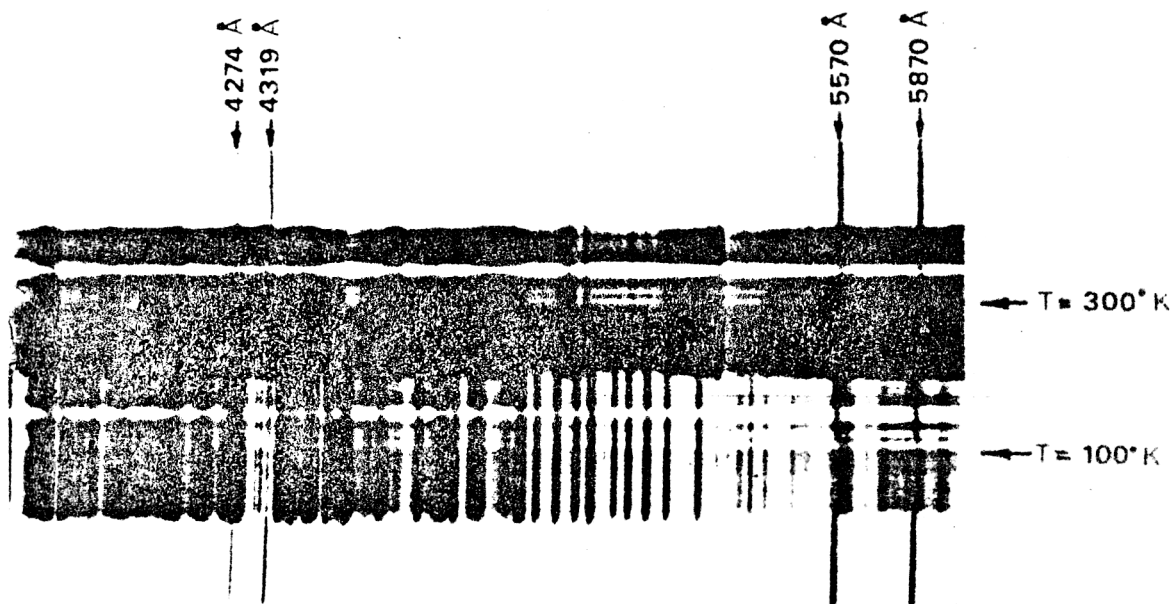


figura 20

Espectrograma de O₂ a temperatura ambiente y de aire líquido

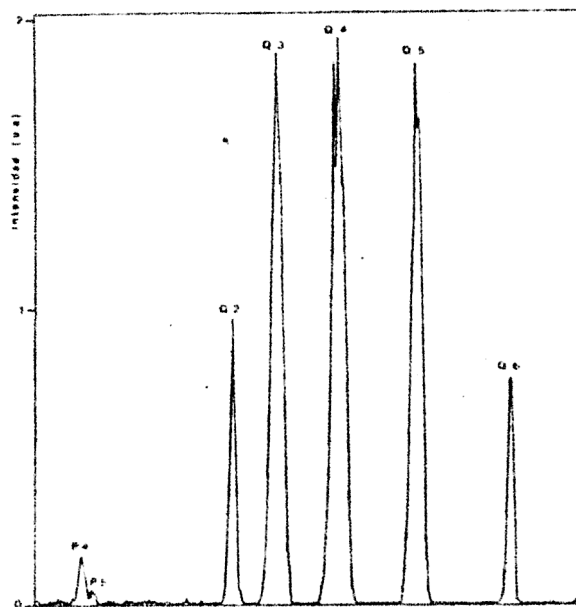
Puede verse el notable cambio de estructura espectral y el

corrimiento hacia el U.V. que presenta el espectro a baja temperatura (espectro inferior). Una identificación aproximada de éstos indica la presencia en ambos de N_2 , N_2^+ , CN y O_2^+ (39). En cambio, a temperatura ambiente aparecen con más facilidad bandas de ozono que a bajas temperaturas. Dado que a la presión de trabajo el ozono se solidifica a $100^\circ K$, el congelamiento del mismo en las paredes del tubo al sumergirlo en el baño de aire líquido puede ser la causa del descenso de presión observado. Este efecto de congelamiento del ozono también fue observado por Osgood y colaboradores (4).

IV. 4. Estudio de los mecanismos de excitación

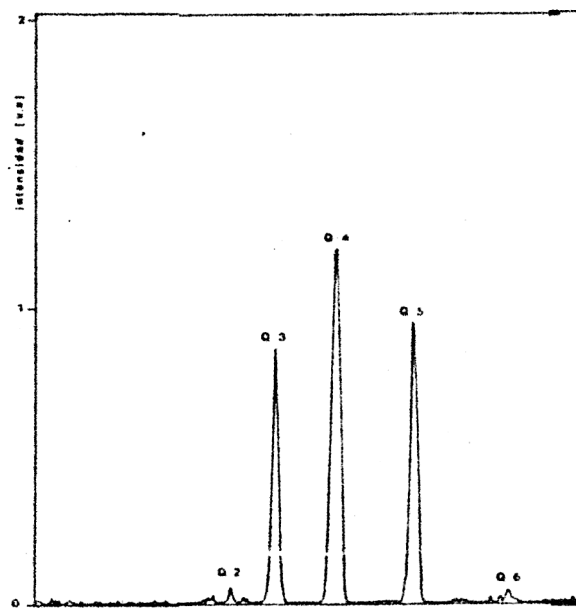
En esta sección se describe primeramente la obtención de los espectros rotacionales de las distintas bandas láser, mostrándose algunos de dichos resultados a diversas presiones. A continuación se detalla la interpretación de los resultados obtenidos en base a un modelo simple de excitación de los niveles involucrados.

Se obtuvieron registros espectroscópicos de las bandas láser 0-5 , 0-4 , 0-3 y 0-2 del Sistema Ångstrom a distintas presiones utilizando el montaje experimental mencionado en el párrafo III. 2. con un espejo cóncavo de aluminio de reflexión total y un espejo plano de multicapas de dieléctricos con una reflectividad del 80 % en las longitudes de onda de las bandas mencionadas. Los densitogramas de algunos de dichos espectros se muestran en la fig. 21.



Banda 0-5
0.8 torr

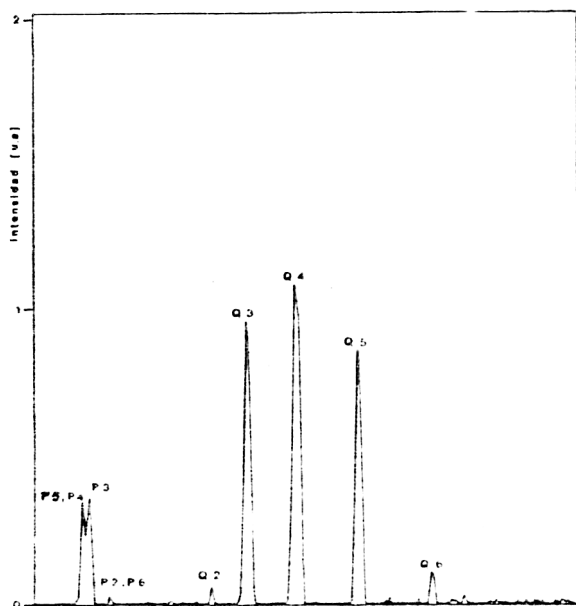
(a)



Banda 0-5
1 torr

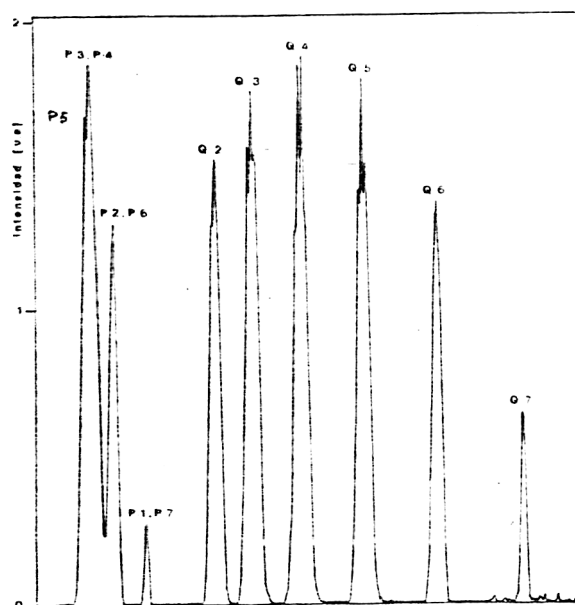
(b)

figura 21



Banda 0-4
0,6 torr

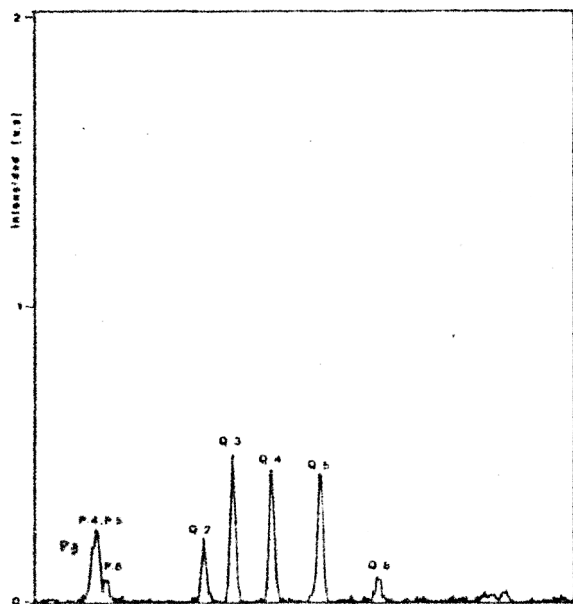
(c)



Banda 0-4
0,8 torr

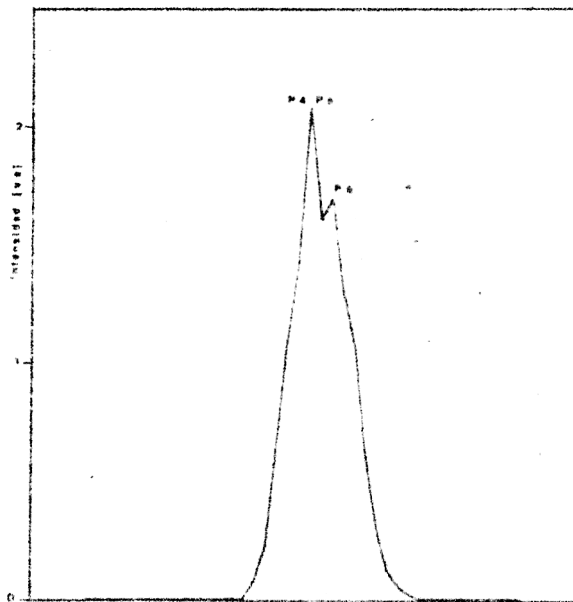
(d)

figura 21



Banda 0-3 . 1,1 torr

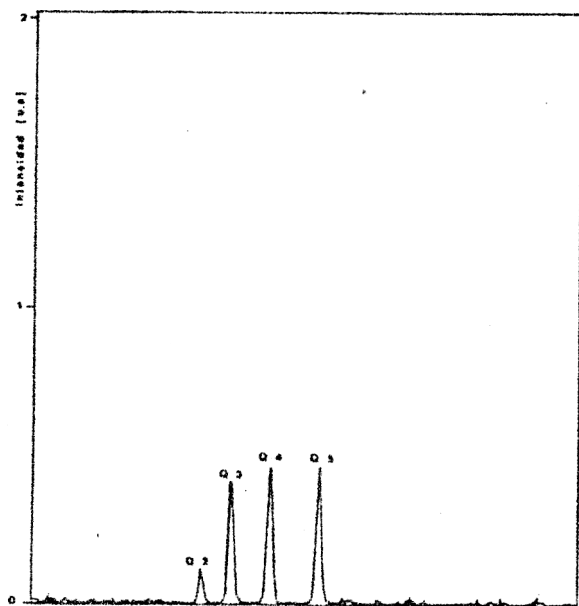
(e)



(g)

Banda 0-2

1,2 torr



Banda 0-3 1,2 torr

(f)

figura 21

Se intenta en este parágrafo esclarecer los mecanismos de población de los niveles láser superior e inferior a través de la simulación de los espectros obtenidos. Dicha simulación se lleva a cabo calculando la ganancia para las transiciones electrónico-vibro-rotacionales en cuestión, teniendo en cuenta las siguientes condiciones :

- 1) el estado $B^1\Sigma^+$ se puede tratar como caso (a) ó (b) de acoplamiento de Hund por ser estado singulete (27). Nosotros lo trataremos como caso (a). Este estado se puebla por impacto electrónico directo a partir del estado fundamental (21), (22). Debido a que la vida media de este estado es muy corta (25 ns), la distribución de población entre los distintos niveles rotacionales del vibracional $v=0$ no llega a termalizarse y por lo tanto reproduce la correspondiente distribución del estado fundamental. Así, la población para los distintos niveles rotacionales del vibracional $v = 0$ del estado $B^1\Sigma^+$ puede escribirse como sigue:

$$N_J^B \propto N_V^B (2J + 1) \exp \left[- B_x \frac{hc}{kT} J (J + 1) \right] \quad -37-$$

donde N_V^B = población del nivel vibracional v del estado $B^1\Sigma^+$

J = número cuántico rotacional

B_x = constante rotacional del vibracional $v = 0$ del $X^1\Sigma^+$

h = constante de Planck

c = velocidad de la luz en el vacío

k = constante de Boltzmann

T = temperatura rotacional

- 2) el estado $A^1\Pi$ puede tratarse como caso (a) ó (b) de Hund, también por ser singulete (27). Aquí lo trataremos como ca-

so (a). Los niveles vibracionales $v = 2, 3, 4$ y 5 de dicho estado se pueblan por impacto electrónico directo a partir del $X^1\Sigma^+$ (21),(22), reproduciendo debido a su corta vida media (17 ns), la distribución de población rotacional del estado fundamental. Como además el estado $A^1\Pi$ es el nivel superior de la transición láser del sistema 4^+ , se supuso para los cálculos que los niveles vibracionales $v = 2, 3, 4$ y 5 de este estado eran despoblados por dicha transición radiativa (25). En esta referencia el autor menciona que en todas las bandas superradiantes observadas aparecen muy intensas las líneas de la rama Q, siendo muy débiles las de la rama R, no existiendo la rama P. Este hecho despuebla selectivamente los niveles rotacionales del estado A creando una inversión de población favorable a la rama Q de la transición visible (fig. 22)

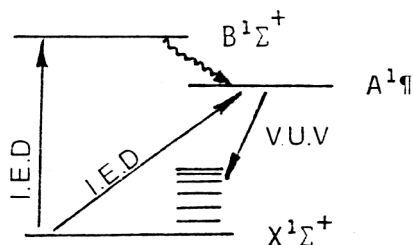


figura 22

Por lo tanto, la población de los niveles rotacionales de los niveles vibracionales antes mencionados puede escribirse como la combinación de dos procesos : uno de impacto electrónico directo y otro de despoblamiento por transición radiativa al fundamental

$$N_{v,J}^A \propto N_V^A \{ (2J+1) \exp \left[- B_X \frac{hc}{kT} (J(J+1) - 2\Omega^2) \right] - D (2J+1)^2 \exp \left[- B_X \frac{hc}{kT} (J(J+1) - 2\Omega^2) \right] \} \quad -38-$$

donde N_v^A = población del nivel vibracional v del estado $A^1\Pi$

$$\Omega = \Lambda + \Sigma = 1 \quad \text{por ser estado } ^1\Pi$$

D = parámetro que mide el porcentaje de emisión VUV.

3) La ganancia de las líneas láser es proporcional a la inversión de población rotacional y a la probabilidad de transición. Así, podemos escribir :

$$G \propto \left(\frac{N_J^B}{g_J^B} - \frac{N_J^A}{g_J^A} \right) i_{J_B \rightarrow J_A} \quad -39-$$

donde g_J^B y g_J^A = pesos estadísticos de los niveles rotacionales = $2J + 1$

$i_{J_B \rightarrow J_A}$ = probabilidad de transición entre los niveles rotacionales ó factor de Hönl-London

Reemplazando entonces las ecuaciones -37- y -38- en -39- y utilizando los factores de Hönl-London para las ramas P, Q y R de las transiciones $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ dadas por Kovács (40), se obtiene :

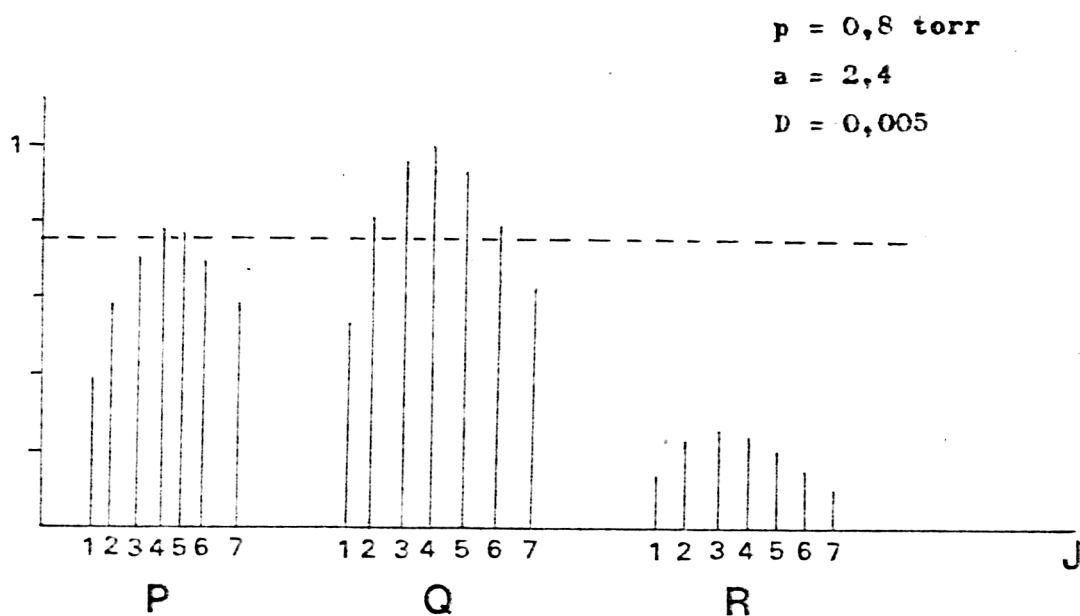
$$G_P \propto \frac{1}{2} (J_A + 1) \left\{ \exp \left[-B_x \frac{hc}{kT} J_A (J_A - 1) \right] - \frac{1}{a} \exp \left[-B_x \frac{hc}{kT} (J_A (J_A + 1) - 2) \right] \right\} \quad -40-$$

$$G_Q \propto \frac{1}{2} (2J_A - 1) \left\{ \exp \left[-B_x \frac{hc}{kT} J_A (J_A - 1) \right] - \frac{1}{a} \left[(1 - D (2J_A + 1)) \exp \left[-B_x \frac{hc}{kT} (J_A (J_A + 1) - 2) \right] \right] \right\} \quad -41-$$

$$G_R \propto \frac{1}{2} J_A \left\{ \exp \left[- B_x \frac{hc}{kT} (J_A + 1) (J_A + 2) \right] - \right. \\ \left. - \frac{1}{a} \exp \left[- B_x \frac{hc}{kT} (J_A (J_A + 1) - 2) \right] \right\} \quad -42-$$

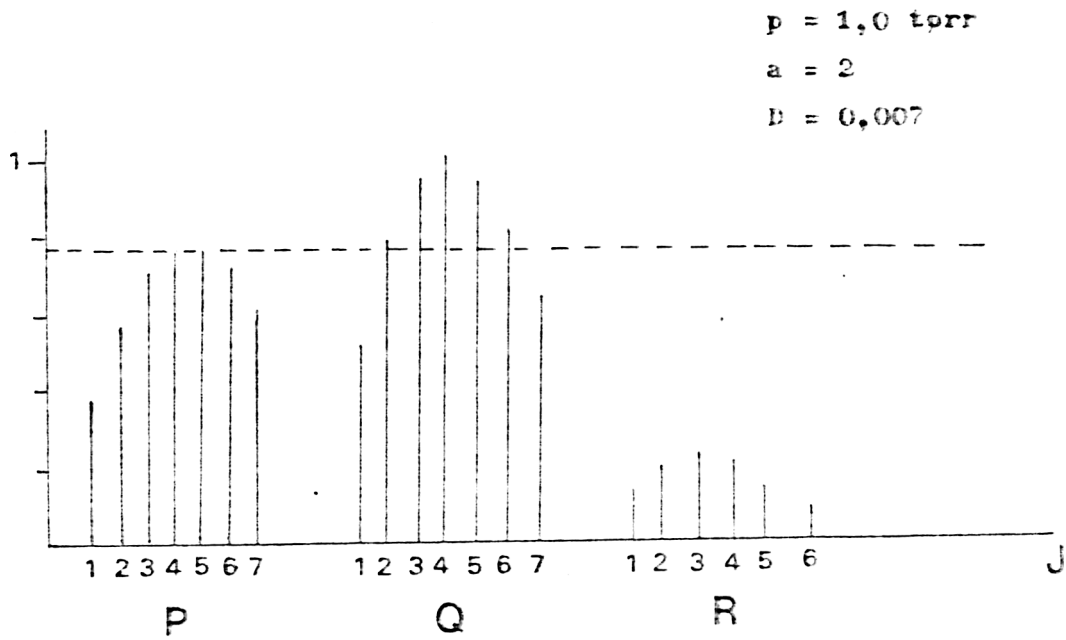
donde J_A = número cuántico rotacional del estado A^{11}
 $a \propto N_V^B / N_V^A$ es la inversión de población vibracional

Utilizando las ecuaciones anteriores se variaron los parámetros a y D con el objeto de reproducir la distribución de intensidades de la fig. 21. Los mejores resultados se muestran en la sig. fig.



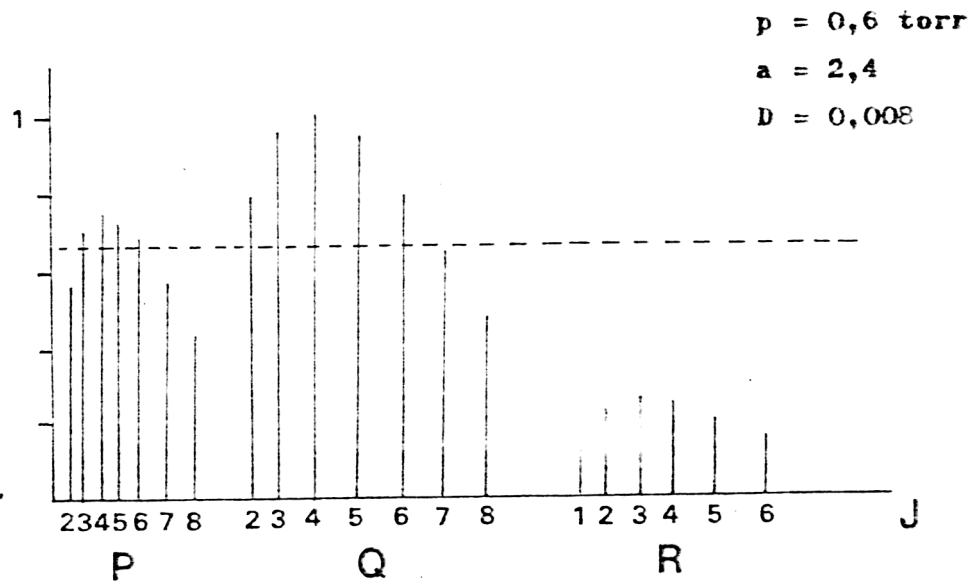
Banda 0-5

figura 23 (a)



Banda 0-5

figura 23 (b)



Banda 0-4

figura 23 (c)

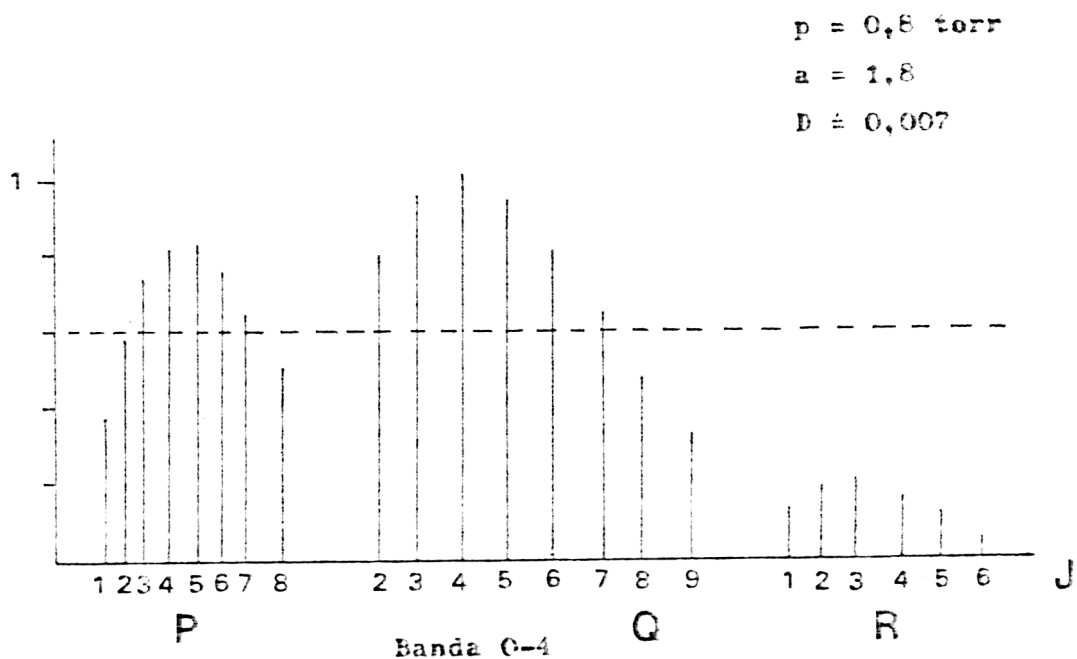


figura 23 (d)

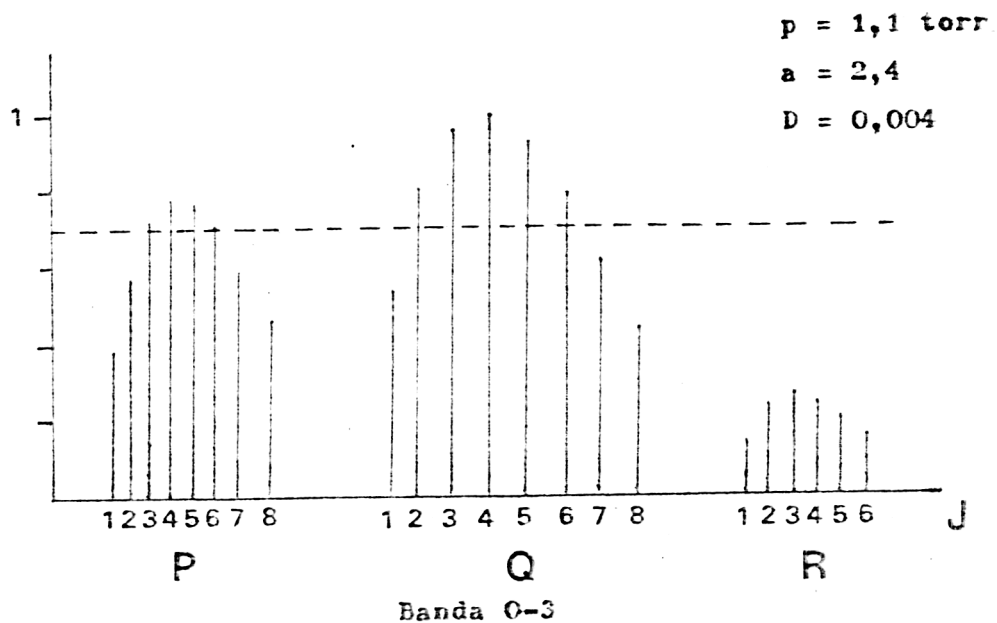


figura 23 (e)

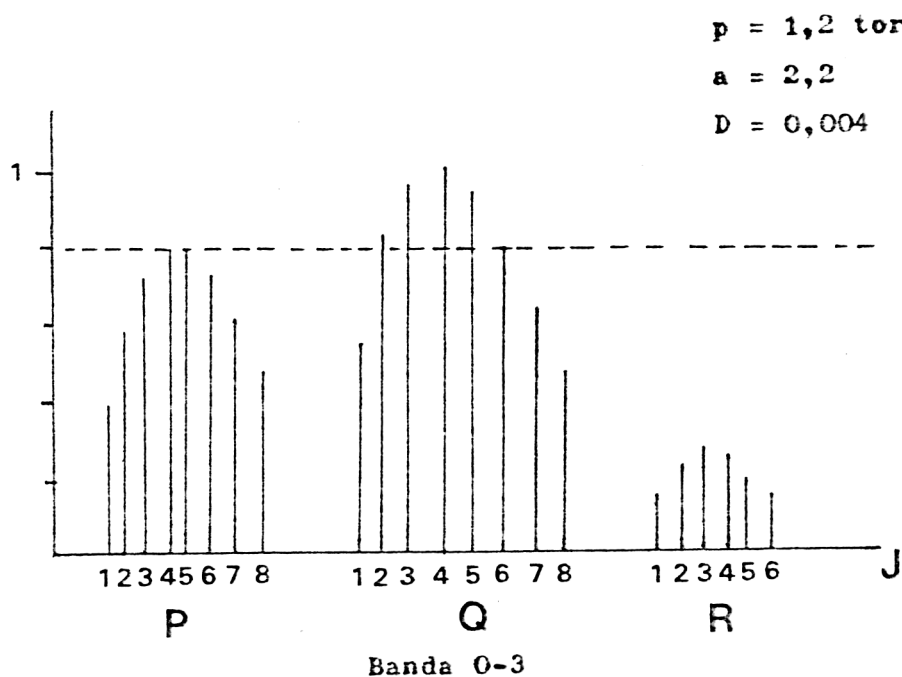


figura 23 (f)

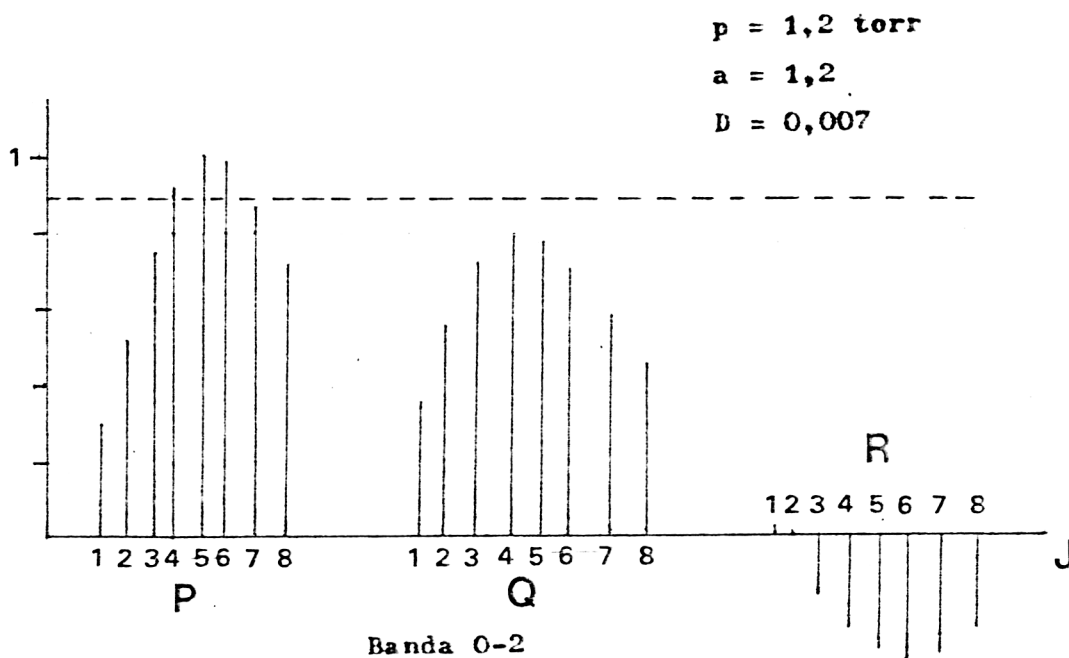


figura 23 (g)

Vemos que es posible trazar un umbral tal que las líneas que se encuentran por encima del mismo son las que aparecen en el espectro real, mientras que las que se hallan por debajo no se amplifican, por ej., en la fig. a. Q-7,8,9,10 y P-2,3,6,7 y todas las líneas de la rama R. Sólo es posible trazar dicho umbral para los valores de \underline{a} y \underline{D} indicados en la fig., lo que sugiere que el estado láser inferior se despuebla aproximadamente entre un 5% y un 10% por la transición radiativa superradiante del sistema 4^+ . Esta proporción viene dada por el producto $D(2J+1)$ que aparece en la ecuación -41-. El valor de \underline{a} está relacionado, como dijimos, con la inversión de población vibracional. Los valores que mejor ajustan los espectros obtenidos indican que el vibracional $v=0$ del estado $B^1\Sigma^+$ se encuentra entre 1,2 y 2,4 veces más poblado que los vibratoriales $v=2,3,4$ y 5 del estado $A^1\Pi$, según los casos. La incerteza en la determinación de los parámetros \underline{a} y \underline{D} es del 10%.

En general, el valor de \underline{a} aumenta a medida que la presión disminuye, lo que puede entenderse si pensamos que al disminuir la presión aumenta el cociente E/p , aumentando así la energía media de los electrones en la descarga. Esto favorece la excitación del nivel láser superior por impacto electrónico directo respecto de la del inferior. Por la misma razón, al disminuir la presión, es de esperar que el valor de \underline{D} disminuya, hecho que se observa en todos los espectros obtenidos.

Vemos así que la suposición de que el nivel $B^1\Sigma^+$ se puebla por impacto electrónico directo y el $A^1\Pi$ lo hace por el mismo proceso y se despuebla selectivamente por emisión radiativa, lleva a un buen ajuste de la distribución de intensidades rotacionales de las bandas láser observadas.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

V. 1. Introducción

En este capítulo se resumirán los aspectos más importantes del láser de CO en la región visible. Primeramente se tratarán las características generales de funcionamiento de dicho láser junto con la espectroscopía del mismo.

Luego se discutirán los resultados de la adición de distintos gases al CO para tratar finalmente el problema de los mecanismos de excitación a través del análisis de la distribución de intensidades en el espectro rotacional de las bandas láser observadas.

V. 2. Características generales de funcionamiento y espectroscopía

Como ya se ha mencionado, el CO emite radiación estimulada en tres regiones espectrales bien separadas : en el I.R. en 5 μ m, en el visible, entre 4500 Å y 6600 Å y en el V.U.V. entre 1800 y 2000 Å . La emisión en el I.R. es la de mayor potencia y puede obtenerse tanto en forma pulsada como continua; sin embargo, debido a las cortas vidas medias de los niveles involucrados, la emisión del sistema Angstrom y la del 4⁺ (U.V.V) se consigue sólo excitando al gas con pulsos eléctricos de muy corto tiempo de crecida, tal como los que pueden obtenerse con un circuito tipo Blumlein (25). Según muestran las experiencias detalladas en el capítulo anterior , es posible obtener láser visible de CO con bajas densidades de corriente. Se pueden utilizar así tubos de descarga de diámetro interno grande y ocupar todo el volumen del mismo con radiación estimulada, obteniendo

a la salida un haz con un spot de gran diámetro.

La necesidad de pulsos de excitación de corto tiempo de crecida es una característica que este láser comparte con el de N_2 (36) también debido a la corta vida media del nivel láser superior respecto del inferior. Otro rasgo también común con el N_2 , y en general con cualquier molécula diatómica, resulta de la conveniencia de bajar la temperatura del medio activo, pues está demostrado que la ganancia de transiciones electrónico-vibro-rotacionales en este tipo de moléculas varía con la inversa de la temperatura. Por esta razón, todas las experiencias del presente trabajo se realizaron utilizando el tubo de descarga sumergido en un baño de aire líquido a una temperatura aproximada de 100 °K.

Sin embargo, este láser posee una característica particular. La molécula de CO se descompone rápidamente en una descarga eléctrica, creándose depósitos de carbón en las paredes y electrodos del tubo luego de un corto tiempo de funcionamiento. Esto hace que la emisión estimulada desaparezca a los pocos segundos de operación. Para evitar este efecto el láser fue operado en régimen de flujo, que renovaba el gas contenido dentro del canal de descarga entre pulsos de excitación consecutivos. De esta forma fue posible hacer funcionar el láser por tiempo indeterminado, sin merma en la potencia de salida.

En cuanto a la espectroscopia láser del Sistema Angstrom, se observaron en el presente trabajo 4 bandas : 0-2 (5198 Å) , 0-3 (5610 Å) , 0-4 (6080 Å) y 0-5 (6620 Å), siendo la 0-4 la más intensa. Se analizó la estructura rotacional de cada una de ellas observando que sólo presentan ramas Q y P de números cuánticos rotacionales bajos.

V. 3. Mezcla de gases.

La adición de ciertos gases tales como el O_2 , N_2 , Xe y He mejoran el rendimiento y la potencia del láser de CO en su emisión I.R. Todos los estudios realizados sobre el tema versan sobre la influencia de los distintos gases sobre la salida I.R. A pesar de que los autores (12-18) discrepan en cuanto a las causas o resultados, en general hay acuerdo en que pequeñas cantidades de O_2 o Xe mejoran notablemente la salida láser y reducen la descomposición del CO en la descarga.

Se intentó extender estos estudios al Sistema Angstrom en el presente trabajo. En general, no se observa un significativo aumento de la potencia de salida de este sistema al agregar O_2 . En cuanto a la descomposición del CO, se observó que con tubos de diámetro interno pequeño (4 mm) el agregado de O_2 en proporciones del 30 al 50 % aumenta en un factor 5 la duración de un láser de CO estanco; sin embargo, al aumentar el diámetro del tubo la duración se vuelve independiente del agregado de O_2 . Esto se puede interpretar si pensamos que en los tubos de diámetro grande la densidad de corriente es baja, lo que reduce la descomposición de tal forma que el agregado de O_2 no produce efectos tan notables como en los tubos de diámetro pequeño.

A partir de estudios espectroscópicos de la emisión espontánea de los distintos tubos y de un análisis de la relación temporal de los pulsos de luz espontáneos del CO, C_2 y CN con respecto al pulso de corriente, se muestra que la descomposición del primero se efectúa principalmente por dos canales: la formación de CN al comienzo de la corriente y

la de C_2 hacia el final de la misma.

V. 4. Mecanismos de población

Se ha realizado un estudio de los mecanismos de población de los niveles láser que dan origen a la emisión del Sistema Angstrom por medio del análisis de la distribución de intensidades en los espectros rotacionales de las bandas obtenidas.

Para esto se calcula la ganancia de las distintas líneas rotacionales de una dada banda haciendo uso de un modelo simple que tiene en cuenta la excitación de los niveles láser superior e inferior por impacto electrónico directo (que da lugar al concepto de inversión de población vibracional) , y el despoblamiento del nivel inferior por transición radiativa superradiante. Este último mecanismo, que despo- bla selectivamente los niveles rotacionales del nivel inferior, permite el ajuste de los espectros obtenidos a las presiones mas altas (dentro del rango observado), que de otra forma era imposible ajustar. Los valores de a (co- eficiente de inversión de población vibracional) y D (coeficiente proporcional a la intensidad de la emisión superradiante) varian según la banda y la presión consi- deradas, pero en general a toma valores entre 1,2 y 2,8, mientras que D varía entre 0,005 y 0,01. Ambos determinaciones tienen una incerteza del 10%. Sería de interés aquí realizar estudios sobre la intensidad y ca- racterísticas temporales de la emisión superradiante de V.U.V. junto con un análisis similar comparativo de la emisión

del Sistema Ångström, con el propósito de verificar los resultados obtenidos anteriormente.

Para finalizar, destaquemos que en cuanto al estudio de los mecanismos de población, este método resulta una alternativa frente a la conocida técnica de las ecuaciones de "rate" donde es necesario conocer las secciones eficaces de excitación de los niveles láser involucrados. Como este dato es en muchas oportunidades conocido con errores de hasta el 50 % (como en el caso del N_2) o directamente no se conoce (como en el CO), el método expuesto en este trabajo se presenta como una ventajosa alternativa.

J. L. L.
L2 Plots, 10/2/80

REFERENCIAS

- (1) C.K.N. Patel and R.J. Kerl, Appl. Phys. Lett. 5 , 81 (1964)
- (2) H. Legay-Sommaire, L. Henry and F. Legay, Compt. Rend. 260, 3339 (1965)
- (3) C.K.N. Patel , Phys. Rev. Lett. 12 , 588 (1965)
- (4) R.M. Osgood Jr., W.C. Eppers Jr. and E.R. Nichols , IEEE J. Quantum Electronics, QE-6 , 145 (1970)
- (5) R.M. Osgood Jr. and W.C. Eppers Jr., Appl. Phys. Lett. 13, 409 (1968)
- (6) R.M. Osgood Jr., E.R. Nichols, W.C. Eppers Jr. and R.D. Petty, Appl. Phys. Lett. 15, 69 (1969)
- (7) C.E. Treanor, J.W. Rich and R.G. Rehm, J. Chem. Phys. 48, 1798 (1967)
- (8) (a) M.M. Mann, M.L. Bhaumik and W.B. Lacina, Appl. Phys. Lett. 16 , 430 (1970)
(b) M.L. Bhaumik, W.B. Lacina and M.M. Mann, IEEE J. Quantum Electronics, QE-8 , 150 (1972)
- (9) M.L. Bhaumik, Appl. Phys. Lett. 17 , 188 (1970)
- (10) C. Freed, Appl. Phys. Lett. 18 , 458 (1971)
- (11) Gui Xin Wang, Zhi Cai Huang and Shao Shan You, IEEE J. Quantum Electronics, QE-16 , n°12 (1980)
- (12) G.E. Hocker, IEEE J. Quantum Electronics QE-7, n°11 (1971)
- (13) T.S. Hartwick and J. Walder, IEEE J. Quantum Electronics QE-8, n° 5 (1972)
- (14) H. Keren, P. Avivi and F. Dothan, IEEE J. Quantum Electronics, QE-11, n°8 (1975)
- (15) H. Keren, P. Avivi and F. Dothan, IEEE J. Quantum Electronics, QE-12, n°1 (1976)

- (16) A.L.S. Smith, IEEE J. Quantum Electronics QE-13, n°2 (1977)
- (17) W. Lowell-Morgan and E.R. Fisher, Phys. Rev. A 16 , 1186 (1977)
- (18) G.A.Murray and A.L.S. Smith, J. Phys. D: Appl. Phys. 14, 1745 (1981)
- (19) V.M. Shmelev, A.V. Mishchenko and A.D. Margolin, Sov. J. Quantum Electronics 11 , 251 (1981)
- (20) L.E.S. Mathias and J.T. Parker, Phys. Lett. 7 , 194 (1963)
- (21) P.K. Cheo and H.G. Cooper, Appl. Phys. Lett. 5 , 42 (1964)
- (22) M.G. Cooper and P.K. Cheo, Appl. Phys. Lett. 5 , 44 (1964)
- (23) A. Henry, G. Arya and L. Henry, C.R. Acad. Sci. (Paris) 261, 1465 (1965)
- (24) V.M. Kaslin and G.G. Petrash, Proceedings of the P.N. Lebedev Physics Institute, Editor : N.G. Basov (1975)
- (25) R.T. Hodgson, J. Chem. Phys. 55 , 5378 (1971)
- (26) L. Landau y E. Lifshitz, "Mécanique Quantique", Edicion MIR Mosén (1967)
- (27) G. Herzberg, " Molecular Spectra and Molecular Structure 1: Spectra of Diatomic Molecules ", D. Van Nostrand Co. Inc. N. Y. (1950) 2da edición.
- (28) H.F. Ranea-Sandoval, Tesis Doctoral, Univ. Nac. La Plata (1977)
- (29) W.R. Bennett Jr., Appl. Opt. Suppl., 24 (1962)
- (30) W.L. Nighan, Appl. Phys. Lett. 20 , n° 2 (Jan. 1972)
- (31) V.V. Skubenich, Opt. and Spectr. 23 , 540 (1967)
- (32) J.M. Ajello, J. Chem. Phys. 55 , 3158 (1971)
- (33) J. Rogers and R. Anderson, J. Opt. Soc. Am. 60, 278 (1970)
- (34) J.G. Chervenak and R. Anderson, J. Opt. Soc. Am. 61, 952 (1971)
- (35) G.G. Petrash, J. Appl. Spectr. 4 , 290 (1966)
- (36) L. Scaffardi, Tesis Doctoral, Univ. Nac. La Plata (1983)
- (37) W.Q. Jeffers and C.E. Wiswall, J. Appl. Phys. 42 , 5059 (1971)

- (38) G. W. Taylor and D.W. Setzer, J. Chem. Phys. 58 , 4840 (1973)
- (39) Pearse and Gaydon, " The Identification of Molecular Spectra " John Wiley and Sons. Inc. (1941)
- (40) I. Kovács, " Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules " Adam Hilger Ltd. Londres (1969)
- (41) D. Coster and F. Brons, Physica 1 , 634 (1934)