

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Física

Tesis Doctoral

El láser químico de HF y su
utilización en el bombeo óptico
del CO₂ puro y en mezclas con He
a diferentes presiones y
temperaturas

Carlos Felipe Mosquera

1999

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Física

Lugar de trabajo: Laboratorio de Láser
- Departamento de Física - Facultad de
Ingeniería - Universidad de Buenos Aires

Director: Ing. Carlos Alberto Raffo

Asesor Científico: Dr. Mario Garavaglia

A Andrés, que decidió construir su futuro compartiendo la lucha de los más humildes hermanos de nuestra patria, con sus sinsabores y alegrías.

A Mercedes, que hoy transita las mismas aulas que transitó su padre hace cuarenta años y que, como él, eligió el maravilloso camino de intentar arrancarle sus secretos a la naturaleza.

A ambos, que son mi orgullo.

Agradecimientos

Reincorporarme a la actividad universitaria y retomar la tarea de docencia e investigación truncada por la dictadura ocho años antes, no me resultó fácil. Las huellas de la represión estaban frescas: en las aulas se percibía, como se percibe aún, quince años después, la ausencia de miles de alumnos y compañeros de todos los días, muchos de mi directo conocimiento, detenidos-desaparecidos del terror dictatorial. Sin conocerme, una gran cantidad de docentes del Departamento de Física de la FIUBA me brindó un apoyo sincero que facilitó mi reinserción en la Universidad. Por ello mi primer reconocimiento es hacia Carlos Raffo, en ese momento Director del Departamento además de Director del Laboratorio de Láser, y hacia Carlos Rosito, uno de los fundadores de ese grupo de investigación.

Integrado a la tarea, y con el objetivo trazado para el Laboratorio de adquirir la capacidad de desarrollar láseres químicos, debo destacar la tarea desarrollada por Rafael Doti y Patricio Sorichetti, en ese momento alumnos de la Facultad, sin los que no imagino los resultados plasmados en esta tesis. Ambos dedicaron largas horas a trabajar tenazmente, superando todos los infortunios y las enormes limitaciones económicas.

Junto a ellos, y en distintos momentos, se unieron al grupo como becarios estudiantes de la UBA, Pedro Sorop, Daniel Frega y Diego Dugatkin. Cada una de ellos, excelentes personas, dejó su aporte al Laboratorio y están indisolublemente ligados a los resultados que aquí se exponen.

Con María Teresa Bernal, Juan Ladaga y Eduardo Sancho compartimos largas horas de discusiones y búsqueda bibliográfica para reproducir mediante un modelo computacional, los parámetros característicos del láser de HF que ya conocíamos experimentalmente. A ellos mi reconocimiento.

Con Guillermo Santiago, de sólidos conocimientos teóricos y enormemente capaz, intentamos mejorar la calidad óptica del haz de salida del láser de HF. Además de sus aportes, valoro en toda su dimensión su solidaridad para tomar como propia la responsabilidad del proyecto de investigación comprometido por el Laboratorio. Esta actitud, junto a sus observaciones y al tiempo que dispuso para ayudarme con sus conocimientos en temas de computación, me simplificaron enormemente darle a la redacción de la tesis el empujón final que es siempre el más costoso.

El laboratorio tiene la suerte de contar con José Furnari que, además de solucionar cualquier problema de orden técnico, es una persona bondadosa. Su contribución está invisiblemente presente en cada dispositivo mecánico y óptico utilizado.

A Mario Garavaglia le agradezco que aceptara ser el asesor científico y avalara el manuscrito. También le agradezco el aliento que me brindó en distintos momentos en que me he cruzado con él y cuando el destino final de lo

parcialmente redactado era incierto.

Finalmente, y no porque sea lo menos importante, mi reconocimiento a los compañeros con los que construimos el gremio docente en Ingeniería de la UBA, que siempre me insistieron en que debía finalizar la tesis y hoy comparten mi alegría sin retaceos.

Índice General

Resumen	II
1 Los láseres químicos	1
1.1 Introducción	1
1.2 Tipos de reacción en los láseres químicos	3
1.2.1 Reacciones de intercambio (3 átomos)	3
1.2.2 Reacciones de sustracción	5
1.2.3 Reacciones de eliminación	6
1.2.4 Reacciones de fotoeliminación	8
1.2.5 Reacciones de fotodisociación	9
1.3 Factores que influyen en los láseres químicos	11
1.3.1 Velocidad de la reacción	11
1.3.2 Exotermicidad química	12
1.3.3 Mecanismos de la reacción	13
1.3.4 Procesos de desactivación	14
1.4 Inversión parcial de población	16
2 El láser de HF	23
2.1 Introducción	23
2.2 Reacciones de bombeo	24
2.3 Tipos de láseres	29
2.3.1 Láseres pulsados	29
2.3.2 Láseres pulsados de HF de reacción en cadena	37
2.3.3 Láseres de transferencia química DF/CO ₂	40
2.3.4 Láseres continuos de HF y DF	42
3 Técnica Experimental. Modelo del Láser	58
3.1 Detalles del dispositivo	58
3.2 Excitación eléctrica y parámetros del circuito	60
3.3 Formas de operación del láser	65

3.4	Energía del pulso de salida	66
3.5	Simulación numérica del láser de III ^r	67
3.5.1	Determinación de las poblaciones	69
3.5.2	Temperaturas electrónica y traslacional	72
3.5.3	Modelo óptico y ganancia umbral	78
3.5.4	Razón entre la potencia emitida y la total	80
3.5.5	Energía y potencia emitidas	80
3.5.6	Determinación de $\chi_{rad}(v)$	82
3.5.7	Variación de la potencia de salida con la temperatura traslacional	87
3.5.8	Conclusiones	88
4	El láser de HF y la molécula de CO₂	94
4.1	Introducción	94
4.2	Estructura vibracional-rotacional del CO ₂ y niveles de energía	96
4.2.1	Los modos normales de vibración	97
4.2.2	La ecuación de onda	97
4.2.3	Distribución de las líneas rotacionales	102
4.2.4	Las reglas de selección	104
4.2.5	La resonancia de Fermi	104
4.3	El coeficiente de absorción	105
4.4	El factor forma de línea	108
5	Resultados experimentales	114
5.1	El coeficiente de absorción del CO ₂ a altas presiones para dis- tintas líneas del láser de III ^r	114
5.2	Dispositivo experimental	116
5.3	Valores experimentales y curvas que los aproximan	118
5.3.1	Para CO ₂ puro	118
5.3.2	Para mezclas de CO ₂ y Helio	120
5.4	El coeficiente de absorción del CO ₂ puro a temperaturas elevadas	123
5.5	Estimación del tiempo de emisión espontánea en transiciones del CO ₂	124
5.6	Verificación de los resultados y conclusiones	126

Resumen

Esta tesis sintetiza el trabajo de varios años en el Laboratorio de Láser de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires, en el curso de los cuales se han construido y utilizado láseres químicos, en particular de IIF y de Iodo.

En el primer capítulo se mencionan los aspectos más generales que caracterizan a los láseres químicos. En el segundo capítulo se trata en particular el láser de IIF poniendo énfasis en aquellos que operan en modo pulsado, pues el construido en el Laboratorio es de este tipo.

El diseño, y los aspectos operacionales de un láser de IIF excitado por una descarga eléctrica transversal son descriptos en el capítulo tres. En particular, se destaca el tipo de electrodos utilizado -continuos, de grafito policristalino de alta pureza, tallados según un perfil de Rogowsky- que permiten obtener una descarga sin arcos y un rendimiento aceptable frente a otros dispositivos, algunos sumamente sofisticados. También en este capítulo se desarrolla un modelo de nuestro dispositivo a partir de datos experimentales de la descarga eléctrica.

En el capítulo cuatro se describe el mecanismo de interacción de la radiación con la materia y se obtiene la expresión del coeficiente de absorción. Se pone de relieve, a partir del espectro de niveles de energía de la molécula de CO_2 , la posibilidad de absorción de la radiación del láser de IIF de $2.7 \mu\text{m}$ a partir del ensanchamiento de la línea de absorción del CO_2 , ya sea por efecto Doppler o por el mecanismo colisional. Se describe también el dispositivo experimental con el que se determinó, en forma novedosa, el coeficiente de absorción del CO_2 puro y en mezclas con helio. La técnica de detección, para medir la transmitancia del gas a la radiación láser, se realizó mediante detectores piroeléctricos.

Los resultados experimentales del coeficiente de absorción se dan en el capítulo quinto. Se obtuvo dicho coeficiente para el CO_2 puro entre 1 y 8 atm de presión, a temperatura ambiente, para distintas líneas del láser de IIF. Estos valores obtenidos de la experiencia fueron aproximados por una curva con parámetros ajustables para cada línea del láser. Las determinaciones del

coeficiente de absorción a presiones inferiores a 1 atm para algunas líneas del láser de HF, realizadas a posteriori, coincidieron con los valores predichos por la curva. Para trabajar en las condiciones de operación de un láser de CO₂ bombeado ópticamente y sintonizable (con el medio activo a 10 atm de presión y a temperatura ambiente) se midió -para distintas líneas del láser de HF- la absorción de una mezcla de 1 atm de CO₂ y n atm de He (n variable de 1 a 9 atm). Para todas las líneas del láser de HF relevadas, se obtuvo un comportamiento lineal del coeficiente de absorción, aumentando éste en la medida en que se aumentó la presión de He. Con la presión como parámetro se determinó el coeficiente de absorción del CO₂ puro para temperaturas entre 300 y 700 °K y para diferentes líneas del láser de HF. A partir de estas medidas y con el modelo de la lorentziana para el ensanchamiento colisional de las transiciones de absorción estimulada del CO₂, se logró desarrollar un camino que permite estimar el valor del coeficiente de emisión espontánea de Einstein para la transición del CO₂ provocada por la línea láser incidente.

Uno de los objetivos del trabajo realizado es encontrar, entre las transiciones vibro-rotacionales excitadas en el CO₂ por diferentes líneas del láser de HF, un sistema de "dos niveles" factible de ser saturado por la radiación incidente. Esto implica encontrar las líneas del HF que provoquen esencialmente transiciones de absorción que no tengan como nivel inferior al nivel fundamental del CO₂ y encontrar además las condiciones de presión y temperatura adecuadas. En estas condiciones sería posible utilizar al CO₂ para modular la salida del láser de HF.

Capítulo 1

Los láseres químicos

1.1 Introducción

Se observa experimentalmente que ciertas reacciones químicas estudiadas a bajas presiones emiten luz que se corresponde con temperaturas que exceden ampliamente la temperatura del gas en la zona de reacción. A este tipo de radiación se lo denomina luminiscencia química. En particular, Polanyi [1], [2], y Charters y Polanyi [3], observaron, a través de un detallado estudio del espectro vibracional de la llama de la reacción $\text{H}+\text{Cl}_2$ a bajas presiones, que el HCl en la llama no está en equilibrio: es producido en estados vibracionales excitados. Esto condujo a Polanyi [2] y a Penner [4] a sugerir que este tipo de excitación química podría ser utilizado para producir un láser en el infrarrojo.

La operación de un láser requiere de algún mecanismo para obtener la inversión de población, o sea que

$$\frac{N_2}{g_2} > \frac{N_1}{g_1}$$

donde N_2 y N_1 son las poblaciones de los estados superior e inferior de la transición respectivamente, y g_2 y g_1 sus respectivas degeneraciones. En este contexto es posible definir un láser químico como un láser que opera sobre una inversión de población producida -directa o indirectamente- en el curso de una reacción química exotérmica [5]. Asimismo, esta definición se extiende a todos los tipos de excitación que provocan luminiscencia química, los cuales incluyen el bombeo por fotólisis, la ruptura de la ligadura química inducida por impacto electrónico y la asociación radiativa de átomos o moléculas.

La molécula producto de una reacción química que emerge justamente del complejo activado no está en equilibrio. Contiene un exceso de energía que puede ser entregado en procesos radiativos o colisionales que están siempre en competencia. La cuestión clave es si la reacción canaliza selectivamente parte de la energía en uno o más estados producto excitados, para crear la inversión de población. Esto puede suceder cuando, en el curso de la reacción, alguna restricción dinámica impide una distribución puramente estadística de la energía.

Las reacciones exotérmicas que dan origen a los láseres químicos pueden analizarse con diferentes criterios. Para los láseres químicos vibro-rotacionales de moléculas diatómicas conocidos, el primer estado vibracional excitado yace entre 5 y 11 *kcal/mol* por arriba del estado fundamental:

Tabla I.1

	HF	DF	HCl	HBr	CO	NO
<i>kcal/mol</i>	11.3	8.3	8.2	7.3	6.1	5.4

Las energías de cada reacción varían ampliamente, pero para reacciones simples en fase gaseosa, excluyendo recombinaciones, es común obtener valores de hasta 50 *kcal/mol*, lo que simplifica reunir los requisitos de energía para láseres vibracionales que operan en la región del infrarrojo. Para los láseres en el visible y en el ultravioleta se requerirían energías de excitación más elevadas (mayores que 50 *kcal/mol*) lo que limita la elección de posibles reacciones con suficiente energía. Además de estas consideraciones de energía, hay condiciones sobre las velocidades de la reacción que deben cumplirse para el funcionamiento exitoso de un láser químico. Si los productos de la reacción están formados en varios estados excitados, como por ejemplo en el caso del IIF, la velocidad de formación en un estado superior debe ser en general mayor que en un estado más bajo. También la velocidad de la reacción debe ser lo suficientemente rápida para competir con las pérdidas debidas a la velocidad de emisión espontánea y la relajación inducida por colisiones. En el caso de los láseres que operan en el infrarrojo la velocidad de emisión espontánea está en el rango de 10 a 10^3 s^{-1} y es normalmente insignificante comparada a las velocidades de relajación colisional, que tienen constantes de velocidad del orden de 10^9 a 10^{12} $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$ para los haluros de hidrógeno. Mediante la ecuación de cinética de las reacciones

$$\frac{d[n]}{dt} = k [C_A]^A [C_B]^B \dots [C_M]^M$$

donde $[n]$ es la concentración de alguna de las sustancias producto de la reacción, $[C_i]$ son las concentraciones de las sustancias que reaccionan y k

es la velocidad de la reacción. Al expresarla en función de la temperatura absoluta T , en la forma usual dada por la relación de Arrhenius

$$k(T) = A \exp(-E_a/k_B T)$$

se espera que, para el funcionamiento de los láseres químicos, las reacciones exotérmicas que le dan origen tengan valores pequeños de energía de activación E_a y elevados factores de frecuencia A . Estas condiciones son generalmente reunidas por reacciones simples que involucran átomos o radicales libres. Los requisitos para láseres visibles con excitación electrónica son similares; en este caso, aunque las pérdidas colisionales pueden ser inferiores, las pérdidas radiativas tienden a estar en el rango de 10^6 a 10^9 s^{-1} . Además, el gran número de niveles vibracionales y rotacionales disponibles en un estado electrónico molecular, dificulta la obtención de un gran exceso de población en algún estado dado.

1.2 Tipos de reacción en los láseres químicos

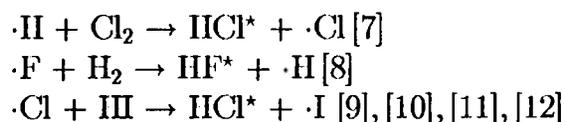
Una misma especie de láser químico puede ser iniciado por reacciones diferentes. Por ello G. C. Pimentel [6] propuso clasificar los distintos tipos de reacción, como reacciones de:

- 1- *intercambio (3 átomos)*
- 2- *sustracción*
- 3- *eliminación*
- 4- *foteliminación*
- 5- *fotodisociación*

1.2.1 Reacciones de intercambio (3 átomos)

La reacción entre un átomo A y una molécula diatómica BC será exotérmica si la ligadura química del producto AB es más fuerte que la de BC. Tales reacciones de radicales libres son, en general, extremadamente rápidas pues las energías de activación son pequeñas y no hay requisitos de restricción geométrica significativos para que una colisión sea reactiva.

Algunas de las reacciones de tres átomos que permiten la operación de láseres químicos son:





En la tabla I.2 se muestran, para algunas reacciones de intercambio, la entalpía de la reacción ΔH , la energía de activación E_a , el porcentaje de la energía disponible que en promedio se canaliza en estados vibracionales y las constantes de velocidad vibracional relativas k_v a temperatura ambiente. Se incorpora la reacción $\cdot\text{F} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HF}^* + \cdot\text{CH}_3$ con propósitos de comparación.

Tabla I.2

	H + Cl ₂	F + H ₂	F + CH ₄	F + HI	Cl + HI
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
<i>Ref.</i>	[14],[18]	[15],[16]	[16]	[16]	[17]
ΔH	-45.1	-31.5	-32.6	-62.6	-32
E_a	1.8	1.7	1.2	1.4	2
% ^(a)	39	66	68	56	65
	<i>h</i>			<i>h</i>	
k_6	0.005			1.07	
k_5	0.05			1.69	
					<i>h</i>
k_4	0.1			1.27	2.29
		<i>h</i>	<i>h</i>		
k_3	0.92	0.47	0.23	1.05	3.00
k_2	(1.00)	(1.00)	(1.00)	(1.00)	(1.00)
k_1	0.28	0.31	0.33	0.83	0.57
k_0		0.0	0.0	0.4	
		0.06			

h: Energía insuficiente para excitar niveles más altos.

a: Porcentaje de la energía disponible ($-\Delta H + E_a$) en la vibración.

ΔH y E_a en *kcal/mol*.

La energía disponible para los productos de la reacción ($-\Delta H + E_a$) es suficiente para excitar al HCl hasta $v = 6$ y al HF hasta $v = 3$ en las reacciones (1) y (2), respectivamente, de la Tabla I.2. La distribución real entre los estados vibracionales es expresada en términos de las constantes de velocidad relativas k_v . Estas constantes de velocidad canalizan, en promedio, el 39 % de la energía disponible en la reacción (1) y el 66 % en la reacción (2), según se indica en Tabla I.2. En cada caso, la mayor población se forma en el estado $v = 2$, lo que proporciona la mayor ganancia láser en las transiciones vibro-rotacionales $v = 2 \rightarrow v = 1$.

La emisión láser observada a partir de cualesquiera de las reacciones indicadas en la Tabla I.1 depende no sólo de las poblaciones inicialmente determi-

nadas por los valores de k_v , sino también de cómo éstas son subsiguientemente modificadas por procesos de equilibrio rotacional y de desactivación vibracional. Normalmente el equilibrio rotacional es tan rápido que la primitiva ocupación rotacional no tiene influencia en el rendimiento del láser. La relajación vibracional varía fuertemente con las distintas reacciones y depende de las condiciones de operación del láser: puede llegar a ser despreciable en láseres pulsados, mientras que es siempre importante en láseres de onda continua (cw) [18]. Esta dependencia deriva de las elevadas eficiencias de desactivación de ciertas colisiones, las cuales pueden estar asociadas con fuerzas atractivas (por ej. ligaduras de hidrógeno) o con energías muy cercanas entre los niveles vibracionales de las dos moléculas involucradas en una colisión, o de ambas [19], [20].

A pesar de los problemas de desactivación vibracional, las reacciones exotérmicas de tres átomos que involucran radicales libres son utilizadas para iniciar la emisión de láseres químicos pues, tal como se indica en la Tabla I.1, una elevada fracción de la energía de la reacción aparece en excitación vibracional de la nueva molécula formada.

1.2.2 Reacciones de sustracción

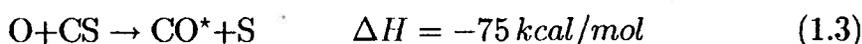
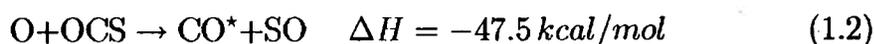
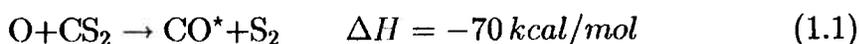
Entre los halógenos, sólo el fluor puede sustraer un átomo de hidrógeno de los hidrocarburos (u otros hidruros) en reacciones exotérmicas. Esto es debido a la alta energía de disociación del HF, de 135 kcal/mol , comparada con la de ligadura del CH en el metano, de 101 kcal/mol ; del HCl, de 103 kcal/mol ; y del HBr, de 87 kcal/mol .

Además, las energías de activación para sustracción de hidrógeno por fluor son pequeñas. Energéticamente, las reacciones (2) y (3) de la Tabla I.2 son totalmente semejantes, así como los valores de las constantes de velocidad relativas k_v y la fracción de energía disponible en la vibración. Esto es así a pesar de las diferencias entre las masas relativas de los reactantes y los productos en cada reacción, y los varios grados de libertad vibracional del CH_3 y del CH_4 .

Parker y Pimentel [21] lograron emisión láser de HF en la reacción de sustracción, iniciada por fotólisis del F_2 , entre fluor atómico y una docena de hidrocarburos diferentes (alifáticos de cadena abierta y cíclicos, halogenados). Person et al. [22], utilizando descargas pulsadas para producir átomos de fluor a partir de NF_3 , lograron emisión láser en reacciones de sustracción con otros doce hidruros, entre ellos cinco hidruros inorgánicos (SiH_4 , GeH_4 , AsH_3 , SbH_3 y B_2H_6). Las mayores potencias del láser se lograron en las reacciones con hidrocarburos, a pesar de las más bajas energías de ligadura de algunos

de los hidruros inorgánicos en relación con las de los hidrocarburos utilizados.

Otro láser químico logrado a partir de una reacción de sustracción es el de CO, obtenido por Pollack [23]. La reacción fue iniciada por fotólisis del O₂ en la mezcla gaseosa de este con CS₂. También ha sido iniciada con una descarga eléctrica pulsada [24], [25]. Las reacciones involucradas son:

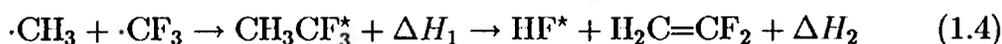


Es posible obtener una intensa emisión láser en todas las transiciones vibracionales del CO desde $v = 1 \rightarrow 0$ hasta $v = 16 \rightarrow 15$ [26].

1.2.3 Reacciones de eliminación

Un número elevado de reacciones bimoleculares exotérmicas resultan en un único producto molecular que es lo suficientemente rico en energía como para sufrir una fragmentación subsiguiente. Cuando uno de los fragmentos es un átomo o una molécula pequeña, a la reacción se la denomina de eliminación.

El primer láser químico de eliminación [27] se basó en la reacción:



$$\Delta H_1 = -100 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{a1} = 0$$

$$\Delta H_2 = +31 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{a2} = 71 \text{ kcal/mol}$$

El estado intermedio, 1,1,1-trifluoretano, es formado con energía vibracional igual a la energía de disociación de la ligadura carbono-carbono cercana a 100 kcal/mol (insuficiente para producir excitación electrónica). Esta energía interna, depositada en excitación vibracional permite la eliminación del HF (que es endotérmica por 31 kcal/mol) y superar la barrera de la energía de activación, que es de 71 kcal/mol. A pesar de que la exotermicidad

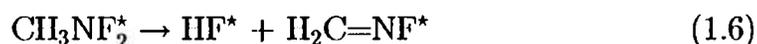
de la reacción es suficiente para excitar el HIF hasta $v = 6$, la emisión láser fue detectada sólo en las transiciones $v = 2 \rightarrow 1$ y $v = 1 \rightarrow 0$. Además, la transición de mayor ganancia a temperatura ambiente, la $1P(4)$, indica que la razón entre las poblaciones N_1/N_0 debe estar en el rango entre 0.58 y 0.90. Este resultado de la relación poblacional por debajo de la unidad, característico de todos los láseres de eliminación, fue obtenido a partir de medidas de la luminiscencia química en el infrarrojo: se halló también que la reacción (1.4) da razones poblacionales $N_2/N_1 = 0.43$ y $N_3/N_2 = 0.30$ y que sólo el 13 % de la energía disponible aparece como excitación vibracional en el HIF.

Otras reacciones que conducen a emisión láser por eliminación química son:

a.- La que involucra a la molécula de N-difluormetilamina:

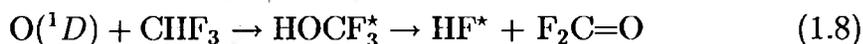


$\Delta H = -78 \text{ kcal/mol}$, y luego

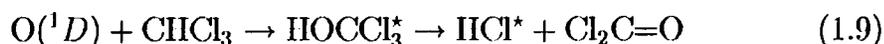


La máxima ganancia observada es para la transición $v = 1 \rightarrow 0$ del HIF. Se midió $N_1/N_0 = 0.47$, lo cual permite estimar que, en promedio, $5.5 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ están depositadas en el modo vibracional del HF. Este valor es muy cercano a la energía promedio por grado de libertad vibracional en la molécula de CH_3NF_2^* , de $78/15 = 5.2 \text{ kcal/mol}$. Esto sugiere que la pequeña excitación vibracional encontrada en las reacciones de eliminación es debida a una distribución estadística de la energía interna entre todas las vibraciones de las moléculas que reaccionan.

b.- Las denominadas de inserción-eliminación que utilizan átomos de $\text{O}(^1D)$:



$\Delta H = -155 \text{ kcal/mol}$



$$\Delta H = -155 \text{ kcal/mol}$$

Pese a la exotermicidad de ambas reacciones, las máximas ganancias se observan para las transiciones $v = 2 \rightarrow 1$ para el HF y $v = 1 \rightarrow 0$ para el HCl. Estas ganancias indican que $N_2/N_1 = 0.8 \pm 0.2$ para el HF, y $N_1/N_0 = 0.50 \pm 0.04$ para el HCl. Nuevamente, sólo una pequeña fracción de la energía disponible aparece como energía de excitación de la molécula de HX eliminada.

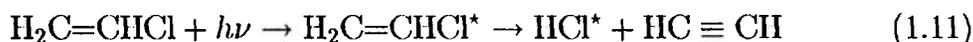
1.2.4 Reacciones de fotoeliminación

Irradiando alquenos sustituidos con halógenos mediante luz ultravioleta, se provoca la eliminación de moléculas HX y es otra fuente de emisión láser de HX [28]. La emisión láser a partir de $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$ y de $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ muestra que el átomo de hidrógeno y el de halógeno provienen desde átomos de carbono adyacentes (eliminación $\alpha\beta$). También pueden provenir ambos del mismo átomo de carbono cuando sea posible (eliminación $\alpha\alpha$) como lo sugiere la observación de emisión láser de HF desde $\text{HFC}=\text{CCl}_2$ [29].

La fotoeliminación a partir del fluoruro de vinilo y del cloruro de vinilo proporciona grandes cantidades de energía a ser distribuída entre los productos:



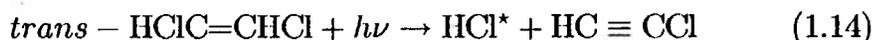
$$\Delta H = -130 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H = -120 \text{ kcal/mol}$$

Suponiendo que no ocurren procesos de degradación de la energía antes de que se produzca la eliminación, estas energías disponibles son suficientes para excitar al HF hasta $v = 14$ y al HCl hasta $v = 18$. Sin embargo, en el HF la emisión láser predominante se obtiene entre los niveles $v = 2 \rightarrow 1$ y en el HCl entre los niveles $v = 3 \rightarrow 2$. En cada uno de estos casos, la transición de mayor ganancia indica que las razones N_v/N_{v-1} son menores que la unidad, de igual forma que en los láseres de eliminación activados químicamente.

El láser de HCl puede obtenerse por fotoeliminación a partir de los tres isómeros geométricos de la molécula de dicloroetileno:



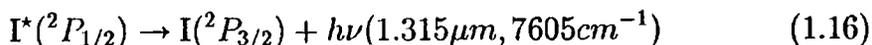
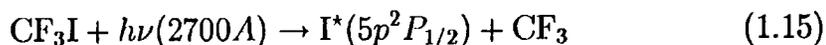
Pese a que los productos de las reacciones son idénticos, la excitación vibracional del HCl difiere marcadamente entre estos tres precursores. Esto a su vez implica que, en la reacción inversa (adición de HCl a monocloroacetileno), la excitación vibracional del HCl causará una preferencia selectiva por alguno de los tres isómeros. La fotoeliminación de HCl a partir del $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ (1,1-dicloroetileno) da emisión láser entre los niveles vibracionales $v = 3 \rightarrow 2$ con $N_3/N_2 = 0.85$ y emisión láser entre $v = 2 \rightarrow 1$ con $N_2/N_1 = 1.08$; mientras, para *cis*- $\text{HClC}=\text{CClH}$, las emisiones láser son entre $v = 2 \rightarrow 1$ con $N_2/N_1 = 0.76$ y entre $v = 3 \rightarrow 2$ con $N_3/N_2 = 0.71$ [30].

La emisión láser por fotoeliminación se obtiene desde los niveles más bajos de excitación vibracional, al igual que los láseres obtenidos por eliminación activada químicamente. Asimismo, es dificultoso interpretar claramente los procesos involucrados a causa de la incerteza entre los procesos de conversión de energía que deben ocurrir antes de la eliminación. Sin embargo, la importancia de estos láseres radica en que fueron los que revelaron la posibilidad de controlar las reacciones químicas que producen estereoisómeros a través de la excitación vibracional selectiva de los reactantes.

1.2.5 Reacciones de fotodisociación

En este grupo de láseres, la excitación selectiva (bombeo) es el resultado de la excitación electrónica de la molécula seguida de un proceso de descomposición. La descomposición más simple es la ruptura de la ligadura química. La excitación inicial puede ser lograda a través de la fotólisis, aunque la excitación por impacto electrónico también podría ser efectiva.

El primer láser de fotodisociación se obtuvo a partir de la fotólisis del trifluorometil yoduro mediante lámpara flash [31]. Como resultado de la fotólisis, los átomos de yodo resultan en el estado excitado electrónicamente $^2P_{1/2}$:



Además del CF_3I , se logró emisión láser (en la transición $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$) por fotólisis de otros ioduros de alquilo perfluorados: $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ y $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ [32]. La emisión más intensa se obtiene a partir del CF_3I : aparentemente la fotólisis produce únicamente átomos de iodo en el estado $^2P_{1/2}$, lo cual resulta en una inversión de población del 100%.

El láser de iodo ha sido uno de los láseres químicos más exhaustivamente estudiados, dada la posibilidad de escalarlo para lograr emisión de muy alta potencia, con pulsos de más de 60 *Joules*. Por ello se lo consideró como candidato a ser utilizado en sistemas de fusión iniciados por láser. En nuestro laboratorio se desarrolló un láser de iodo, con vapor de $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ como medio activo, en el que se determinó el perfil espacial del haz de salida mediante el relevamiento del frente del pulso con una fibra óptica [38].

De los restantes halogenuros de alquilo, sólo ha sido operado exitosamente el láser de bromo que emite en la transición $4p^2P_{1/2} \rightarrow 4p^2P_{3/2}$ de 3685cm^{-1} . Este láser fue producido a partir de la fotólisis del IBr [33] y del CF_3Br [34] pero con una potencia de salida mucho menor que la lograda con el láser de iodo.

La fotodisociación de metales alcalinos diatómicos da emisión láser en las correspondientes transiciones ($np, ^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$): para el Rb a 4437cm^{-1} y para el Cs a 3231cm^{-1} .

Además de los láseres iniciados por fotodisociación que operan entre estados electrónicos excitados, existen también los que dependen de los estados vibracionales excitados de los productos de la reacción. Ejemplos de estos últimos son los obtenidos a partir de la ruptura fotolítica en la ligadura del cloruro de nitrosilo, ClNO , que produce emisión láser del NO en las transiciones vibracionales $v = 6 \rightarrow 5$ y $v = 9 \rightarrow 8$, y de la disociación del cianógeno C_2N_2 que da CN excitado vibracionalmente con emisión láser en la transición $v = 4 \rightarrow 3$.

1.3 Factores que influyen en los láseres químicos

En principio, una reacción de bombeo de un láser químico podría ser endotérmica, pero, en la práctica, lo importante es la exotermicidad. Por supuesto, la dinámica fundamental de la reacción debe ser intrínsecamente favorable a la excitación selectiva. Entonces la velocidad de la reacción debe ser lo suficientemente elevada como para que el bombeo pueda competir con una variedad de procesos de desactivación y de pérdidas de energía. En los láseres continuos, la mezcla de los reactantes es una limitación significativa, nuevamente en competencia con la desactivación.

1.3.1 Velocidad de la reacción

Para reducir las pérdidas por desactivación, todos los láseres químicos desarrollados involucran reacciones rápidas. Esto implica que la energía de activación no puede ser mucho mayor que unas pocas veces kT , a la temperatura de operación del sistema. Por ejemplo, la constante de velocidad a $298\text{ }^\circ\text{K}$ para la reacción $\text{F} + \text{H}_2$ es $6.7 \times 10^{12}\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$ [35]. Esta constante de la reacción puede ser estimada calculando el número implícito de colisiones necesarias, en promedio, para que se produzca una reacción. Con las dimensiones moleculares caracterizadas por los siguientes radios de van der Waal: F , 1.3 \AA ; H_2 , 1.4 \AA ; CH_4 , 2.0 \AA , la constante de la reacción de $\text{F} + \text{H}_2$ indica que alrededor de una entre cuarenta colisiones $\text{F}-\text{H}_2$ da como resultado una reacción. Dado que la constante para la reacción $\text{F} + \text{CH}_4$ a $298\text{ }^\circ\text{K}$ es aún mayor: $1.6 \times 10^{13}\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$, se requieren en promedio alrededor de doce colisiones $\text{F}-\text{CH}_4$ por reacción. Esto es típico de las reacciones de radicales libres que han sido empleadas con éxito en el bombeo de láseres químicos.

En contraste, la reacción de $\text{Cl} + \text{H}_2$ tiene una constante de sólo $8.2 \times 10^9\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$ y una energía de activación de 5.5 kcal/mol . Esta constante de velocidad es, a temperatura ambiente, tres órdenes de magnitud inferior a la de $\text{F} + \text{H}_2$ y permite explicar por qué la más débil emisión láser obtenida a partir de la explosión Cl_2/H_2 aumenta al elevar la temperatura. En la explosión, la rápida reacción de bombeo $\text{H} + \text{Cl}_2$ es restringida por la velocidad de la reacción más lenta $\text{Cl} + \text{H}_2$.

En los láseres de eliminación cuyo paso inicial es la reacción por combinación de radicales, el bombeo depende no sólo de la velocidad de formación del estado intermedio, sino también de la velocidad de eliminación de la

molécula excitada. Dado que la energía de activación para la reacción por combinación entre los radicales utilizados es baja, la velocidad de la reacción es elevada y la formación del estado intermedio es sumamente rápida. El segundo paso, la descomposición unimolecular, es también extremadamente rápido en el nivel de excitación alcanzado por la combinación de los radicales. Por ejemplo, la eliminación del HCl a partir del $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ formado desde $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}$ (energía de excitación de $\sim 90 \text{ kcal/mol}$) acontece en un tiempo medio cercano a $2 \times 10^{-10} \text{ seg}$ [36], mientras que la eliminación del HF a partir de $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$ formado desde dos radicales CH_2F (energía de excitación $\sim 90 \text{ kcal/mol}$) tiene un tiempo medio cercano a $2 \times 10^{-9} \text{ seg}$ [37]. Estos tiempos son relativamente breves comparados con los tiempos colisionales a presiones menores que 100 Torr , pero mucho mayores que los períodos vibracionales ($\sim 10^{-13} \text{ seg}$). Esto implica que, antes de la eliminación, la energía interna puede ser distribuída, quizás estadísticamente, entre algunos o todos los grados de libertad vibracional. Esta distribución, que ocurriría sin ayuda colisional, daría cuenta de la pequeña fracción de la energía disponible que es depositada en la excitación vibracional del producto HX de la eliminación.

1.3.2 Exotermicidad química

En principio, una reacción térmicamente neutra podría dar excitación selectiva en los productos. Si así fuera, habría necesariamente una energía de activación al menos tan alta como la energía de excitación depositada en los productos. Como ya se indicó, una energía de activación de no más que unos pocos kT puede ser tolerada a causa de los procesos de desactivación. Por consiguiente, todos los láseres químicos conocidos son bombeados por reacciones exotérmicas, excepto aquellas reacciones fotoinducidas que son endotérmicas pero iniciadas por un quantum de luz cuya energía excede largamente la endotermicidad.

La energía a ser distribuída entre los productos de la reacción ($-\Delta H + E_a$) debe exceder a la energía de excitación del estado que está siendo bombeado. Para los láseres vibro-rotacionales de moléculas diatómicas, el estado con $v = 1$ yace entre 5 y 11 kcal/mol por arriba del estado fundamental. Esto indica un límite inferior muy modesto en la exotermicidad necesaria. Por ejemplo, la eficiencia del bombeo vibracional es lo suficientemente grande como para que en la reacción de tres átomos se pueda esperar inversión de población vibracional si ($-\Delta H + E_a$) es mayor que 15 kcal/mol . Para las reacciones de eliminación, más complejas, sólo una pequeña fracción de la

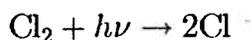
exotermicidad aparece como energía vibracional.

Cabe preguntarse por los límites impuestos al bombeo de los láseres químicos por las mayores exotermicidades que pueden esperarse. Por ejemplo, en la reacción $A+BC$, si la energía de ligadura de BC es débil como la de F_2 (36 kcal/mol) mientras que la correspondiente al producto MF es elevada como la del HF (135 kcal/mol), la diferencia de casi 100 kcal/mol entre ambas es suficiente para excitar al HF hasta el nivel vibracional $v = 11$. La misma energía transformada en excitación electrónica podría excitar un estado de 35000 cm^{-1} por arriba del fundamental, que corresponde a una transición de longitud de onda -en el ultravioleta cercano- de aproximadamente 2860 \AA . Si bien el bombeo químico de estados moleculares electrónicamente excitados para obtener emisión láser en el visible o el ultravioleta es posible, los elevados valores de los coeficientes de emisión espontánea $-10^6 \text{ a } 10^9 \text{ seg}^{-1}$ - unido a la enorme cantidad de niveles vibracionales posibles de ser excitados dentro de cada nivel electrónico, representan una enorme dificultad para la formación de la necesaria inversión de población originaria de la emisión láser.

1.3.3 Mecanismos de la reacción

En la tabla I.2 se mencionan algunas reacciones que dan origen a diferentes láseres químicos. Estas reacciones pudieron ser aisladas para su estudio con el resultado de un mejor entendimiento del funcionamiento del láser. Sin embargo, en las aplicaciones prácticas, la reacción de bombeo es generalmente acompañada por otras reacciones en forma secuencial. Esta secuencia, el mecanismo de la reacción, es determinante en el funcionamiento y eficiencia del láser químico.

Un ejemplo de ello se tiene en el primer láser químico, logrado mediante la combinación explosiva de H_2 con Cl_2 , en el cual los átomos de cloro son producidos fotolíticamente y se desarrolla una reacción en cadena [7]:



$$-\Delta H = -1 \text{ kcal/mol} \quad E_a = 5.5 \text{ kcal/mol}$$



$$-\Delta H = 45.1 \text{ kcal/mol} \quad E_a = 1.8 \text{ kcal/mol}$$

El mecanismo de la reacción tiene tres efectos importantes sobre la operación del láser. Primero, la velocidad de la reacción de bombeo (1.18) está limitada por la reacción precedente (1.17), que es más lenta a causa de su mayor energía de activación (5.5 kcal/mol). Segundo, la inversión de población debida al HCl producido por la reacción (1.18) en estados vibracionales excitados, es necesariamente diluido por el HCl "frío" producido concurrentemente por la reacción (1.17), para la cual ($-\Delta H + E_a$) es insuficiente para excitar al HCl al nivel $v = 1$. Tercero, el ciclo nacido de las reacciones en cadena (1.17) y (1.18), multiplica el número de veces que se produce la reacción de bombeo (1.18) por cada átomo de cloro obtenido. En esto está implícito que un pequeño número de fotones entrantes -o sea, con una débil iluminación inicial de la mezcla gaseosa- puede ser suficiente para producir un muy elevado número de fotones a la salida, con el resultado de extraer como emisión láser la mayor parte o toda la energía química que encierra la mezcla H_2/Cl_2 .

1.3.4 Procesos de desactivación

En la mayoría de los láseres químicos, los procesos de desactivación (relajación), ejercen una fuerte influencia sobre la potencia y el rendimiento del láser. La razón es que, si bien las colisiones moleculares son intrínsecamente necesarias para que se produzca la reacción de bombeo, luego las colisiones moleculares pueden desactivar los productos excitados que ellas han formado. La eficiencia de desactivación de las diferentes especies que colisionan varía grandemente: ciertas moléculas son particularmente efectivas. La efectividad puede ser visualizada en términos de Z -número promedio de colisiones necesario para causar la relajación- cuando se suponen tamaños moleculares convencionales. En la tabla I.3 se muestran algunos valores experimentales de Z para la desactivación de HCl y IIF.

Tabla I.3.- Desactivación de moléculas de HF y HCl , excitadas vibracionalmente, por colisión con diversas especies.

	HF		HCl	
	Z [19]	ΔE (cm^{-1})	Z [20]	ΔE (cm^{-1})
Ar	100×10^3	—	3000×10^3	—
N_2	56×10^3	1630	9.1×10^3	552
D_2	2.7×10^3	971	143	-108
H_2	570	-198	106×10^3	-1274
CF_4	19×10^3	2680	—	—
CH_4	160	941	106	-30
DCI	—	—	2×10^3	795
HI	—	—	1.3×10^3	656
HBr	—	—	167	327
HF	57	0	—	—
H_2O	1.3	205	10	-871
D_2O	1.3	1173	—	—

Z es el número medio de colisiones necesarias para la desactivación.

ΔE es la diferencia de energía (en cm^{-1}) entre $\nu(\text{HX})$ y la frecuencia vibracional más cercana de M.

Estos datos ponen de manifiesto dos factores: las fuerzas de atracción entre las moléculas que colisionan y la transferencia de resonancia debida a la similitud de sus esquemas de niveles vibracionales y a las pequeñas diferencias de energía entre ellos. De la tabla se observa que el argón y el nitrógeno son inefectivos para desactivar tanto al HCl^* como al HF^* pues para ello requieren, en promedio, varios miles de colisiones. En el otro extremo, el H_2O parece desactivar a cualquier molécula con unas pocas colisiones. Similarmente el HF desactiva al HF^* en menos de 60 colisiones. Estas eficiencias indican fuerzas atractivas, resultantes a partir del puente de hidrógeno, que permite la formación de complejos de vida larga. Como otro ejemplo, el I_2 es verdaderamente efectivo en la desactivación del I^* ($^2P_{1/2}$), lo cual es explicable nuevamente por la formación del complejo I_3 de vida larga. Tanto para el I_3 como para las interacciones con ligadura de hidrógeno, los complejos moleculares tienen energías de ligadura con valores estimados en el rango entre 5 y 10 kcal/mol , lo cual explica por qué la eficiencia de desactivación puede decrecer cuando se eleva la temperatura. La importancia de la similitud entre los niveles de energía de ambas moléculas colisionantes, está dada por las eficiencias relativas del H_2 y del D_2 para desactivar al HF y al HCl . Para D_2 , la diferencia de energía vibracional con respecto al HF es de 971 cm^{-1} ; mientras, para el H_2 , la diferencia es de sólo 200 cm^{-1} de forma tal que

el D_2 requiere casi cinco veces más colisiones que las que necesita el H_2 para desactivar al HIF^* . En contraste, los efectos son inversos (y mucho mayores) para la desactivación del HCl^* ; en este caso, el D_2 tiene la menor diferencia de energía. La ineffectividad del H_2 para desactivar al HCl^* es acentuada aún más a causa de que la desadaptación de energías ubica al H_2^* a energías más elevadas. Esto muestra que los mecanismos de desactivación para H_2/HIF^* y D_2/HCl^* involucran transferencias de energía entre niveles vibracionales (en adelante $V \rightarrow V$).

1.4 Inversión parcial de población

Las energías de una molécula diatómica, en la aproximación de su comportamiento como oscilador armónico-rotador rígido, están dadas por:

$$E(v, J) = \omega\left(v + \frac{1}{2}\right) + BJ(J + 1) \quad (1.19)$$

en la que ω es la frecuencia vibracional del centro de la banda en cm^{-1} , B la constante rotacional en cm^{-1} , v el número cuántico vibracional y J el número cuántico rotacional.

Para moléculas diatómicas heterogéneas las transiciones de vibración-rotación permitidas, son aquellas para las cuales $\Delta v = 1$ y $\Delta J = \pm 1$. Las posiciones de las líneas $\omega(v, J)$ están entonces dadas por:

$$\omega(v, J) = E(v + 1, J + 1) - E(v, J) \quad \text{rama } R \quad (1.20)$$

$$\omega(v, J) = E(v + 1, J - 1) - E(v, J) \quad \text{rama } P \quad (1.21)$$

Por sustitución de (1.19) en las ecuaciones (1.20) y (1.21) se obtiene:

$$\omega(v, J) = \omega + 2B(J + 1) \quad J = 0, 1, 2, 3, 4\dots$$

y

$$\omega(v, J) = \omega - 2BJ \quad J = 1, 2, 3, 4\dots$$

Por lo tanto, en esta aproximación el espectro de una molécula diatómica aparecerá como dos conjuntos de líneas igualmente espaciadas, apartadas una distancia $2B$ y centradas alrededor de ω . En el espectro real hay una débil convergencia de las líneas a causa de la interacción de la rotación y vibración. Similarmente, el espaciamiento de los niveles vibracionales decrece, a causa de la anarmonicidad, con el incremento de v . En la tabla I.4 se dan valores de ω y B para algunas moléculas diatómicas que dan emisión láser.

Tabla I.4.- Constantes vibracionales (ω) y rotacionales (B) para moléculas de láseres químicos.

	$\omega (cm^{-1})$	$B (cm^{-1})$
HF	3958	20.9
DF	2907	11.0
HCl	2886	10.6
DCl	2091	5.4
HBr	2559	8.5
DBr	1841	4.3
CO	2143	1.9
OH	3570	18.9

A causa de su bajo peso molecular, el HF y el DF poseen un valor de B grande comparado con el de la mayoría de las otras moléculas, en particular aquellas que no involucran hidrógeno.

Una consecuencia de la estructura vibracional-rotacional de las moléculas es el concepto de inversión parcial de población, introducido por Polanyi. El estudio de varios procesos de relajación muestra que la transferencia de energía de vibración a translación ($V \rightarrow T$) y a rotación ($V \rightarrow R$) es mucho más lenta que cualquier otra transferencia de vibración a vibración ($V \rightarrow V$), de rotación a rotación ($R \rightarrow R$) o de rotación a translación ($R \rightarrow T$). Esto sugiere la posibilidad de una situación de pseudo-equilibrio donde los niveles vibracionales satisfacen la ecuación de Boltzmann con una temperatura T_v :

$$N_v = \frac{N}{Q_v} \exp \left[-\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{hc}{kT_v} \right] \quad (1.22)$$

mientras que las poblaciones rotacionales cumplen, en forma similar, una ecuación de Boltzmann caracterizada por una temperatura T_R :

$$N_{vJ} = \frac{N_v (2J + 1)}{Q_R} \exp \left[-J (J + 1) \frac{Bhc}{kT_R} \right] \quad (1.23)$$

donde N_v es el número de moléculas en un estado vibracional, N es el número total de moléculas, $N_{v,J}$ el número de moléculas en un estado rotacional J dentro de un estado vibracional v , Q_v y Q_R son las funciones de partición vibracional y rotacional respectivamente (a las que se supone independientes entre sí como consecuencia de la independencia entre los movimientos de vibración y rotación de la molécula), h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en el vacío. Los dos parámetros, T_v y T_R , definidos por estas ecuaciones, son comunmente llamados temperaturas vibracional y rotacional. Además, en el caso de las poblaciones vibracionales, el término T_v es utilizado para definir -a través de la ecuación de Boltzmann- la razón entre las poblaciones de dos niveles, lo que da origen al término "temperatura negativa" para designar inversiones de población. T_v y T_R caracterizan meramente a la distribución de Boltzmann sobre niveles vibracionales y rotacionales respectivamente.

Suponiendo un sistema caracterizado por T_v y T_R , la condición para la ganancia es

$$N_{v_2 J_2} / g_2 > N_{v_1 J_1} / g_1$$

donde los subíndices 2 y 1 indican los estados superior e inferior respectivamente y las g sus degeneraciones. Sustituyendo en la última expresión las ecuaciones de Boltzmann (1.22) y (1.23) en forma apropiada, queda

$$\begin{aligned} & \left[\exp \left(-\omega \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) \frac{hc}{kT_v} \right) \right] \left[\exp \left(-BJ_2 (J_2 + 1) \frac{hc}{kT_R} \right) \right] > \\ & > \left[\exp \left(-\omega \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) \frac{hc}{kT_v} \right) \right] \left[\exp \left(-BJ_1 (J_1 + 1) \frac{hc}{kT_R} \right) \right] \quad (1.24) \end{aligned}$$

Tomando logaritmos en (1.24) y con $\Delta v = 1$, o sea $v_2 = v_1 + 1$, se obtiene

$$-\omega \frac{hc}{kT_v} - BJ_2 (J_2 + 1) \frac{hc}{kT_R} > -BJ_1 (J_1 + 1) \frac{hc}{kT_R} \quad (1.25)$$

o

$$\omega/T_v + BJ_2(J_2 + 1)/T_R < BJ_1(J_1 + 1)/T_R \quad (1.26)$$

Para las transiciones de la rama P con $J_2 = J_1 - 1$, la ecuación (1.26) da:

$$T_R/T_v < 2J_1B/\omega \quad (1.27)$$

y para las transiciones de la rama R con $J_2 = J_1 + 1$, la ecuación (1.26) conduce a :

$$T_R/T_v < -2(J_1 + 1)B/\omega \quad (1.28)$$

Dado que J_1 , B y ω son siempre cantidades positivas, puede ocurrir la emisión láser en la rama P sin una real inversión de población vibracional o rotacional. Sólo se requiere que T_v sea mayor que T_R de acuerdo a lo indicado por (1.27). Esto es consecuencia del hecho que las transiciones de la rama P tienen un valor de J mayor en el estado inferior. Asimismo, no debe concluirse que el láser puede operar sin inversión de población: la derivación de la ecuación (1.27) tuvo por supuesto inicial la existencia de una inversión de población entre los niveles realmente involucrados en la transición que da origen al láser. El término inversión parcial se refiere sólo a los niveles vibracionales.

Para las transiciones láser en la rama R se requiere una T_v "negativa", o sea, una inversión de población vibracional total. En la mayoría de los casos los láseres moleculares operan sólo en las transiciones de la rama P , aún cuando se les incorpore una red de difracción en la cavidad para aumentar la ganancia de las transiciones de la rama R (más pequeña que las correspondientes a la rama P).

En láseres pulsados, y en la cercanía de la boquilla de salida de los gases en flujo supersónico para láseres químicos de onda continua, se han observado, como era previsible, desviaciones respecto del equilibrio -caracterizadas por la distribución de Boltzmann- de las poblaciones de vibración y rotación.

De todas formas, el tratamiento que condujo a las ecuaciones (1.27) y (1.28) sería una buena aproximación para la mayoría de los láseres químicos.

Bibliografía

- [1] J. C. Polanyi, Proc. Roy. Soc. (Canadá), vol. 54C, 25 (1960).
- [2] J. C. Polanyi, J. Chem. Phys., vol. 34, 347 (1961).
- [3] P. E. Charters and J. C. Polanyi, Disc. Faraday Soc., vol. 33, 107 (1962).
- [4] S. S. Penner, J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer., vol. 1, 163 (1961).
- [5] G. C. Pimentel and K. L. Kompa, Handbook of Chemical Laser, Chapter 1. Ed. by R. W. F. Gross and J. F. Bott, John Wiley and Sons (1976).
- [6] G. C. Pimentel, IEEE J. Quant. Electron., vol. QE-6, 174 (1970).
- [7] J. V. V. Kasper and G. C. Pimentel, Phys. Rev. Lett., vol. 14, 352 (1965).
- [8] K. L. Kompa and G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., vol 47, 857 (1967).
- [9] C. B. Moore, IEEE J. Quant. Electron., vol. QE-4, 52 (1968).
- [10] J. R. Airey and S. F. McKay, Appl. Phys. Lett., vol 15, 401 (1969).
- [11] T. A. Cool, R. R. Stephens and J. A. Shirley, J. Appl. Phys., vol. 41, 4038 (1970).
- [12] D. I. Rosen, R. N. Sileo and T. A. Cool, IEEE J. Quant. Electron., vol. QE-9, 163 (1973).
- [13] J. R. Airey, J. Chem. Phys., vol. 52, 156 (1970).
- [14] K. G. Anlauf, D. S. Horne, R. G. Macdonald, J. C. Polanyi and K. B. Woodall, J. Chem. Phys., vol. 57, 1561 (1972).
- [15] J. C. Polanyi and K. B. Woodall, J. Chem. Phys., vol. 57, 1574 (1972).

- [16] N. Jonathan, C. M. Meliar-Smith, S. Okuda, D. H. Slater and D. Timlin, *Mol. Phys.*, vol. 22, 561 (1971).
- [17] K. G. Anlauf, J. C. Polanyi, W. H. Wong and K. B. Woodall, *J. Chem. Phys.*, vol. 49, 5189 (1968).
- [18] R. D. Coombe and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 59, 251 (1973).
- [19] J. K. Hancock and W. H. Green, *J. Chem. Phys.*, vol. 57, 4515 (1972).
- [20] H. L. Chin and C. B. Moore, *J. Chem. Phys.*, vol. 54, 4072 (1971); vol. 54, 4080 (1971).
- [21] J. H. Parker and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 48, 5273 (1968).
- [22] R. K. Pearson, J. O. Cowles, G. L. Hermann, D. W. Gregg and J. R. Creighton, *IEEE J. Quant. Electron.*, vol QE-9, 879 (1973).
- [23] M. A. Pollack, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 8, 237 (1966).
- [24] S. J. Arnold and G. H. Kimball, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 15, 351 (1969).
- [25] C. Wittig, J. C. Hassler and P. D. Coleman, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 16, 117 (1970).
- [26] D. W. Gregg and S. J. Thomas, *J. Appl. Phys.*, vol. 39, 4399 (1968).
- [27] M. J. Berry and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 49, 5190 (1968).
- [28] M. J. Berry and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 51, 2274 (1969).
- [29] M. J. Berry and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 53, 3453 (1970).
- [30] M. J. Molina and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 56, 3988 (1972).
- [31] J. V. V. Kasper and G. C. Pimentel, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 5, 231 (1964).
- [32] J. V. V. Kasper, J. H. Parker and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 43, 1827 (1965).
- [33] C. R. Guiliano and L. D. Hess, *J. Appl. Phys.*, vol. 40, 2428 (1969).
- [34] J. D. Campbell and J. V. V. Kasper, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 10, 436 (1971).
- [35] P. D. Mercer and H. O. Pritchard, *J. Phys. Chem.*, vol. 63, 1468 (1959).

- [36] J. C. Hassler, D. W. Setzer and R. L. Johnson, *J. Chem. Phys.*, vol. 45, 3231 (1966).
- [37] D. S. Ross and R. Shaw, *J. Phys. Chem.*, vol. 75, 1170 (1971).
- [38] C. A. Raffo, M. A. Rebollo and R. Doti, *Rev. Sci. Instr.*, vol. 56, 682, (1985).

Capítulo 2

El láser de HF

2.1 Introducción

El láser de HF se conoció en 1967 a través de los trabajos de Kompa y Pimentel[1] e independientemente por Deutsch [2]. Desde entonces ha sido el láser químico más investigado; la mayoría de los láseres de HF se basan en la reacción $F+H_2 \rightarrow HF^*+H$. El láser de HF es uno de los sistemas más simples de poner en marcha: más del 60% de la energía liberada en la reacción se deposita como excitación vibracional. Además, como consecuencia de que la molécula de HF tiene una elevada constante rotacional (como se muestra en la tabla I.4, pág. 21) resulta relativamente sencillo satisfacer el criterio de inversión parcial. La salida del láser de HF se encuentra en la región espectral del infrarrojo, entre los 2.6 y los 3.3 μm . Este espectro de longitudes de onda emitidas coincide con una banda de fuerte absorción del vapor de agua, lo que lo sitúa en desventaja en aplicaciones donde la transmisión a través de la atmósfera es importante. En estos casos tiene mayor utilidad el láser de DF (deuterio-flúor) que opera en la región de longitudes de onda entre 3.6 y 4.2 μm . Junto a sus aspectos favorables, el láser de HIF presenta inconvenientes. En cualquier sistema láser la producción neta de estados excitados se obtiene del balance entre las velocidades de bombeo y los varios procesos de pérdidas. Los haluros de hidrógeno, y en particular el HIF, poseen las velocidades de relajación vibracional más elevadas que se conocen, tal como se observa en la tabla II.1.

Tabla II.1. Valores representativos de las velocidades de relajación k (a 300 °K) de haluros de hidrógeno $HX(v = 1)+M \rightarrow HX(v = 0)+M$. Desactivador $M \equiv HF, DF, HCl, H_2, D_2$. Unidades de k : $cm^3/mol.seg$.

	HF	DF	HCl	H ₂	D ₂
HF	1×10^{12}	6.5×10^{11}		1.9×10^{10}	1.5×10^9
DF	6×10^{11}	3.9×10^{11}			
HCl			1.6×10^{10}	3.2×10^9	

Las velocidades de relajación para niveles vibracionales mayores son aún más rápidas. Tanto los procesos de relajación como la parte del calor de reacción que no se deposita como energía vibracional, elevan las temperaturas vibracional y rotacional lo que se traduce en una reducción de la ganancia. Para que un láser químico opere en forma eficiente se requiere una cuidadosa elección y control de la temperatura, la presión, la composición de la mezcla gaseosa, la velocidad de flujo, el flujo de fotones, etc., para maximizar la potencia radiativa disponible.

La forma más sencilla de operar un láser químico es el modo pulsado. En este caso los reactantes pueden ser premezclados, y se pueden predeterminar la mayoría de las demás condiciones, de forma tal que sea posible extraer parte de la potencia antes que las pérdidas por los procesos de relajación, el aumento de la temperatura, la modificación de la presión, etc., sean insuperables. Una vez que se logra la emisión láser, la optimización de los parámetros de la operación permitió elevar el rendimiento y, con ello, se consiguió desarrollar láseres pulsados de alta potencia que operan por reacción en cadena. También es posible operar láseres químicos en forma de onda continua mediante el flujo rápido de los gases para remover el HF "gastado" y el calor. Así se lograron láseres de HF y DF de onda continua de alta potencia (varios kilowatts) manejados por combustión.

2.2 Reacciones de bombeo

La reacción de bombeo más importante para el láser químico de HF es:



La velocidad de esta reacción ha sido ampliamente estudiada: de la revisión efectuada por Bott y Cohen en 1976 [3] se desprende que dicha velocidad está

determinada con una incerteza de un orden de magnitud. La mayoría de los modelos que describen al láser de IIF utilizan una constante de velocidad de $10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ con una energía de activación de 1.6 kcal/mol . Como ya se ha mencionado, la reacción (2.1) puede producir IIF en diferentes estados vibracionales excitados, cada uno caracterizado por una constante de reacción k específica.

Para determinar las diferentes poblaciones de los productos (estados excitados del IIF) de la reacción, o su equivalente la distribución de energía, se desarrollaron dos métodos: uno es el de luminiscencia química a partir de un sistema de flujo, y el otro se basa en medidas de ganancia en láseres químicos pulsados.

El primer método fue ideado y desarrollado por Polanyi y sus colaboradores [4]. Los reactivos (el flúor atómico -que se genera previamente en una cavidad de microondas- y el H_2) son introducidos por canales separados en un recipiente en forma de haces que se difunden transversalmente. Las moléculas producto son extraídas rápidamente por condensación sobre las paredes de la celda, que están enfriadas por nitrógeno líquido, para evitar los efectos de relajación colisional. Las presiones son del orden de 10^{-5} Torr para minimizar aún más dicha relajación. La celda está provista con múltiples espejos con recubrimiento de oro para mejorar la recolección de la radiación infrarroja emitida por las moléculas de IIF excitadas. La distribución de las poblaciones se determina mediante el análisis espectral corregido por radiación y relajación rotacional. Las correcciones por radiación dependen del tiempo de permanencia τ de la molécula en el cono de visión del espectrómetro. En general esta corrección es pequeña.

El segundo método para determinar las razones poblacionales, desarrollado por Pimentel y sus colaboradores, utiliza la ganancia o el tiempo umbral en un láser pulsado. En el método de igualdad de la ganancia se varía la temperatura del medio hasta que el tiempo de retardo entre el destello de la lámpara flash y la aparición del pulso láser es igual para dos transiciones. En estas condiciones, los valores dados por las ecuaciones de ganancia para las dos transiciones son numéricamente iguales y, suponiendo equilibrio rotacional e igualdad en los anchos de banda de las líneas, se puede calcular la razón de las poblaciones vibracionales. Las diferencias en el ancho de línea pueden ser corregidas si se conocen los coeficientes de ensanchamiento por presión. El método supone que los tiempos involucrados son suficientemente breves como para evitar efectos de relajación vibracional. La debilidad de este método consiste en que no da información acerca de las distribuciones rotacionales, que en el láser no están en equilibrio. Por ello las experiencias de fluorescencia parecen proporcionar más detalles y confiabilidad en la determinación de las distribuciones de los productos. Para los productos de la

reacción de $F+H_2$ Polanyi y Woodall [4] obtuvieron $k_1 = 0.31$ y $k_3 = 0.47$ relativo a $k_2 = 1$ tal como se muestra en tabla I.2 (pág. 8). Otros estudios (Krogh y Pimentel [5], Jonathan et al. [6], [7]) han dado valores similares. Puesto que todos los estudios experimentales utilizan el fenómeno de emisión para determinar las concentraciones relativas, y puesto que el estado $v = 0$ no emite, no se dispone de datos sobre k_0 . Cálculos teóricos efectuados por Wilkins [8] indican que $k_0 = 0$.

La reacción (2.1) convierte en energía vibracional alrededor del 66 % de la energía disponible en la reacción. Una elevada conversión de energía de la reacción en vibración es importante, no sólo desde el punto de vista de la eficiencia, sino a causa de que la energía restante aparece como calor, elevando la temperatura del medio láser. Además de reducir la ganancia, esta liberación de calor puede ser altamente perjudicial en dispositivos de flujo supersónico.

El metano y otros hidrocarburos, Parker y Pimentel [9], dan poblaciones de los productos similares al H_2 . Datos obtenidos para hidrocarburos alifáticos (Chang y Setser [10], Duewer y Setser [11], Johnson et al. [12], Kim y Setser [13], Kim et al. [14], Parker [15], Bogan y Setser [16]) dan resultados esencialmente idénticos para el CH_4 y similares para otros hidrocarburos, con la mayor velocidad en el estado $v = 2$. Los hidrocarburos aromáticos tienden a dar un máximo de velocidad en $v = 1$. Moehlman y Mc Donald [17] obtuvieron $k_1 : k_2 : k_3 = 0.53 : 0.38 : 0.09$ para el benceno y $k_1 : k_2 : k_3 = 0.52 : 0.34 : 0.14$ para el tolueno. La reacción de átomos de F con HI es de interés por cuanto permite la excitación hasta $v = 6$ (Jonathan et al. [6], [7]) pero, debido a la naturaleza corrosiva del HI , esta reacción ha sido dejada de lado como fuente de HIF excitado.

Otra reacción de considerable interés es:



Su elevada exotermicidad es suficiente para poblar el nivel $v = 10$ (Jonathan et al. [18], Polanyi y Sloan [19]). Alrededor del 50 % de la energía de la reacción resulta en excitación vibracional. Las reacciones (2.1) y (2.2) proporcionan, en conjunto, un mecanismo para la reacción en cadena H_2-F_2 que luego de iniciada no requiere una fuente de átomos por separado. A pesar de las evidencias recogidas en el trabajo con láseres pulsados, que indican que ambas reacciones pueden participar en el láser químico de HF , no se ha demostrado la posibilidad de un láser continuo eficiente. En parte el problema yace en la elevada exotermicidad de la reacción. Aún con una conversión del 50 % de la energía de la reacción en energía vibracional, la

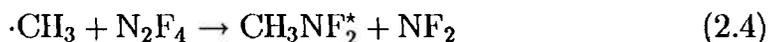
energía restante conduce a un rápido calentamiento del medio que, a su turno, conduce a incrementar las velocidades de reacción. Esto, a su vez, provoca una "disparada" de la temperatura en detrimento del funcionamiento del láser tanto en dispositivos pulsados como continuos.

Se obtuvo láser de HIF en la reacción de átomos de flúor con hidrocarburos saturados (Parker y Pimentel [9], [20], Kompa et al. [21], Brus y Lin [22], Green y Lin [23], [24], Jacobson y Kimbell [25], [26], [27], Jacobson et al. [28], Pearson et al. [29], Robinson et al. [30], Hon y Novak [31], Obara y Fujioka [32], [33], Patterson et al. [34], Gerber y Patterson [35], Patterson y Gerber [36]); con olefinas (Pearson et al. [29]); con hidrocarburos aromáticos (Pearson et al. [29], Obara y Fujioka [37]); con hidrocarburos con sustitución de halógenos (Parker y Pimentel [9], [38], [39], Brus y Lin [22], Rice y Jensen [40]); y con hidruros inorgánicos (Gregg et al. [41], Pearson et al. [29]).

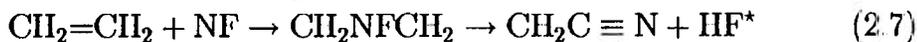
Los láseres de HIF también han sido bombeados por reacciones de eliminación tales como:



estudiada por Berry y Pimentel [42], y



estudiadas por Padrick y Pimentel [43], [44], [45] y por Brus y Lin [22]. Para la reacción (2.3) se observó que la ganancia en las transiciones vibracionales $2 \rightarrow 1$ y $1 \rightarrow 0$ coincidían con la distribución de los productos determinada por Clough et al. [46] quienes dieron la relación poblacional $N_1 : N_2 : N_3 = 1 : 0.43 : 0.13$. Para las reacciones (2.4) a (2.6) sólo se observó la emisión en la transición $v = 1 \rightarrow 0$. Una explicación posible es que en estas reacciones, la energía de reacción se distribuye entre los modos vibracionales de ambos productos. Puesto que las moléculas poliatómicas tienen muchos más modos, sólo queda disponible una pequeña fracción de la energía en el HIF. Una situación similar se presenta en reacciones de adición tales como:



en la cual, a pesar de su elevada energía de reacción, $\Delta H = -116 \text{ kcal/mol}$, sólo hay emisión láser en la transición $v = 1 \rightarrow 0$ (Padrick y Pimentel [44], [45]).

También se produjo HF en estados vibracionalmente excitados a partir de reacciones de inserción seguidas de eliminación de HF. Lin [47], [48], [49], y Lin y Brus [50] estudiaron la reacción de átomos de oxígeno con metano fluorinado (Tabla II.2).

Tabla II.2. Reacciones de inserción seguidas por eliminación de HF.

Reacción	ΔH (kcal/mol)	N_2/N_1
$\text{O}(^1P) + \text{CHF} \rightarrow \text{HFCO} \rightarrow \text{HF}^* + \text{CO}$	-181	
$\text{O}(^1P) + \text{CHF}_2 \rightarrow \text{HF}_2\text{CO} \rightarrow \text{HF}^* + \text{FCO}$	-103	
$\text{O}(^1P) + \text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{H}_2\text{FCO} \rightarrow \text{HF}^* + \text{HCO}$	-114	
$\text{O}(^1D) + \text{CHF}_3 \rightarrow \text{F}_2\text{COH} \rightarrow \text{HF}^* + \text{F}_2\text{CO}$	-155	0.8
$\text{O}(^1D) + \text{CH}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{HOH} \rightarrow \text{HF}^* + \text{FHCO}$	-148	0.8
$\text{O}(^1D) + \text{CH}_2\text{ClF} \rightarrow \text{ClFHCOH} \rightarrow \text{HF}^* + \text{HClO}$	-145	0.8
$\text{O}(^1D) + \text{CHCl}_2\text{F} \rightarrow \text{Cl}_2\text{FCOH} \rightarrow \text{HF}^* + \text{Cl}_2\text{CO}$	-154	0.8
$\text{O}(^1D) + \text{CHClF}_2 \rightarrow \text{ClF}_2\text{COH} \rightarrow \text{HF}^* + \text{ClFCO}$	-160	0.8

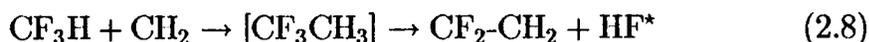
La reacción



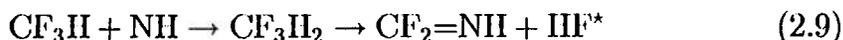
tiene un $\Delta H = -143 \text{ (kcal/mol)}$ con una relación $N_1/N_0 = 0.35$.

Los átomos de oxígeno $\text{O}(^1D)$ fueron preparados por fotólisis del ozono con ultravioleta, mientras que los de $\text{O}(^1P)$ por fotólisis del SO_2 con ultravioleta. Las exotermicidades para estas reacciones son muy elevadas, capaces de excitar al HF a niveles vibracionales muy altos si toda la energía liberada finalizara en el HF y no se distribuyera, como sucede, entre todos los productos de la reacción. A partir de la emisión láser se verifica que sólo una pequeña fracción de la energía de la reacción va al HF.

Otras reacciones de inserción-eliminación, tales como:



estudiada por Roebber y Pimentel [51], y



analizada por Poole y Pimentel [52], dieron pequeños valores de ganancia. En ambos casos sólo se observó producción de HF* en los niveles vibracionales inferiores.

También se ha logrado excitar vibracionalmente al HF mediante reacciones de fotoeliminación del tipo:



en la cual sólo se observaron transiciones láser entre los niveles $v = 2 \rightarrow 1$ y $v = 1 \rightarrow 0$ lo que indica que la fracción de energía que va al HF es pequeña (Klimek y Berry, [53]). En la Tabla II.3 se dan otras reacciones de fotoeliminación.

Tabla II.3. Reacciones de fotoeliminación

<i>Compuesto inicial</i>	<i>productos</i>	<i>Líneas Láser</i>	<i>Referencias</i>
CH ₂ =CHF	HF*	2P(5 - 9), 1P(3 - 10)	[54]
CH ₂ =CF ₂	HF*		[54]
CH ₂ =CHF	HF*, HCl*		[54]
CHF=CHCl	HF*		[54]
CHCl=CClF	HF*		[54]

2.3 Tipos de láseres

2.3.1 Láseres pulsados

El primer láser de HF pulsado, iniciado mediante una descarga eléctrica, fue logrado por Deutsch [2]; a éste le siguió muy poco tiempo después el láser de HF de Kompa y Pimentel [1] iniciado mediante lámpara flash. Ambas técnicas de iniciación han sido ampliamente utilizadas en el estudio de los láseres de HF.

La iniciación por fotólisis -mediante la cual se logra el flúor atómico- en general permite obtener un resultado experimental bien definido en una sola reacción de bombeo, usualmente F+H-R. Debido a la baja absorción del flúor molecular en la región del ultravioleta, se utilizaron diversos compuestos fluorados para mejorar la cantidad inicial de F a partir de la fotólisis: UF₆ (Parker y Pimentel [9], [38], [39], Kompa et al. [55], Dolgov-Savel'ev et al. [56]), MoF₆ (Dolgov-Savel'ev et al. [56], Hess [57], [58], Chester y Hess [59]),

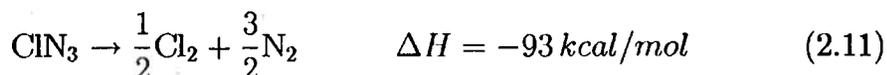
F₂O (Gross et al. [60]), WF₆ (Gensel et al. [61], Kompa y Wanner [62]), SbF₅ (Kompa et al. [21]), XcF₄ (Kompa et al. [21]), IF₅ (Gensel et al. [63]), ClF₃ (Pan et al. [64], Krogh y Pimentel [5]), y N₂F₄ (Gregg et al. [41], Brus y Lin [22]). Todos estos compuestos, al igual que el F₂, son muy reactivos y difíciles de manejar.

La iniciación por descarga eléctrica tiene la ventaja que permite trabajar con casi todos los compuestos que contienen flúor; permite su variación sobre un amplio rango de condiciones; puede operar a repetición de elevada frecuencia dando una emisión de salida casi de onda continua y es generalmente mucho más fácil de manejar experimentalmente. Tiene la gran desventaja que, después de la descarga, el medio queda muy pobremente definido en términos de composición química, temperatura, volumen de iniciación, etc.

Por estas características, la iniciación por lámpara flash es más conveniente para los estudios básicos de cinética, relajación, distribución de los productos, etc., mientras que la iniciación mediante descarga eléctrica es más conveniente para el desarrollo de láseres como fuente de radiación coherente.

Iniciación por bombeo óptico

Jensen y Rice [40] utilizaron una lámpara flash como disparador de una explosión en mezclas de ClN₃/NF₃/H₂ y ClN₃/SF₆/H₂. Puesto que el SF₆ y el NF₃ no tienen absorción apreciable en la región espectral de la lámpara utilizada, para lograr emisión láser adicionaron aproximadamente un 20 % de ClN₃. Esto condujo a una explosión con suficiente generación de calor como para provocar la disociación térmica del SF₆ y del NF₃, mediante la reacción:



Krogh y Pimentel [5] observaron emisión láser de HF y de HCl a partir del bombeo con lámpara flash de mezclas de ClF y ClF₃ con H₂.

La radiación del láser de CO₂ fue utilizada para iniciar láseres químicos de HF y DF. El mecanismo de iniciación requiere que uno de los reactantes que da origen al láser químico, en particular el donador de flúor, tenga una resonancia de absorción en la longitud de onda de emisión del láser de CO₂ o cercana a ella. Con mezclas de tetrafluoruro de dinitrógeno (N₂F₄) e hidrógeno o deuterio [65], o de hexafluoruro de azufre (SF₆) con hidrógeno o deuterio [66], se logró emisión láser de HF y DF.

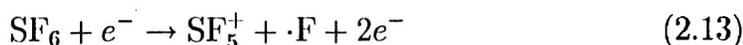
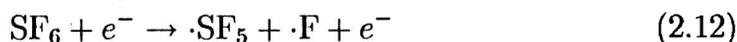
Wood y Silfvast [67], iniciaron un láser de IIF pulsado mediante un plasma producido por un láser de CO_2 . Mediante lentes cilíndricas, se enfocó un pulso del láser de CO_2 de 40 J y 1 μs de duración (en los primeros 70 ns contiene un tercio de la energía) sobre un blanco de aluminio, ubicado dentro de una celda llena con la mezcla apropiada en forma paralela al eje óptico, con lo que se logró una longitud de plasma de 32 cm. El plasma de alta temperatura se difunde rápidamente desde el volumen focal y produce la disociación térmica de las moléculas de CF_4 ; los átomos de flúor así producidos reaccionan con el hidrógeno circundante y producen las moléculas de IIF excitadas, lo que da origen a la acción láser. El mejor resultado se obtuvo con una mezcla de CF_4/H_2 en proporción de 3:1 y a una presión total de 15 Torr. En este caso el pulso de IIF fue de aproximadamente 0.4 mJ de energía, tuvo una duración de $\sim 0.8 \mu\text{s}$ y una potencia de salida cercana a los 500 W. Las transiciones identificadas fueron las comprendidas entre la $2P(2)$ y la $2P(7)$. Las distintas pruebas realizadas indican que este método de iniciación, a diferencia de la iniciación por fotólisis o por descarga eléctrica, sería mucho menos sensible al tipo, presión y volumen de los gases reactivos.

Como alternativa a la iniciación de la mezcla de F_2/H_2 con una lámpara flash de xenón, se utilizó (Hokazono et al. [68]) un destello en el ultravioleta generado por una descarga de chispa superficial en un arreglo de electrodos de aluminio dispuestos dentro de un tubo de poli-tetra-fluoroetileno (teflón). La luz de la descarga está centrada en los 277 nm usando argón como diluyente. El pulso láser de IIF de energía máxima fue de 8.5 J y se obtuvo para una presión total de la mezcla gaseosa de 700 Torr en la proporción (porcentual) $\text{H}_2/\text{F}_2/\text{O}_2/\text{Ar} = 4/25/3.8/67.2$, con una extracción de energía de 14.6 J/l y una eficiencia eléctrica de 9.7 % para un voltaje de carga de 108 kV. El rendimiento eléctrico máximo fue de 12.6 %, y se logró para la misma mezcla y proporciones a una presión total de 500 Torr y con 72 kV de tensión de carga. En estas condiciones el pulso tuvo una duración de 1.2 μs . Estos rendimientos son inferiores a los logrados mediante iniciación por lámpara flash de xenón. Nichols et al [69] y Bashkin et al. [70] obtuvieron, con esta última forma de iniciación, energías específicas de 10 a 26 J/l y rendimientos eléctricos de alrededor de 30 %.

Iniciación por descarga eléctrica

La utilización original del SF_6 como fuente de flúor se debió a Ultee [71] en un láser de descarga pulsada longitudinal. En ese mismo trabajo se demostró la elevada ganancia (aproximadamente 60 %/cm) disponible a partir de una

descarga pulsada transversal. Desde entonces, el hexafluoruro de azufre ha sido la fuente de átomos de flúor más conveniente y más utilizada en láseres pulsados. Con mezclas de SF₆/He/C₃H₈ o C₂H₆, Jacobson y Kimbell [25], [26], [28], obtuvieron muy buenas performances. La introducción del He en la mezcla depende del tipo de descarga, de la velocidad del flujo de los gases, etc.; también se opera con SF₆ y H₂, aunque el rendimiento es en general menor al logrado con los hidrocarburos como etano o propano. En la descarga eléctrica el SF₆ (u otro compuesto fluorado) es disociado por el bombardeo electrónico. La energía necesaria para romper la ligadura de un átomo de flúor en el SF₆, es de 3.1 eV, [72]. Las principales reacciones con SF₆ son [73]:



Las cantidades de H₂ o de hidrocarburos utilizadas en la mezcla gaseosa, son siempre pequeñas y los átomos de hidrógeno formados por la descarga no juegan un rol importante en el láser puesto que la reacción H+SF₆ → HIF+SF₅ tiene una elevada energía de activación y es lo suficientemente lenta como para no contribuir significativamente a la formación de HIF excitado durante el pulso láser (ver capítulo 3). Es improbable que ocurra, en forma importante, la formación de F₂ a partir de la recombinación de átomos de flúor durante el pulso láser. Esta recombinación es lo suficientemente lenta como para competir con la reacción F+R/H (ó H₂). No hay evidencias de la existencia de una contribución significativa a partir de la reacción H+F₂ → HIF+F, en láseres pulsados que no contengan F₂ en su mezcla original.

La mayoría de los primeros láseres de HIF iniciados por descarga eléctrica utilizaron descargas longitudinales donde el eje óptico, el flujo de gases y la dirección de la descarga estaban dispuestos en forma coaxial. Un diseño característico de este tipo de láseres fue descrito por Ultee [74], [75], [76]. El tubo del láser es de diámetro pequeño (~ 3 mm) lo que permitió lograr un camino bien definido para la descarga, problema crítico para la reproducción del pulso con buena aproximación. Fue operado tanto en forma multilínea -cerrando la cavidad óptica con un espejo de reflexión total- como en una

única línea mediante una red de difracción "blazed" a $3 \mu m$. Los parámetros característicos de la descarga eléctrica fueron una tensión de $25 kV$ entre electrodos, una energía de entrada de $0.1 J$, con la parte principal del pulso de corriente de $0.1 \mu s$ de ancho temporal. Las líneas espectrales observadas fueron: desde $1P(2)$ a $1P(17)$ en la transición $v = 1 \rightarrow 0$; desde $2P(2)$ a $2P(9)$ en la transición $v = 2 \rightarrow 1$; y las líneas $3P(4)$ y $3P(5)$ en la transición $v = 3 \rightarrow 2$, siendo estas últimas muy débiles. La potencia promedio de salida para todas las líneas es, en estas condiciones, de aproximadamente $20 mW$. El láser también fue operado a repetición con una frecuencia de entre 40 y 100 pulsos por segundo y un caudal de gases de 21 litros por minuto.

Aunque la descarga de tipo coaxial es fácilmente operable para longitudes de descarga pequeñas y pulsos de poca potencia, la electronegatividad del SF_6 conduce rápidamente a la formación de descargas filamentosas. Para aumentar la presión de la mezcla gaseosa y abrir así la posibilidad de escalearlo a potencias más elevadas se desarrollaron láseres con descargas del tipo de múltiples puntas. Este tipo de configuración de la descarga se presta a la utilización de un flujo transversal rápido de los gases, lo que permite altas frecuencias de repetición de los pulsos para un funcionamiento casi continuo. En este tipo de láseres, las puntas son balastadas individualmente y pueden estar dispuestas en línea o en una geometría de espiral para favorecer la uniformidad de la descarga. Jacobson y Kimbell [25], [26], [28], investigaron la operación de un láser de HF con descarga de tipo transversal con SF_6 , CF_4 , C_2F_6 y C_4F_8 como dadores de flúor, y con H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 y C_4H_{10} como donores de hidrógeno. Con todas las combinaciones se observó emisión láser. Se lograron, a bajas presiones, pulsos de $960 mJ$ de energía y de $0.7 \mu s$ de ancho temporal; a presión atmosférica también fue posible operarlo con una salida de menor energía. Con estos láseres también se observó superradiancia [25], [26], [28], [77], [78]. También se ha operado el láser en transiciones de la rama R, indicativo de una inversión vibracional total [77], [79], [80], [81]. Pummer y Kompa [82] obtuvieron pulsos de $1.2 J$ de energía con potencias de pico de $3MW$ a partir de un volumen de 1.8 litros mediante la descarga de un capacitor disparado por un "chispero" (spark-gap). El espectro de salida consistió de las transiciones $1P(3)$ a $1P(7)$, $2P(3)$ a $2P(16)$ y $3P(2)$ a $3P(9)$. La emisión láser se observó sobre un ancho rango de presiones, con longitudes del pulso que variaron entre $200 ns$ y $35 \mu s$ en función de la presión del gas. Una versión mejorada de este láser [83], operando con una presión de $114 Torr$ de SF_6 y $6 Torr$ de H_2 , dio pulsos de $11 J$ de energía, una potencia de pico superior a $100MW$ y eficiencia total de 4 %. Wenzel y Arnold [84], utilizaron una técnica de doble descarga y obtuvieron pulsos de $3.5 J$ ($10.6 J/l$) de energía. Con un pequeño láser excitado transversalmente, Jacobson et al. [27], [28], obtuvieron pulsos de $7.2 W$ de potencia prome-

dio con una frecuencia de repetición de 1100 Hz. La mezcla utilizada fue $\text{SF}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ a 45 Torr con un volumen activo de 10 cm de longitud. La configuración de la descarga fue de puntas a placa. Con operación multilínea se observaron las transiciones $1P(4)$ a $1P(9)$, $2P(2)$ a $2P(9)$ y $3P(3)$ a $3P(9)$; mientras que operado en una única línea se observaron las correspondientes a $v = 2 \rightarrow 1$ y $v = 1 \rightarrow 0$. En esta última condición de funcionamiento se obtuvieron, para varias líneas, pulsos con potencias promedio de hasta 160 mW. Voignier y Gastaud [85], con un láser pulsado iniciado con una doble descarga y utilizando electrodos con perfil de Rogowski, obtuvieron 1 J (17 J/l) de energía con una eficiencia eléctrica de 4 %. Las presiones parciales de los gases fueron $\text{SF}_6 = 250$ Torr, $\text{H}_2 = 20$ Torr y $\text{He} = 280$ Torr. Observaron superradiancia para las líneas $2P(2, 3, 5$ y $6)$. Deka et al. [86], con un láser excitado transversalmente y utilizando un resonador inestable como cavidad, obtuvieron pulsos de 1 J y 3 MW de potencia pico. El máximo de radiancia fue de $8 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2} \text{ Sr}^{-1}$. Schilling y Decker [87], han desarrollado una configuración de oscilador-amplificador para la generación de pulsos de 25 a 3 ns con potencias en el rango de 1 a 10 MW. Getzinger et al. [88], [89], obtuvieron, con un láser similar al de Wenzel y Arnold [84], pulsos de 15 ns a partir de mezclas de $\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_6$ excitadas transversalmente, utilizando una "puerta" electro-óptica. En una versión en escala menor de la configuración de puntas múltiples desarrollada por Pumner y Kompa [82], Fradin et al. [90], lograron el funcionamiento de un láser de DF haciendo recircular la mezcla mediante un bombeo de bajo caudal a través de un lecho absorbente de hidróxido de sodio y zeolita para eliminar el HF o el DF. El láser operó por espacio de una hora, con una repetición de 10 pulsos por segundo, entregando una potencia promedio de 0.1 W que sólo disminuyó un 20 % en ese lapso. La operación continua requirió suplementar la mezcla con D_2 y SF_6 a una tasa de 2.7×10^{-4} y $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$ respectivamente.

En los láseres pulsados mencionados, el uso de H_2 o hidrocarburos limita la salida del láser a las transiciones vibracionales $v = 3 \rightarrow 2$, $v = 2 \rightarrow 1$ y $v = 1 \rightarrow 0$. La operación con otros reactantes puede dar lugar a otras transiciones y proporcionar longitudes de onda adicionales. La reacción $\text{F} + \text{HI}$ tiene una exotermicidad de 64.5 kcal/mol, suficiente para excitar al HF hasta el sexto nivel vibracional. Las medidas de fluorescencia sobre esta reacción [6], [7], indican que los niveles vibracionales se pueblan eficientemente hasta el $v = 6$. Mayer et al. [91], operaron un láser pulsado con HI y observaron las líneas $4P(3, 4$ y $5)$, $5P(6)$ y $6P(4$ y $5)$ además de las usuales obtenidas con H_2 o hidrocarburos. Greiner, [92], utilizó una mezcla de SF_6 y HI en un láser pulsado de descarga transversal y obtuvo las líneas $4P(4$ a $9)$, $5P(4$ a $9)$ y $6P(5$ y $6)$. El modelo computacional de los láseres de descarga eléctrica que utilizan SF_6 y H_2 ha sido descripto por Lyman [73].

Aunque los láseres del tipo de múltiples puntas balastadas superan algunos problemas de los de configuración longitudinal de la descarga, también tienen limitaciones en su eficiencia y funcionamiento debido a la formación de arcos en la descarga. Asimismo se comprobó (Pummer et al. [83]) que sólo la parte inicial del pulso de entrada es efectivo en la generación del pulso láser; el resto no tiene utilidad.

Iniciación por haz de electrones

La iniciación del láser mediante un haz de electrones (electron-beam) generado por un cañón electrónico, ofrece varias ventajas: tiempo de crecimiento del pulso de potencia de entrada extremadamente breve, relativamente grandes volúmenes de la mezcla gaseosa iniciados homogéneamente y posibilidad de regular la densidad de corriente independientemente de las propiedades del gas. El primer láser químico iniciado por un haz de electrones, fue desarrollado por Gregg et al., [41], para mezclas de N_2F_4/H_2 , N_2F_4/B_2H_6 y NF_3/H_2 . Pan et al., [64], utilizaron la mezcla IF_7/H_2 a 150 Torr en una relación de 6:1, con la cual obtuvieron un pulso de salida de energía igual a 8.3 mJ desde un volumen de 12 cm³ con un rendimiento de 0.7 J/l. A partir de la mezcla SF_6 (120 Torr)/ C_2H_6 (20 Torr), Robinson et al., [30], obtuvieron pulsos de 60 J de energía y 250 ns de semi ancho temporal. Dovbysh et al., [93], obtuvieron 24 mJ a partir de un volumen de 20 cm³ con una mezcla de SF_6/H_2 en relación 6:1 y a una presión total de 3 atmósferas. Con la misma mezcla pero en proporción de 8:1 y a una presión total de 1.75 atmósferas, Khapov et al., [94], extrajeron de un volumen de 124 cm³ pulsos con energía de 0.85 J.

Iniciación por radiofrecuencia (RF) y microondas

La excitación de mezclas gaseosas mediante descargas de radiofrecuencia para obtener emisión láser, tiene la ventaja de no necesitar una fuente de alto voltaje y ofrecer una salida láser con elevado rendimiento de conversión eléctrica. Esta técnica de iniciación, introducida para producir emisión láser de CO_2 de onda continua, fue extendida a los láseres químicos pulsados de HF y DF. En este caso el medio láser consiste de una mezcla gaseosa de SF_6 con H_2 (o algún hidrocarburo) o D_2 . La descarga de RF disocia a la molécula de SF_6 y produce un átomo de flúor que, a su turno, reacciona con el donador de hidrógeno (deuterio) para producir moléculas de HF o DF en estados vibracionales excitados.

Christensen et al., [95], investigaron un láser de HF (entre otras mezclas gaseosas) excitado mediante una descarga de RF transversal al eje óptico. La descarga tiene lugar entre dos hojas dieléctricas de alúmina (Al_2O_3) que actúan como un balasto capacitivo distribuido. La fuente de RF consistió en un amplificador de potencia construido a partir de cuatro tetrodos de potencia operados en paralelo y manejados por un pequeño oscilador de 30 MHz. El amplificador tiene una impedancia de salida cercana a 150Ω con una componente capacitiva paralela de aproximadamente 40 pF . La potencia pico disponible sobre una impedancia de carga adaptada es de casi 100 kW , aunque la potencia media máxima está limitada a alrededor de 100 W . Estos niveles de potencia pueden variar modificando el voltaje de polarización de las placas. El pulso de salida tiene una duración electrónicamente variable entre 1.5 y $30 \mu\text{s}$ y su frecuencia de repetición sólo está limitada por la propia duración del pulso. El voltaje de salida de RF es aplicado a las hojas de alúmina a través de dos electrodos de cobre. El pulso láser de HF es de 500 ns de ancho temporal total con una estructura de varios picos estrechos. Con sólo SF_6 y propano la máxima potencia se obtiene a 50 Torr de presión total, mientras que diluido con He la salida de máxima potencia se encuentra a una presión total de aproximadamente 250 Torr . En ambas condiciones de la mezcla gaseosa, la máxima energía del pulso fue de $10 \mu\text{J}$ con un rendimiento de $\sim 0.1 \%$.

La excitación con RF en una configuración de guía de ondas permitió a Wang et al., [96], alcanzar rendimientos eléctricos de 5.3 y 4.0% , para láseres de HF y DF respectivamente. La geometría de la guía de onda (zona de descarga) consistió de dos electrodos de aluminio de 20 cm de largo por 2 mm de ancho y dos paredes laterales de alúmina muy delgadas (0.7 mm) para minimizar las pérdidas por acoplamiento capacitivo. La fuente de potencia de RF tiene una impedancia de salida de 50Ω , entrega pulsos cuya longitud varía entre 0.5 y $5 \mu\text{s}$ y opera hasta frecuencias de repetición de 20 kHz . La máxima potencia de pico es de 6 kW y la frecuencia de RF en la guía está entre 160 y 175 MHz . El láser opera en el modo híbrido EH_{11} , el cual es muy próximo al modo TEM_{00} del espacio libre, lo que fue verificado por monitoreo del patrón del modo sobre una pantalla fluorescente. Para el sistema del HF se encontró una eficiencia eléctrica máxima de 5.3% para una potencia de entrada de 1.3 kW con una frecuencia de repetición de 100 Hz . El sistema operó con una mezcla de $\text{He/SF}_6/\text{H}_2$ en proporción de $60 : 3 : 1$ y con una presión total variable entre 60 y 150 Torr y con un máximo de potencia de salida a 100 Torr . El sistema láser de DF alcanzó un máximo de eficiencia eléctrica de 4.0% también a 100 Torr de presión total en una mezcla de $\text{He-SF}_6\text{-D}_2$ en proporción de $75 : 5 : 1$.

Con una configuración de flujo de los gases transversal al eje óptico, y

una disposición de la zona de descarga similar a la configuración de guía de onda ya descrita (sin las paredes laterales dieléctricas), Wang y Paranto, [97], obtuvieron una eficiencia eléctrica máxima de 4.0 % para el láser de DF. Esto fue logrado para pulsos de RF de 1.5 kW de potencia, 4 μ s de duración y frecuencia de repetición de 1 kHz. En estas condiciones el láser de DF alcanzó una potencia promedio de 0.6 W.

Mediante una descarga de microondas pulsada (Brandelik et al., [98]) se logró producir radiación láser de HF y DF, a partir de mezclas de SF₆ con H₂ o D₂. El tubo por el que circula la mezcla gaseosa (a una velocidad de 30 m/s lo que implica un caudal de 1.5 l/s dadas las dimensiones indicadas) fue ubicado sobre el plano de la sección transversal (rectangular) de una guía de ondas de planos inclinados y fue excitado mediante los pulsos de una fuente de 2.45 GHz que entrega una potencia de pico máxima de 5 kW. Operando con repetición de pulsos a una frecuencia de 1 kHz (450 Hz), se obtuvo una potencia de salida en régimen multilinea de 6 mW (1 mW) en el caso del láser de HF (DF), con una eficiencia de 0.1 % (0.02 %). Está abierta la posibilidad de escalarlo en potencia y aumentar su eficiencia.

2.3.2 Láseres pulsados de HF de reacción en cadena

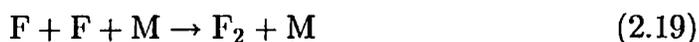
En todos los dispositivos arriba mencionados la salida del láser es esencialmente proporcional al número de átomos de flúor producidos por la descarga o la lámpara flash que disocia a la molécula donora. O sea, la contribución a la intensidad desde una reacción en cadena es pequeña o no la hay. Puesto que la energía de disociación del SF₆ es alta, estos láseres tienen una eficiencia eléctrica pequeña (< 10 %) y, en un sentido práctico, no son muy diferentes de un láser molecular convencional iniciado por una descarga. Hay una segunda clase de láseres de HF que es mucho más semejante al láser químico ideal: es el láser debido a la reacción en cadena H₂-F₂. Luego de la iniciación por la reacción



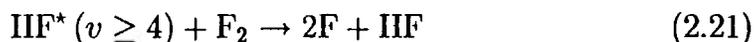
la cadena se propaga vía las reacciones



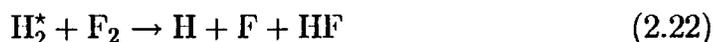
La cadena puede terminar por reacciones de recombinación



La observación experimental de que una pequeña concentración inicial de átomos de flúor puede llevar la reacción a completitud, tanto como la existencia de un segundo límite de explosión para la mezcla, indica que existe un paso de ramificación de la cadena. Tal paso produce más radicales libres o átomos que los que utiliza y proporciona así una alternativa a los pasos de terminación de la cadena. Sullivan et al., [99], concluyeron, a partir de modelos de simulación de la cinética química por computadora, que deben ocurrir las reacciones ramificadas



y



para explicar los datos experimentales.

Los primeros láseres de HF de reacción en cadena fueron de tipo pulsado (Batovskii et al. [100], Basov et al. [101], [102]). En ambos casos la mezcla de H_2/F_2 fue iniciada por fotólisis por lámpara flash y se observó emisión láser desde los niveles vibracionales $v = 6, 5, 4, 3, 2$ y 1 . Desde entonces se han publicado muchos estudios del láser de reacción en cadena, iniciado por descarga eléctrica, lámpara flash, fotólisis por láser y haz de electrones. Las observaciones varían grandemente de laboratorio a laboratorio a causa, probablemente, de la dificultad en manejar la mezcla de H_2-F_2 y la existencia de una apreciable reacción entre ambos gases antes de la iniciación. Para estabilizar la mezcla se utilizó ampliamente la adición de O_2 . En estas mezclas, $\text{H}_2/\text{F}_2/\text{O}_2$, la iniciación depende fuertemente de los diferentes materiales que forman la pared que contiene los gases dentro de la cavidad del láser, y de

las impurezas. Además no parece haber datos completos sobre el límite de explosión de las mezclas de H_2/F_2 (Greiner [103], [104]; Truby, [105]).

En los láseres de HIF de reacción en cadena, las mayores eficiencias química y eléctrica se obtuvieron iniciándolos con un haz de electrones. Aprahamian et al., [106], lograron pulsos de 50 J de energía (12 J/l) para mezclas equimolares de F_2 y H_2 con el agregado de SF_6 a una presión total de 240 Torr. Mezclas similares a 420 Torr en un volumen más pequeño dieron pulsos de 11 J (46 J/l). Gerber et al., [107], obtuvieron pulsos de 2.3 kJ (96 J/l) utilizando como mezcla $\text{H}_2/\text{F}_2/\text{O}_2/\text{SF}_6$, con eficiencia eléctrica de 200 %. Mangano et al., [108], comunicaron pulsos de 5 J (51 J/l) con una mezcla de $\text{F}_2/\text{H}_2/\text{He}/\text{O}_2$ en proporción 30 : 8 : 61 : 1 y a 1 atm de presión total. La mejor performance fue obtenida con el mayor porcentaje de flúor; la eficiencia eléctrica en relación al volumen efectivo fue de 875 %. La longitud temporal de los pulsos varió de 1 a 10 μs . El rendimiento más elevado (eficiencia química del 11 % y eficiencia eléctrica de 180 %) fue obtenido por Patterson y Gerber, [109], con pulsos de 4.2 kJ (130 J/l), a partir de mezclas de $\text{F}_2/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{SF}_6$ en una proporción de 5 : 1.25 : 1.5 : 2 a 1240 Torr de presión total, excitadas por el pulso de un cañón electrónico de 2 MeV, 50 kA y 70 ns. También se utilizó un campo magnético para guiar el haz de electrones que bombea al HIF y se verificó que la adición de SF_6 aumenta el rendimiento del láser (Gerber y Patterson, [110]).

La iniciación de láseres de reacción en cadena mediante fotólisis por lámpara flash ha producido pulsos de 292 J (22.8 J/l) con una eficiencia del 8.1 % (Nichols et al., [69]). Con este mecanismo de iniciación, Chen et al., [111], obtuvieron mayores energías específicas: 8 J en un volumen de 0.1 l. Además de las líneas usuales de la rama P observaron varias líneas de la rama R lo que indica la presencia de inversión vibracional total. Del análisis espectral hallaron también que el 10 % de la energía de salida cae en el rango de longitudes de onda por arriba de 15 μm , presumiblemente debida a transiciones rotacionales puras. La distribución espectral observada por varios autores presente una gran diversidad en los resultados. Dolgov-Savel'ev et al., [56], y Basov et al., [112], observaron transiciones desde niveles hasta $v = 6$ pero no desde el estado $v = 1$. Esto quizás sea consecuencia de la pre-reacción de las mezclas (no inhibidas) de F_2-H_2 utilizadas, lo que da origen a una cantidad de HF en el estado fundamental que absorbe fuertemente la radiación de la transición $v = 1 \rightarrow 0$. Otros estudios (Suchard et al., [113]; Aprahamian et al., [106]; Nichols et al., [114]; Batovskii y Gurev, [115], [116]) no observaron radiación desde los niveles vibracionales más altos a causa, probablemente, de la optimización del acoplamiento para las transiciones de máxima potencia, lo cual conduce a un Q de la cavidad muy bajo para observar transiciones de poca ganancia. Se han observado desde un amplio campo de valores de J con

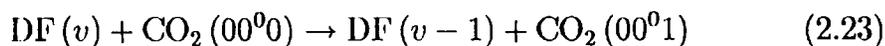
una tendencia a valores de J pequeños para las transiciones vibracionales más altas lo que está en concordancia con las distribuciones esperadas a partir de las reacciones químicas. Cuanto mayor es la energía depositada en los modos vibracionales, menos es la fracción de ella que va a los niveles rotacionales, lo que conduce a una estrecha distribución de valores de J pequeños en los niveles vibracionales más elevados. Los procesos para alcanzar el equilibrio rotacional son lentos (Hinchen, [117], [118], [119]) y la distribución espectral observada (aparición simultánea de varias líneas láser en una banda vibracional) muestra con claridad, aún en los láseres con altas presiones de la mezcla, la ausencia de equilibrio rotacional (Suchard [120], [121]).

La reacción en cadena del láser de HIF libera una energía química total de 66.7 kcal/mol de HIF formado. Esto es equivalente a 12.5 kJ/l para una mezcla equimolar de F_2/H_2 a 1 atm . De esta energía, 7 kJ/l va a vibración. La eficiencia química más alta observada es 11.4% , obtenida a 400 Torr con una razón de 30: 1 en la mezcla F_2/H_2 (50 J/atm). Las razones de estas bajas eficiencias no están claras. Realizar un modelo completo del láser pulsado de reacción en cadena es dificultoso a causa de los cambios que experimenta el medio en su composición y temperatura durante el pulso (Hess, [57], [58]; Dolgov-Savel'ev et al., [122]; Kerber et al., [123]; Suchard et al., [124], [125]; Hough y Kerber, [126]). Puesto que la reacción, la cinética de la relajación y los coeficientes de ensanchamiento no son bien conocidos sobre los rangos de temperaturas y composiciones de la mezcla, los modelos tienen un éxito limitado en su comparación con los resultados experimentales. El pulso láser es mucho más corto que el tiempo de la reacción, probablemente como resultado del incremento de la temperatura y la relajación en la medida en que el HIF es generado por la mezcla. La relajación vibracional aparece como particularmente severa para los niveles vibracionales más altos y es la principal candidata a ser la responsable del hecho que la mayor parte de la energía está contenida en las líneas $v = 3 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1$ y $1 \rightarrow 0$. Aunque la rama de la cadena $\text{HIF} (v \geq 4) + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{F} + \text{HIF} (v = 0)$ fue sugerida como responsable de las bajas energías en las transiciones más altas, hasta el presente la evidencia tiende a señalar a la relajación como el principal canal de pérdidas (Chen et al., [111]).

2.3.3 Láseres de transferencia química DF/CO₂

Las elevadas velocidades de relajación del HIF y el DF aconsejan la operación de los láseres a bajas presiones. Aunque los láseres pulsados pre-mezclados pueden operar a altas presiones, las longitudes del pulso tienden a ser breves

($\approx 1 \mu s$) y, lo que es más importante, la emisión láser termina bastante antes de que la reacción entre el H_2 y el F_2 se complete. Por último, ambos láseres -de DF y de HIF- son esencialmente un sistema de dos niveles, que siempre operan con el nivel inferior sustancialmente poblado. Una forma de eludir estos problemas es transferir la excitación del DF al CO_2 y extraer la potencia óptica a $10.6 \mu m$. La frecuencia vibracional del DF es muy cercana a los 2349 cm^{-1} del nivel 00^0_1 del CO_2 , lo que resulta en una rápida transferencia de energía:



Stephens y Cool, [127], midieron la velocidad de transferencia del DF a $350 \text{ }^\circ K$ y obtuvieron, para $v = 1$, un valor de $3.8 \times 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot s$, mayor que la velocidad de relajación desde el nivel $v = 1$, de $3.9 \times 10^{11} \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot s$. La importancia de este proceso es que hay una transferencia efectiva del DF al $CO_2(00^0_1)$ aún cuando la inversión parcial de población del DF sea insuficiente para permitir la emisión láser a $3.5 \mu m$. Kerber et al. [128], [129], han efectuado un análisis detallado del complejo sistema del láser de transferencia DF/ CO_2 . En suma a la reacción de transferencia del DF al CO_2 hay un importante factor de desactivación del CO_2 por el DF que, obviamente, no está presente en los láseres de CO_2 que no operan por transferencia. Kerber et al. [128], [129], lograron eficiencias químicas en el rango de 6 a 8 % con pulsos de $10.6 \mu m$ de $260 \mu s$ de longitud temporal para una mezcla de 50 Torr de presión total.

Poehler et al., [130], [131], observaron una eficiencia química de 15 %, calculada en base al volumen activo, para pulsos de 5 J, de $30 \mu s$ de duración en una mezcla de $D_2/F_2/CO_2/He$ en proporción 1 : 1 : 6 : 19 a 1 atm de presión total. La duración y la energía del pulso fueron fuertemente dependientes de la presión y estuvieron en concordancia razonable con las predicciones realizadas desde un modelo de la cinética. Suchard et al., [124], [125] obtuvieron 2.8 J (9.6 J/l) con proporción 0.33 : 1 : 8 : 10 a 0.5 atm y con una eficiencia química de 5 %. También han reportado láseres de transferencia DF- CO_2 Basov et al., [112], Wilson y Stephenson, [132], Poehler y Walker, [133], y Turner y Poehler, [134].

Un modelo computacional de la cinética de un láser de transferencia química DF/ CO_2 de onda continua que trata los nueve primeros estados vibracionales del DF y los treinta y nueve primeros estados vibracionales del CO_2 , fue descrito en detalle por Blauer et al., [135]. Con este modelo se describieron con éxito las características operacionales de un dispositivo láser de transferencia química subsónico operado a presiones en la cavidad óptica de 100, 140 y 200 Torr (Hager et al., [136]).

Bombeando ópticamente con un láser de DF pulsado una mezcla de 0.5 % de DF, 5 % de CO₂ y 94.5 % de He, a una presión total de 12 atm, Stenersen y Wang, [137], lograron un láser de transferencia DF→CO₂ sintonizable continuamente en el intervalo de longitudes de onda entre 9 y 11 μm con pulsos de 0.8 J de energía máxima.

2.3.4 Láseres continuos de HF y DF

En los láseres químicos pulsados los reactantes son pre-mezclados a la concentración y temperatura deseada y se renueva la mezcla en cada pulso. Entre pulso y pulso el flujo de gases elimina el HIF en el estado fundamental y el calor generado por la reacción. El estado fundamental del HIF es particularmente perjudicial para el funcionamiento del láser a causa de las velocidades de relajación $V - V$ y $V - T$ extremadamente elevadas, [3]. La operación de láseres de onda continua requiere entonces, mínimamente, un flujo rápido para remover el calor y el HIF en el estado fundamental. Puesto que la reacción debe ser necesariamente rápida, los reactantes generalmente son mezclados en la región de la cavidad óptica. Asimismo, el mezclado debe ser veloz pues, de otra forma, la corriente gaseosa puede sacar a la zona de mezcla en reacción de la región óptica antes que la reacción de origen del láser haya tenido lugar. También la concentración de HF* debe ser construída lo suficientemente rápido como para que el láser supere la condición umbral en competencia con los procesos de relajación. Como consecuencia el paso determinante es generalmente la velocidad de mezclado, lo que a su vez tiende a fijar la máxima presión de operación de los láseres de onda continua.

El primer láser de HF de onda continua fue desarrollado por Spencer et al., [138], utilizando calentamiento por arco para disociar el SF₆ y una configuración supersónica para el mezclado. Desde entonces los dispositivos construídos pueden clasificarse en dos grupos:

1. láseres de onda continua híbridos, que requieren energía de entrada no química.
2. láseres químicos de HIF puros, que sólo requieren condiciones adecuadas para la reacción.

Láseres químicos híbridos

En los láseres químicos híbridos de alta potencia, los átomos de flúor se obtienen disociando por temperatura al F₂ o al SF₆. Esto se logra mediante una

descarga eléctrica de arco o calentando el gas. Luego se expande la mezcla gaseosa a través de una tobera supersónica para disminuir la temperatura y evitar la recombinación significativa de los átomos de flúor. El H_2 , u otro reactante, se inyecta para mezclarlo con la corriente supersónica en la región óptica, o justo antes de que ésta comience. Para láseres de menor potencia, se pueden obtener los átomos de flúor con una descarga eléctrica sobre el medio donante a baja presión y sin que eleve significativamente su temperatura. En este caso no se requiere enfriamiento y el flujo puede ser subsónico y lento. Como se mencionó anteriormente, la operación de un láser químico de onda continua requiere la satisfacción de un conjunto de exigencias que permitan que la velocidad de producción del estado excitado exceda las pérdidas debidas a los varios procesos de relajación. Con reactantes pre-mezclados es muy dificultoso lograr las condiciones requeridas para el funcionamiento mediante descarga eléctrica. En este caso los problemas aparecen por la dificultad de mantener simultáneamente a la descarga dentro de la relación e/p apropiada y la temperatura electrónica con gases que contienen flúor, y prevenir el calentamiento del medio a causa de la descarga y la formación de HF. El único láser de HIF de onda continua pre-mezclado fue descrito por Buczek et al., [139]. En este dispositivo se mantiene una descarga eléctrica transversal en un flujo rápido (8 m/s) de SF_6 , H_2 y He pre-mezclados. El flujo de la mezcla remueve el calor y el HIF formado. Para evitar la propagación de la descarga en la dirección del flujo, se utilizó un campo magnético débil, a fin de mantener la descarga paralela al eje óptico y optimizar la distancia entre la decarga y el eje óptico. Con un caudal de circulación de 300 l/s se obtuvo una potencia de salida del láser de HF de 800 mW .

La disociación del SF_6 para producir F se ha efectuado mediante radiofrecuencia, microondas o descargas de corriente continua. La descargas de RF han sido utilizadas por Cool et al., [140], Stephens y Cool, [141], Rosen et al., [142], Glaze y Linford [143], Gagne et al., [144], [145], Conturie et al., [146], y Bertrand et al., [147]. Las descargas de corriente continua las utilizaron Hinchén y Banas, [148], Hinchén, [149], y Proch et al., [150]. Con este tipo de descarga, el láser más conveniente y mejor caracterizado es el descrito por Hinchén, [149], en el cual los átomos de flúor son producidos en un tubo Pyrex refrigerado por agua, de 55 cm de largo por 2.5 cm de diámetro interior. El cátodo consiste de 10 cilindros de níquel de $10 \times 0.03\text{ cm}$, balastados individualmente con resistencias de $400\text{ k}\Omega$. El ánodo es un tubo de cobre de 5 cm de longitud y 1.9 cm de diámetro interno. A través de los electrodos se mantiene una descarga continua de 10 kV y 125 mA . La sección de mezcla del láser consiste de una pieza que adapta, mediante una transición suave, la sección circular de la zona de la descarga a la sección rectangular de la zona donde se canaliza el mezclado de los reactantes. Este canal de

flujo, de 15 cm de largo, es una única pieza de níquel electrodepositado de sección 0.3×10 cm, enfriada por agua. El hidrógeno o el deuterio son introducidos a través de agujeros, cada uno de ellos de 0.025 cm de diámetro, practicados en las tapas del canal de flujo y sobre una línea transversal al flujo de los gases. La descarga a través del SF₆ produce azufre elemental que se deposita en una fina capa sobre la superficie metálica del canal. La adición de una pequeña cantidad de O₂ disminuye pero no elimina el depósito. Los costados del canal de mezcla consisten de placas planas de cobre que portan ventanas en ángulo de Brewster. Estas placas son móviles para optimizar la posición del eje óptico de la cavidad con relación a la zona de mezcla. Se hace fluir He en pequeñas cantidades para mantener el canal óptico libre de HF en el estado fundamental. El SF₆ y el He se introducen en la sección de descarga a través de un tapón de lana de vidrio encajado entre las diez puntas del cátodo. Este tapón aparentemente mejora el flujo de los gases a través de la sección transversal e incrementa apreciablemente la estabilidad de la descarga y del láser. El flujo óptimo de los gases para obtener el máximo de potencia del láser de HF en régimen multimodo, fue: SF₆, 2.4 mmol/s; He, 5.8 mmol/s; H₂, 0.8 mmol/s. Una pequeña cantidad de O₂ (0.5 mmol/s) ayuda a disminuir la deposición de azufre sobre las paredes metálicas y refuerza las líneas de la transición $v = 2 \rightarrow 1$. Cada línea puede ser optimizada con pequeños cambios en el flujo del gas. La presión en la región de mezcla fue de 6 a 20 Torr y los gases fueron bombeados con dos bombas mecánicas que evacúan 7 l/s cada una.

Para DF fueron utilizados flujos similares. En este caso, el agregado de O₂ no incrementó la potencia del láser. La cavidad óptica para salida multimodo consistió de un espejo de reflexión total y un espejo de salida de 75 % de reflexión. La potencia total fue de 1.3 W para el láser de HF y de 1.0 W para el de DF. Para la operación en una única línea, se reemplazó el espejo de reflexión total por una red de difracción de 600 líneas por milímetro con montaje Littrow, con "blaze" a 3 μ m, y se cerró la cavidad con un espejo de acople de 2 m de radio de curvatura montado sobre un cristal piezoeléctrico. Los espejos se montaron independientemente de la estructura del láser, sobre una barra de Invar. Puesto que el láser tiene una distancia pequeña entre los espejos, el espaciado entre dos modos longitudinales consecutivos ($c/2L \cong 1$ GHz) es mayor que el ancho Doppler de las líneas del láser, cercano a 300 MHz para el HF. Los modos transversales de orden superior son suprimidos mediante la colocación de un iris dentro de la cavidad. Experiencias de oscilación heterodina utilizando dos de estos láseres, indicaron una estabilización de la frecuencia de ~ 5 partes en 10^8 . Medidas efectuadas con un interferómetro de Fabry-Perot dieron estabilidad de frecuencia de 1 parte en 10^8 sobre un intervalo de tiempo de 150 ms, y de 3 partes en 10^8

en un intervalo de 660 *ms* (Hinchen y Freiberg, [118]).

Operando libremente, el láser tiene una elevada estabilidad; para mejorarla, se lo enclava en el mínimo del buzamiento de Lamb (Lamb dip) que aparece en la curva de potencia de salida en función de la frecuencia de emisión. Incrementando el flujo a través del láser se pueden obtener potencias considerablemente más altas.

Con el mismo tipo de dispositivo, en lo fundamental, descrito por Hinchen, [149] y por Spencer et al. [151], Gastaud y Bousselet, [152], lograron potencias de salida en un láser de onda continua de DF de pequeña escala, de 11 *W* cuando utilizaron SF₆ como fuente de flúor, y potencias de salida de más de 20 *W* con NF₃ en lugar de SF₆, ambas en régimen multilínea.

Proch et al., [150], utilizando una configuración subsónica similar a la descrita más arriba, produjeron el flúor atómico a partir del SF₆ en mezcla con Ar mediante dos tubos de 1 *m* por 5 *cm* de diámetro interior con descargas eléctricas en ambos. El flujo desde las descargas se expande en canales de flujo rectangular de 40 × 1.5 *cm* que están conectados a bombas de vacío con una capacidad de bombeo total de 1250 *l/s*. El H₂ o el D₂ es inyectado a través de un rociador móvil. La presión típica de operación del láser en la cavidad es de 2 a 3 *Torr* con una velocidad lineal de flujo de 2 × 10⁴ *cm/s*. La potencia de salida es de 40 *W* para el IIF y 10 *W* para el DF en las transiciones usuales. Glaze y Linford, [143], utilizaron un conjunto de toberas de 1 × 14 *cm* con 47 ductos individuales para el flúor y 46 ductos inyectoros de H₂ de dimensiones 0.1 × 1 *cm*. La potencia de salida fue de 10 *W* con una capacidad de bombeo de 95 *l/s*. En general, la potencia de salida de este tipo de láseres, escala con el aumento de la capacidad de bombeo.

La utilización de descargas eléctricas, arcos o calentamiento eléctrico para iniciar a los láseres químicos de onda continua denominados híbridos, es ineficiente y reduce el láser químico a un tipo especial de láser bombeado eléctricamente. Además, escalar este tipo de láseres a niveles de salida de alta potencia es sumamente dificultoso, si no imposible. Puesto que todos los láseres de IIF requieren átomos de flúor o de hidrógeno, y dado que ninguna de estas especies atómicas tienen estabilidad química suficientemente larga a la temperatura ambiente, una alternativa es generar a alguna de ellas mediante una reacción química. Cool et al., [140], utilizaron la reacción:



a bajas temperatura y presión, para generar los átomos de flúor requeridos. La corriente de NOF+F fue mezclada con H₂ en un láser subsónico longitudinal y se observó una emisión láser de IIF de potencia decepcionantemente baja, probablemente a causa de la acción combinada de las reacciones



que impidieron la producción de una adecuada concentración de flúor atómico. No se realizaron nuevos intentos en esta dirección.

Láseres químicos puros

Meinzer, [153], desarrolló un método exitoso para generar un láser puramente químico de onda continua y escalable a altas potencias. El flúor atómico lo logró a partir de la combustión de H_2 y F_2 , con exceso de F_2 . La combustión de H_2 y F_2 es particularmente conveniente a causa de la baja energía de disociación del F_2 (18.55 kcal/mol) y el elevado calor de formación del HF y del DF, aunque deben ser superados dos inconvenientes. El primero de ellos es la alta temperatura de la mezcla combustible que contiene al flúor atómico, la cual debe ser enfriada a temperaturas que permitan sacar ventaja de la conversión parcial del F_2 . El segundo inconveniente son la relajación y los efectos de absorción del HF que deben ser evitados. El primer problema se supera expandiendo la mezcla combustible a través de una tobera supersónica, diseñada para tener a la salida la composición, temperatura y presión adecuadas de la mezcla combustible. El segundo problema se plantea por la rápida desactivación del HF($v \geq 1$); en particular, la reacción



es muy rápida, por lo cual la gran población de HF en el estado fundamental que viene de la combustión provoca la relajación del estado $v = 2$, aumenta la población del nivel $v = 1$ y la consiguiente absorción del HF con $v = 0$. Este problema se minimiza introduciendo una etapa previa donde los átomos de flúor se generen a partir de la reacción del F_2 con un isótopo del H_2 , el D_2 . Con una razón igual a 3 entre las concentraciones molares, $\frac{[\text{F}_2]}{[\text{D}_2]} = 3$, casi todo el exceso de flúor molecular es disociado con temperaturas entre 1500 y $1800 \text{ }^\circ\text{K}$. Las concentraciones y la temperatura pueden ser modificadas agregando helio o nitrógeno como diluyentes. A los productos de esta combustión, F y DF, se los denomina generalmente como flujo primario.

La baja recombinación del flúor (Ultee, [154]) permite la expansión de esta mezcla a través de las toberas primarias sin pérdidas importantes de átomos de flúor. Una vez expandida y dentro de la cavidad láser, se inyecta a la mezcla -la corriente primaria en flujo supersónico- el combustible secundario, H_2 , a través de un segundo conjunto de toberas. Para operar un láser de DF, se intercambian los combustibles primario y secundario: el H_2 es utilizado en la zona de combustión y el D_2 se inyecta en la cavidad láser. La pequeña cantidad de F_2 presente en la corriente primaria provoca la reacción en cadena y la generación de HF en niveles vibracionales con $v \geq 3$, lo que se deduce a partir del análisis espectral de la radiación obtenida.

Desde el trabajo original sobre láseres de combustión se efectuaron numerosos desarrollos, en particular en la generación de complejas toberas, que permitieron obtener potencias de salida de varios kilowatts. Pero estos trabajos no han trascendido; han quedado como informes internos de las empresas fabricantes de láseres o de los organismos de gobierno en los países en que se efectuó la investigación.

Los láseres químicos de combustión involucran varios procesos complejos de dinámica de fluidos, de cinética química y de relajación, además de interacción cuántica entre el medio y el campo de radiación. Para elaborar un modelo completo del láser, es necesario hacer aproximaciones tanto respecto de los procesos involucrados como de las velocidades a las cuales se producen. En estos modelos se han incluido los efectos de la relajación rotacional (Sentman, [155], [156]; Hough y Kerber, [126]; Skifstad y Chao, [157]; Ben-Shaul et al., [158]; Hall, [159]). El modelo desarrollado por Hall es el más completo pues incluye detalladamente los fenómenos de relajación rotacional para niveles individuales, datos que elabora a partir del trabajo experimental de Hinchey y Hobbs, [119]. Como hecho adicional, estos modelos predicen una muy alta ganancia sobre líneas rotacionales puras al principio del pulso para láseres pulsados a bajas presiones, o junto al plano de salida de la tobera en láseres de combustión. El funcionamiento en líneas rotacionales ha sido informado para láseres pulsados (Wood y Chang, [81], Cuellar et al., [160]; Deutsch, [2], [161]), pero aparentemente no ha habido el mismo interés en observar para los láseres continuos, líneas rotacionales de larga longitud de onda.

Bibliografía

- [1] K. L. Kompa and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 47, 857 (1967).
- [2] T. F. Deutsch, *Appl. Phys. Lett.*, vol.10, 234 (1967).
- [3] N. Cohen and J. F. Bott, *Handbook of Chemical Lasers*, R. W. F. Gross and J. F. Bott, eds.; Wiley (1976).
- [4] J. C. Polanyi and K. B. Woodall, *J. Chem. Phys.*, vol. 57, 1574 (1972).
- [5] O. D. Krogh and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 56, 969 (1972).
- [6] N. Jonathan, C. M. Melliar-Smith, S. Okuda, D. H. Slater and D. Timlin, *Molec. Phys.*, vol. 22, 561 (1971).
- [7] N. Jonathan, C. M. Melliar-Smith and D. H. Slater *Molec. Phys.*, vol. 20, 93 (1971).
- [8] R. L. Wilkins, *J. Chem. Phys.*, vol. 57, 912 (1972).
- [9] J. H. Parker and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 48, 5273 (1968).
- [10] H. W. Chang and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, vol. 58, 2298, (1973).
- [11] W. H. Duewer and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, vol. 58, 2310 (1973).
- [12] R. L. Johnson, K. C. Kim and D. W. Setser, *J. Phys. Chem.*, vol. 77, 2499 (1973).
- [13] K. C. Kim and D. W. Setser, *J. Phys. Chem.*, vol. 77, 2493 (1973).
- [14] K. C. Kim, D. W. Setser and C. M. Bogan, *J. Chem. Phys.*, vol. 60, 1837 (1974).
- [15] J. H. Parker, *Int. J. Chem. Kin.*, vol. 7, 433 (1975).
- [16] C. M. Bogan and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, vol. 64, 586 (1976).

- [17] J. G. Moehlman and J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.*, vol. 62, 3061 (1975).
- [18] N. Jonathan, S. Okuda and D. Timlin, *Molec. Phys.*, vol. 24, 1143 (1972).
- [19] J. C. Polanyi and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.*, vol. 57, 4988 (1972).
- [20] J. H. Parker and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 51, 91 (1969).
- [21] K. L. Kompa, P. Gensel and J. Wanner, *Chem. Phys. Letters*, vol. 3, 210 (1969).
- [22] L. E. Brus and M. C. Lin, *J. Phys. Chem.*, vol. 75, 2546 (1971).
- [23] W. H. Green and M. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, vol. 54, 3222 (1971).
- [24] W. H. Green and M. C. Lin, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-7, 98 (1971).
- [25] T. V. Jacobson and G. H. Kimbell, *J. Appl. Phys.*, vol. 42, 3402 (1971).
- [26] T. V. Jacobson and G. H. Kimbell, *Chem. Phys. Letters*, vol. 8, 309 (1971).
- [27] T. V. Jacobson and G. H. Kimbell, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-9, 173 (1973).
- [28] T. V. Jacobson, G. H. Kimbell and D. R. Snelling, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-9, 496 (1973).
- [29] R. K. Pearson, J. O. Cowler, G. L. Hermann, D. W. Gregg and J. R. Creighton, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-9, 879 (1973).
- [30] C. P. Robinson, R. J. Jensen, and A. Kolb, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-9, 963 (1973).
- [31] J. F. Hon and J. R. Novak, *Appl. Phys. Letters*, vol. 24, 202 (1974).
- [32] M. Obara and T. Fujioka, *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 13, 675 (1974).
- [33] M. Obara and T. Fujioka, *Appl. Phys. Letters*, vol. 25, 656 (1974).
- [34] E. L. Patterson, R. A. Gerber and L. S. Blair, *J. Appl. Phys.*, vol. 45, 1822 (1974).

- [35] R. A. Gerber y E. L. Patterson, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-10, 333 (1974).
- [36] E. L. Patterson y R. A. Gerber, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-11, 642 (1975).
- [37] M. Obara and T. Fujioka, *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 14, 1183 (1975).
- [38] J. H. Parker and G. C. Pimentel, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-6, 175 (1970).
- [39] J. H. Parker and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 55, 857 (1971).
- [40] W. W. Rice and R. J. Jensen, *J. Phys. Chem.*, vol. 76, 805 (1972).
- [41] D. W. Gregg, B. Krawetz, R. K. Pearson, B. R. Schleicher, S. J. Thomas, E. B. Huss, K. J. Pettipiece, J. R. Creighton, R. E. Niver and Y. L. Pan, *Chem. Phys. Letters*, vol. 8, 609 (1971).
- [42] M. J. Berry and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 49, 5190 (1968).
- [43] T. D. Padrick and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 54, 720 (1971).
- [44] T. D. Padrick and G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.*, vol. 76, 3125 (1972).
- [45] T. D. Padrick and G. C. Pimentel, *Appl. Phys. Letters*, vol. 20, 167 (1972).
- [46] P. N. Clough, J. C. Polanyi and R. T. Taguchi, *Can. J. Chem.*, vol 48, 2919 (1970).
- [47] M. C. Lin, *J. Phys. Chem.*, vol. 75, 3642 (1971).
- [48] M. C. Lin, *J. Phys. Chem.*, vol. 76, 1425 (1972).
- [49] M. C. Lin, *Int. J. Chem. Kin.*, vol. 5, 173 (1973).
- [50] M. C. Lin and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, vol. 54, 5423 (1971).
- [51] J. Roebber and G. C. Pimentel, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-9, 201 (1973).
- [52] P. R. Poole and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 63, 1950 (1975).
- [53] D. E. Klimck and M. J. Berry, *Chem. Phys. Letters*, vol. 20, 141 (1973).
- [54] M. J. Berry and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 51, 2274 (1969).

- [55] K. L. Kompa, J. H. Parker and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 49, 4257 (1968).
- [56] G. G. Dolgov-Savel'ev, V. A. Polyakov and G. M. Chumak, *Sov. Phys.-JETP*, vol. 31, 643 (1970).
- [57] L. D. Hess, *Appl. Phys. Letters*, vol. 19, 1 (1971).
- [58] L. D. Hess, *J. Chem. Phys.*, vol. 55, 2466 (1971).
- [59] A. N. Chester and L. D. Hess, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-8, 1 (1972).
- [60] R. W. F. Gross, N. Cohen and T. A. Jacobs, *J. Chem. Phys.*, vol. 48, 3821 (1968).
- [61] P. Gensel, K. L. Kompa and J. Wanner, *Chem. Phys. Letters*, vol. 5, 179 (1970).
- [62] K. L. Kompa and J. Wanner, *Chem. Phys. Letters*, vol. 12, 560 (1972).
- [63] P. Gensel, K. L. Kompa and J. Wanner, *Chem. Phys. Letters*, vol. 7, 538 (1970).
- [64] Y. L. Pan, C. E. Turner, Jr. and K. J. Pettipiece, *Chem. Phys. Letters*, vol. 10, 577 (1971).
- [65] A. V. Belotserkovets, G. A. Kirillov, S. B. Kormer, G. G. Kochemasov, Yu. V. Kiratov, V. I. Mashendzhinov, Yu. V. Savin, E. A. Stankeev and V. D. Urlin, *Sov. J. Quantum Electron.*, vol. 5, 1313 (1975).
- [66] J. L. Lyman and R. J. Jensen, *J. Phys. Chem.*, vol. 77, 883 (1973).
- [67] O. R. Wood and W. T. Silfvast, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-15, 1323 (1979).
- [68] H. Hokazono, K. Hishinuma, K. Watanabe, M. Obara and T. Fujioka, *J. Appl. Phys.*, vol. 53, 1359 (1982).
- [69] D. B. Nichols, R. B. Hall and J. Doyle McClure, *J. Appl. Phys.*, vol. 47, 4026 (1976).
- [70] A. S. Bashkin, N. P. Vagin, O. R. Nazirov, A. N. Oraevskii, J. S. Pazyuk, O. E. Porodinkov and N. N. Yuryshv, *Sov. J. Quantum Electron.*, vol 10, 1050 (1980).

- [90] D. W. Fradin, P. P. Chenausky and R. J. Freiberg, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-11, 631 (1975).
- [91] S. W. Mayer, D. Taylor and M. A. Kwok, *Appl. Phys. Letters*, vol. 23, 434 (1973).
- [92] N. R. Greiner, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-11, 844 (1975).
- [93] L. E. Dovbysh, N. I. Zavada, A. T. Kazakevich, A. A. Karpikov, S. P. Melnikov, I. V. Podmoshenskii and A. A. Sinyanskii, *JETP Letters*, vol. 20, 183 (1974).
- [94] Yu. I. Khapov, A. G. Ponomarenko and R. I. Soborikhin, *Opt. Commun.*, vol. 18, 466 (1976).
- [95] C. P. Christensen, F. X. Powell and N. Djeu, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-16, 949 (1980).
- [96] J. H. S. Wang, J. N. Paranto and C. M. Lovejoy, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-20, 296 (1984).
- [97] J. H. S. Wang and J. N. Paranto, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-20, 284 (1984).
- [98] J. E. Brandelik, W. K. Schuebel and R. F. Paulson, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-14, 411 (1978).
- [99] J. H. Sullivan, R. C. Feber and J. W. Starner, *J. Chem. Phys.*, vol. 62, 1714 (1975).
- [100] O. M. Batovskii, G. K. Vasil 'ev, E. F. Makarov and V. I. Tal'roze, *JETP Letters*, vol. 9, 200 (1969).
- [101] N. G. Basov, V. V. Gromov, E. I. Koshelev, E. P. Markin and A. N. Oraevskii, *JETP Letters*, vol. 9, 147 (1969).
- [102] N. G. Basov, I. V. Kulatov, E. P. Markin, A. I. Nikitin and A. N. Oraevskii, *JETP Letters*, vol. 9, 375 (1969).
- [103] N. R. Greiner, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-9, 1123 (1973).
- [104] N. R. Greiner, L. S. Blair and P. F. Bird, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-10, 646 (1974).
- [105] F. K. Truby, *Appl. Phys. Letters*, vol. 29, 247 (1976).

- [106] R. Aprahamian, J. H. S. Wang, J. A. Betts and R. W. Barth, *Appl. Phys. Letters*, vol. 24, 239 (1974).
- [107] R. A. Gerber, E. L. Patterson, L. S. Blair and N. R. Greiner, *Appl. Phys. Letters*, vol. 25, 281 (1974).
- [108] J. A. Mangano, R. L. Limpaecher, J. D. Daugherty and F. Russell, *Appl. Phys. Letters*, vol. 27, 293 (1975).
- [109] E. L. Patterson and R. A. Gerber, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-11, 642 (1975).
- [110] R. A. Gerber and E. L. Patterson, *J. Appl. Phys.*, vol. 47, 3524 (1976).
- [111] H. L. Chen, R. L. Taylor, J. Wilson. P. Lewis and W. Fyfe, *J. Chem. Phys.*, vol. 61, 3066 (1974).
- [112] N. G. Basov, V. T. Galochkin, V. I. Igoshin, L. V. Kulatov, E. P. Markin, A. I. Nikitin and A. N. Oraevskii, *Appl. Optics*, vol. 10, 1814 (1971).
- [113] S. N. Suchard, R. W. F. Gross and J. S. Whittier, *Appl. Phys. Letters*, vol. 19, 411 (1971).
- [114] D. B. Nichols, K. H. Wrolstad and J. D. McClure, *J. Appl. Phys.*, vol. 45, 5360 (1974).
- [115] O. M. Batovskii and V. I. Gurev, *Sov. J. Quantum Electronics*, vol. 4, 380 (1974).
- [116] O. M. Batovskii and V. I. Gurev, *Sov. J. Quantum Electronics*, vol. 4, 801 (1974).
- [117] J. J. Hinchin, *Appl. Phys. Letters*, vol. 27, 672 (1975).
- [118] J. J. Hinchin and R. J. Freiberg, *Appl. Optics*, vol. 15, 459 (1976).
- [119] J. J. Hinchin and R. H. Hobbs, *J. Chem. Phys.*, vol. 65, 2732 (1976).
- [120] S. N. Suchard, *J. Chem. Phys.*, vol. 58, 1269 (1973).
- [121] S. N. Suchard, *Appl. Phys. Letters*, vol. 23, 68 (1973).
- [122] G. G. Dolgov-Savel'ev, V. F. Zharov, Yu. S. Neganov and C. M. Chumac, *Sov. Phys.-JETP*, vol. 34, 34 (1972).

- [123] R. L. Kerber, G. Emanuel and J. S. Whittier, *Appl. Optics*, vol. 11, 1112 (1972).
- [124] S. N. Suchard, A. Ching and J. S. Whittier, *Appl. Phys. Letters*, vol. 21, 274 (1972).
- [125] S. N. Suchard, R. L. Kerber, G. Emanuel and J. S. Whittier, *J. Chem. Phys.*, vol. 57, 5065 (1972).
- [126] J. J. T. Hough and R. L. Kerber, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-11, 699 (1975).
- [127] R. R. Stephens and T. A. Cool, *J. Chem. Phys.*, vol. 56, 5214 (1972).
- [128] R. L. Kerber, N. Cohen and G. Emanuel, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-9, 94 (1973).
- [129] R. L. Kerber, A. Ching, M. L. Lundquist and J. S. Whittier, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-9, 607 (1973).
- [130] T. O. Poehler, M. Shandor and R. E. Walker, *Appl. Phys. Letters*, vol. 20, 497 (1972).
- [131] T. O. Poehler, J. C. Pirkle and R. E. Walker, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-9, 83 (1973).
- [132] J. Wilson and J. S. Stephenson, *Appl. Phys. Letters*, vol. 20, 64 (1972).
- [133] T. O. Poehler and R. E. Walker, *Appl. Phys.*, vol. 22, 282 (1973).
- [134] R. Turner and T. O. Poehler, *J. Appl. Phys.*, vol. 47, 3038 (1976).
- [135] J. A. Blauer, S. W. Zelazny, G. D. Hager and W. C. Solomon, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-15, 602 (1979).
- [136] G. D. Hager, L. M. Wood, M. L. Chazen, F. B. Bossler, L. Shub and W. C. Solomon, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-15, 595 (1979).
- [137] K. Stenersen and G. Wang, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-19, 1414 (1983).
- [138] D. J. Spencer, T. A. Jacobs, H. Mirels and R. W. F. Gross, *Int. J. Chem. Kin.*, vol. 1, 493 (1969).
- [139] C. J. Buczek, R. J. Freiberg, J. J. Hinchen, P. P. Chenausky and R. J. Wayne, *Appl. Phys. Letters*, vol. 17, 514 (1970).

- [140] T. A. Cool, R. R. Stephens and J. A. Shirley, *J. Appl. Phys.*, vol. 41, 4038 (1970).
- [141] R. R. Stephens and T. A. Cool, *Rev. Sci. Instr.*, vol. 42, 1489 (1971).
- [142] D. I. Rosen, R. N. Sileo and T. A. Cool, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-9, 163 (1973).
- [143] J. A. Glaze and G. J. Linford, *Rev. Sci. Instr.*, vol. 44, 600 (1973).
- [144] J. M. Gagne, S. Q. Mach and Y. Conturie, *Appl. Optics*, vol. 13, 2835 (1974).
- [145] J. M. Gagne, L. Bertrand, Y. Conturie, S. Q. Mach and J. P. Monchalin, *J. Opt. Soc. Amer.*, vol. 65, 876 (1975).
- [146] Y. Conturie, J. M. Gagne and L. Bertrand, *Rev. Physique Appl.*, vol. 11, 421 (1976).
- [147] L. Bertrand, J. M. Gagne, B. Mongeau, B. LaPointe, Y. Conturie and M. Moisan, *J. Appl. Phys.*, vol. 48, 224 (1977).
- [148] J. J. Hinchey and C. M. Banas, *Appl. Phys. Letters*, vol. 17, 386 (1970).
- [149] J. J. Hinchey, *J. Appl. Phys.*, vol. 45, 1818 (1974).
- [150] D. Proch, H. Pummer, K. L. Kompa and J. Wanner, *Rev. Sci. Instr.*, vol. 46, 1101 (1975).
- [151] D. J. Spencer, J. A. Beggs and H. Mirels, *J. Appl. Phys.*, vol. 48, 224 (1977).
- [152] M. Gastaud and P. Bousselet, *IEEE J. Quantum Electronics*, QE-16, 246, (1980).
- [153] R. A. Meinzer, *Int. J. Chem. Kin.*, vol. 2, 335 (1970).
- [154] C. J. Ultee, *Chem. Phys. Letters*, vol. 46, 366 (1977).
- [155] L. H. Sentman, *J. Chem. Phys.*, vol. 62, 3523 (1975).
- [156] L. H. Sentman, *Appl. Optics*, vol. 15, 744 (1976).
- [157] J. G. Skifstad and C. M. Chao, *Appl. Optics*, vol. 14, 1713 (1975).
- [158] A. Ben-Shaul, K. L. Kompa and V. Schmailze, *J. Chem. Phys.*, vol. 65, 1711 (1976).

- [159] R. J. Hall, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-12, 453 (1976).
- [160] E. Cuellar, J. H. Parker and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, vol. 61, 422 (1974).
- [161] T. F. Deutsch, *IEEE J. Quantum Electronics*, vol. QE-3, 419 (1967).

Capítulo 3

Técnica Experimental. Modelo del Láser

3.1 Detalles del dispositivo

La utilización de mezclas de SF_6 y C_3H_8 o C_2H_6 que dan origen a láseres de HF, excitados mediante descargas eléctricas transversales, fue ampliamente desarrollada en el capítulo anterior. El inconveniente principal de estos láseres reside en la elevada electronegatividad del SF_6 que induce inhomogeneidades e inestabilidades en el plasma, lo que conduce a la formación de descargas filamentosas, chispas y arcos; esto último tiende a desmejorar la operación del láser y a afectar la vida de los electrodos.

Entre los diferentes dispositivos láser excitados mediante descargas eléctricas transversales, hay dos formas principales de configuración de los electrodos: una es el arreglo puntas-barra, con las puntas balastadas individualmente mediante resistores que previenen la formación de arcos al limitar la corriente local a través de ellas; la otra es con electrodos continuos, metálicos o de materiales resistivos que generalmente utilizan electrodos de preionización. Este último tipo de arreglo es más compacto y permite mejorar la extracción de potencia con una superior calidad óptica del haz.

La técnica de electrodos continuos resistivos ha sido utilizada con éxito en láseres de CO_2 y HF (Johns et al. [1], Gibson et al. [2], Slade et al. [3], Hatch C.B. [4], Malyuta et al. [5]).

Johns et al. [1] desarrollaron, para un láser de CO_2 , un sistema de descarga consistente en un electrodo (cátodo) de polvo de carbono aglutinado con acrílico, y otro (ánodo) de un plano de aluminio. El electrodo resistivo fue tallado con un perfil de Rogowski y, de acuerdo a la concentración de polvo de carbono, se lograron resistividades de hasta $5 \Omega \cdot \text{cm}$. Dado que el canal de

la chispa se inicia desde una muy pequeña porción (de diámetro $\langle 1 \text{ mm} \rangle$) de la superficie del cátodo, la resistividad de éste opera como un balasto; o sea, la resistencia en serie introducida en el cátodo supera a la resistencia dinámica negativa del plasma. Con este dispositivo lograron depositar en mezclas láser de CO_2 hasta un equivalente a 300 J/l mediante un pulso de 33 kV de tensión y 100 ns de duración, aunque no lograron eliminar totalmente las estrías de la descarga.

Gibson et al. [2] utilizaron, para un láser de IIF, un arreglo de dos pares separados de electrodos, uno a continuación del otro; cada par consiste de un electrodo (cátodo) de germanio policristalino (resistividad igual a $50 \Omega \cdot \text{cm}$) tallado con un perfil de Rogowski, y un electrodo (ánodo) de bronce de forma plana. La descarga estuvo libre de arcos o estrías sólo bajo ciertas condiciones de funcionamiento: 100 Torr de SF_6 , 2 Torr de C_3H_8 , un capacitor de $0.04 \mu\text{f}$ cargado a 30 kV y una separación de 1.8 cm entre los electrodos. En esta configuración particular el rendimiento en régimen multilínea fue de 3.5 J/l . Las pérdidas resistivas en los electrodos fueron estimadas en el 20 % de la energía total de la descarga. La eficiencia alcanzada con esta disposición de los electrodos fue ligeramente inferior a la lograda por Arnold y Wenzel [6]. Finalmente, como forma de mejorar la descarga y aumentar el rendimiento, sugieren reemplazar el ánodo de bronce por uno de germanio y aumentar la resistividad de los electrodos.

Utilizando también dos pares de electrodos, siendo cada cátodo de germanio de $50 \Omega \cdot \text{cm}$ de resistividad, Slade y Serafetinides [3] lograron descargas libres de arcos en distintas mezclas de $\text{SF}_6\text{-Ar}$ con H_2 , C_2H_6 y C_3H_8 como donador de hidrógeno. El sistema de descarga fue preionizado y alimentado desde un generador de Marx de dos etapas, con una capacidad de $0.0175 \mu\text{F}$, que entrega un pulso de 150 ns y 100 kV de tensión de pico, mediante una línea Blumlein de 4.5Ω de impedancia característica. El pulso de corriente tiene un "rise time" (tiempo que tarda en crecer del 10 al 90 % de su máximo) de 8 ns y 22 ns de ancho total a la mitad de su máximo. La máxima extracción de energía se logró utilizando etano, con una separación de electrodos de 3.5 cm y en régimen multilínea: el valor obtenido fue de 1 J/l , menor que el alcanzado por Gibson, pero que se estima posible de incrementar mediante el aumento de la densidad de corriente de la descarga.

Hatch [4] logró, además de una descarga altamente estable, que también fuera estable la energía del pulso de salida del láser de IIF. Utilizó para ello un electrodo de germanio policristalino de resistividad $\rho = 50 \Omega \cdot \text{cm}$. Variando la tensión de alimentación del capacitor entre 18 y 30 kV logró extraer del medio activo (con un volumen de 0.042 litros) desde 0.5 a 1.6 J/l .

Malyuta y Tolstov [5] modificaron el rol y la geometría de los electrodos. Como ánodo utilizaron germanio monocristalino de resistividad $\rho = 25 \Omega \cdot \text{cm}$

tallado en la forma sugerida por Chang [7], y como cátodo adoptaron una rejilla de bronce con tamaño de malla igual a 1 mm y 50 % de transparencia. La mezcla, de hexafluoruro de azufre con propano o butano fue preionizada con luz ultravioleta de los arcos que se provocan, previos a la descarga principal, mediante alta tensión entre un arreglo de puntas y el cátodo, lo que asegura una irradiación homogénea. Funcionando en régimen no selectivo, multilínea, con una mezcla de SF₆ y propano a 55 Torr de presión total, se obtuvieron pulsos de 220 mJ cuando el capacitor de alimentación de 0.026 μF fue cargado a 35 kV. Esto implica una extracción de energía (de acuerdo al volumen del medio activo) de 2.5 J/l y un rendimiento eléctrico de 2.2 %. Los pulsos tuvieron gran estabilidad ya que la fluctuación en sus energías no excedió el 1 %.

El láser de IIF desarrollado en el laboratorio (Raffo et al. [8]) tiene ambos electrodos de grafito policristalino de alta pureza, del mismo tipo que el utilizado como moderador en reactores nucleares. Trabaja con las mezclas típicas de SF₆ y C₃H₈ y no necesita preionización para lograr una descarga sin arcos. Para mejorar la homogeneidad del campo eléctrico entre los electrodos, éstos fueron tallados con un perfil de Rogowski. Sus dimensiones son: 3 cm de ancho, 1.7 cm de espesor y 45 cm de largo; están separados por una distancia de 1.2 cm y, en conjunto, definen un volumen excitado de aproximadamente 0.06 l. Los electrodos están montados dentro de un tubo de acrílico de sección circular de 6 cm de diámetro interno.

El tubo está cerrado por dos ventanas de fluoruro de calcio montadas en ángulo de Brewster.

Para resolver el problema de la alimentación de corriente a los electrodos, y que su distribución sea homogénea en toda la extensión de aquellos, cada electrodo fue unido mecánicamente en forma estrecha a un perfil de aluminio en forma de T. Se aseguró un contacto eléctrico muy bueno rayando las alas del perfil de aluminio que están en contacto con la superficie plana rectangular del grafito (de dimensiones 3 × 45 cm²). A su vez, los perfiles de aluminio están conectados a la fuente en dos puntos de la barra central del perfil, situados a 15 cm de cada uno de los extremos.

3.2 Excitación eléctrica y parámetros del circuito

El circuito de alimentación es el mostrado en la figura (3.1).

Consta de una fuente de tensión continua que puede entregar hasta 30kV;

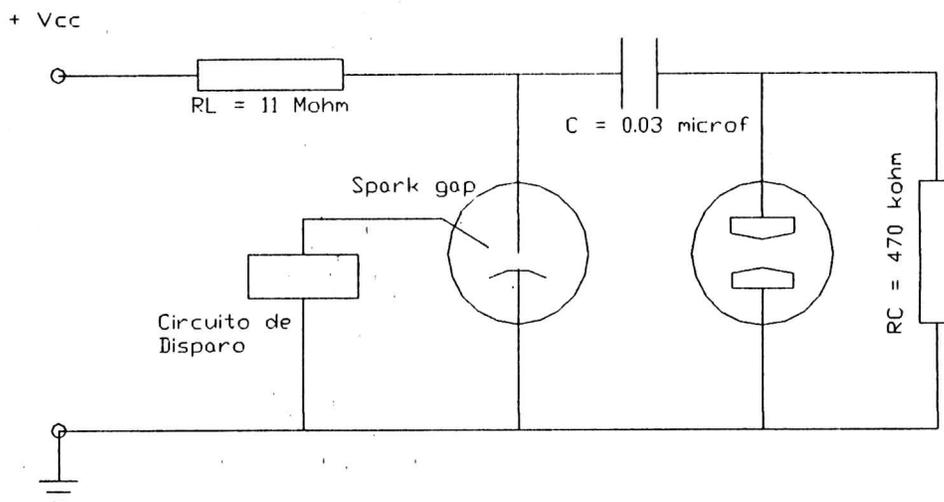


Figura 3.1: Circuito de la descarga eléctrica del láser de HF

un banco de tres capacitores de $0.01\mu F$ cada uno de forma tal que, conectándolos en paralelo se puede obtener una capacidad de $0.03\mu F$; una resistencia limitadora R_L de $11M\Omega$ para permitir la carga de los capacitores e impedir que la corriente eléctrica circule por la fuente de tensión cuando se cierra el circuito del láser; una resistencia de carga R_C de $470M\Omega$ para asegurar una diferencia de potencial entre los electrodos del láser cuando circula la corriente por la malla que contiene al spark-gap y al láser; un spark-gap con su correspondiente circuito de disparo que opera como llave para provocar la descarga entre los electrodos del láser. Con este circuito se logra un pulso de corriente de intensidad pico superior a $3kA$ y una duración del orden del microsegundo.

Con el propósito de estimar los valores de los parámetros del circuito, su inductancia y su resistencia, y determinar la amplitud y el tiempo de desarrollo del pulso de corriente, se realizó una analogía del láser con un circuito $R - L - C$ [9], tal como se indica en la figura (3.2).

En ella se muestra el circuito equivalente que incluye a los capacitores de alimentación cargados a la tensión V dada por la fuente, el circuito de disparo dado por la inductancia L (suma de la inductancia debida al área encerrada por el cableado y la correspondiente a la bujía de encendido o spark gap) y la resistencia R (suma de la correspondiente al cableado más la del spark gap) en serie con los capacitores; y el láser simulado por un paralelo

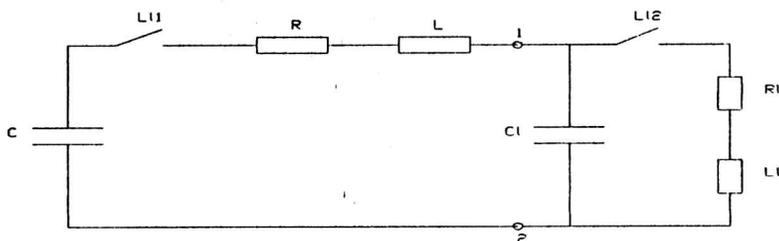


Figura 3.2: Circuito equivalente del láser y la descarga

de inductancia L_l , resistencia R_l y capacidad C_l en serie con lo anterior. En funcionamiento el circuito tiene dos estados: uno comienza en $t = 0$ cuando el spark-gap comienza a conducir (se cierra la llave Ll_1); el otro cuando se cierra la llave Ll_2 , o sea cuando se inicia la conducción entre los electrodos del láser, que sucede a un tiempo $t = \tau_d$ que, según se observa experimentalmente, es inferior a $1\mu s$.

Cortocircuitando los puntos 1 y 2 de la figura (3.2) y conociendo el pulso de corriente, es posible determinar los valores de L y R . Experimentalmente se cortocircuitó la cavidad del láser con un cable grueso y, mediante una bobina de Rogowski (de inductancia de $2.25\mu Hy$) conectada a un osciloscopio, se registró el pulso de corriente en el circuito. De aquí se determinó el período del pulso de corriente y, por análisis del circuito $R - L - C$ resultante, se obtuvieron los valores de L y R . Con la capacidad $C = 0.03\mu F$ y una presión de nitrógeno de $1.2 atm$ en el spark gap, dichos valores son:

$$R = 0.79\Omega \quad L = 0.87\mu Hy \quad (3.1)$$

Registrando nuevamente el pulso de corriente en las condiciones de operación del láser, representado por el circuito completo de la figura (3.2), se obtiene otro circuito $R - L - C$, donde C es nuevamente la capacidad total de los capacitores de alimentación (igual a $0.03\mu F$) pues se desprecia la capacidad calculada del láser $C_l \sim 5pF$. Por diferencia entre los nuevos valores de resistencia e inductancia totales hallados y los dados en la ecuación (3.1), es posible calcular R_l y L_l . Los valores obtenidos fueron los siguientes:

$$R_l = 0.45\Omega \quad L_l = 0.06\mu Hy \quad (3.2)$$

La resistencia R de la bujía de encendido depende de la presión del gas en su interior. De igual forma, la resistencia equivalente R_l del láser depende de la presión de la mezcla laser en el interior de la cavidad.

Conocidos estos parámetros, con una capacidad total de $0.03 \mu F$ y una tensión inicial de $20 kV$, se simuló el comportamiento del circuito equivalente completo mediante el programa SPICE (versión 2G.1) disponible en el Centro de Cálculo de la FIUBA. Para los primeros $500 ns$ se obtuvieron los valores de intensidad de corriente instantáneos $I(t)$, potencia instantánea $P(t) = I^2(t)R_l$ y energía $E(t) = \int_0^t P(t)dt$, dados en la tabla III.1.

Tabla III.1 - Comportamiento del circuito del láser.

Tiempo t (ns)	$I(t)$ (A)	$P(t)$ (MW)	$E(t)$ (J)
0	0	0	0
50	1020	0.5	0.01
100	1830	1.6	0.06
150	2530	1.9	0.17
200	2920	3.8	0.34
250	3040	4.2	0.55
300	2890	3.8	0.75
350	2500	2.8	0.91
400	1923	1.7	1.02
450	1290	0.7	1.08
500	450	0.1	1.09

Extendiendo la simulación hasta tiempos del orden de los $5 \mu s$ (en los que la intensidad de corriente en el gas ha descendido a menos de un 5 % de su valor máximo) se puede obtener la energía total disipada en el gas E_g :

$$E_g = \int_0^{\infty} I^2(t) \cdot R_l \cdot dt \quad (3.3)$$

cuyo valor resulta ser $E_g = 2.2 J$.

A una presión de trabajo de $50 Torr$ de SF_6 hay del orden de $10^{20} - 10^{21}$ moléculas presentes en el volumen activo ($\sim 54 cm^3$). En los primeros $250 ns$ de la descarga se entregan al gas $0.55 J$ lo cual alcanza para disociar el 1 % de las moléculas de SF_6 , ya que la energía captada por el C_3H_8 es despreciable. Esta población de aproximadamente 10^{18} átomos de flúor es sobradamente suficiente para construir el pulso láser. Esto explica que este último se produzca, tal como se observa experimentalmente, aún antes de que finalice el pulso de corriente. De la figura 3.3, elaborada a partir de una

fotografía tomada del osciloscopio, se infiere que entre el pulso de corriente y el pulso láser hay un retardo inferior a los 200 ns, lo cual confirma la concordancia entre la observación y el cálculo.

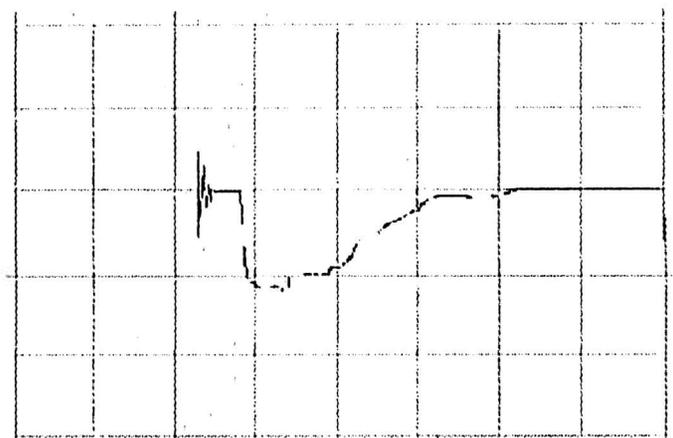


Figura 3.3: Fotografía del pulso de salida del láser de *HF*. Escala horizontal: 0.2 $\mu\text{seg}/\text{div}$. Escala vertical: 0.5 V/div

Con el propósito de disminuir el tiempo de oscilación del pulso de corriente y aumentar la velocidad de deposición de la energía de los capacitores en el medio gaseoso, se realizó una modificación general a la geometría del circuito, reduciendo al máximo la longitud de los conductores y el área encerrada por éstos, [10]. El problema principal lo constituye la inductancia, ya que la misma se forma debido a que el flujo total de corriente en un lazo imaginario que rodea a las secciones específicas del circuito, no es nulo. La principal fuente de inductancia parásita son los capacitores (su geometría está diseñada para trabajar sin riesgos con tensiones de hasta 35 kV) por la forma de cilindro alargado que poseen y las altas densidades de corriente que soportan. Para disminuir la inductancia se los encerró en una caja de cobre, formando un equivalente coaxial del banco de capacitores y tomando la “entrada” del mismo lado que la “salida”. Con esta nueva disposición geométrica el período del pulso de corriente fue de 0.88 μs y se logró reducir el valor de L en un 30 % y el de R en un 10 %. Como se verá más adelante, esta reducción de

la inductancia no modificó la potencia de salida del láser.

3.3 Formas de operación del láser

El dispositivo láser desarrollado en el Laboratorio fue operado tanto en forma multilínea como sintonizado.

Para la operación multilínea el espejo de reflexión total utilizado fue de berilio-cobre, con radio de curvatura de 8 *m*, mientras que el de acople fue alternativamente de silicio (transmitancia de 55 %) o de germanio (transmitancia de 50 %), ambos con radio de curvatura de 10 *m*. En estas condiciones, el láser funcionó siempre mediante una cavidad estable. La detección del pulso láser y su evolución temporal se logró con un detector de arseniuro de indio marca Judson, modelo J-12 A, que trabaja a temperatura ambiente, con máxima respuesta a una longitud de onda de 3.4 μm y área activa de 2 *mm* de diámetro. En la figura 3.3 se muestra la forma del pulso multilínea, obtenida para una mezcla de 50 *Torr* de SF₆ y 4 *Torr* de C₃H₈, con la fuente de alimentación operando a 20 *kV* y con tres capacitores en paralelo (0.03 μF). Se fotografió con película Polaroid tipo 667 con una sensibilidad de 3000 ASA, desde la pantalla de un osciloscopio Tektronix serie 7000. El osciloscopio fue disparado con el pulso de corriente. El ancho medio del pulso es de ~ 500 *ns*.

Para el funcionamiento sintonizado, se reemplazó el espejo de reflexión total por una red de difracción marca ptr, modelo SF 900, con reflexión preferencial (*blaze*) en 2.8 μm , de 7200 líneas por pulgada (~ 283 por *mm*), con dispersión angular (en montaje Littrow) de 50 $\text{\AA} / \text{mm}$ y eficiencia relativa del 92 % en la reflexión de la componente perpendicular del campo eléctrico a la frecuencia de "*blaze*". La red se montó con el rayado perpendicular a la dirección de polarización del campo eléctrico (perpendicular al plano de las ventanas del tubo que están en ángulo de Brewster) sobre un soporte que le permite rotar (alrededor de un eje paralelo al rayado) mediante el desplazamiento de un tornillo micrométrico. Está dispuesta en montaje Littrow y, mediante rotación alrededor de su eje, se han sintonizado las siguientes líneas en las que emite el láser de HF: 1*P*(5), 1*P*(6), 1*P*(7), 1*P*(8), 2*P*(2), 2*P*(3), 2*P*(4), 2*P*(5) y 3*P*(2). La verificación se realizó analizando la emisión de salida con otra red de difracción.

En la operación del láser en una sola línea se utilizaron los espejos de acople ya mencionados, de forma tal que la cavidad es del tipo estable. Para asegurar el funcionamiento en una única línea se tuvo en cuenta que para la

separación espectral entre las transiciones $\Delta\lambda$, se debe cumplir:

$$\Delta\lambda > \frac{\lambda}{2 \tan i} \frac{\sqrt{\lambda/L}}{5} \quad (3.4)$$

donde λ es la longitud de onda de la transición, i es el ángulo de incidencia del haz sobre la red de difracción medido desde la normal y L es la longitud de la cavidad entre espejos. Además se conoce, a partir del criterio de Rayleigh por el cual dos líneas espectrales están resueltas si el máximo central del modelo de difracción de la primera cae sobre el primer mínimo del modelo de difracción de la segunda, que el poder de resolución teórico de la red es

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = Nn \quad (3.5)$$

en la que n es el orden de difracción y N el número de rendijas de la red.

Incorporando (3.5) en (3.4) se obtiene el criterio a seguir para la separación entre el espejo y la red, en función de la longitud de onda y del número de rendijas involucradas. Dado el diámetro del espejo de acople expuesto a la radiación en el dispositivo del Laboratorio, es suficiente, para todas las longitudes de onda, tomar una longitud $L \geq 1.5 m$. La longitud adoptada fue mayor.

3.4 Energía del pulso de salida

En funcionamiento multilínea se verificó la energía entregada en cada pulso del láser, para distintas mezclas, diferentes configuraciones de los capacitores de alimentación y distintas tensiones de la fuente. La mezcla óptima, tanto por la energía entregada como por la calidad de la descarga, se obtuvo con 50 Torr de SF_6 y 4 Torr de C_3H_8 . Con 20 KV de tensión entre electrodos, la energía del pulso de salida es de alrededor de 40 mJ con un ancho temporal de 0.5 μs . El agregado de He no mejoró la descarga ni entregó más potencia a diferencia de lo observado por otros investigadores. Esto ratifica lo expresado en el capítulo 2 acerca de las características particulares que tiene cada dispositivo láser de HF. En la figura (3.4) se observa la energía de los pulsos (medida con un medidor de energía marca Scientech modelo 362, cedido por CITEFA) para la mezcla señalada, en función de la tensión de la fuente y de la capacidad utilizada.

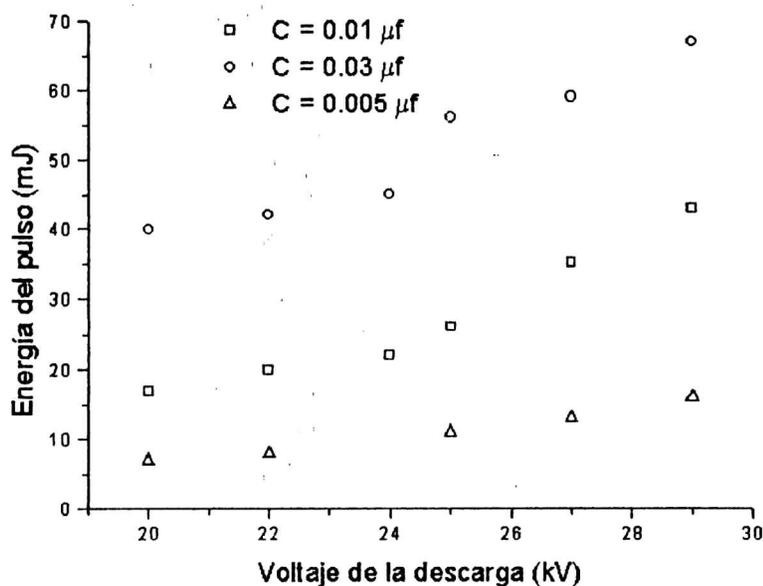


Figura 3.4: Energía por pulso en funcionamiento multilínea para distintas tensiones de la descarga y diferentes capacidades.

En la figura (3.5) se muestra la eficiencia del láser tomada como el cociente entre la energía del pulso y la energía eléctrica entregada por los capacitores.

Esta eficiencia, constante para distintos valores de la tensión de trabajo, es mayor para la capacidad de $0.01 \mu F$ y aproximadamente igual a 0.8 %. En caso de definir la eficiencia relativa a la energía entregada al gas, tomando el valor de esta última obtenido en la ecuación (3.3) a partir del modelo circuital, se obtiene un valor en torno a 1.8 %. Dado que el volumen activo no excede de 60 cm^3 , la extracción de energía es de 1 J/l .

Sintonizado en una línea, la energía por pulso es de aproximadamente 15 mJ y de $0,2 \mu s$ de ancho temporal.

3.5 Simulación numérica del láser de HF

La simulación por computadora del láser de HF iniciado a partir de la reacción de un donador de flúor con H_2 en una descarga eléctrica, ha permitido entender con claridad la cinética de las reacciones y los procesos de transferencia de energía que involucran a las poblaciones de F, H, F_2 , H_2 y HF [11]

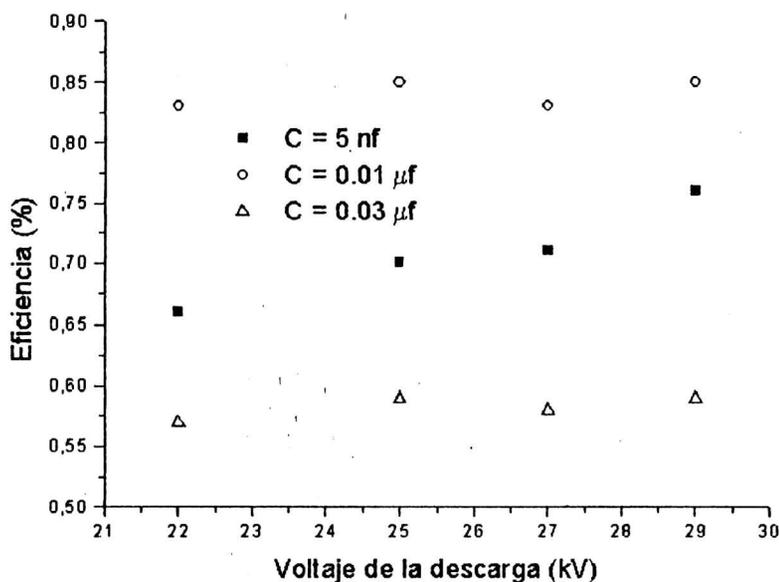


Figura 3.5: Eficiencia de la energía entregada por el pulso láser en función del voltaje de la descarga.

a [13].

En el estudio de los factores que determinan la energía de salida del pulso láser de IIF generado por una descarga eléctrica en una mezcla de SF_6/H_2 , Lyman desarrolló [14], para la cinética de las reacciones químicas, un modelo de veintiocho ecuaciones de variación de las concentraciones de las sustancias que intervienen, con el cual determinó la variación de la energía de salida del láser en función de la fracción molar de H_2 y la forma del pulso en excelente concordancia con los resultados experimentales de Wenzel et al., [15] a [17].

Con el mismo objetivo, Mosquera et al. [18], desarrollaron un modelo de la cinética de las reacciones entre el SF_6 y el C_3H_8 que, mediante una descarga eléctrica, dan origen al láser de IIF. Los resultados obtenidos para la energía y la forma del pulso de salida concuerdan con los registrados experimentalmente con el dispositivo láser diseñado en el Laboratorio, que se encuentran expuestos en los puntos precedentes de este capítulo. Del cálculo surge que el láser se dispara antes de finalizado el pulso de corriente y que, al disminuir la temperatura de entrada de la mezcla gaseosa, se verifica un aumento significativo de la potencia espectral del pulso láser, en coincidencia con la experiencia.

3.5.1 Determinación de las poblaciones

El modelo propuesto consta de doce ecuaciones de variación temporal de las concentraciones de las sustancias reaccionantes, SF_6 y C_3H_8 , y de los productos de la reacción. Se intentó incluir en el modelo sólo aquellas reacciones que pueden contribuir significativamente a la energía de salida del láser, en particular todas aquellas reacciones que regeneran el SF_6 . Esto llevó a omitir reacciones de baja velocidad de reacción (como por ejemplo las reacciones inversas) que, como luego se comprobó a través del cálculo, tienen muy poca incidencia en el resultado final. Se supuso una composición homogénea de la mezcla gaseosa. Se ignoraron efectos tales como formación de arcos durante la descarga eléctrica, gradientes de temperatura, difusión hacia las paredes, etc., que alteran el medio durante la reacción.

Hay varias especies neutrales que fueron excluidas del modelo y que pueden estar presentes en los gases reaccionantes. Algunas de estas son SF_3 , SF_2 , SF , S_2F_2 , F_2 , S , S_2 , y S_3 . Ninguna de estas especies son obtenibles por descomposición térmica del SF_6 (ref. de Lyman 17 a 19) pues, en las condiciones de la descarga, la máxima temperatura vibracional obtenida para el SF_6 es menor que 1000°K . También es probable que el tiempo de duración de la descarga (de aproximadamente $1\ \mu\text{s}$) sea insuficiente para que se manifieste la secuencia de procesos elementales para su formación. Otra posible fuente de formación de estas especies es la sustracción de un átomo de fluor del SF_n por hidrógeno atómico presente en el medio, originado en la descomposición del C_3H_8 por impacto electrónico, y que da origen a HF y SF_{n-1} . Sin embargo, esta clase de reacción es muy lenta para temperaturas de traslación inferiores a 1000°K [19]. Entonces, la única fuente de producción significativa de fluoruros con menos de 6 átomos de fluor, sería a partir de reacciones que involucren electrones e iones. Mediante cromatografía de gases, [17], el único producto identificado de la descomposición del SF_6 fue el SF_4 , como también que se consume menos del 5 por ciento del SF_6 en cada disparo del láser. Por estas razones se concluyó que los únicos fluoruros menores producidos en cantidades significativas son SF_5 y SF_4 ; son creados por impacto electrónico en el SF_6 , ya que la energía necesaria para romper la molécula de SF_6 liberando un átomo de fluor, [20], es de 3.1eV .

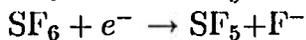
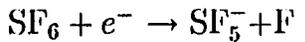
De los iones formados en la descarga, sólo fueron consideradas las poblaciones de aquellos que pueden jugar un rol importante en la química, el transporte de cargas y la termodinámica de la descarga eléctrica. Los tres iones negativos incluidos en el modelo pueden originarse por captura electrónica del SF_6 o por transferencia de carga. Las afinidades electrónicas del SF_6 , SF_5 y F son, respectivamente: 1.49eV , 3.64eV [21] y 3.448eV [22]. Estos tres iones han sido observados en investigaciones de captura de electrones

de baja energía por SF₆, [23], [24]. Son también las especies negativas dominantes observadas en la investigación de interacción de SF₆ con electrones de hasta 45eV [25], a diferencia del SF₄⁻ que no fue observado, por lo que no fue incluido en el modelo.

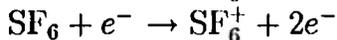
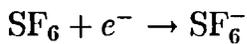
Otro posible ión negativo es el IIF⁻ que fue excluido por ser inestable [28].

Las reacciones consideradas [14], [26], [27], son:

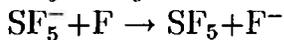
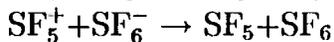
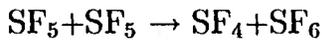
1. las de ruptura del SF₆ por colisión con los electrones de la descarga:



(la primer reacción es más probable que la segunda pues el átomo de flúor pierde más rápidamente el electrón capturado que en el caso de un sistema de átomos fuertemente acoplados como el SF₅, ya que la energía debida a la captura del electrón es compartida por los muchos grados de libertad de la molécula compleja)



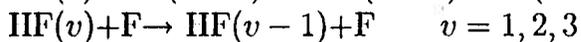
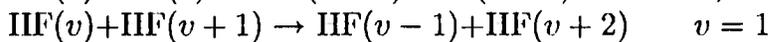
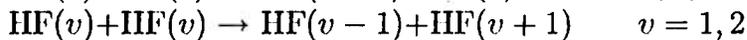
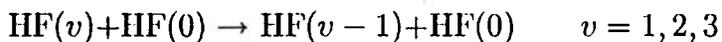
2. las que tienden a restablecer la población de SF₆ y modifican la de F:



3. las que producen el IIF⁺ excitado:



4. las de desexcitación del HF por colisiones con otras moléculas de HF en igual o diferente nivel vibracional:



Se despreció la desactivación del IIF⁺ por colisiones con las otras especies [29], pues la velocidad de las mismas es muy pequeña en comparación a la desactivación por colisiones IIF⁺-IIF⁺.

Las ecuaciones que dan cuenta de la evolución temporal de las especies presentes, son de la forma:

$$\frac{dc_i}{dt} = -k_d c_i c_j + k_i c_n c_p \quad (3.6)$$

donde k es el coeficiente de velocidad de la reacción (d : directa; i : inversa); c_i y c_j son las concentraciones de todas las especies reaccionantes, c_n y c_p son las concentraciones de las especies producidas por la reacción: $c_i + c_j \rightarrow c_n + c_p$. Los procesos de recombinación se despreciaron pues son de pequeña probabilidad, debido a la baja presión de trabajo y a la breve duración de la descarga.

Para la reacción $C_3H_8 + F \rightarrow C_3H_7 + HF(v)$, con $v = 0, 1, 2, 3$, se tomaron los mismos coeficientes de velocidad de reacción que para las reacciones $H_2 + F \rightarrow HF(v) + H$ donde $v = 0, 1, 2, 3$. Esto fue posible por la similitud entre los valores de los respectivos coeficientes, siendo ligeramente mayores los coeficientes de velocidad de la reacción del flúor con el propano que con la molécula de hidrógeno.

Conocidas las condiciones iniciales de las poblaciones de las sustancias reaccionantes, se determinó la variación de las producidas por la reacción, [30], durante el lapso de tiempo en que ocurre la emisión láser, aproximadamente $0.5 \mu s$, tal como se muestra en las figuras (3.6), (3.7), (3.8), (3.9), (3.10) y (3.11).

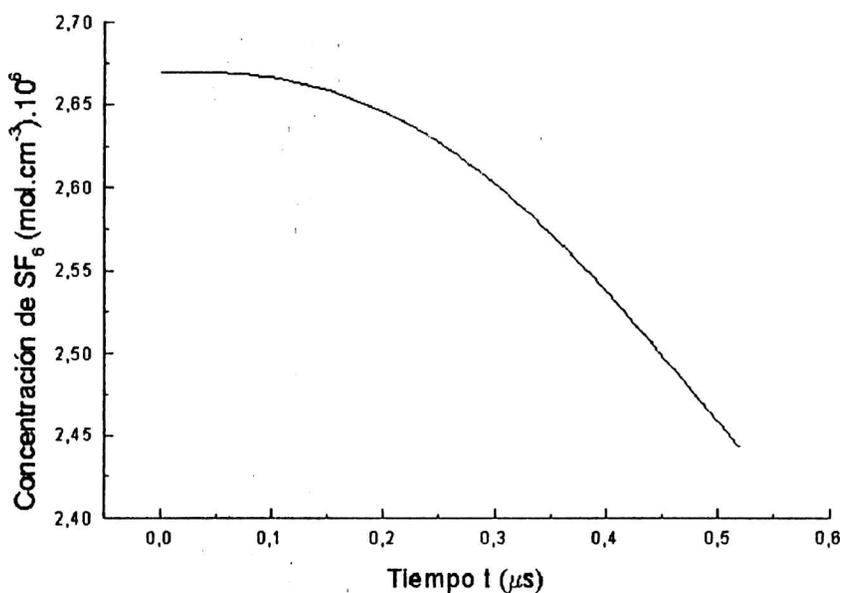


Figura 3.6: Concentración de SF_6 vs tiempo

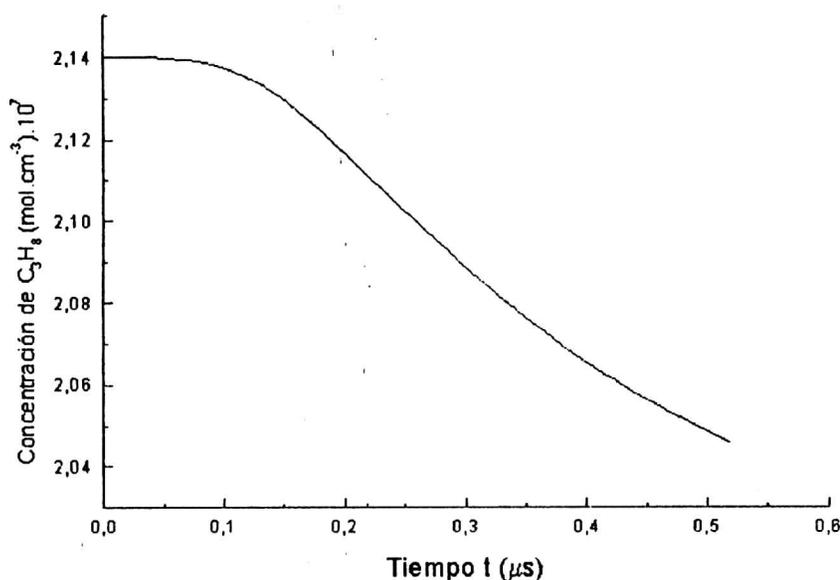


Figura 3.7: Concentración de C₃H₈ vs el tiempo

3.5.2 Temperaturas electrónica y traslacional

La determinación de la temperatura electrónica es muy importante pues está vinculada a aquellas ecuaciones que dan cuenta de la transferencia de energía de los electrones de la descarga a las sustancias reaccionantes mediante choques inelásticos. La temperatura traslacional es necesaria para la determinación de las constantes de velocidad de las reacciones químicas.

Para determinarlas se supuso que, dentro del estado de no equilibrio del sistema, coexisten subsistemas próximos al equilibrio termodinámico. Se consideró que los electrones obedecen a la distribución de Maxwell-Boltzman, debido a que la sección eficaz de choque inelástico tiene un valor significativo sólo en las vecindades de la energía de disociación de un átomo de flúor de la molécula de SF₆. Más allá de los valores más cercanos a la energía de disociación, la sección eficaz de colisiones inelásticas de electrones con moléculas es sumamente pequeña, de forma tal que entonces predominan los choques elásticos.

Igualando la derivada respecto del tiempo de la energía total del plasma electrónico (al que se supone con un comportamiento de gas ideal con la distribución de Maxwell-Boltzmann) dada por el principio de equipartición, a una fracción de la potencia que entrega la descarga disipada en el gas, se

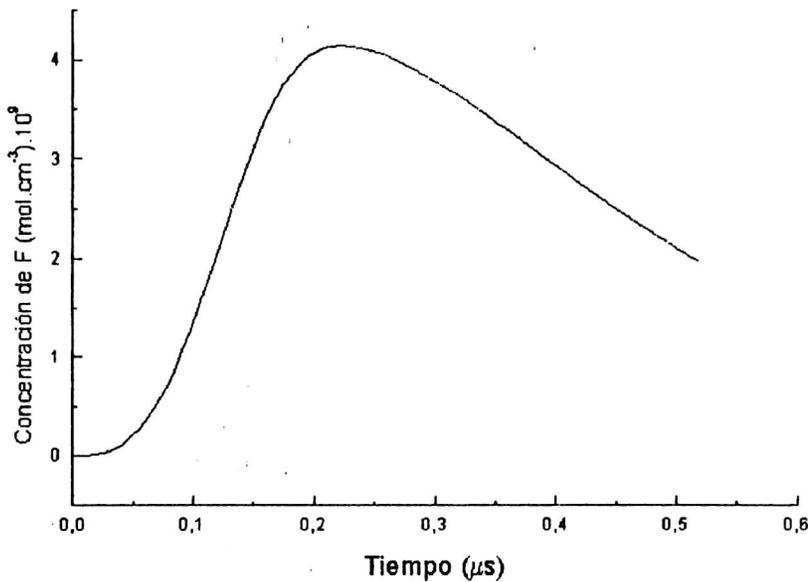


Figura 3.8: Concentración de flúor vs tiempo

obtiene

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{3}{2} k T_e(t) n_e(t) V \right] = \varepsilon I^2 R_l \quad (3.7)$$

donde k es la constante de Boltzmann, V es el volumen ocupado por el medio activo en cm^3 , $I(t)$ es la intensidad de la corriente durante la descarga, ε es una medida de la eficiencia del disparo y $n_e(t)$ es el número de electrones por unidad de volumen que, al tiempo t , ha ingresado a la zona de la descarga:

$$n_e(t) = \int_{t_0}^t I(\tau) d\tau + n_e(t_0) \quad (3.8)$$

El límite inferior de la integral se toma distinto de cero porque en el instante inicial, si bien existe una densidad electrónica, no es posible determinarla con suficiente precisión. Esta densidad de electrones es relativamente pequeña debido a la elevada electronegatividad del hexafluoruro de azufre. La elección de t_0 está sujeta a otras consideraciones. Tanto la intensidad de corriente $I(t)$ como la eficiencia ε fueron determinadas a partir de valores experimentales. $I(t)$ fue aproximada por un polinomio por el método de cuadrados mínimos

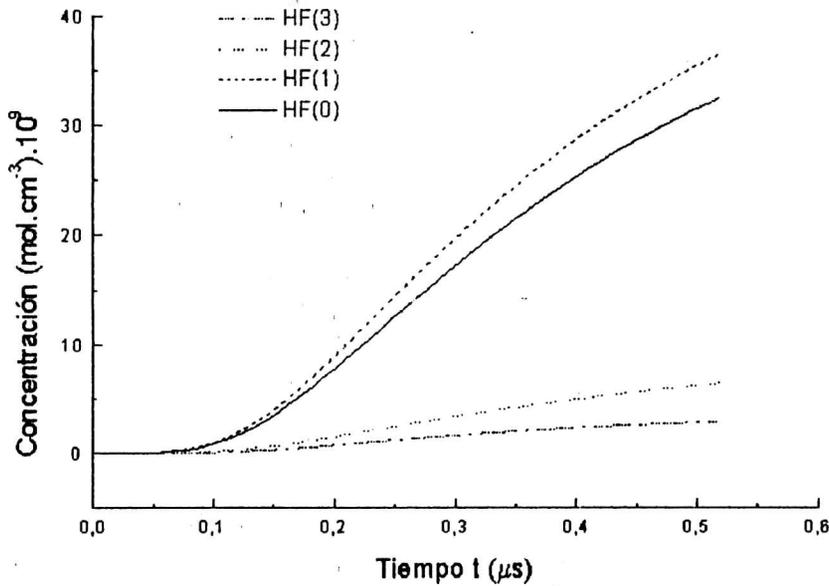


Figura 3.9: Concentraciones de HF(0), HF(1), HF(2), HF(3) vs tiempo

y ε fue calculada como el cociente entre la energía característica del pulso láser cuando se opera en forma multilínea y la energía total entregada por la fuente de tensión. En nuestro caso el rendimiento ε fue de 0.6 %. El cálculo de la resistencia óhmica a través de los gases durante la descarga, considerada constante, dio un valor de $R_l = 0.45 \text{ ohm}$ tal como fue desarrollado en el punto 2 de este capítulo. La expresión de la temperatura electrónica T_e así obtenida, en función del tiempo, es:

$$T_e(t) = \left[A_1 \int_{t_0}^t I^2 dt + A_2 \right] n_e^{-1}(t) \quad (3.9)$$

donde A_1 y A_2 son constantes. Las expresiones de A_1 y A_2 son:

$$A_1 = \frac{2 \varepsilon R_l}{3 V k} \quad A_2 = T_e(t_0) n_e(t_0) \quad (3.10)$$

A_2 se determina suponiendo que en el instante t_0 , con $t_0 = 10 \text{ ns}$, dada la enorme aceleración que experimentan los electrones de la descarga, existe ya una fracción $n_e(t_0)$ de electrones que tienen una energía igual al 90%

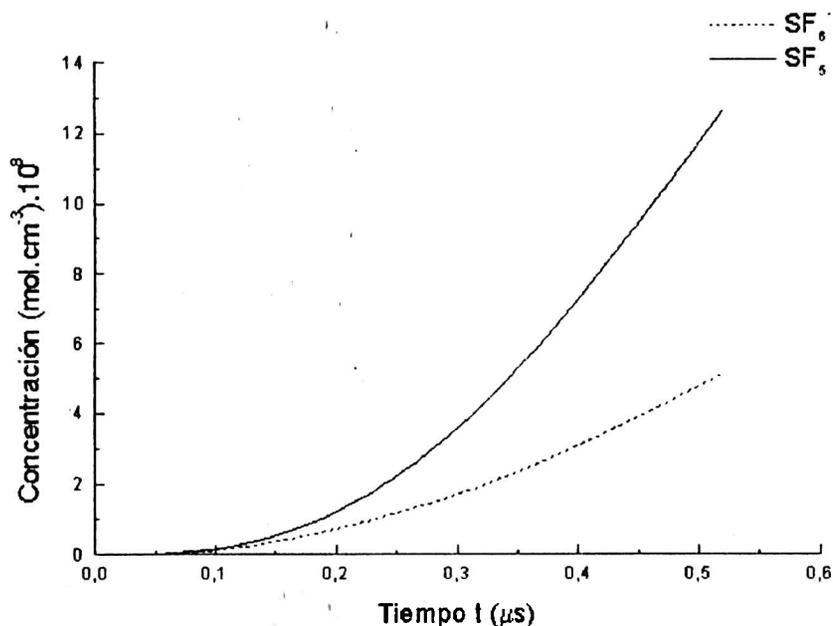


Figura 3.10: Concentraciones de SF₅ y SF₆⁻ vs el tiempo

de la energía necesaria para romper la molécula de SF₆ y liberar un átomo de flúor. Esta energía está determinada en 3.1eV, lo que equivale a una temperatura electrónica aproximadamente igual a 36000 °K. O sea, la primera suposición es que en t₀ la temperatura electrónica es cercana a 33000 °K. La segunda suposición es que, en t = t₀, la población de electrones considerada inicial es n_e ≈ 10⁻¹⁴ mol.cm⁻³. En realidad la determinación, aunque aproximada, de la densidad electrónica a t = 10ns es sumamente dificultosa dadas las características de no equilibrio, y sometido a cambios bruscos, en que se encuentra el medio activo al inicio de la descarga cuando aún presenta fuertes características dieléctricas. Por ello, el número n_e aproximado de la concentración inicial (a 10ns) de electrones parte de considerar que

$$n_e(t_0) = \frac{I(t_0)}{A.e.v_d} \quad (3.11)$$

donde A es el área atravesada por los electrones de la descarga, e es la carga del electrón y v_d es la velocidad de deriva de los electrones debida al campo eléctrico entre electrodos, V/d, y cuya expresión es

$$v_d = \frac{e.l.V}{d.m_e.v_t} \quad (3.12)$$

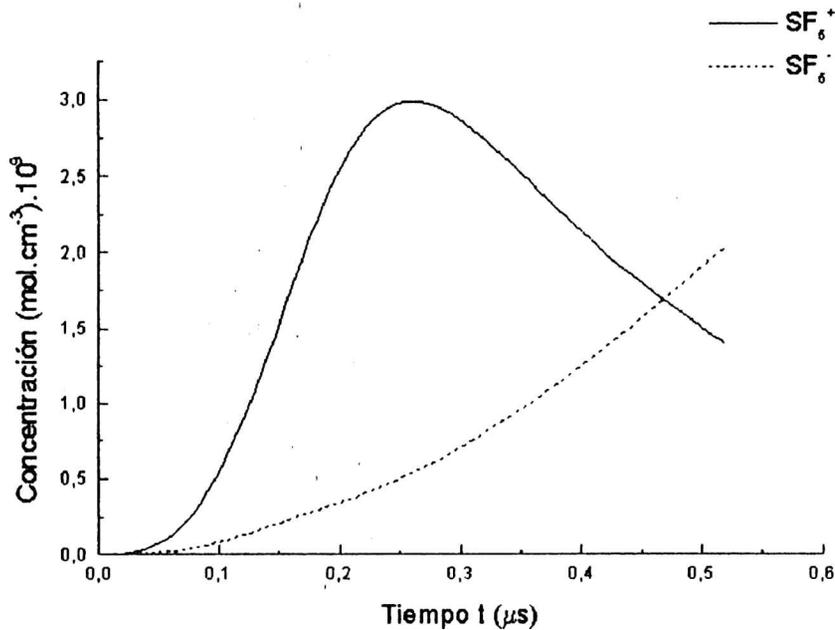


Figura 3.11: Concentraciones de SF₆⁻ y SF₆⁺ vs tiempo

Aquí m_e es la masa del electrón, l es el camino libre medio de los electrones en el gas y v_t es la velocidad termodinámica dada por

$$v_t = \left(\frac{2 \cdot k \cdot T_e}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

Suponiendo una sección eficaz de 10^{-16} cm^2 para las colisiones entre electrones y moléculas de SF₆ se obtiene $l \cong 3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}$. Tomando para la temperatura electrónica un valor de 33000° K se obtiene, de la ecuación (3.11), $n_e \cong 10^{-14} \text{ mol. cm}^{-3}$. Este valor resulta ser una pequeña fracción (un diez milésimo) de la densidad total de electrones que ingresan al medio activo cuando se completa la descarga. En la figura (3.12) se muestra $n_e(t)$.

La figura (3.13) muestra la variación de T_e en función del tiempo. Se lleva la temperatura electrónica abruptamente a cero a los 520 ns pues para ese instante de tiempo ya se produjo el pulso láser.

Se considera que a la presión de trabajo los gases se comportan como ideales. Por lo tanto se debe cumplir que:

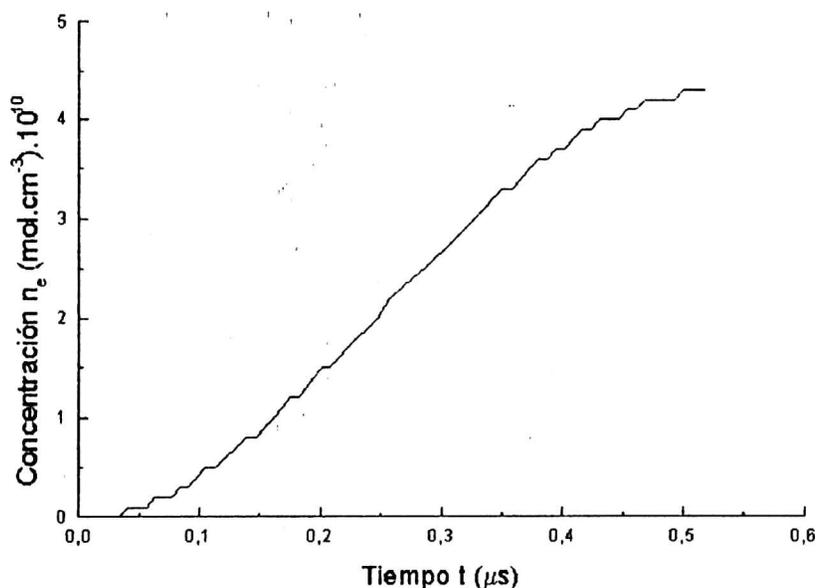


Figura 3.12: Concentración de electrones n_e vs tiempo

$$p = RT \left[\sum_i n_i(t) + \sum_\nu n(\nu, t) \right] \quad (3.14)$$

donde R es la constante de los gases, $n_i(t)$ son las poblaciones de todas las especies químicas (incluidas las del HF excitado cuando no hay láser) y $n(\nu, t)$ las correspondientes a las especies que intervienen en la generación del pulso láser, ambas en moles por unidad de volumen. Derivando la ecuación de estado (3.14) respecto del tiempo -suponiendo que la presión p es constante- se obtiene para la temperatura traslacional:

$$T_{tr}(t) = C \left[\sum_i n_i(t) + \sum_\nu n(\nu, t) \right]^{-1} \quad (3.15)$$

en la que C es una constante que se determina considerando que en $t = 0$ es $T_{tr}(0) = 300^\circ\text{K}$, temperatura de entrada de los gases constituyentes del medio activo.

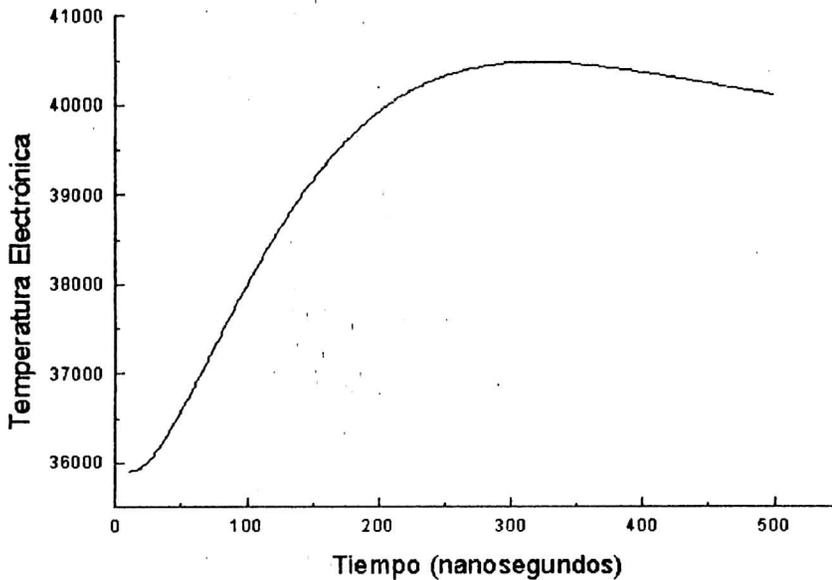


Figura 3.13: Temperatura electrónica (en °K) vs tiempo (en nanosegundos)

3.5.3 Modelo óptico y ganancia umbral

La condición umbral para la emisión láser, en la que se igualan pérdidas y ganancia, es:

$$r_1 r_2 e^{2\alpha L} = 1 \quad (3.16)$$

donde r_1 y r_2 son las reflectividades de los espejos de reflexión total y de transmitancia parcial respectivamente. L es la longitud del medio activo y $\alpha(\omega)$ es el coeficiente de ganancia, o absorción, introducido como parámetro fenomenológico en la ecuación de transferencia radiativa, dependiente del número de onda ω .

De acuerdo a la condición umbral, el incremento en la intensidad $e^{2\alpha L}$ en cada oscilación es balanceado por las pérdidas por absorción y transmisión en cada espejo. Bajo funcionamiento del láser, se designa ganancia umbral α_{th} a la determinada a partir de la ecuación $r_1 r_2 e^{2\alpha L} = 1$. En nuestro dispositivo, con $r_1 = 1$, $r_2 = 0.45$ y $L = 45 \text{ cm}$, la ganancia umbral estimada es $\alpha_{th} \approx 0.008 \text{ cm}^{-1}$.

Para una única transición vibro-rotacional ($V - R$), la expresión teórica

de la ganancia (tal como se desarrolla en el capítulo 4) se escribe:

$$\alpha(v, j, m) = \left(\frac{h}{4\pi} \right) \omega(v, j, m) \phi(\omega) B(v, j, m) (2j + 1) \times \\ \times \left[\frac{n(v+1)}{Q_{rot}^{(v+1)}} \exp\left(-\frac{hc E(v+1, j+m)}{k T} \right) - \frac{n(v)}{Q_{rot}^{(v)}} \exp\left(-\frac{hc E(v, j)}{k T} \right) \right] \quad (3.17)$$

en la cual $N(v+1)$ y $N(v)$ son, respectivamente, las densidades numéricas de los estados vibracionales superior ($v+1$) e inferior (v) de la transición y a las que se asignó la distribución de Maxwell-Boltzman, [31]; h es la constante de Planck; j es el número cuántico rotacional; $m = -1$ para la rama P ; $B(v, j, m)$ es el coeficiente de Einstein de emisión estimulada para la transición; $\phi(\omega)$ es el factor forma de línea (lorentziano, pues a las presiones de trabajo, $\geq 50 \text{ torr}$, el ensanchamiento es colisional); $(2j + 1)$ es la degeneración; k es la constante de Boltzmann; T es la temperatura absoluta; $Q_{rot}^{(v)}$ es la función de partición rotacional para el nivel vibracional v y está dada por:

$$Q_{rot}^{(v)} = 1 + \sum_{j=1} (2j + 1) \exp\left(-\frac{hc E(v, j)}{k T} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (3.18)$$

donde $E(v, j)$ es la energía rotacional dada por:

$$E(v, j) = \sum_{j=1} \sum_{l=0} Y_{lj} \left(v + \frac{1}{2} \right)^l [j(j+1)]^j \quad (3.19)$$

Y_{lj} son los coeficientes de Dunham para la molécula de HF expresados en cm^{-1} , [32]. Y_{01} es el término que da la aproximación al rotador rígido. En la medida en que se incrementa la temperatura, la función de partición rotacional tiende al límite clásico:

$$Q_{rot}^{(v)} = \frac{kT}{hc\sigma [Y_{01} + Y_{11} (v + \frac{1}{2})]} \quad (3.20)$$

donde el factor de simetría, σ , es igual a la unidad para la molécula de HF . Este límite para $Q_{rot}^{(v)}$ tiene un margen de error del 3% para todos los niveles vibracionales del HF menores a $v = 10$ cuando la temperatura excede los 300°K . La energía vibracional está dada por

$$G(v) = \sum_{l=1} Y_{l0} \left(v + \frac{1}{2} \right)^l \quad (3.21)$$

En esta expresión está incluida la energía del punto cero y las correcciones anarmónicas están dadas por los términos Y_{20}, Y_{30}, \dots . Las posiciones de los centros de línea de las transiciones $V - R$ en el espectro fundamental de una molécula diatómica están dados por:

$$\omega_c(v, j, m) = G(v+1) - G(v) + E(v+1, j+m) - E(v, j)$$

$$v = 0, 1, \dots; \quad \text{si } m = -1 \quad j = 1, 2, \dots; \quad \text{si } m = 1 \quad j = 0, 1, \dots \quad (3.22)$$

Este cálculo de la ganancia se efectuó para determinar el instante de tiempo en que cada línea de emisión del láser de HF alcanza la ganancia umbral.

3.5.4 Razón entre la potencia emitida y la total

Para el cálculo de la energía y la potencia del pulso láser es necesario determinar la razón f entre la intensidad de salida I_2 y la intensidad resultante de sumarle a ésta, la absorbida por los espejos, $(I_1 + I_2)_{abs.}$. Con la definición anterior, esta razón está dada por:

$$f = \frac{I_2}{I_2 + (I_1 + I_2)_{abs.}} = \frac{t_2 (r_1)^{1/2}}{a_1 (r_2)^{1/2} + (a_2 + t_2) (r_1)^{1/2}} =$$

$$= \frac{t_2 (r_1)^{1/2}}{\left[(r_1)^{1/2} + (r_2)^{1/2} \right] \left[1 - (r_1 r_2)^{1/2} \right]} \quad (3.23)$$

donde a_i y t_i son las absorptividades y transmitividades de ambos espejos, respectivamente. En nuestro caso, el valor de f varía entre 0.54 y 0.86, de acuerdo a las características de reflectividad y transmitancia de los espejos que conforman la cavidad resonante.

3.5.5 Energía y potencia emitidas

La potencia P por unidad de volumen (este último dado en cm^3) del pulso para una línea del láser, está relacionada con la variación de la población del HF en el nivel v (que será designada como χ_{rad}) causada por la acción láser en la transición $(v+1, j+m) \rightarrow (v, j)$. P puede ser expresada como la variación temporal de la densidad de energía $E(t, v)$ y está dada por:

$$P(t) = \frac{dE(t, v)}{dt} = f \alpha I \quad (3.24)$$

en la que I es la intensidad promedio dentro de la cavidad, α es la ganancia de la transición y f el factor de acople, razón de la potencia de salida de la línea láser a la potencia de salida más la absorbida por el espejo. Emanuel demostró, [33], que la relación entre la intensidad I dentro de la cavidad y la variación de las poblaciones que dan origen al láser es:

$$\chi_{rad}(v) = \frac{\alpha(v, j, m) I(v)}{hcN_A \omega_c(v, j, m)} \quad (3.25)$$

de forma tal que es posible calcular la densidad de energía integrando la expresión de la potencia:

$$E(t, v) = hcN_A f \int_0^t \omega_c(v, j, m) \chi_{rad}(t', v) dt' \quad (3.26)$$

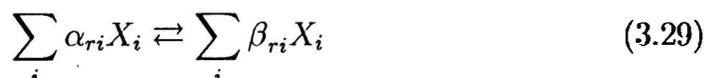
teniendo en consideración que ω_c es la inversa de la longitud de onda de la transición considerada y N_A es el número de Avogadro. A $\chi_{rad}(v)$, que representa el efecto de la emisión estimulada más la absorción, se lo conoce a partir de las poblaciones de las especies excitadas. La variación temporal de la población total del nivel v es:

$$\frac{dn(v)}{dt} = \chi_{ch}(v) + \chi_{rad}(v) - \chi_{rad}(v-1) \quad (3.27)$$

Este es un conjunto de ecuaciones acopladas ya que, para conocer $\chi_{rad}(v)$ es necesario conocer $\chi_{rad}(v-1)$. Esto implica una ecuación para cada valor de v desde 0 hasta su valor máximo. Al reemplazar $\chi_{rad}(v)$ por su expresión, se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{dn(v)}{dt} = & \chi_{ch}(v) + \frac{1}{hcN_A} \sum_j \frac{\alpha(v, j, m) I(v, j)}{\omega_c(v, j, m)} \\ & - \frac{1}{hcN_A} \sum_j \frac{\alpha(v-1, j, m) I(v-1, j)}{\omega_c(v-1, j, m)} \end{aligned} \quad (3.28)$$

en la cual $n(v)$ representa las poblaciones correspondientes a las distintas especies químicas que dan origen al pulso láser y $\chi_{ch}(v)$ corresponde a la variación temporal, por razones de cinética química, de la población de la especie que puede amplificar en el nivel v , cuando aún no hay pulso láser. En general, todas las reacciones químicas se pueden escribir como



donde X_i representa todas las especies n_i o $n(v)$; α_{ri} y β_{ri} son los coeficientes estequiométricos de la reacción; la suma es sobre todas las especies incluyendo los catalizadores si los hubiera. Las especies no involucradas en la reacción tienen $\alpha_{ri} = \beta_{ri} = 0$. Las ecuaciones que dan la variación de las concentraciones con respecto al tiempo para las especies que no amplifican están dadas por

$$\frac{dn_i}{dt} = \chi_{ch}(i) = \sum_r (\beta_{ri} - \alpha_{ri}) L_r \quad (3.30)$$

en la que la sumatoria se extiende a aquellas reacciones que alteran a n_i , y L_r es

$$L_r = k_{fr} \Pi_j (n_j)^{\alpha_{rj}} - k_{br} \Pi_j (n_j)^{\beta_{rj}} \quad (3.31)$$

con coeficientes de velocidad de la reacción directa e inversa k_{fr} y k_{br} respectivamente. Cuando hay emisión láser la ecuación que define al χ_{ch} se introduce en la ecuación (3.28) que permite calcular $dn(v)/dt$. En el instante en que la ganancia alcanza el valor de la ganancia umbral, $\chi_{rad}(v)$ deja de ser cero y comienza a crecer.

3.5.6 Determinación de $\chi_{rad}(v)$

Para determinar $\chi_{rad}(v)$ es además necesario tener en cuenta las variaciones de energía debida a los intercambios de calor equivalente involucrados en las reacciones químicas, a través de expresiones que dependen de las entalpías y de los calores específicos.

La conservación de la energía puede escribirse como:

$$h(t, v) + \frac{\sum_v E(t, v)}{f} = h_{in}(t, v) + C \quad (3.32)$$

donde h es la entalpía específica de todas las sustancias en J/cm^3 ; E es la energía del pulso láser por unidad de volumen; f es el factor de acople; h_{in} es la entalpía específica de las sustancias que dan origen a la reacción (SiF_6 y C_3H_8); C es una constante que permite tener en cuenta la posibilidad de existencia de otras formas de energía. En particular

$$h(t, v) = \sum_i H_i(T) n_i(t) \quad (3.33)$$

en la que H_i es la entalpía por mol de cada sustancia considerada en las ecuaciones de reacción y n_i es la concentración molar de cada sustancia y está dada en $mol.cm^{-3}$.

Diferenciando la ecuación de balance de energía, (3.32), se obtiene

$$dh + \frac{1}{f} \sum_{\nu} dE = 0 \quad (3.34)$$

A través de su expresión (3.33), h depende de la temperatura y el tiempo:

$$\sum_i \left[n_i \frac{\partial H_i}{\partial T} dT + H_i \frac{\partial n_i}{\partial t} dt \right] = -\frac{1}{f} \sum_{\nu} dE(t, \nu) \quad (3.35)$$

Reordenando la ecuación anterior, separando las sumatorias para las sustancias que amplifican ($n(\nu)$) y las que no lo hacen (n_i) y teniendo en cuenta que los calores específicos a presión constante (dados en $Joule.mol^{-1}.T^{-1}$) se definen como derivadas de la entalpía molar con respecto a la temperatura

$$C_{pi} = \frac{dH_i}{dT} \quad C_{pv} = \frac{dH(\nu)}{dT} \quad (3.36)$$

se obtiene

$$\left[\sum_i n_i(t) C_{pi} + \sum_{\nu} n(\nu, t) C_{pv} \right] \frac{dT}{dt} = - \sum_i H_i \frac{dn_i(t)}{dt} - \sum_{\nu} H(\nu) \frac{dn(t, \nu)}{dt} - \frac{1}{f} \sum_{\nu} \frac{dE(t, \nu)}{dt} \quad (3.37)$$

Las entalpías por mol, tanto las correspondientes a las sustancias que no emiten radiación láser H_i como las que sí lo hacen $H(\nu)$, fueron calculadas a partir de tablas [34], [35], promediando sus valores en el correspondiente intervalo de temperaturas traslacionales. Los calores específicos C_{pi} y C_{pv} se calcularon como cocientes incrementales entre la entalpía y la temperatura, en lugar de las derivadas que los definen. Reemplazando la expresión de $\chi_{ch}(i)$ queda:

$$\left[\sum_i n_i(t) C_{pi} + \sum_{\nu} n(\nu, t) C_{pv} \right] \frac{dT}{dt} = - \sum_i H_i \chi_{ch}(i) - \sum_{\nu} H(\nu) \frac{dn(t, \nu)}{dt} - \frac{1}{f} \sum_{\nu} \frac{dE(t, \nu)}{dt} \quad (3.38)$$

Introduciendo en (3.38) la expresión de la potencia se tiene:

$$\left[\sum_i n_i(t) C_{pi} + \sum_\nu n(\nu, t) C_{p\nu} \right] \frac{dT}{dt} = - \sum_i H_i \chi_{ch}(i) - \sum_\nu H(\nu) \frac{dn(t, \nu)}{dt} - hcN_A \sum_\nu \delta(\nu) \omega_c(\nu, j, m) \chi_{rad}(t, \nu) \quad (3.39)$$

donde se introdujo un factor $\delta(\nu)$ que vale uno en caso de una transición láser desde $\nu + 1 \rightarrow \nu$, y cero en caso contrario, con $\delta(-1) = 0$. O sea

$$\begin{aligned} \delta(\nu) &= 0 & \text{si } \chi_{rad}(\nu) &= 0 \\ \delta(\nu) &= 1 & \text{si } \chi_{rad}(\nu) &> 0 \end{aligned}$$

donde $\nu = 0, 1, \dots, \nu_{final} - 1$. Por conveniencia se hace $\delta(\nu_{final}) = \delta(-1) = 0$. Reemplazando en (3.39) $\chi_{rad}(\nu)$ por su expresión (3.25) y reordenando se obtiene:

$$\begin{aligned} W^{-1} &= \sum_i n_i(t) C_{pi} + \sum_\nu n(\nu, t) C_{p\nu} \\ W^{-1} \frac{dT}{dt} + \sum_{\nu=0}^{\nu_{final}} \frac{dn(t, \nu)}{dt} \left[H(\nu) + hcN_A \delta(\nu) \sum_{j=\nu}^{\nu^{(k+1)}-1} \omega_c(j) \right] &= \\ &= - \sum_i H_i \chi_{ch}(i) + hcN_A \sum_{\nu=0}^{\nu_{final}} \delta(\nu) \omega_c(\nu) \sum_{j=\nu^{(k)}}^{\nu} \chi_{ch}(j) \quad (3.40) \end{aligned}$$

Las sumas sobre j sólo se calculan cuando $\delta(\nu) = 1$, o sea cuando hay emisión láser con nivel inferior igual a ν . Al sumar sobre j se logra eliminar de las ecuaciones a los distintos χ_{rad} que intervienen desde un ν dado, que se identifica como $\nu^{(k)}$, con lo que se da cuenta de la operación del láser en forma multilínea. El vector $\nu^{(k)}$ es tal que

$$0 \leq \nu^{(1)} < \nu^{(2)} < \dots < \nu^{(2N)} \leq \nu_{final}$$

El ν_{final} es el mayor valor del nivel vibracional ν que se considera. Dado que

$$\begin{aligned} \nu^{(1)} &\text{ es el menor valor de } \nu \text{ tal que } \delta[\nu^{(1)}] = 1 \\ \nu^{(2)} &\text{ es el siguiente valor mayor de } \nu \text{ tal que } \delta[\nu^{(2)}] = 0 \\ \nu^{(3)} &\text{ es el siguiente valor mayor de } \nu \text{ tal que } \delta[\nu^{(3)}] = 1 \\ \nu^{(4)} &\text{ es el siguiente valor mayor de } \nu \text{ tal que } \delta[\nu^{(4)}] = 0 \end{aligned}$$

y así sucesivamente. Por lo tanto los valores de k que indican una transición láser son impares. De esta forma queda definido el número N .

Para resolver el sistema de ecuaciones es necesario obtener otra relación entre la derivada total de las poblaciones de las sustancias que amplifican y el χ_{ch} de las mismas. De la condición de igualdad entre pérdidas y ganancia, ecuación (3.16), (condición umbral del láser) se deduce que, durante la emisión láser

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0 \quad (3.41)$$

Por lo tanto, derivando la ecuación de la ganancia (3.17), se obtiene

$$\begin{aligned} & \left[\frac{hc E_{v,j}}{k T} - \frac{d \ln Q_{rot}^{(v)}}{d \ln T} - \frac{1}{2} \right] A_1(v) \times \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} - \\ & - \left[\frac{hc E_{v+1,j-1}}{k T} - \frac{d \ln Q_{rot}^{(v+1)}}{d \ln T} - \frac{1}{2} \right] A_2(v) \times \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} + \\ & + \frac{A_1(v) dn(v)}{n(v) dt} - \frac{A_2(v) dn(v+1)}{n(v+1) dt} + \\ & + \frac{A_2(v) - A_1(v)}{\sum_i a_i n_i + \sum_\nu a_\nu n(\nu)} \sum_{v=0}^{v_{fin}} a_v \frac{dn(v)}{dt} = \frac{[A_1(v) - A_2(v)] \times \sum_i a_i \frac{dn_i}{dt}}{\sum_i a_i n_i + \sum_\nu a_\nu n(\nu)} \quad (3.42) \end{aligned}$$

en donde se debe introducir la aproximación asintótica para la $Q_{rot}^{(v)}$

$$\frac{d \ln Q_{rot}^{(v)}}{d \ln T} \cong 1 \quad \frac{d \ln Q_{rot}^{(v+1)}}{d \ln T} \cong 1 \quad (3.43)$$

Además

$$A_1(v) = \frac{\delta(v) n(v)}{Q_{rot}^{(v)}} \exp\left(-\frac{hc E(v, j)}{k T}\right) \quad (3.44)$$

y

$$A_2(v) = \frac{\delta(v) n(v+1)}{Q_{rot}^{(v+1)}} \exp\left(-\frac{hc E(v+1, j-1)}{k T}\right) \quad (3.45)$$

Los coeficientes a_i y a_ν surgen de la función forma de línea

$$\phi(\omega) = (\pi \cdot \alpha_{LR})^{-1} \quad (3.46)$$

donde α_{LR} es el ancho mitad de la curva lorentziana a la mitad de su amplitud y está dado, a partir de la teoría cinética para un gas de esferas rígidas con una masa m promedio, como

$$\alpha_{LR} = \frac{pN_A m}{T^{1/2}} \sum_i a_i n_i \quad (3.47)$$

y los a_i se expresan como

$$a_i = \left(\frac{2kN_A^2}{\pi^3 R^2 c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{m_b} + \frac{1}{m_i} \right) \sigma_{b \rightarrow i} \quad (3.48)$$

en la cual el subíndice b indica a la molécula perturbada (de HF en sus diversos estados excitados), y el i señala a las especies perturbantes. $\sigma_{b \rightarrow i}$ es la sección eficaz de colisiones

$$\sigma_{b \rightarrow i} = \frac{\pi}{4} D_{bi}^2 \quad (3.49)$$

siendo D_{bi} el diámetro colisional.

Estas son las ecuaciones que permiten encontrar $n(v, t)$, $\chi_{rad}(v)$ y calcular la ganancia. A partir del conocimiento de éstas se puede calcular tanto la energía del pulso láser como su potencia, tanto en operación monolínea como multilínea.

En la figura (3.14) se grafica $E(t, v)$ -multiplicada por el volumen activo de nuestro dispositivo- para la línea $1P(6)$ del láser, [36].

En la figura (3.15) se muestra la potencia instantánea de salida de la misma línea, calculada como derivada temporal de la expresión de $E(t, v)$.

Los valores calculados para la energía del pulso, $16mJ$, y del ancho temporal, $0.25ms$, son muy cercanos a los valores de $15mJ$ y $0.2ms$ que respectivamente se obtuvieron en forma experimental.

En operación multilínea, la energía total del pulso por unidad de volumen (cm^3), se obtiene como $\sum_v E(t, v)$. La suma se efectúa de forma tal que se tiene en cuenta el acoplamiento en la variación de las poblaciones de los niveles vibracionales con el tiempo. A partir de conocer la energía del pulso (multiplicada por el volumen activo) como sumatoria de la contribución de las líneas $1P(5)$, $1P(6)$, $1P(7)$, $1P(8)$, $2P(2)$, $2P(5)$ y $3P(2)$, se puede calcular la potencia del pulso de salida multilínea. Esta se grafica en la figura (3.16) contrastada con el pulso de salida del láser cuando este está sintonizado en la línea $1P(6)$.

También en este caso, los valores calculados para la energía total del pulso, $30mJ$, y $0.45ms$ de ancho temporal se acercan satisfactoriamente a los valores experimentales que respectivamente son $40mJ$ y $0.5ms$.

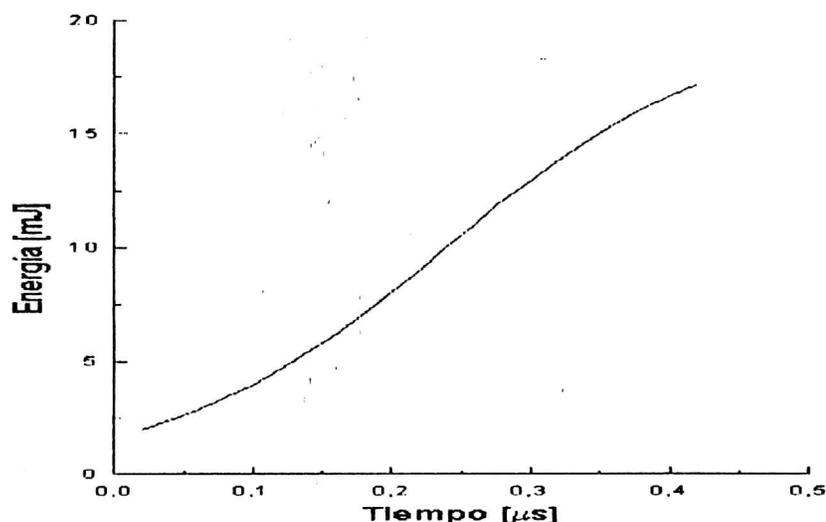


Figura 3.14: Energía del pulso láser para la línea $1P(6)$ vs tiempo.

3.5.7 Variación de la potencia de salida con la temperatura traslacional

Experimentalmente, [37], se comprobó que, disminuyendo la temperatura de las mezclas gaseosas ($SF_6/H_2, SF_6/CH_4, SF_6/C_4H_8$) aumentan tanto el valor pico de la potencia de salida del láser como la intensidad de las contribuciones espectrales.

En base al modelo desarrollado se calculó [18], disminuyendo la temperatura traslacional inicial de los gases para la proporción dada de la mezcla de SF_6 y C_3H_8 , la energía del pulso en función de la presión del medio (con la temperatura como parámetro) para la línea $1P(6)$, y la intensidad -a una presión cercana a la correspondiente al pico de energía- para las líneas $1P(6)$, $2P(7)$ y $2P(3)$.

Los resultados obtenidos por cálculo en el presente trabajo para la mezcla de SF_6 y C_3H_8 muestran, figuras (3.17) y (3.18), un comportamiento similar a los experimentales para las otras mezclas. Al disminuir la temperatura traslacional, disminuyen las velocidades de reacción correspondientes a la desactivación por colisiones entre moléculas de HF excitadas, y con átomos de flúor. Asimismo aumenta el tiempo en que se alcanza la ganancia umbral, y se modifican las $\chi_{rad}(v)$ (que a su vez dependen de la intensidad acoplada

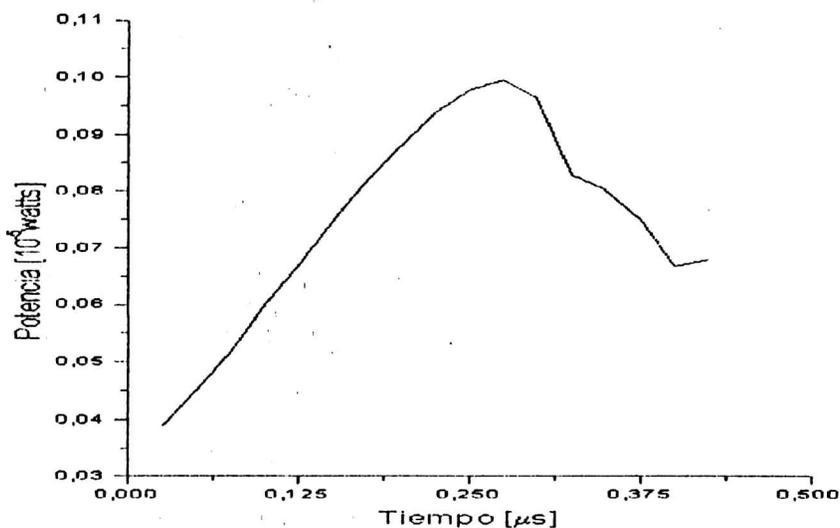


Figura 3.15: Potencia del pulso de salida para la línea $1P(6)$ vs tiempo en μs .

a la cavidad).

El resultado de todos estos fenómenos puede dar lugar a una variación de las poblaciones vibro-rotacionales, en favor de un aumento de la inversión de población para los valores de j más bajos dentro de cada transición vibracional, tal como se observa experimentalmente.

3.5.8 Conclusiones

El cálculo de la potencia y la energía del pulso de salida multilínea, al coincidir satisfactoriamente con los resultados experimentales, verifican lo acertado del modelo de la corriente durante la descarga y de las hipótesis efectuadas para determinar las poblaciones y las temperaturas electrónica y traslacional.

Asimismo, el modelo permite dar respuesta al aumento observado de la intensidad espectral cuando se disminuye la temperatura de entrada (traslacional) de la mezcla gaseosa.

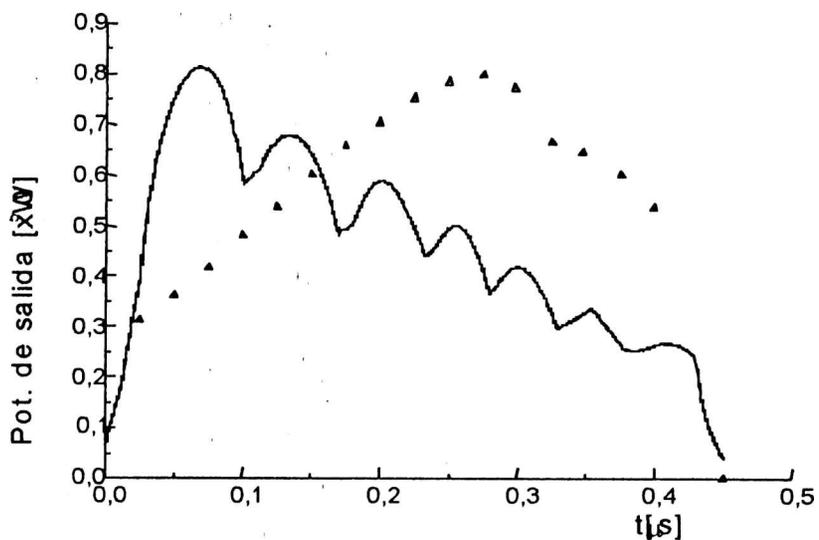


Figura 3.16: (Δ), potencia de salida para la línea 1P(6); (-), potencia del pulso de salida en régimen multilínea, ambas en función del tiempo.

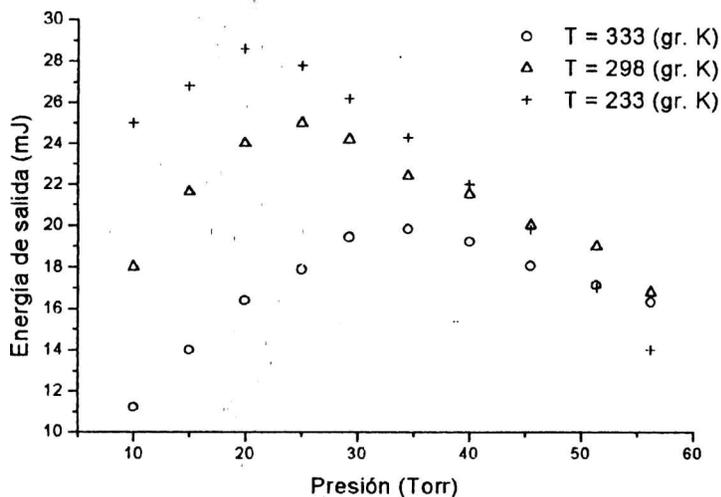


Figura 3.17: Energía del pulso (línea 1P(6)) vs presión de SF_6/C_3H_8 , para distintas temperaturas traslacionales iniciales.

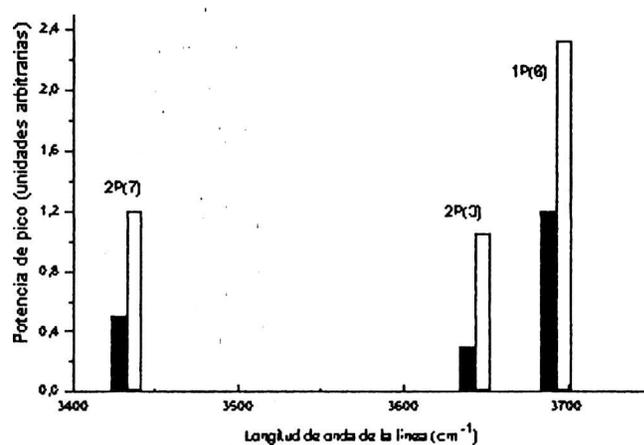


Figura 3.18: Potencia pico de salida (en unidades arbitrarias) para las líneas $1P(6)$, $2P(3)$ y $2P(7)$ para una mezcla de 30 Torr de $\text{SF}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ para dos temperaturas de traslación iniciales: barra llena $T = 298\text{ K}$; barra vacía $T = 233\text{ K}$.

Bibliografía

- [1] T. W. Johns and J. A. Nation, *Rev. Sci. Instruments*, vol. 44, 169 (1973).
- [2] A. F. Gibson, T. A. Hall and C. B. Hatch, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. QE-13, 801 (1977).
- [3] P. D. Slade and A. Serafetinides, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. QE- 14, 321 (1978).
- [4] C. B. Hatch, *J. Phys.*, vol. E-13, 589 (1980).
- [5] D. D. Malyuta and V. F. Tolstov, *Sov. J. Quantum Electron.*, vol. 13, 253 (1983).
- [6] G. P. Arnold and R. G. Wenzel, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. QE-9, 491 (1973).
- [7] T. Y. Chang, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 44, 405 (1973).
- [8] C. A. Raffo, C. F. Mosquera and P. A. Sorichetti, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 59, 2090 (1988).
- [9] P. A. Sorichetti, Informe de beca UBA, Biblioteca FIUBA, 1987.
- [10] P. Sorop, Informe de beca UBA, Biblioteca FIUBA, 1988.
- [11] R. L. Kerber, G. Emanuel and J. S. Whittier, *Appl. Opt.*, vol. 11, 1112 (1972).
- [12] S. W. Suchard, R. L. Kerber, G. Emanuel and J. S. Whittier, *J. Chem. Phys.*, vol. 57, 5065 (1972).
- [13] G. Emanuel and J. S. Whittier, *Appl. Opt.*, vol. 11, 2047 (1972).
- [14] J. L. Lyman, *Applied Optics*, vol 12, 2736 (11/1973).

- [15] R. G. Wenzel and G. P. Arnold, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-8, 26 (1972).
- [16] G. P. Arnold and R. G. Wenzel, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-9, 445 (1973).
- [17] W. H. Beattie, G. P. Arnold and R. G. Wenzel, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 16, 164 (1972).
- [18] M. T. Bernal, C. F. Mosquera, C. A. Raffo, J. L. Ladaga, E. G. Sancho, *SPIE Proceedings III RIAO-OP'TILAS'98*, Ed. Electrónica ISBN 958-9205-32-1, XIII - 080, Cartagena de Indias, Colombia (1998).
- [19] C. P. Fenimore and G. W. Jones, *Combust. Flame*, vol. 8, 231 (1964).
- [20] E. Atteo, G. Salvetti and S. Solimeno, *Lettere al Nuovo Cimento*, vol. 29, N° 5, 145 (10/1980).
- [21] R. N. Compton and R. H. Huebner, *Advan. Radiat. Chem.*, vol 2, 281 (1970).
- [22] D. R. Stull and H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables* (National Bureau of Standards, Washington, D. C., 1971).
- [23] L. G. Christophorou, D. L. McCorkle and J. G. Carter, *J. Chem. Phys.*, vol. 54, 253 (1971).
- [24] R. K. Curran, *J. Chem. Phys.*, vol. 34, 1069 (1961).
- [25] A. J. Ahearn and N. B. Hannay, *J. Chem. Phys.*, vol. 21, 119 (1953).
- [26] K. Pearson, J. O. Cowles, G. L. Hermann, D. W. Gregg and J. R. Creighton, *IEEE*, vol. QE-9, N° 9 (9/1973).
- [27] W. Jacobson and G. H. Kimbell, *IEEE*, vol. QE-9, N° 1, (1973).
- [28] D. C. Frost and C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.*, vol. 29, 5 (1958).
- [29] M. J. Molina and G. C. Pimentel, *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-9, 64, N° 1 (1/1973).
- [30] M. T. Bernal, C. F. Mosquera, C. A. Raffo, J. Ladaga y E. Sancho; *Congreso Latinoamericano de Optica y Láser, OPTILAS '95*, noviembre de 1995, La Habana, Cuba.
- [31] G. Emanuel, *Handbook of Chemical Lasers*, chapter 8, (1976).

- [32] D.E. Mann, B.A. Thrush, D.R. Lide, J.J. Ball and N. Acquista, *J. Chem. Phys.*, vol. 34, 420, (1961).
- [33] G. Emanuel, *J.Q.S.R.T.*, vol. 11, 1481 (1971).
- [34] W. L. Masterton y E. J. Slowinski "Química General Superior", Ed. Interamericana, México (1979)
- [35] P. W. Atkins, "Fisicoquímica", Wilmington, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana (1991)
- [36] M. T. Bernal, C. F. Mosquera, C. A. Raffo, J. Ladaga y E. Sancho, *Anales AFA*, vol. 7, 49 (1995).
- [37] M. Obara and T. Fujioka, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, 656 (1974).

Capítulo 4

El láser de HF y la molécula de CO₂

4.1 Introducción

El objetivo de esta introducción es recordar las principales características de la física de las moléculas poliatómicas y su interacción con la radiación.

Las moléculas poliatómicas con momentos dipolares permanentes o derivados de sus modos de vibración presentan un amplio espectro de absorción y emisión en el infrarrojo. Esto ha permitido excitar ópticamente mediante láseres, a diversos sistemas moleculares y obtener emisión estimulada de éstos en un rango de longitudes de onda diferente al de la radiación incidente. Mediante bombeo óptico con un sistema oscilador-amplificador láser de HF, multilínea, con pulsos de 0.75 *J* de energía, Bushnell et al. [1] observaron emisión estimulada en cinco moléculas: ¹⁵N¹⁵NO, ¹⁴N¹⁵NO, ¹⁵N¹⁴NO, HCOOH y ¹³CS₂ en el intervalo de longitudes de onda entre 4.6 y 6.9 μm . Los isótopos del N₂O emitieron láser a presiones de confinamiento entre 5 y 20 Torr. Las líneas del láser de HF que provocan transiciones vibro-rotacionales en el gas de NO₂, entre el estado fundamental y el (10⁰1) son la 2*P*(7) y la 2*P*(8). La coincidencia más estrecha es para la línea 2*P*(8) del HF: ésta yace a 0.1 cm^{-1} del centro de la línea de absorción del N₂O. Esta desintonía es 15 veces mayor que el ancho de línea Doppler debido a las condiciones de trabajo. Sin embargo, con el láser de HF sintonizado en la línea 2*P*(8) no se detectó absorción por el N₂O ni se observó emisión láser. Por ello, Drozdowicz et al. [2], sugirieron que, debido a la elevada energía de los pulsos

del láser de IIF operado en forma multilínea, se estaría en presencia de un proceso de bombeo de dos o más fotones de diferentes frecuencias. Este tipo de proceso requiere altas intensidades de bombeo para superar la etapa en el nivel intermedio, luego de la absorción del primer fotón.

Stenersen et al., [3], bombearon con la línea $2P(7)$ del láser de IIF una mezcla de 1 atm de N_2O y 4 atm de He. Con una longitud del medio activo de 10 cm y una sección de 1.6 mm^2 obtuvieron pulsos láser de NO_2 de energía máxima de 1.6 mJ. En este caso el ensanchamiento de la línea de absorción es por colisiones (lorentziano), lo cual facilita el acoplamiento de la radiación del láser de IIF con las transiciones vibro-rotacionales del NO_2 .

Con un láser de HF de onda continua con intensidad de 660 W/cm^2 , operado en forma multilínea, Finzi et al [4], irradiaron mezclas de HF/HCN/He y HF/DF/He (ésta última a 41 Torr de presión total) con las cuales observaron oscilaciones láser de onda continua en HCN (en forma original) correspondientes a diversas líneas en el intervalo de longitudes de onda de 3.85 a $3.9 \mu\text{m}$, y entre 3.8 y $4.0 \mu\text{m}$ en el caso del DF. El mecanismo que da origen a la emisión láser es la excitación vibracional del HF de la mezcla por absorción resonante de la radiación láser, y la consiguiente rápida transferencia de energía que excita vibracionalmente al HCN o al DF por intercambio $V - V$.

El láser de IIF también ha sido ampliamente utilizado en el bombeo óptico de láseres de CO_2 . Buchwald et al. [5] bombearon, con las líneas $2P(5)$ (3577.5 cm^{-1}) y $2P(6)$ (3531.17 cm^{-1}) del láser de HF, diferentes isótopos del dióxido de carbono ($^{12}C^{16}O^{18}O$ y $^{12}C^{18}O_2$). Para presiones de estos últimos entre 0.1 y 20 Torr observaron una intensa emisión láser de CO_2 sobre numerosas líneas, a las que individualizaron en su gran mayoría, en las regiones de 4.3 , 10.6 y $17 \mu\text{m}$. Drozdowicz et al. [2], excitaron tres especies isotópicas diferentes del CO_2 con un láser de HF pulsado, con su salida sintonizable en diferentes líneas y con 1 mJ de energía por pulso de bombeo. Los isótopos utilizados fueron $^{12}C^{18}O_2$, $^{12}C^{16}O^{18}O$ y $^{13}C^{16}O^{18}O$. Luego de irradiados con las líneas $2P(5)$, $2P(6)$ y $2P(8)$ del IIF, esas especies isotópicas produjeron emisión láser en un sistema sin espejos, debido a la elevada ganancia, cuya medida dio un valor superior a 2 cm^{-1} . El láser de CO_2 entregó energías de salida de hasta 0.16 mJ por pulso, cada uno de ellos de menos de 100 ns de duración y con una eficiencia cuántica cercana al 50 %, en la región de longitudes de onda entre 4.3 y $4.5 \mu\text{m}$ correspondiente a la transición $(10^01)_{II} \rightarrow (10^00)_{II}$.

Stenersen et al. [3], utilizaron la línea $1P(6)$ (3693.4 cm^{-1}) de un láser de HF pulsado para excitar una mezcla de 1 atm de CO_2 y 9 atm de He. Obtuvieron un pulso láser de CO_2 de menos de 100 ns de longitud temporal como consecuencia del gran ancho de banda logrado por solapamiento de líneas debido a las elevadas presiones utilizadas y sin los inconvenientes que genera

el bombeo por descarga eléctrica en iguales condiciones de la mezcla gaseosa. También, para la misma mezcla, calcularon el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda de las distintas líneas del láser de IIF.

En vista de esto en el Laboratorio de Láser de la FIUBA se trabajó en la medición del coeficiente de absorción del CO_2 puro y en mezclas con He a diferentes presiones y temperaturas, para distintas líneas de emisión del láser de IIF. En lo que resta de este capítulo se exponen las características esenciales de vibración-rotación de la molécula de CO_2 , sus correspondientes niveles de energía y la expresión teórica del coeficiente de absorción.

4.2 Estructura vibracional-rotacional del CO_2 y niveles de energía

Para la determinación de las propiedades moleculares antes mencionadas, es necesario calcular las funciones de onda resolviendo la ecuación de onda de Schrödinger. Esto, que permitiría describir el movimiento de los átomos individuales de la molécula (relativo al centro de masa) es un problema difícil a causa de la complejidad de la estructura molecular. Sin embargo, los resultados experimentales de espectroscopía molecular sobre el CO_2 (Dennison, [6]), indican que los valores de la energía guardan entre sí una relación simple, de forma tal que la energía de la molécula puede ser considerada como la suma de dos partes, denominadas energías vibracional y rotacional. Esto facilita una solución más simple pues los datos espectroscópicos sugieren que es posible tratar en forma separada la vibración y la rotación de la molécula y luego combinar los resultados de los dos cálculos para dar cuenta del comportamiento de los tres átomos en la molécula de CO_2 . Es posible despreciar cualquier perturbación del estado vibracional debido a la rotación de la molécula y, por ende, las funciones de onda son productos de las funciones de onda rotacional y vibracional.

Para caracterizar los movimientos vibratoriales y sus energías no se pueden considerar sólo oscilaciones armónicas; es esencial incluir en el Hamiltoniano de la ecuación de onda las desviaciones de los campos de fuerza armónicos. Estas constantes de fuerza anarmónicas se pueden deducir de los espectros observados (Dennison, [7]). Los niveles de energía, y las probabilidades de transición entre niveles, pueden calcularse tratando las anarmonicidades con la teoría de perturbaciones de la mecánica cuántica. Esto significa que la función de onda de un estado vibracional particular será descrita como una combinación lineal de las funciones de onda vibratoriales no perturbadas.

4.2.1 Los modos normales de vibración

La molécula de CO_2 es una molécula simétrica lineal con un eje de simetría que une sus núcleos y un plano de simetría perpendicular a este eje. Posee 2 grados de libertad rotacional y 4 grados de libertad vibracional. El modo de vibración ν_1 es longitudinal y simétrico (modo simétrico de valencia o de tensión). El modo de vibración ν_2 es doblemente degenerado, en el cual el átomo de C se mueve en un plano perpendicular al eje de simetría (modo de flexión). El modo de vibración ν_3 es longitudinal y asimétrico (modo asimétrico de valencia o de tensión). Los modos ν_2 y ν_3 tienen en común que durante el movimiento no se modifica la distancia entre los átomos de oxígeno. En el modo ν_1 el átomo de carbono permanece estacionario. Los números de onda asociados con los cuatro modos vibracionales diferentes, cuando éstos están descriptos por osciladores armónicos no perturbados, son (Dennison, [7]):

$$\omega_1 = 1351.2 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_2 = 672.2 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_3 = 2396.4 \text{ cm}^{-1} \quad (4.1)$$

4.2.2 La ecuación de onda

De lo expresado anteriormente, se concluye que la forma aproximada de la ecuación de onda para el movimiento rotacional y vibracional de la molécula de CO_2 tiene la forma

$$(H_r + H_v) \cdot \psi_{mol} = E_{r,v} \cdot \psi_{mol} \quad (4.2)$$

donde $E_{r,v}$ es la energía rotacional y vibracional total, y ψ_{mol} es la función de onda molecular que describe la rotación y la vibración.

Despreciando cualquier perturbación de un estado vibracional debida a la rotación de la molécula, es posible escribir ψ_{mol} como el producto de funciones de onda rotacional y vibracional, o sea

$$\psi_{mol} = \psi_r \psi_v \quad (4.3)$$

Sustituyendo en (4.2) y dividiendo por $\psi_r \psi_v$, el primer miembro de la ecuación consiste de dos partes, una que depende sólo de las coordenadas rotacionales y la otra sólo de las vibracionales. Por lo tanto, cada término debe ser igual a una constante y se puede escribir

$$H_r \cdot \psi_r = E_r \cdot \psi_r \quad (4.4)$$

$$H_v \cdot \psi_v = E_v \cdot \psi_v \quad (4.5)$$

donde $E_{r,v} = E_r + E_v$.

La ecuación de onda rotacional (4.4) se resuelve separando las coordenadas θ y ϕ del hamiltoniano rotacional, con lo que se obtiene

$$\psi_r = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \cdot \sqrt{N_{jm}} \cdot P_j^{|m|}(\cos \theta) \quad (4.6)$$

donde j es un entero positivo o cero, m es un entero positivo, negativo o cero ($-j \leq m \leq j$) y N_{jm} es una constante de normalización dada por

$$N_{jm} = \frac{(2j+1)(j-|m|)!}{2(j+|m|)!} \quad (4.7)$$

La función $P_j^{|m|}(\cos \theta)$ es la función asociada de Legendre. Para un dado valor de j la función ψ_r está degenerada $(2j+1)$ veces. La energía rotacional está determinada por los autovalores de la ecuación (4.4) y forman un conjunto discreto dado por:

$$E_r = Bhcj(j+1) \quad (4.8)$$

donde B es la constante rotacional, dada por

$$B = \frac{h}{4\pi cI} \quad (4.9)$$

e I es el momento de inercia de la molécula, igual a $71.1 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$.

Las constantes j y m son llamados, respectivamente, números cuánticos rotacional y magnético. Los distintos niveles rotacionales dados por diferentes valores de m , corresponden al número de orientaciones posibles del momento angular. El número $g(j)$ de niveles degenerados está dado por:

$$g(j) = 2j + 1 \quad (4.10)$$

Retornando a la parte vibracional de la ecuación de onda, (4.5), es posible considerar inicialmente en el hamiltoniano, sólo la parte armónica de la energía potencial. Es posible entonces separar las variables en (4.5) por medio de los productos de las funciones de onda de las cuatro vibraciones, y tratar a cada vibración como un oscilador armónico. Las vibraciones simétrica de valencia y asimétrica de valencia tienen la siguiente forma matemática:

$$\psi_{n_1}(\sigma) = N_{n_1} \cdot e^{-\sigma^2/2} \cdot H_{n_1}(\sigma) \quad (4.11)$$

$$\psi_{n_3}(\varsigma) = N_{n_3} \cdot e^{-\varsigma^2/2} \cdot H_{n_3}(\varsigma) \quad (4.12)$$

respectivamente, y donde H_{n_i} es el polinomio de Hermitte de grado n_i -ésimo en las variables adimensionales σ y ς , dadas estas últimas en función de las coordenadas normales. La constante N_{n_i} es de normalización. Cada una del par de vibraciones de flexión mutuamente degeneradas puede ser descripta por su correspondiente autofunción vibracional. Por lo tanto la energía vibracional total, sin considerar la anharmonicidad, estará dada por

$$E_v^0 = hc \left[\omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 (n_2 + 1) + \omega_3 \left(n_3 + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (4.13)$$

La incorporación de las fuerzas anharmónicas produce una remoción parcial de la degeneración del modo de vibración ν_2 . Pauling y Wilson [8], indicaron que el producto de funciones de onda correspondientes a n_2 quanta puede escribirse en la forma

$$\psi_{n_2}^l(\rho) = N_{n_2} \cdot e^{-\rho^2/2} \cdot F_{n_2}^{|l|}(\rho) \cdot e^{il\phi} \quad (4.14)$$

donde $F_{n_2}^{|l|}(\rho)$ es un polinomio de grado n_2 en la variable adimensional ρ , y donde l puede tomar los valores

$$|l| = n_2, n_2 - 2, n_2 - 4, \dots, 1 \text{ ó } 0 \quad (4.15)$$

dependiendo sobre si n_2 es impar o par.

Algunas de las funciones de menor orden son
 $F_0^0 = 1, \quad F_1^1 = -\rho, \quad F_2^2 = 2\rho^2, \quad F_2^0 = 1 - \rho^2$

El factor $\exp(il\phi)$ indica la presencia de un momento angular en la vibración. Si se excitan las dos vibraciones perpendiculares del modo de flexión, se puede ver el movimiento del átomo de carbono clásicamente como dos oscilaciones con una diferencia de fase de 90° . Por ejemplo, para $n_2 = 2$ los valores posibles de l son 2, 0 y -2. El valor $l = 0$ puede ser considerado como un movimiento lineal, mientras que $l = 2$ y $l = -2$ son movimientos circulares en direcciones opuestas. Durante estos movimientos circulares la distancia internuclear permanece inalterada -no se modifica $F_{n_2}^{|l|}(\rho)$ - y, por lo tanto, no tienen acoplamiento con los modos ν_1 y ν_3 . Las fuerzas anharmónicas acoplan la vibración con $n_2 = 2$ y $l = 0$ a las vibraciones ν_1 y ν_3 . Esto explica por qué no hay transiciones ópticas entre estados que terminan con $n_2 = 2$, $l = 2$ ó -2 y $n_3 = 1$. Consecuentemente, el estado vibracional no perturbado excitado con n_1 quanta en el modo de vibración ν_1 , n_2 quanta con momento angular l en el modo de vibración ν_2 , y n_3 quanta en el modo de vibración ν_3 , se indica con el símbolo $(n_1 n_2^l n_3)$. La función de onda vibracional total correspondiente a este estado es

$$\psi_v = \psi_{n_1} \psi_{n_2}^l \psi_{n_3} \quad (4.16)$$

Para resolver la ecuación (4.5) en base a la teoría de perturbaciones, se puede tomar una combinación lineal de funciones de la forma (4.12) y se la introduce en la ecuación de onda vibracional. Luego de multiplicar la ecuación resultante por el complejo conjugado de la combinación lineal adoptada se integra en todo el espacio. Así procedieron Statz et al., [9], resolviendo el problema de hallar las funciones de onda de los distintos estados de la molécula de CO_2 en función de las funciones no perturbadas (4.16).

La energía total de vibración y rotación de la molécula de CO_2 incluyendo la no linealidad hasta el tercer orden está dada (Herzberg [10], Penner [11], Courtoy [12], Stull et al. [13]) por:

$$\begin{aligned} E_{rv} = hc \left[i \sum \omega_i \left(n_i + \frac{d_i}{2} \right) + i \sum k \geq i \sum x_{ik} \left(n_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(n_k + \frac{d_k}{2} \right) \right] + \\ + hci \sum j \geq i \sum k \geq j \sum y_{ijk} \left(n_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(n_j + \frac{d_j}{2} \right) \left(n_k + \frac{d_k}{2} \right) + \\ + hci \sum g_{ii} l_i^2 + hc [B_v \cdot j(j+1) - D_v \cdot j^2(j+1)^2] \quad (4.17) \end{aligned}$$

donde $d_i = 1$ para los modos de vibración no degenerados ν_1 y ν_3 , $d_i = 2$ para el modo ν_2 , y x_{ik} e y_{ijk} son las constantes anharmónicas. El término $i \sum g_{ii} l_i^2$ se debe al momento angular del modo de flexión. El valor de g_{22} es del orden de los x_{ik} ; los y_{ijk} son más pequeños. Hay una doble degeneración para cada valor de $|l|$ debido a las dos direcciones del momento angular l (para valores grandes de j esta doble degeneración puede ser removida por la fuerza de Coriolis). El último término de (4.17) corrige a la energía rotacional dada por (4.8) y es debido a que la molécula no es rígida. La fuerza centrífuga en la molécula en rotación provoca un leve incremento de la distancia internuclear y entonces cambia el momento angular. Las constantes B_v y D_v dependen débilmente del estado vibracional. El diagrama de los primeros niveles se muestra en la figura (4.1). En él se observan fuertes bandas de transiciones

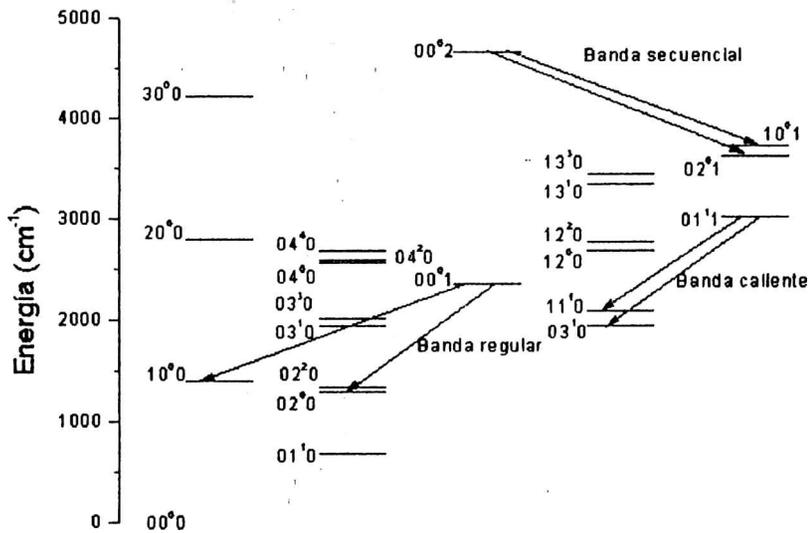


Figura 4.1: Algunos de los niveles vibracionales más bajos de la molécula de CO_2 vs la energía en cm^{-1} . Las flechas indican transiciones láser.

en el infrarrojo pertenecientes a los modos ν_2 y ν_3 que dan origen a emisión láser. También se observan dos fuertes líneas Raman en 1285.5 y 1388.1 cm^{-1} explicables a partir de que los estados (10^00) y (02^00) presentan una resonancia de Fermi, ya que sólo se esperarían transiciones Raman correspondientes a la vibración simétrica ν_1 .

4.2.3 Distribución de las líneas rotacionales

A los niveles rotacionales de una molécula lineal se los denomina positivos o negativos considerando si su autofunción total (que describe el estado de rotación, de vibración y electrónico) permanece inalterada o cambia de signo bajo la reflexión por el origen de todos los núcleos y electrones. Si esta operación de simetría deja inalteradas a las autofunciones electrónicas y vibracionales, el carácter positivo-negativo de la simetría depende sólo de la función rotacional, de forma tal que a los niveles rotacionales pares se los denomina positivos y a los impares negativos. Para el CO_2 el carácter de simétrico o antisimétrico está dado por el intercambio de los núcleos de oxígeno. En el estado electrónico fundamental del CO_2 , todos los niveles vibracionales que son simétricos al intercambio (inversión) de los núcleos de oxígeno (como por ejemplo 10^00 , 20^00 , 02^00 , 02^20 , 00^02) tienen funciones de onda simétrica para los niveles rotacionales positivos, y antisimétrica para los negativos; mientras que, para todos los niveles vibracionales que son antisimétricos respecto de la inversión (como por ejemplo 00^01 , 02^01 , 10^01 , 03^10), la situación es la contraria.

Además, puesto que el CO_2 tiene un centro de simetría y los espines de los núcleos de oxígeno ^{16}O son cero, faltan los niveles rotacionales negativos (impares). Entonces, para el estado electrónico fundamental, las moléculas con niveles vibracionales simétricos tienen, en el espectro rotacional, sólo números j par (funciones de onda simétricas); en tanto, las moléculas con niveles vibracionales antisimétricos existen sólo con números j impar (funciones de onda antisimétricas). Si un átomo de oxígeno ^{16}O es reemplazado por un isótopo diferente, la distinción entre niveles rotacionales simétricos y antisimétricos no se mantiene y, por lo tanto, no falta ninguno de los niveles rotacionales.

En equilibrio térmico, la distribución de población en los niveles de energía rotacional está dada por la distribución de Boltzmann:

$$N_{vj} = N_v \cdot \frac{g(j)}{Z_r(T)} \cdot \exp\left(-F(j) \cdot \frac{hc}{kT}\right) \quad (4.18)$$

donde N_{vj} es el número de moléculas por unidad de volumen con número rotacional j , N_v es el número de moléculas por unidad de volumen en un estado vibracional particular, $g(j)$ es el peso estadístico del nivel j dado por 4.10, T es la temperatura absoluta, $F(j)hc$ es la energía rotacional con

$$F(j) = B_v \cdot j(j+1) - D_v \cdot j^2(j+1)^2 \quad (4.19)$$

y $Z_r(T)$ es la función de partición rotacional

$$Z_r(T) = \sum_j (2j + 1) \exp\left(-F(j) \cdot \frac{hc}{kT}\right) \quad (4.20)$$

El cálculo de las constantes rotacionales B_v y D_v a partir de datos espectroscópicos (Courtoy, [12]) indican que B_v es mayor que D_v en un factor de 6 órdenes de magnitud. Aún con valores de $j \cong 20$ el aporte a $F(j)$, y por ende a la energía rotacional, por parte del segundo término del segundo miembro de (4.19) es despreciable. De ahora en más se tomará

$$F(j) \cong B_v \cdot j(j + 1) \quad (4.21)$$

En general, la energía rotacional es mucho menor que kT para la parte más significativa de la distribución. Por ello, la suma en (4.20) puede ser reemplazada por una integral sobre j entre 0 e ∞ , introduciendo (4.21) y dividiendo el resultado por 2 para dar cuenta de la falta de valores pares o impares de j :

$$Z_r(T) = \frac{1}{2} \cdot \int_0^\infty (2j + 1) \exp\left(-F(j) \cdot \frac{hc}{kT}\right) \cdot dj \quad (4.22)$$

$$Z_r(T) = \frac{1}{2} \cdot \frac{kT}{B_v hc} \quad (4.23)$$

En caso de moléculas no simétricas, $C^{16}O^{18}O$, el factor 2 no aparece en la expresión (4.18). Reemplazando (4.21) y (4.23) en (4.18) se obtiene

$$N_{vj} = N_v \cdot \frac{2hcB_v}{kT} \cdot g(j) \cdot \exp\left[-B_v \cdot j(j + 1) \cdot \frac{hc}{kT}\right] \quad (4.24)$$

El máximo de población para un dado nivel vibracional, en función de la temperatura, se obtiene para

$$j_{m\acute{a}x} \cong \sqrt{\frac{kT}{2hcB_v}} \quad (4.25)$$

Si $T = 400^\circ K$ es $j_{m\acute{a}x} \cong 19$.

Debe tenerse en cuenta que en la expresión para N_{vj} , se debe cumplir que $j \geq |l|$, siendo l el momento angular (en unidades de $\frac{h}{2\pi}$) del modo de vibración degenerado ν_2 .

4.2.4 Las reglas de selección

Puesto que la molécula de CO_2 no tiene momento dipolar permanente, las transiciones entre niveles rotacionales pertenecientes al mismo estado vibracional están prohibidas.

En la aproximación dipolar, las transiciones entre niveles rotacionales pertenecientes a estados vibracionales de la misma paridad están prohibidas. Además se debe satisfacer la regla de selección $\Delta j = -1, 0, +1$ (siendo $\Delta j = j_2 - j_1$) correspondientes a las ramas P , Q y R del espectro de emisión. Para transiciones en las cuales el momento dipolar eléctrico asociado está dirigido a lo largo del eje molecular (llamadas bandas paralelas) sólo están permitidos las transiciones con $\Delta j = -1, +1$ y la banda Q no aparece.

La regla de selección para el número cuántico l en las bandas paralelas es $\Delta l = 0$. Asimismo, transiciones tales como $(00^01) \rightarrow (02^20)$ son prohibidas (Rosito [14]).

4.2.5 La resonancia de Fermi

En moléculas poliatómicas puede suceder que dos o más niveles vibracionales correspondientes a diferentes modos vibracionales (o combinación de modos) tengan energías muy cercanas y sean del mismo tipo de simetría. Esta degeneración accidental, llamada resonancia de Fermi, perturba a los niveles vibracionales participantes y produce cambios en su energía. La magnitud del cambio de energía es mayor cuando más cercanos se encuentran entre sí los niveles de energía no perturbados. Los niveles de energía resonante son calculados por medio de la teoría de perturbaciones en primer orden.

En el caso del CO_2 , de (4.1) se observa que $2\omega_2$ es muy cercano a ω_1 , o sea que niveles vibracionales pertenecientes a diferentes modos vibracionales tienen energías muy próximas. Asimismo, las autofunciones correspondientes a ambos modos tienen el mismo tipo de simetría, lo cual indica que los estados (10^00) y (02^00) presentan resonancia de Fermi y son en realidad dos estados mezcla a los cuales se designa como $(10^00, 02^00)_{I,II}$ donde el estado I designa al nivel de mayor energía. En general, un nivel $(v_1 v_2^l v_3)$ de la molécula de CO_2 está en resonancia de Fermi con el nivel $(v_1 - 1, v_2^l + 2, v_3)$. Esto significa que para un conjunto particular $(v_3; l)$ hay $[v_1 + \frac{1}{2}(v_2 - l) + 1]$ niveles en resonancia.

4.3 El coeficiente de absorción

Cuando se consideran dos niveles vibro-rotacionales de las moléculas de un gas, dentro de un mismo nivel electrónico, de energías E_1 y E_2 (con $E_2 - E_1 = h\nu_{21}$, donde $2 \equiv v_2, j_2$ y $1 \equiv v_1, j_1$), las formas en que éstos interactúan con la radiación electromagnética son tres: la emisión espontánea, la emisión estimulada y la absorción estimulada. Si se considera una molécula en un campo de radiación (no necesariamente de un láser) de intensidad I_ν entre las frecuencias ν y $\nu + d\nu$, se pueden definir las siguientes magnitudes:

$(A_{21})_\nu$: número de transiciones radiativas espontáneas de frecuencias comprendidas entre ν y $\nu + d\nu$, por segundo y por partícula. Esta cantidad es llamada el coeficiente de Einstein de emisión espontánea.

$(B_{21})_\nu I_\nu$: número de transiciones radiativas inducidas, de frecuencias comprendidas entre ν y $\nu + d\nu$, por segundo y por partícula. $(B_{21})_\nu$ es denominado el coeficiente de Einstein de emisión estimulada.

$(B_{12})_\nu I_\nu$: número de transiciones radiativas debidas a la absorción, de frecuencias comprendidas entre ν y $\nu + d\nu$, por segundo y por partícula. $(B_{12})_\nu$ es el coeficiente de absorción de Einstein.

Se puede demostrar (Anderson [15], Witteman [16]) que

$$(B_{21})_\nu = \frac{g_1}{g_2} \cdot (B_{12})_\nu \quad (4.26)$$

donde g_1 y g_2 son los pesos estadísticos de los niveles.

Si radiación de intensidad I_ν incide sobre una placa de gas de espesor dz en la que hay N_i moléculas por unidad de volumen en el nivel E_i , la variación de la radiación incidente luego de atravesar la placa será:

$$(dI)_\nu = h\nu (B_{12})_\nu \cdot \left(\frac{g_1}{g_2} N_2 - N_1 \right) I_\nu dz \quad (4.27)$$

en donde se ha despreciado la contribución de la emisión espontánea a la variación de intensidad pues, para las longitudes de onda en el infrarrojo, (características de los láseres moleculares), es muy pequeña en comparación a la correspondiente a la emisión estimulada.

De (4.27) se concluye que $(dI)_\nu$ es la intensidad radiativa absorbida en una línea espectral dada del gas. Debido a los diversos mecanismos de ensanchamiento de las líneas espectrales (natural, Doppler y colisional como se verá más adelante), $(dI)_\nu$ varía sobre un estrecho rango de frecuencias en torno a la frecuencia central ν_{21} de la transición, lo que da lugar a la forma de

la línea. Por la forma de (4.27) se puede definir un coeficiente de absorción espectral α_ν :

$$(dI)_\nu = -\alpha_\nu I_\nu dz \quad (4.28)$$

Comparando (4.27) y (4.28) se obtiene

$$\alpha_\nu = h\nu (B_{12})_\nu \cdot \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right) \quad (4.29)$$

Al expresar $(B_{12})_\nu$ en términos del coeficiente de emisión espontánea de Einstein $(A_{21})_\nu$:

$$(B_{21})_\nu = \frac{c^2}{8\pi h\nu_{21}^3} \cdot (A_{21})_\nu \quad (4.30)$$

y reemplazarlo en (4.29) junto a (4.26), se obtiene el coeficiente de absorción espectral

$$\alpha_\nu = \frac{\nu c^2}{8\pi\nu_{21}^3} \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot (A_{21})_\nu \cdot \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right) \quad (4.31)$$

Se define el coeficiente de absorción integrado como $\alpha = \int \alpha_\nu d\nu$ donde la integral se extiende sobre todas las frecuencias de la línea. Entonces, teniendo en cuenta que el intervalo de integración sobre ν es pequeño pues las líneas son usualmente de ancho pequeño, al factor $\frac{\nu c^2}{8\pi\nu_{21}^3}$ se lo considera constante. Se define

$$A_{21} = \int (A_{21})_\nu d\nu \quad (4.32)$$

con lo cual

$$\alpha = \frac{\nu c^2}{8\pi\nu_{21}^3} \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot A_{21} \cdot \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right) \quad (4.33)$$

Esta expresión es más útil que la (4.31) pues no es posible calcular $(A_{21})_\nu$ a partir de mediciones en el laboratorio.

Cuando la radiación bajo consideración es láser operando sintonizado en una línea, puesto que ésta tiene un ancho mucho más estrecho que el de una línea espectral, el coeficiente de absorción medido en estas condiciones es el espectral, α_ν . La relación entre ambos coeficientes, el de absorción espectral y el integrado se puede escribir a través de un factor forma de línea $S(\nu, \nu_{21})$

$$\alpha_\nu = S(\nu, \nu_{21}) \cdot \int \alpha_\nu d\nu \quad (4.34)$$

Reemplazando (4.33) en (4.34) queda:

$$\alpha_\nu = \frac{\nu c^2}{8\pi\nu_{21}^3} \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot A_{21} \cdot S(\nu, \nu_{21}) \cdot \left(N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right) \quad (4.35)$$

Puesto que $N_{1(2)}$ equivale a N_{ν_j} en el estado 1 (2), reemplazando (4.24) en (4.35) queda

$$\alpha_\nu = \frac{h\nu c^3}{4\pi\nu_{21}^3 kT} \cdot g_2 \cdot A_{21} \cdot S(\nu, \nu_{21}) \cdot$$

$$\cdot \left(B_{\nu_1} N_{\nu_1} \exp \left[-F(j_1) \cdot \frac{hc}{kT} \right] - B_{\nu_2} N_{\nu_2} \exp \left[-F(j_2) \cdot \frac{hc}{kT} \right] \right) \quad (4.36)$$

donde $F(j_{1(2)}) = B_{\nu_{1(2)}} \cdot j_{1(2)} (j_{1(2)} + 1)$.

La forma del coeficiente de absorción espectral depende del factor $S(\nu, \nu_{21})$. Cuando la frecuencia de la línea de emisión láser coincide con la de transición de absorción ($\nu \equiv \nu_{21}$), a α_ν cambiado de signo se lo denomina coeficiente de ganancia de pequeña señal.

De (4.35) se puede definir la sección eficaz de absorción (o emisión) estimulada de la transición, como

$$\sigma_{12} = \frac{\nu c^2}{8\pi\nu_{21}^3} \cdot A_{21} \cdot S(\nu, \nu_{21}) \quad (4.37)$$

4.4 El factor forma de línea

Recordaremos el significado del factor $S(\nu, \nu_{21})$, parámetro muy importante que determina la ganancia del medio láser. Esta función describe la distribución espectral del decaimiento radiativo espontáneo. Este tipo de emisión tiene una distribución espectral ensanchada en forma natural, por colisiones o por corrimiento Doppler. La densidad de probabilidad que la emisión observada se encuentre en el intervalo de frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$ está dada por $S(\nu, \nu_{21})$, que está normalizada a la unidad:

$$\int_0^{\infty} S(\nu, \nu_{21}) \cdot d\nu = 1 \quad (4.38)$$

A bajas presiones ($\leq 10 \text{ Torr}$), la forma de línea de las transiciones moleculares está determinada por las inhomogeneidades del medio debidas al corrimiento Doppler. Si v_x es la componente de la velocidad de la molécula que radía en la dirección de observación, la frecuencia de la transición es desplazada por efecto Doppler al valor

$$\nu = \nu_{21} \cdot \left(1 + \frac{v_x}{c}\right) \quad (4.39)$$

Se supone que las velocidades moleculares están distribuidas de acuerdo a la distribución de Maxwell normalizada para un gas con moléculas de masa M y temperatura T . La probabilidad $S(\nu, \nu_{21}) \cdot d\nu$ que la frecuencia de la transición se encuentre entre ν y $\nu + d\nu$ es igual a la probabilidad de hallar a v_x entre $(\nu - \nu_{21})c/\nu_{21}$ y $(\nu + d\nu - \nu_{21})c/\nu_{21}$ independientemente de los valores de v_y y v_z . Sustituyendo v_x dado por (4.39) en la distribución de Maxwell e integrando sobre todos los valores de v_y y v_z , se obtiene una gaussiana

$$S(\nu, \nu_{21}) = \frac{c}{\nu_{21}} \cdot \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left[-\frac{Mc^2}{2kT\nu_{21}^2}(\nu - \nu_{21})^2\right] \quad (4.40)$$

para la forma de línea ensanchada por efecto Doppler (ensanchamiento inhomogéneo). El ancho de $S(\nu, \nu_{21})$ se toma como la separación de frecuencia entre los puntos donde $S(\nu, \nu_{21})$ tiene la mitad de su valor máximo y está dado por

$$\Delta\nu_D = 2\nu_{21} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{Mc^2} \ln 2} \quad (4.41)$$

A una temperatura de $400\text{ }^\circ\text{K}$ y a la presión indicada, es $\Delta\nu_D \cong 150\text{ MHz}$. Aunque una molécula que emite a la frecuencia ν desplazada por Doppler, tiene su propio espectro debido al tiempo de su vida media, este ancho (de unas pocas decenas de MHz) es mucho menor que el ancho Doppler, y por lo tanto el ensanchamiento natural es despreciable.

A presiones más elevadas (mayores que 50 Torr) la forma de la línea resulta de los procesos colisionales que limitan el tiempo de vida de los estados excitados, desplazan sus niveles de energía, o interrumpen las fases de las moléculas radiantes y modulan así las frecuencias de emisión. El efecto del ensanchamiento de la línea por colisiones tiene la forma (Wittman [16]) de una curva lorentziana y está dada por

$$S(\nu, \nu_{21}) = \frac{\Delta\nu_P}{2\pi} \cdot \left[(\nu - \nu_{21})^2 + \left(\frac{\Delta\nu_P}{2} \right)^2 \right]^{-1} \quad (4.42)$$

en la cual $\Delta\nu_P$ es el ensanchamiento de la línea por presión y corresponde al intervalo de frecuencias entre los puntos donde $S(\nu, \nu_{21})$ tiene la mitad de su valor máximo; es también la frecuencia media de colisiones. La expresión (4.42) es aproximada, y si bien en su derivación se considera que las colisiones son instantáneas, el tiempo de duración de éstas es muy pequeño comparado con el transcurrido entre ellas (varios órdenes de magnitud aún a presiones superiores a 1 atm) lo cual hace plausible no considerarlo.

De la teoría cinética se obtiene como expresión para la frecuencia media de colisiones entre una especie i de moléculas con todas las especies j del medio (j incluye a i):

$$\Delta\nu_P = \sum_j N_j \cdot \sigma_j \cdot \left[\frac{8RT}{\pi} \cdot \left(\frac{M_i + M_j}{M_i M_j} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.43)$$

en la cual la suma es sobre todas las especies químicas presentes en el medio, N_j el número de moléculas de la especie j por unidad de volumen, σ_j es la sección eficaz de colisión entre la especie i y la j , R es la constante universal de los gases, y M_i y M_j son las masas moleculares.

Cuando están presentes simultáneamente los dos procesos de ensanchamiento y lo hacen en forma independiente (no están correlacionados), el efecto conjunto sobre la forma de la línea está dado por la convolución entre ambos:

$$S^{(t)}(\nu, \nu_{21}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_D(\tau) \cdot S_P(\nu - \nu_{21} - \tau) \cdot d\tau \quad (4.44)$$

con $\tau = \nu' - \nu_{21}$. S_D y S_P son las funciones que dan la forma de la línea en los casos de ensanchamiento Doppler o por presión respectivamente. La integral es conocida como de Voigt y está tabulada.

En el caso en que la radiación incidente sea de igual frecuencia que la frecuencia central de la transición molecular (como es por ejemplo el caso de radiación láser de CO_2 , sintonizada en una línea determinada, incidiendo sobre un gas de moléculas de CO_2), o sea con $\nu = \nu_{21}$, las expresiones para las funciones $S(\nu, \nu_{21})$ quedan

$$S(\nu_{21}) = \frac{c}{\nu_{21}} \cdot \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.45)$$

para el ensanchamiento Doppler, y

$$S(\nu_{21}) = \frac{2}{\pi \Delta\nu_P} \quad (4.46)$$

para el ensanchamiento por presión.

Cuando (4.45) o (4.46), según sea el caso, se reemplazan en la expresión (4.36) se obtiene

$$\alpha_\nu = \frac{hc^4}{4\pi\nu_{21}^3 kT} \cdot \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot g_2 \cdot A_{21} \cdot \left(B_{v_1} N_{v_1} \exp \left[-F(j_1) \cdot \frac{hc}{kT} \right] - B_{v_2} N_{v_2} \exp \left[-F(j_2) \cdot \frac{hc}{kT} \right] \right) \quad (4.47)$$

para el ensanchamiento Doppler, y

$$\alpha_\nu = \frac{hc^3}{2\pi^2 \nu_{21}^2 kT} \cdot g_2 \cdot \frac{A_{21}}{\Delta\nu_P} \cdot \left(B_{v_1} N_{v_1} \exp \left[-F(j_1) \cdot \frac{hc}{kT} \right] - B_{v_2} N_{v_2} \exp \left[-F(j_2) \cdot \frac{hc}{kT} \right] \right) \quad (4.48)$$

en el caso de ensanchamiento homogéneo.

En el primer caso (Doppler), de (4.47) se observa que el coeficiente de absorción es proporcional a la densidad a través de N_ν . En el segundo caso

(caso homogéneo), puesto que la frecuencia media de colisiones $\Delta\nu_P$ depende de la densidad, de (4.48) se concluye que la absorción es independiente de ella. Gerry y Leonard [17] midieron el coeficiente de absorción del CO_2 puro para la línea $P(20)$ del láser de CO_2 , en el rango de temperaturas entre 298 y 404 °K y sobre un rango de densidades (presiones) de 0.4 a 760 Torr. Sus observaciones verifican lo señalado anteriormente.

Otro aspecto importante de la frecuencia media de colisiones fue hallada por Nevdakh [18]. Determinó, en experiencias de absorción para varias líneas P y R de la banda regular del láser de CO_2 , el valor del coeficiente A_{21} correspondiente a cada transición y observó una leve dependencia de $\Delta\nu_P$ con respecto a la transición involucrada.

Bibliografía

- [1] A. H. Bushnell, C. R. Jones, M. I. Buchwald and M. Gundersen, IEEE J. Quantum Electronics, vol. QE-15, 208 (1979).
- [2] Z. Drozdowicz, R. I. Rudko, S. J. Linhares and B. Lax, IEEE J. Quantum Electronics, vol. QE-17, 208 (1981).
- [3] K. Stenersen and G. Wang, IEEE J. Quantum Electronics, vol. QE-22, 208 (1986).
- [4] J. Finzi, J. H. S. Wang, K. K. Hui, P. K. Baily, G. W. Holleman and F. N. Mastrup, IEEE J. Quantum Electronics, vol. QE-16, 208 (1980).
- [5] M. I. Buchwald, C. R. Jones, H. R. Fetterman and H. R. Schlossberg, Appl. Phys. Lett., vol. 29, 300 (1976).
- [6] D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys., vol. 3, 280 (1931).
- [7] D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys., vol. 12, 175 (1940).
- [8] L. Pauling, E. B. Wilson Jr. "Introduction to Quantum Mechanics ", McGraw-Hill, New York (1937).
- [9] H. Stutz, C. L. Tang and G. F. Koster, J. Appl. Phys., vol. 37, 4278 (1966).
- [10] G. Herzberg "Infrared and Raman spectra and molecular structure ", D. van Nostrand Company Inc., New York (1945)
- [11] S. S. Penner, J. Appl. Phys., vol. 25, 660 (1954)
- [12] C. P. Courtney, Canadian J. Phys., vol. 35, 608 (1957)
- [13] V. R. Stull, P. J. Wyatt and G. N. Plass, J. Chem. Phys., vol. 37, 1442, (1962)

- [14] C. A. Rosito "Mode Locking of High Pressure CO₂ Lasers ", thesis submitted for the degree of Ph. D. at the University of Essex (1972)
- [15] J. D. Anderson "Gasdynamic Lasers: An introduction", Academic Press, New York (1976)
- [16] W. J. Witteman "The CO₂ Laser ", Springer Series in Optical Sciences, vol. 53, Ed. Springer-Verlag (1986)
- [17] E. T. Gerry and D. A. Leonard, Appl. Phys. Lett., vol. 8, 227 (1966)
- [18] V. V. Nevdakh, Sov. J. Quantum Electron., vol. 14, 1091 (1984)

Capítulo 5

Resultados experimentales

5.1 El coeficiente de absorción del CO₂ a altas presiones para distintas líneas del láser de HF

Como la frecuencia de las distintas líneas en que opera el láser de HF no coincide con las frecuencias centrales de las distintas transiciones vibro-rotacional del CO₂ posibles de ser excitadas, el coeficiente de absorción (para un ensanchamiento homogéneo de la línea) ya no es independiente de la densidad (presión) del gas como puede observarse de la expresión (4.36) en la que se ha reemplazado (4.42):

$$\alpha_\nu = \frac{h\nu c^3}{4\pi\nu_{21}^3 kT} g_2 A_{21} \frac{\Delta\nu_P}{2\pi \left[(\nu - \nu_{21})^2 + \left(\frac{\Delta\nu_P}{2} \right)^2 \right]} \times$$
$$\times \left\{ B_{v_1} N_{v_1} \exp \left[-F(j_1) \frac{hc}{kT} \right] - B_{v_2} N_{v_2} \exp \left[-F(j_2) \frac{hc}{kT} \right] \right\} \quad (5.1)$$

Cuando se tiene CO₂ puro a temperatura constante, el numerador de (5.1) es proporcional al cuadrado de la densidad. En el denominador, para presiones en el rango entre aproximadamente 100 Torr y 1 atm, el término de desintonía entre la frecuencia del láser y la de absorción es mayor que el ancho $\Delta\nu_P$ de la línea y por ello se espera que el coeficiente de absorción crezca

con la densidad al cuadrado; entre 1 y $\sim 4 \text{ atm}$ la frecuencia colisional $\Delta\nu_P$ iguala y supera al término de desintonía y, como consecuencia, el coeficiente de absorción sigue creciendo pero debe pasar por un punto de inflexión; para presiones superiores, el término de desintonía se vuelve despreciable frente a $\Delta\nu_P$ y por lo tanto el coeficiente de absorción se vuelve esencialmente constante. Este es un resultado lógico ya que, si bien al aumentar la densidad aumenta el número de partículas en el gas, al aumentar $\Delta\nu_P$, la lorentziana que describe la forma de línea reduce su máximo y amplía su ancho, o sea, se "aplana". Este es el comportamiento esperado y, como se verá más adelante, se verifica experimentalmente.

La frecuencia media de colisiones, $\Delta\nu_P$, está relacionada a una sección eficaz por:

$$\Delta\nu_P = N \cdot \langle \sigma v \rangle \quad (5.2)$$

donde N es el número de moléculas por unidad de volumen del gas, σ es la sección eficaz de colisiones de las moléculas y v es la velocidad relativa de las moléculas colisionantes. Si la sección eficaz de colisiones es independiente de la velocidad, al efectuar el cálculo del valor medio de la velocidad con la distribución de Maxwell-Boltzmann a la temperatura T , (5.2) queda:

$$\Delta\nu_P = N \cdot \sigma \cdot \left(\frac{16RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.3)$$

en la que M es la masa de la molécula. En el caso de mezclas láser de CO_2 , la expresión (5.2) adopta la forma siguiente:

$$\Delta\nu_P = i \sum N_i \cdot \sigma_i \cdot \langle v_{\text{CO}_2-i} \rangle \quad (5.4)$$

en la cual la suma es sobre todas las especies químicas presentes en la mezcla láser, incluida el CO_2 .

En el caso de mezclas de CO_2 y He, la frecuencia de colisiones $\Delta\nu_P$ tendrá dos términos:

$$\Delta\nu_P = N_{\text{CO}_2} \cdot \sigma_{\text{CO}_2} \cdot \left(\frac{16RT}{\pi M_{\text{CO}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} + N_{\text{He}} \cdot \sigma_{\text{He}} \cdot \left[\frac{8RT}{\pi} \cdot \left(\frac{M_{\text{CO}_2} + M_{\text{He}}}{M_{\text{CO}_2} M_{\text{He}}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.5)$$

y, si se mantiene constante la presión parcial del CO_2 , variará con la densidad del helio. Puesto que la sección eficaz de colisiones σ_{He} entre el CO_2 y el He es un orden de magnitud menor que σ_{CO_2} ($\sigma_{\text{CO}_2} = 1.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$; $\sigma_{\text{He}} = 0.37 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$), el denominador de (5.1) permanecerá esencialmente constante pues sólo a presiones elevadas del helio, $\Delta\nu_P$ podrá competir con el término de desintonía. Por lo tanto el coeficiente de absorción debe variar proporcionalmente con $\Delta\nu_P$, o sea con la densidad del helio. Esto también fue observado experimentalmente.

5.2 Dispositivo experimental

Para la determinación experimental del coeficiente de absorción del CO_2 con distintas líneas del láser de HF desarrollado en el laboratorio (ver capítulo 3), se utilizó un dispositivo básico como se muestra en la figura (5.1).

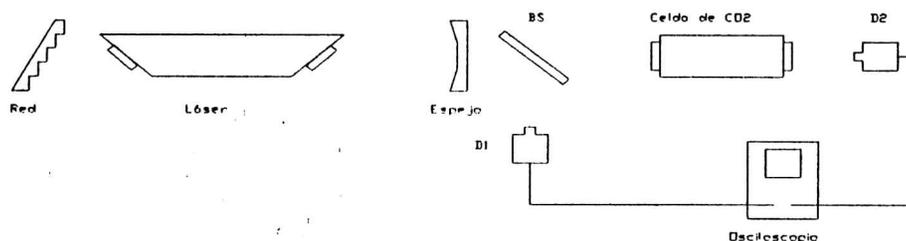


Figura 5.1: Montaje de la experiencia

La radiación del láser de HF, sintonizada en una línea mediante la red de difracción en montaje Littrow, está dirigida hacia la celda absorbente dentro de la cual se ubica al CO_2 en condiciones diversas.

Una parte del haz de entrada es derivado, mediante una lámina de caras paralelas (BS) ubicada frente a la celda y diagonalmente a la dirección del haz, hacia un detector piroeléctrico D_1 .

El haz principal, luego de atravesar la celda absorbente, alcanza a un segundo detector piroeléctrico D_2 .

Ambas señales son enviadas a un osciloscopio digital (se utilizaron dos: uno marca Leader de dos canales y 10 Mega-muestras por segundo; y otro

marca Hitachi, también de dos canales y con una capacidad de muestreo de 40 Mega-muestras por segundo) mediante el cual se registra la razón entre sus amplitudes.

Comparando las lecturas de los detectores cuando la celda está llena de gas y cuando está en vacío (por debajo de 10^{-2} Torr), se determina la transmitancia y, conociendo la longitud recorrida por el láser en el gas, se puede calcular el coeficiente de absorción.

El sistema de medición es independiente de la forma y la potencia pico particular de cada pulso láser, habiendo sido verificada la linealidad de la respuesta de los detectores piroeléctricos.

Se tuvo especial cuidado en verificar la linealidad de la absorción en función de la potencia del láser entrante a la celda, a fin de descartar la posibilidad de absorción multifotónica. Para ello se graficó la señal recibida por el detector D_2 ubicado a la salida de la celda, en función de la señal derivada desde la lámina de caras paralelas ubicada a la salida de la cavidad láser hacia el detector D_1 .

Para todas las líneas medidas con CO_2 puro, a temperatura ambiente y con presiones de entre 2 y 8 atm, la verificación dio como resultado una dependencia lineal como se muestra en las figuras (5.2) y (5.3) para el caso de la línea $1P(6)$.

Para las determinaciones del coeficiente de absorción a temperatura ambiente en CO_2 puro y en mezclas con He, se utilizó una celda absorbente de bronce, de sección cuadrada, cerrada por dos ventanas de selenuro de zinc (ZnSe) montadas en ángulo de Brewster para la longitud de onda de la radiación incidente ($\sim 2.8 \mu\text{m}$) en consonancia con la polarización del láser y para evitar las pérdidas por Fresnel y, en lo posible, el deterioro de la calidad del haz debido a estos componentes ópticos de ineludible presencia. La longitud ópticamente activa fue de 10 cm.

En el caso de las determinaciones del coeficiente de absorción a temperaturas elevadas se utilizó una celda de acero de sección circular, cerrada con ventanas de ZnSe dispuestas perpendicularmente a la dirección del eje de la celda. Se adoptó esta configuración para facilitar el calentamiento homogéneo del gas dentro de la celda. La longitud ópticamente activa fue de 10 cm. Coaxialmente al eje de la celda se montó un tubo de cuarzo alrededor del cual se bobinó alambre de resistencia. La temperatura se midió mediante una termocupla de hierro-constantán, y se controló la corriente eléctrica mediante un circuito externo.

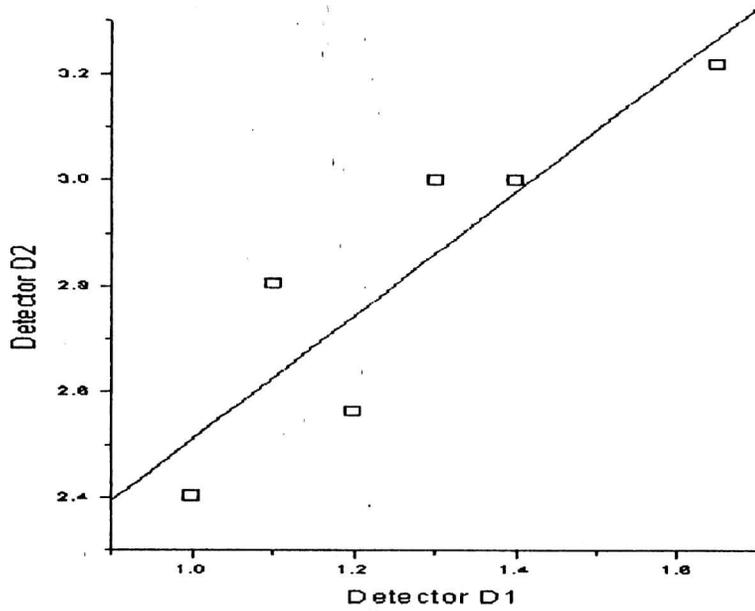


Figura 5.2: Comportamiento lineal de la absorción del CO_2 vs potencia de entrada. Unidades arbitrarias. Línea $1P(6)$, $p = 2\text{atm}$

5.3 Valores experimentales y curvas que los aproximan

5.3.1 Para CO_2 puro

Los coeficientes de absorción del CO_2 puro, medidos a diferentes presiones para las líneas $1P(6)$, $1P(7)$, $1P(8)$, $2P(2)$ y $2P(5)$ del láser de HF muestran un comportamiento similar. Aumentan rápidamente hasta presiones de 4 *atm*, luego escalan en forma suave entre 4 y 6 *atm*, y finalmente arriban a una meseta para presiones mayores. Las líneas $1P(5)$ y $3P(2)$ exhiben un comportamiento diferente que podría justificarse como atribuible al hecho de que sus frecuencias se encuentran en los límites de la banda de absorción (Burch et al. [1]).

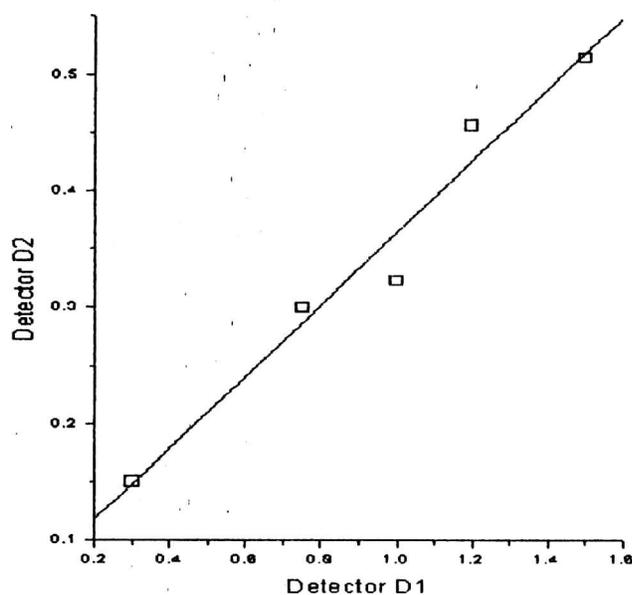


Figura 5.3: Comportamiento lineal de la absorción del CO_2 vs potencia de entrada. Unidades arbitrarias. Línea $1P(6)$, $p = 8\text{atm}$

A partir del análisis efectuado en el punto anterior, se ajustó el coeficiente de absorción determinado a partir de datos experimentales (al que se denominará k_ν), mediante la curva:

$$k_\nu = \frac{ap^2}{b^2 + p^2} \quad (5.6)$$

donde p es la presión del CO_2 medida en atm , y a y b son constantes características de cada una de las líneas del láser de IIF, cuyos valores están dados en la tabla V.1.

Tabla V.1 - Parámetros a y b correspondientes a diferentes líneas de bombeo en CO_2 puro.

Línea de bombeo	Número de onda (cm^{-1})	a (cm^{-1})	b (atm)
1P(5)	3741	0.179	0.675
1P(6)	3693	0.579	1.937
1P(7)	3644	0.423	1.343
1P(8)	3594	0.601	1.480
2P(2)	3709	0.418	1.536
2P(5)	3577	0.740	1.715
3P(2)	3544	0.069	2.361

El parámetro a puede ser interpretado (Mosquera et al., [2]) como el valor asintótico de k_ν en el límite de altas presiones, mientras b es un valor de presión relacionado a cada línea de bombeo y marca el límite entre una región de variación parabólica y otra región en la cual la absorción varía como la raíz cuadrada de la presión (a altas presiones). Este último comportamiento coincide con el modelo de absorción de una línea espectral ensanchada por colisiones (Jamieson et al. [3]).

La figura (5.4) muestra la curva del coeficiente de absorción reducido dado por $k^* = k_\nu/a$, en función de la presión reducida definida como $p^* = p/b$. Esta curva permite hallar los valores de k_ν , como ak^* , para cualquier línea dada entrando con el valor de la presión reducida p^* calculada como p/b ; los valores a y b se toman de la tabla V.1 para las líneas correspondientes.

La figura (5.5) da los valores experimentales de k_ν en función de la presión junto con la curva de ajuste para las líneas 1P(6) y 3P(2) que ilustran los casos de alta y baja absorción respectivamente.

El error residual en la expresión de ajuste propuesta con respecto a los valores experimentales es siempre menor que 0.005. El error relativo en la medida de k_ν fue determinado como menor que 10 %.

5.3.2 Para mezclas de CO_2 y Helio

El coeficiente de absorción, calculado a partir de medidas experimentales, en mezclas con CO_2 a 1 atm de presión parcial y He hasta 9 atm, se ajusta con una expresión lineal para cada línea diferente de emisión del láser de HF:

$$k_\nu = mp + n \quad (5.7)$$

Los parámetros m y n del ajuste están dados en la tabla V.2, mientras que los valores experimentales y las curvas de ajuste para las líneas 1P(7) y

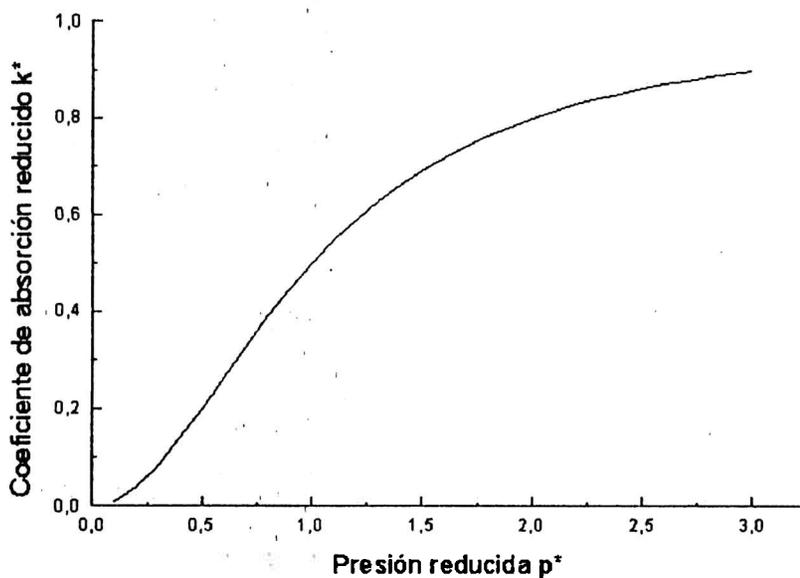


Figura 5.4: Coeficiente de absorción reducida del CO_2 vs la presión reducida.

$2P(2)$ se muestran en la figura (5.6).

Tabla V.2 - Parámetros m y n correspondientes a diferentes líneas de bombeo en mezclas de CO_2 -He.

Línea de bombeo	Número de onda (cm^{-1})	m ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)	n (cm^{-1})
1P(6)	3693	0.0483	0.079
1P(7)	3644	0.0266	0.123
1P(8)	3594	0.053	0.151
2P(2)	3709	0.038	0.093
2P(5)	3577	0.032	0.156

El error relativo en la determinación de k_v a partir de los datos experimentales es menor que 10 % y los coeficientes de correlación para las diversas rectas de ajuste, resultaron mayores que 0.9. Howard et al., [4], describen un similar comportamiento lineal cuando miden absorción en mezclas de CO_2 y N_2 en función de la presión equivalente. Hay que tener en cuenta que, en este último caso, la excitación de la mezcla no se efectúa mediante radiación láser; la sección eficaz de colisiones entre CO_2 y N_2 es $\sigma_{\text{N}_2} = 0.87 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$, intermedia entre σ_{CO_2} y σ_{He} .

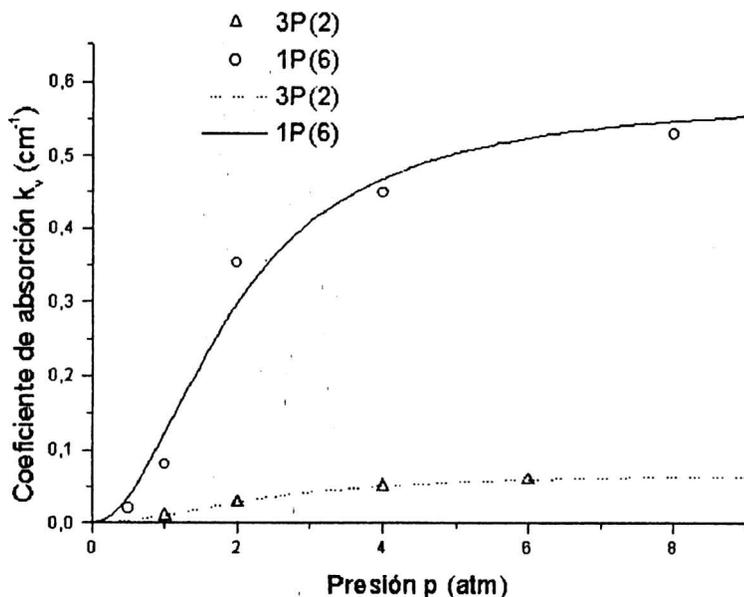


Figura 5.5: Coeficiente de absorción para CO₂ puro vs presión de CO₂.

El examen de la dependencia del coeficiente de absorción respecto de la presión tanto para el CO₂ puro como para las mezclas con He muestra que para todas las líneas del láser de IIF, las mezclas tienen mayores coeficientes de absorción que para el CO₂ puro desde una cierta presión total en adelante, como se ejemplifica para las líneas 1P(7) y 2P(2) en la figura (5.6).

Stenersen y Wang, [5] y [6], calcularon el coeficiente de absorción (o sea, la ganancia de pequeña señal con signo menos) de distintas mezclas gaseosas (CO₂ y He, N₂O y He) cuando son iluminadas con radiación en un intervalo de frecuencias entre 3400 y 3750 cm⁻¹, mediante un modelo de las ecuaciones de balance del láser similar al descrito por la expresión (5.1). Para una mezcla de 1 atm de CO₂ y 9 atm de He, los valores experimentales hallados para las líneas 1P(7) y 2P(5) mediante la expresión (5.7) y los valores correspondientes de los parámetros dados en la tabla V.2, discrepan (son mayores) de los calculados en referencia [6]. Esto puede ser debido a que la única transición de absorción considerada por Stenersen es la que parte del nivel fundamental, o sea (00⁰0) → (10⁰1, 02⁰1)_{I,II}. En el caso de las líneas mencionadas, aún a temperatura ambiente, hay contribución a la absorción desde la transición (01¹0) → (11¹1, 03¹1)_{I,II}. Para las otras líneas dadas en la tabla V.2, la concordancia con los valores calculados en referencia [6] es

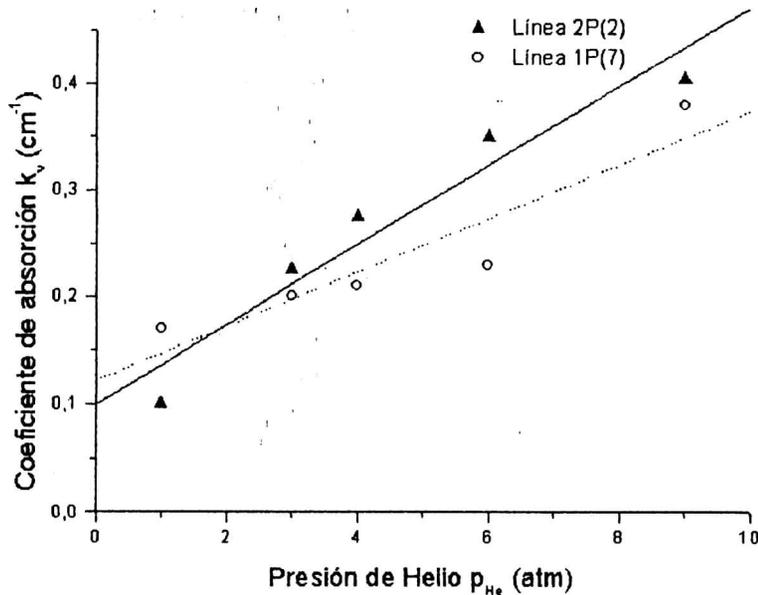


Figura 5.6: Valores experimentales y curvas de ajuste del coeficiente de absorción de mezclas de $1 atm$ de CO_2 con He vs presión parcial de He.

buena.

5.4 El coeficiente de absorción del CO_2 puro a temperaturas elevadas

En la mayoría de los casos, las líneas del láser de IIF inducen absorción estimulada desde el nivel fundamental a los niveles vibracionales $(10^01, 02^01)_{I,II}$, pero en el caso de la línea $3P(2)$ del láser de IIF ($3544.46 cm^{-1}$) la transición de absorción más importante (Mosquera et al., [7]) tiene lugar entre los niveles (01^10) y $(03^11, 11^11)_{I,II}$ de la molécula de CO_2 .

Esta observación explica, desde la estructura vibro-rotacional de los niveles de energía de la molécula de CO_2 , la débil absorción medida tal como se registra en la figura (5.5) pues, a la temperatura ambiente, la población del nivel (01^10) es mucho más pequeña que la del nivel fundamental.

Elevando la temperatura del CO_2 puro debe poblarse significativamente tanto el nivel (01^10) como el $(10^00, 02^00)_{I,II}$ y, en consecuencia, aumentar la

absorción para la línea $3P(2)$. Las experiencias de absorción realizadas sobre CO_2 puro a presiones de 1 y 2 atm confirman lo anteriormente señalado.

En la figura (5.7) se muestran las determinaciones del coeficiente de absorción en función de la temperatura hasta 700°K .

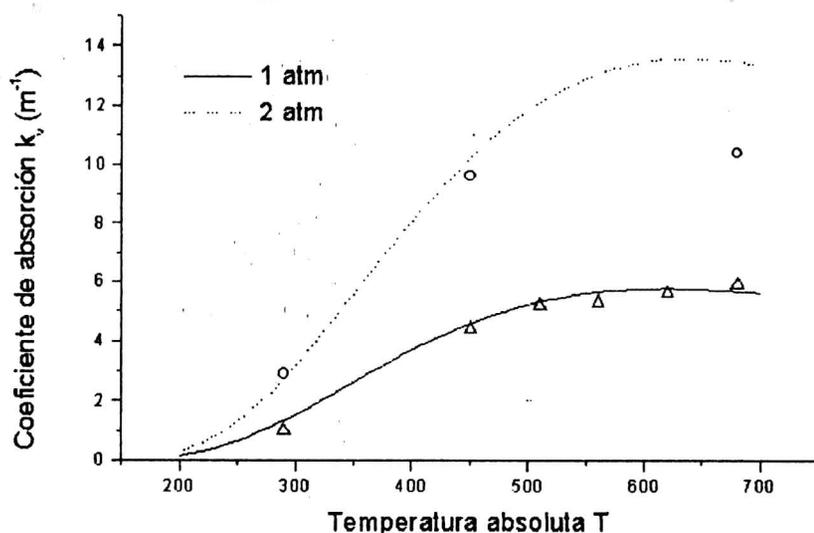


Figura 5.7: Datos experimentales del coeficiente de absorción del CO_2 puro vs la temperatura absoluta y curvas de ajuste teórico.

5.5 Estimación del tiempo de emisión espontánea en transiciones del CO_2

En la expresión (5.1), N_v está dado por:

$$N_{v_i} = \frac{N_0}{Z_v(T)} \cdot \exp\left(-E_{v_i} \cdot \frac{hc}{kT}\right) \quad (5.8)$$

donde N_{v_i} es el número de moléculas por unidad de volumen en el nivel v_i , N_0 es el número total de moléculas por unidad de volumen, $Z_v(T)$ es la función de partición vibracional en función de la temperatura (calculada por Gray et

al., [8]) y E_{v_i} es la energía vibracional del nivel v_i . Suponiendo que el gas de CO_2 es ideal, será

$$N_0 = \frac{p}{kT} \quad (5.9)$$

con lo que, para CO_2 puro

$$\Delta\nu_P = \frac{p}{kT} \cdot \sigma_{\text{CO}_2} \cdot \left[\frac{16RT}{\pi M_{\text{CO}_2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.10)$$

Reemplazando estas expresiones en (5.1) queda:

$$\alpha_\nu = \frac{h\nu c^3 p}{4\pi\nu_{21}^3 (kT)^2} \cdot g_2 \cdot \frac{A_{21}}{Z_\nu(T)} \cdot \frac{\Delta\nu_P}{2\pi \left[(\nu - \nu_{21})^2 + \left(\frac{\Delta\nu_P}{2} \right)^2 \right]} \times$$

$$\times \left\{ B_{v_1} \exp \left[- \left(E_{v_1} + F(j_1) \cdot \frac{hc}{kT} \right) \right] - B_{v_2} \exp \left[- \left(E_{v_2} + F(j_2) \cdot \frac{hc}{kT} \right) \right] \right\} \quad (5.11)$$

En caso de que las contribuciones a la absorción provengan desde distintas transiciones rotacionales (para una misma transición vibracional) entonces, en (5.11) hay que sumar sobre los distintos valores de j involucrados.

En la expresión (5.11) se desconocen los valores de A_{21} y α_ν , mientras que el valor de $\Delta\nu_P$ puede ser calculado teóricamente a partir del modelo de ensanchamiento de la línea. Determinando experimentalmente la absorción, es posible calcular el coeficiente de emisión espontánea de Einstein A_{21} siempre y cuando se conozcan las transiciones de absorción involucradas.

A temperatura ambiente, la principal transición de absorción para la línea $3P(2)$, tiene lugar entre los niveles (01^10) y $(03^11, 11^11)_{I,II}$ para $j_1 = 40$ y $j_2 = 39$ (rama P).

En la medida que aumenta la temperatura la población de los niveles vibracionales se redistribuye entre ellos y la absorción desde el nivel (02^00) es cada vez más importante. Asimismo, y como consecuencia del desplazamiento del máximo de población rotacional en la medida en que la temperatura crece, también cobra relevancia la absorción desde el nivel fundamental.

Dada la complejidad de tomar en consideración en un modelo todos los mecanismos mencionados, se estimaron los coeficientes de Einstein para aquellas transiciones empleando el método de hacer coincidir los valores del coeficiente de absorción en función de la temperatura determinados experimentalmente, con la curva obtenida teóricamente.

De esta manera fue posible encontrar cuáles eran las transiciones de absorción involucradas y con qué peso.

En la figura (5.7), con línea de puntos y continua, se indican las mejores aproximaciones teóricas a los datos experimentales. Para obtener este resultado, considerando que el ensanchamiento por presión es la causa del solapamiento de las líneas, se tuvieron en cuenta las transiciones de absorción del CO₂ indicadas en la tabla V.3.

Tabla V.3 - Transiciones de absorción del CO₂ (rama P)

	<i>Transición vibracional</i>	<i>Número rotacional j_1</i>
1	$(01^10) \rightarrow (03^11, 11^11)_{I,II}$	39, 40, 41, 42
2	$(10^00, 02^00)_{I,II} \rightarrow (04^01, 12^01, 20^01)_{I,II,III}$	28, 30
3	$(00^00) \rightarrow (02^01, 10^01)_{I,II}$	70, 72

Los números rotacionales j_1 de la tabla (V.3) corresponden a los niveles rotacionales inferiores de las transiciones que circundan a la longitud de onda de la línea 3P(2) del láser de HF.

En estas condiciones los valores obtenidos para los coeficientes de Einstein son los siguientes:

$$\begin{aligned} \text{transición 1: } A_{40} &\approx 14.5 \text{ seg}^{-1} \\ \text{transición 2: } A_{28} &\approx 3 \text{ seg}^{-1} \\ \text{transición 3: } A_{70} &\approx 5 \text{ seg}^{-1} \end{aligned}$$

Se supuso que los coeficientes $A_{v_2 j_2 \rightarrow v_1 j_1}$ se mantienen constantes para las líneas rotacionales más cercanas en una misma transición vibracional.

5.6 Verificación de los resultados y conclusiones

Para verificar la validez de los valores encontrados para los coeficientes de emisión espontánea A_{21} de las distintas transiciones, se calculó con ellos el coeficiente de absorción en función de la presión (hasta 8 atm) y a temperatura ambiente, para la línea 3P(2) del láser de HF. La curva así obtenida muestra una muy buena coincidencia con la curva lograda a partir de los datos experimentales (figura 5.5), tal como se observa en la figura (5.8):

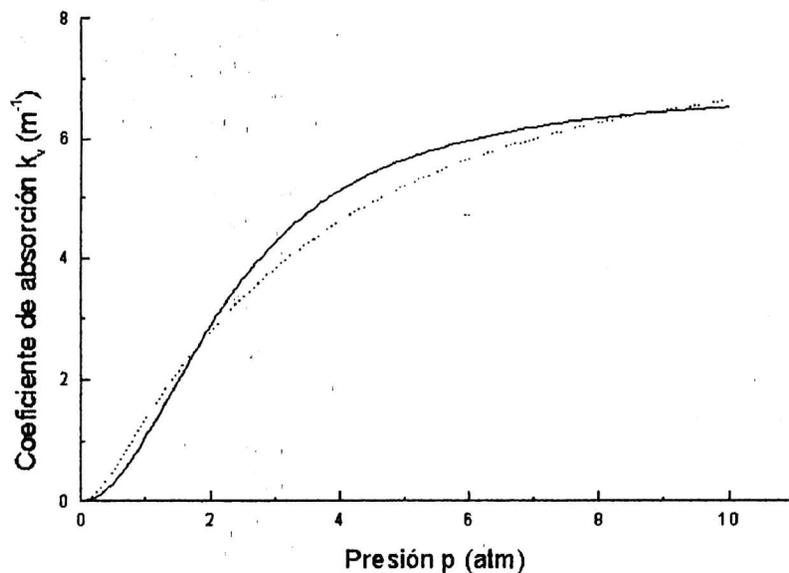


Figura 5.8: Coeficiente de absorción k_v para la línea $3P(2)$ del CO_2 puro. Comparación entre la expresión teórica (curva de puntos) y el ajuste de datos experimentales (curva continua).

Estos resultados comprueban que, dentro del rango de presiones y temperaturas de trabajo, el solapamiento de las líneas se puede tratar con buena aproximación como sumatoria de formas de línea de ensanchamiento lorentziano. A presiones mayores de 10 atm, Miller, [9] y [10], calculó el espectro de absorción del CO_2 en las bandas de emisión regulares del láser de CO_2 (9.4 y 10.6 μm) considerando en la teoría del solapamiento de las líneas el límite que maximiza la interacción entre ellas, con la cual obtuvo buena concordancia con los datos experimentales, superior a la lograda con el límite de sumatoria de formas lorentzianas.

Los resultados obtenidos muestran también que es muy lejana la posibilidad de lograr la saturación de la absorción ya que, a diferencia de lo logrado por Gibson et al., [11], al estar desplazada la frecuencia de emisión del láser de HF de la frecuencia central de la transición de absorción, con el aumento de la temperatura aumenta la absorción desde otros niveles.

Una propuesta alternativa, entonces, para lograr un sistema de dos niveles en el CO_2 para la línea $3P(2)$ del HF que permitiera buscar la saturación de la absorción debería contemplar:

*enfriar el CO₂,
reducir su presión de confinamiento en la celda,
escalar la potencia del láser que lo ilumina y
mejorar la calidad óptica del láser de HF.*

Si esta idea fuera factible podría ser aplicada a la modulación de la salida de un láser de HF trabajando, de acuerdo a nuestros resultados experimentales, en la línea $3P(2)$.

Bibliografía

- [1] D. E. Burch, D. A. Gryvnak and D. Williams, *Appl. Opt.*, vol. 1, 759 (1962)
- [2] C. F. Mosquera, P. A. Sorichetti and C. A. Raffo, *IEEE Trans. Phot. Tech. Lett.*, vol 3, 1042 (11/1991)
- [3] J.A. Jamieson, R. C. Mc Fee, G. N. Plass, R.H. Grube and R. G. Richards, "Infrared Physics and Engineering", Mc Graw-Hill, New York (1963)
- [4] J. N. Howard, D. E. Burch and D. Williams, *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 46, 186 (1956)
- [5] K. Stenersen and G. Wang, *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE 22, 2236 (1986)
- [6] K. Stenersen and G. Wang, *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE 25, 147 (1989)
- [7] C. F. Mosquera, M. T. Bernal and C. A. Raffo, *IEEE Trans. Phot. Tech. Lett.*, vol 6, 1359 (11/1994)
- [8] L. D. Gray and J. E. Selvidge, *J. Quantum Spectrosc. Rad. Transfer.*, vol. 5, 291 (1965)
- [9] J. L. Miller and E. V. George, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 27, 665 (1975)
- [10] J. L. Miller, *J. Appl. Phys.*, vol. 49, 3076 (1978)
- [11] A. F. Gibson, M. F. Kimmitt and C. A. Rosito, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 18, 546 (1971)