



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

*Facultad de Química*

**OBTENCION DE UN LASER GASEOSO DE  
NITROGENO Y SU APLICACION COMO  
INICIADOR DE REACCIONES  
FOTOQUIMICAS**

268

**SALOMON CALIXTO ORTEGA MONDRAGON**

**INGENIERIA QUIMICA**

**1975**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Ten  
ABO 1975  
FECHA 1975  
PROC Met 236 255



QUIMICA

Agradezco a mis padres y hermanos  
el amor, la comprensión y el apoyo  
que me han proporcionado.

Reciban mi veneración y respeto.

A mis maestros, familiares y amigos,  
que durante el transcurso de mi vida  
me alentaron a seguir adelante.

Reciban mi afecto y gratitud.

Al personal del departamento de -  
Educación y Difusión del Instituto  
Nacional de Energía Nuclear, por su  
valiosa colaboración en la realiza  
ción del presente trabajo

Reciban mi más sincero agradecimiento.

A LOS MAESTROS:

Quim. JULIO TERAN ZAVALAETA

Ing. FERNANDO ITURBE HERMANN

Ing. ANTONIO REYES CHUMACERO

Fis. ROBERTO ESCUDERO DERAT

Por sus valiosos consejos y por las  
facilidades que me otorgaron para -  
conseguir el material necesario --  
para la realización del presente -  
trabajo.

Reciban mi respeto y eterno agradecimiento.

**JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:**

<b>Presidente Prof.</b>		<b>JULIO TERAN ZAVALAETA</b>
<b>Vocal</b>	<b>"</b>	<b>ANTONIO REYES CHUMACERO</b>
<b>Secretario</b>	<b>"</b>	<b>FERNANDO ITURBE HERMANN</b>
<b>1er Suplente</b>	<b>"</b>	<b>MARGARITA GONZALEZ TERAN</b>
<b>2º Suplente</b>	<b>"</b>	<b>ROLANDO BARRON HUIZ</b>

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Instituto Nacional de Energía Nuclear**

**Sustentante: Salomón Calixto Ortega Mondragón**

**Asesor del tema: Quim. Julio Teran Zavaleta**

**Supervisor técnico: Ing. Fernando Iturbe Hermann**

- CONTENIDO -

- I.- INTRODUCCION.
- II.- GENERALIDADES.
- III.- CONSTRUCCION DEL LASER.
- IV.- APLICACIONES FOTOQUIMICAS.
- V.- CONCLUSIONES.
- VI.- BIBLIOGRAFIA.

## INTRODUCCION

## I.- INTRODUCCION

Desde la época más remota el hombre se ha preocupado por entender y conocer el mundo en que habita. Las herramientas, inventos y la técnica han sido siempre imprescindibles a la especie humana. Y conforme ha ido progresando la técnica, ha ido apareciendo el conocimiento sistemático de las cosas, llamado ciencia, importante no sólo porque con ella el hombre se comprende a sí mismo y comprende el mundo que lo rodea, sino porque ha proporcionado nuevos instrumentos de civilización más complejos y sutiles. La ciencia y la técnica, son ahora elementos básicos en la vida del hombre.

Con el desarrollo de la ciencia y adelantos técnicos logrados, las invenciones modernas se basan precisamente en grandes abstracciones, incluyendo éstas fenómenos atómicos. El láser, representa uno de tales inventos fundados en las abstracciones de la teoría atómica y cuántica.

Para explicar el objetivo de esta tesis, es necesario hacer una observación general acerca del láser. El láser es una fuente amplificadora de energía electromagnética, la cual puede ser dirigida a través de un medio y concentrada en un punto definido. Debido a su alta densidad de radiación y a no tener prácticamente más que una sola frecuencia, el láser suministra una herramienta de experimentación no usual, para el estudio de la interacción de la materia con la radiación electromagnética de alta densidad, lo cual representa un medio poderoso para activar reacciones fotoquímicas.

El objeto de este trabajo, es el emplear el láser en el campo de la química, como iniciador de reacciones fotoquímicas. El propósito primario de esta tesis es dar a conocer los conceptos teóricos fundamentales del efecto láser en el nitrógeno molecular, así como los elementos que lo constituyen, su construcción y operación. El propósito secundario es, el

emplear el láser construido y efectuar algunas reacciones, para ejemplificar su aplicación como iniciador de reacciones fotoquímicas.

Dos de los capítulos de este trabajo están dedicados a la teoría del láser de nitrógeno molecular, y a la construcción del mismo. Otro de los capítulos está dedicado a la aplicación que se le pretende dar al láser de nitrógeno molecular.

La terminología empleada en este trabajo es semejante a la utilizada en materias como Física y Química a nivel de enseñanza superior, razón por la cual este trabajo está dirigido a aquellas personas que posean conocimientos en tales materias, ya que el principio en el que se basa la acción láser les será comprensible, así como los detalles de construcción y aplicación del mismo.

## II.- GENERALIDADES.

- 1.- PRINCIPIOS BASICOS DEL LASER.
- 2.- FUENTE DE ALIMENTACION DE ENERGIA  
Y PROCESO DE EXCITACION.
- 3.- MECANISMO CINETICO DE EXCITACION  
PROPUESTO PARA EL NITROGENO.
- 4.- CARACTERISTICAS DEL LASER DE  
NITROGENO.
- 5.- APLICACION DE VACIO.

- 1 -

## PRINCIPIOS BASICOS DEL LASER

El láser es una fuente amplificadora de luz por emisión estimulada de radiación. En el láser, la energía luminosa es amplificada y generada, utilizando la energía de los electrones en el interior del átomo o de los átomos en el interior de una molécula, liberada al cambiar de un nivel superior de energía a uno de menor energía. El fundamento de la acción láser se debe a las resonancias internas o transiciones de cualquier átomo o molécula, independientemente del estado en que esté presente. La emisión estimulada implica que los electrones que orbitan el núcleo del átomo, deben ser excitados o llevados a un nivel de mayor energía, para producir la emisión de energía luminosa. El láser produce luz coherente desde el primer instante, por lo cual, es considerado como un nuevo generador electromagnético.

Puesto que los láseres son básicamente fuentes de luz, ¿qué las hace únicas de cualquiera de las fuentes luminosas existentes? Un foco de luz eléctrica ordinario, es un buen ejemplo de la emisión atómica de radiación. Una corriente eléctrica fluyendo a través de un filamento de tungsteno calienta los átomos de éste, causando que vibren violentamente y choquen uno contra otro. Varios de los átomos absorben la energía del choque y se excitan. Cuando los electrones abandonan el nivel excitado y regresan a un nivel de menor energía, puede ser emitida radiación electromagnética en forma de luz. Como es de esperarse, se crea una forma desordenada de luz, ya que la luz radiada es una mezcla de todas las frecuencias, direcciones y fases, contrastando con la luz de un láser.

Las ventajas de los láseres sobre los generadores electromagnéticos existentes, se derivan de esta coherencia.

Los niveles de energía característicos de cada sistema atómico producen configuraciones orbitales electrónicas diferentes. Cada electrón orbitante posee una cantidad específica de energía, esta cantidad está determinada por la estructura del sistema atómico. De esta forma los electrones orbitantes de los sistemas atómicos constituyen un sistema versátil para absorber, almacenar y emitir energía. <sup>(1-3)</sup>

El nivel de un sistema con la menor energía es el nivel base o fundamental (a excepción de la energía en el punto cero), en este nivel cada electrón posee su mínima cantidad de energía y todas las orbitas electrónicas están apropiadamente ocupadas para ese sistema. Un átomo en el estado fundamental solamente puede absorber radiación.

Las transiciones entre los niveles de energía puede ocurrir con el acompañamiento de emisión y absorción de energía como radiación, o con transferencia de energía de el sistema o hacia el sistema. Si la transición es radiativa, la frecuencia de la radiación emitida o absorbida por el sistema está dada por la ecuación de Planck, que relaciona frecuencia y energía

$$h\nu = E_n - E_m$$

Donde  $E_n$  y  $E_m$  son las energías de los niveles entre los cuales toma lugar la transición,  $h$  es la constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-34}$  joules seg) y  $\nu$  es la frecuencia.

Los niveles de energía son una de las claves de la acción de un láser, <sup>(4-6)</sup> puesto que los sistemas atómicos pueden existir solamente en niveles con valores definidos de energía, la energía será radiada en frecuencias específicas.

El movimiento térmico de los átomos resulta en colisiones ---

electrónicas, estas colisiones causarán que los electrones se distribuyan por sí mismos en niveles de energía bajos. De acuerdo con la distribución de Boltzmann, <sup>(4,6-9)</sup> si cierto número de electrones pertenecientes a átomos similares se encuentran en equilibrio térmico, habrá siempre pocos electrones en el nivel superior de energía que en un nivel de menor energía. Por lo que la diferencia de población entre dos niveles de energía considerados, es siempre positiva bajo tales condiciones de equilibrio.

La población relativa de cualquier par de niveles de energía en equilibrio térmico, está relacionada por medio de la distribución de Boltzmann, dada por

$$\frac{N_n}{N_m} = \exp - (E_n - E_m) / k_B T$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann ( $1.3806 \times 10^{-23}$  J/°K), y  $T$  es la temperatura absoluta.

El número de electrones en un nivel de energía particular decrece a medida que el valor del nivel de energía aumenta. Sin embargo a elevadas temperaturas, más colisiones y transferencia de energía ocurrirán; de este modo, más electrones estarán en niveles de mayor energía. La diferencia de población entre los niveles de energía será menor a medida que la temperatura se incrementa.

Si por algún medio es posible lograr que existan más electrones en un nivel de mayor energía que en uno de menor energía, se establece la condición llamada "inversión de población". <sup>(1-2)</sup> En un láser esta condición se logra alimentando energía dentro del sistema; a este procedimiento se le conoce como "bombeo". <sup>(1-3)</sup> En la mayoría de los láseres la energía se alimenta empleando una fuente intensa de luz o por bombardeo con ---

electrones. Una clase apropiada de niveles de energía que proporcionen almacenamiento para la energía, es un requisito esencial para cualquier material que se use en un láser. El nivel en el cual ocurre la inversión de población debe ser uno de larga vida o metaestable, <sup>(2-5)</sup> que es energéticamente mayor que el estado fundamental; pero en el cual, las transiciones de carácter radiativo a niveles de menor energía tienen una probabilidad de ocurrir cercana a cero, este tipo de transiciones y sus probabilidades de ocurrir están regidas por las reglas de selección de la mecánica cuántica. Tal nivel, es por ejemplo, el estado triplete bajo de cualquier elemento cuyo estado fundamental es singlete. De esta forma, un electrón en este nivel no caerá inmediatamente a un nivel de menor energía, sino que permanecerá en él un cierto período de tiempo. Los electrones excitados por la energía bombeada tenderán a apilarse en este nivel — causando una inversión de población. El poder lograr esta condición especial de inversión es una de las funciones importantes de la acción de un láser.

Einstein estableció que los electrones de los sistemas atómicos pueden ser estimulados a saltar hacia niveles de mayor energía o — hacia niveles de menor energía por un fotón de frecuencia apropiada. — Existen numerosos y variados métodos por medio de los cuales un sistema atómico puede ser llevado de un nivel de menor energía a uno de mayor energía, pero cuando un sistema atómico se encuentra en un estado excitado, existen sólo dos procesos independientes a través de los cuales este exceso de energía puede ser emitido radiativamente. <sup>(2-6)</sup> Estos procesos son: la emisión espontánea y la emisión estimulada.

Cuando un sistema atómico no se encuentra en su estado fundamental, éste puede cambiar a un nivel de menor energía sin cualquier cau

sa externa, emitiendo espontáneamente un fotón de energía, igual a la diferencia de energía de los niveles involucrados. La radiación emitida -- espontáneamente emergerá de los átomos reunidos en una forma desorganizada, con diferentes frecuencias y en distintas direcciones, por lo que los átomos agrupados o independientemente emitirán esta radiación como una fuente incoherente. A la probabilidad de que esta transición se efectue se le denomina probabilidad de emisión espontánea y se le denota por  $A_{nm}$ . El número total de transiciones espontáneas de un nivel  $n$  a un nivel de menor energía  $m$ , es proporcional al número de sistemas atómicos en el nivel de mayor energía  $N_n$  y a la probabilidad de que se efectue esta transición

$$P_{nm} \text{ espontánea} = A_{nm} N_n$$

Un sistema atómico no puede permanecer en un estado excitado indefinidamente. Si un fotón de frecuencia apropiada, relacionada con la diferencia de energía entre dos niveles de energía considerados, estimula a el electrón que se encuentra en el estado excitado, esto causará -- que el electrón caiga a un nivel de menor energía, y emita otro fotón. -- Este es el proceso de emisión estimulada. A la probabilidad de que tal evento se efectue se le denota por  $B_{nm}$ . La emisión estimulada total es -- proporcional a la frecuencia del fotón estimulante  $\nu_{nm}$ , a la densidad de los fotones estimulantes  $\rho$ , a la probabilidad que se efectue la emisión estimulada y a la diferencia de población entre los dos niveles involucrados  $N_n - N_m = \Delta N_{nm}$

$$P_{nm} \text{ estimulada} = B_{nm} \Delta N_{nm} \rho(\nu_{nm})$$

El aspecto más importante de este fenómeno de emisión estimulada es, que el fotón emitido por estimulación de otro fotón tiene igual frecuencia, dirección y fase a la del fotón estimulante. De esta forma se produce la luz coherente y es la base de la amplificación de luz generada en un <sup>(2-γ, ρ)</sup> láser.

El proceso opuesto a la emisión estimulada ocurre cuando un sistema atómico se encuentra en su estado fundamental y solamente puede absorber energía. En presencia de radiación de frecuencia apropiada, el sistema atómico puede pasar de su nivel de menor energía a un nivel de mayor energía por la absorción de un fotón. Este es el proceso de absorción. A la probabilidad de que tal proceso se efectue se le denota por  $B_{mn}$ . El número de sistemas atómicos excitados de un nivel  $m$  a un nivel de mayor energía  $n$  por la absorción de un fotón, es proporcional a la frecuencia del fotón absorbido  $\nu_{mn}$ , a la densidad de la radiación  $\rho$ , al número  $N_m$  de sistemas atómicos en el nivel  $m$ , y a la probabilidad  $B_{mn}$

$$P_{mn} \text{ absorción} = B_{mn} N_m \rho(\nu_{mn})$$

En la figura 1-a, 1-b, 1-c, se muestran los tres tipos de transición mencionadas anteriormente.

Si la condición de inversión de población puede ser creada por bombeo de energía dentro de algún medio activo o material del láser, y la permanencia de los electrones excitados en el nivel de energía metaestable es lo suficientemente prolongada para ser estimulados a caer a un nivel de menor energía, se producirá una cascada de fotones emitidos en forma simultánea, obteniéndose en esta forma una onda luminosa de gran intensidad. Si se alimentan nuevamente todos o algunos de esos foto

FIGURA 1

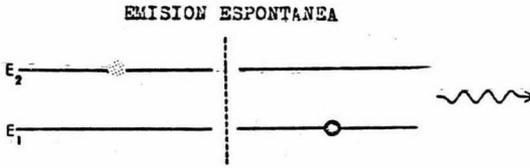


Fig. 1 - a

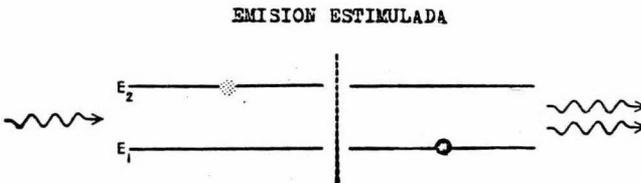


Fig. 1 - b

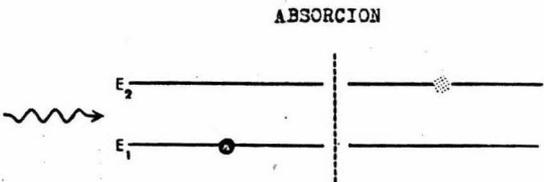


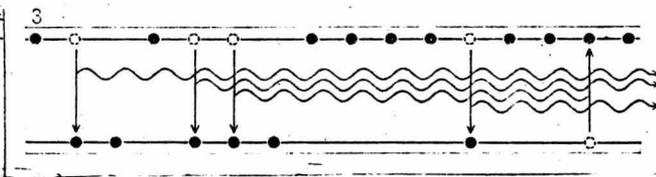
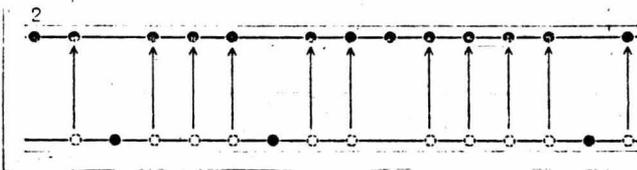
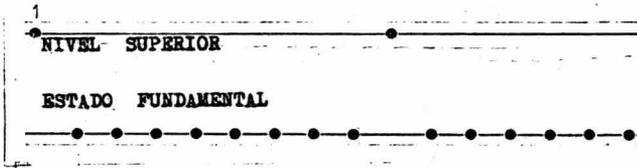
Fig. 1 - c

nes dentro de la estructura que contiene al material activo, para que -- estimulen a otros electrones excitados a emitir más fotones, se obtendrá una onda luminosa extremadamente intensa. La estructura en la cual se -- encuentra contenido el material activo, es la llamada cavidad resonante\_ (11-14) o cavidad óptica; constituida usualmente por una estructura reflectora -- con dos pequeños espejos en sus partes terminales. Una onda luminosa pro- ducida por emisión estimulada aumentará en intensidad a medida que esta onda se refleja dentro del medio activo, siguiendo trayectorias parale- las a los ejes longitudinales de la estructura. Si uno de los espejos es semitransparente, una porción de la onda escapará a través de éste. El es- trecho rayo producido en un láser es el resultado de numerosas reflexio- nes.

La secuencia de la acción de un láser se describe en la figu- ra 2. La acción de un láser se inicia cuando los componentes del materi- al activo se encuentran en su estado normal (1), en el cual, la gran mayo- ría de los electrones que lo constituyen están en el nivel de menor -- energía. El material se somete a excitación externa proporcionada por -- alguna fuente de energía, la cual, lleva a un gran porcentaje de tales -- electrones a un nivel de mayor energía, creando la inversión de pobla- ción (2). Si un fotón emitido espontáneamente es capaz de estimular a -- otros átomos excitados a emitir fotones con la misma frecuencia, fase y\_ dirección, iniciará el proceso de amplificación (3). Puesto que un fotón\_ estimulante, puede ser al mismo tiempo fácilmente absorbido por un átomo no excitado, es importante que la condición de inversión de población se mantenga y que la probabilidad de emisión estimulada predomine sobre la probabilidad de absorción para que el proceso de amplificación continúe. (12-9)

En su forma más común, un láser consta de cuatro elementos --

FIGURA 2



esenciales:

- 1.-Un medio activo o material del láser, con sus electrones en el estado fundamental.
- 2.-Una fuente de energía o fuente de excitación.
- 3.-Fotones que inicien la acción estimulante y con ello la amplificación.
- 4.-Una cavidad óptica que fomente el proceso de amplificación.

Existe una gran variedad de láseres, los cuales se clasifican en base a dos propiedades generales. Tales propiedades son: el tipo de onda generada y el material empleado como medio activo.

De acuerdo con el tipo de onda generada los láseres se clasifican en pulsantes y continuos.

1.-Los láseres pulsantes generan una onda luminosa por períodos breves de tiempo. La característica de este tipo de láser es, que tiene un fuerte incremento en la inversión de población lograda en forma momentánea, bajo tales condiciones, se puede obtener la emisión de una onda luminosa de gran potencia.

2.-Los láseres continuos generan una onda en forma ininterrumpida. En estos láseres el bombeo de energía y la emisión estimulada se efectúan simultáneamente, de tal manera que los electrones al regresar a su estado fundamental, pueden ser bombeados otra vez a estados de mayor energía, produciéndose una inversión de población continua. Esta acción resultará en la emisión de una onda continua de baja potencia, comparada con la obtenida en los láseres pulsantes.

La clasificación realizada en base al tipo de material empleado como medio activo es la siguiente:

- 1.-Lásera que usan medios activos sólidos.
- 2.-Lásera que usan medios activos gaseosos.
- 3.-Lásera que usan medios activos líquidos.
- 4.-Lásera que usan medios activos químicos.

A pesar de la gran diversidad en longitudes de onda, forma de operación, medio de excitación, y potencia obtenida, los procesos físicos bajo los cuales se genera la radiación en un láser son comunes a todos ellos.

## FUENTE DE ALIMENTACION.

Es evidente que para obtener la acción de un láser y con ella el fenómeno de amplificación a través de la interacción con el material activo, tiene que producirse un estado de inversión de población entre un par de niveles considerados. Además la potencia neta será proporcional a la inversión de población, ya que son permitidas transiciones radiativas correspondientes a la absorción y a la emisión estimulada, y se efectúan simultáneamente. La operación principal de producir la inversión de población se llama bombeo, e involucra otros niveles de energía, además de los que participan directamente en la acción de un láser. <sup>(4,9)</sup>

La excitación para obtener la inversión de población en gases se puede efectuar con una gran variedad de fuentes de alimentación, tales como: ondas luminosas, radio frecuencias, corriente eléctrica, descargas en capacitores y ocasionalmente combinaciones de estos métodos. <sup>(11-13)</sup>

Los parámetros de excitación para un láser experimental, están sujetos a variación, dependiendo del tipo de operación de éste, ya sea continuo o pulsante y de las características del material activo, dependiendo si se emplea una mezcla de gases o un solo gas.

La excitación por radio frecuencia se prefiere cuando se va a excitar una mezcla de gases, cuyo potencial de ionización difiere marcadamente, en este caso la excitación por corriente eléctrica es inaceptable porque se produce la separación de gases por cataporesis -el gas con potencial de ionización menor se acumula en el cátodo-.

La excitación óptica en los gases está limitada, ya que los gases absorben solamente en líneas determinadas. Este tipo de excitación se puede producir por la emisión de línea del mismo elemento, o puede realizarse con la emisión de línea de otro elemento, sólo en el caso de --

una casual coincidencia de la línea espectral.

Otro proceso de excitación que ocurre en los gases, es la llama da excitación por resonancia apropiada. Este es un proceso en el cual un fotón emitido por un átomo es absorbido por otro átomo diferente, de tal manera que el nuevo átomo se excitará. Este fenómeno de transferencia --- puede efectuarse entre átomos o moléculas de diferentes elementos, cuya diferencia de energías entre sus niveles sea cercana.

La excitación por colisión electrónica es más convenientemente ejecutada a través de una descarga eléctrica. Cuando se efectúa una descarga eléctrica a través de un gas, se forman iones y electrones libres, creando una corriente que es acelerada por el campo que crea la descarga y adquiriendo una energía cinética a expensas de la energía introducida por la descarga. El movimiento de los iones es de poca consecuencia, los electrones son los agentes que adquieren energía de la fuente de alimentación y la distribuyen en sus colisiones con los átomos o moléculas.

Hay una gran variedad de procesos electrónicos que ocurren en las descargas eléctricas en gases. Para nuestro propósito, es suficiente considerar sólo el proceso más elemental que ocurre en una descarga de corriente directa.

En una descarga de corriente directa en un gas, los electrones son emitidos por el cátodo, cerca del cátodo se localiza una región en la cual, existe un gradiente de potencial elevado; a esta región de la descarga se le llama región de caída del cátodo. Cerca del ánodo está localizada la región en la cual los átomos del gas son ionizados, pasando los electrones de la descarga hacia el ánodo. A esta región se le llama caída de ánodo. Entre estas dos regiones se localiza una región llamada columna positiva de descarga. Las características de descarga en dicha región son

constantes, así que existen igual número de electrones y de iones por unidad de volumen. En la columna positiva los iones se crean por colisiones de átomos neutros con electrones, estos iones se dirigen hacia las paredes del tubo de descarga, donde se recombinan con los electrones para formar átomos neutros. Es por lo tanto que en esta región es donde se obtiene la acción para un láser.

El proceso de excitación eléctrica más común involucra una colisión inelástica entre un electrón en movimiento y un átomo en su estado base o fundamental. Si un electrón posee una energía cinética que sea igual o mayor que la energía potencial de un estado excitado de un átomo, al ocurrir una colisión inelástica entre un electrón y un átomo; el átomo será excitado y el electrón perderá una cantidad de energía cinética --- igual a la energía potencial del estado excitado del átomo. A este tipo de colisión se le denomina colisión de primer orden, y es, uno de los procesos más importantes en la excitación de gases.

El inverso del proceso anterior puede también ocurrir. Un átomo excitado puede chocar con un electrón lento y perder este exceso de energía potencial hacia el electrón, el cual saldrá del choque con una energía cinética adicional, igual a la energía potencial de excitación del --- átomo excitado. Esta es una colisión de segundo orden. *(2, 22, 24)*

El término de colisión de segundo orden se aplica también al choque entre un átomo excitado y un átomo en su estado fundamental, transfiriendo de este modo su energía potencial a la energía potencial del --- otro átomo, este tipo de proceso es de gran importancia en los láser gaseosos.

Los siguientes procesos de cambio de energía son importantes --- en una descarga eléctrica efectuada a través de un gas simple: *(4-6, 41)*

- 1.-Colisión electrónica de primer orden, en la cual, el átomo gana energía de un electrón.
- 2.-Colisión electrónica de segundo orden, en la cual, un átomo excitado pierde energía hacia un electrón o - hacia un átomo no excitado.
- 3.-Radiación emitida espontáneamente por un átomo excitado.
- 4.-Absorción de radiación por un átomo no excitado.
- 5.-Emisión de radiación por estimulación.

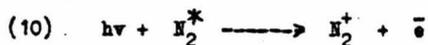
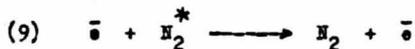
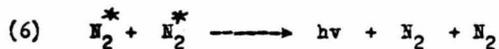
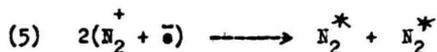
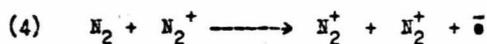
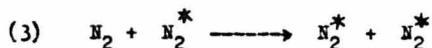
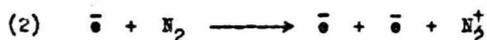
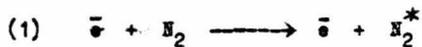
La forma en que este proceso se efectúa está determinada por el número de átomos disponible en niveles apropiados y por las probabilidades de ocurrencia en la unidad de tiempo.

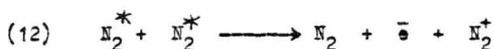
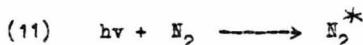
El láser de nitrógeno, representa un ejemplo importante del --- empleo de excitación por impacto electrónico, ya que la excitación de las moléculas gaseosas del nitrógeno procede a través de colisiones de primer orden, ionizando la mayor parte de las moléculas de gas y produciendo algunos electrones lentos, los cuales serán jalados por el campo eléctrico e incrementarán la densidad electrónica. Posteriormente, algunos de --- estos electrones lentos participarán en colisiones de segundo orden.

La excitación por impactos electrónicos en los niveles superiores en el nitrógeno molecular es mayor que en los niveles inferiores, - así que esta excitación preferencial permite obtener una inversión de -- población para tiempos menores, comparados con el tiempo de vida radiativo de los niveles superiores.

## MECANISMO CINETICO

El mecanismo cinético propuesto para la excitación del nitrógeno molecular, comprende una complicada cadena de algunos procesos que contribuyen a la formación del esquema cinético general, el cual, lleva a la formación de una molécula neutra. Algunos de los procesos más importantes <sup>(19, 39-41)</sup> que están operando cuando el gas a baja presión se excita por medio una descarga eléctrica son los siguientes:





Las ecuaciones (1) y (2) representan la ionización y la excitación generada por la alta energía de los electrones primarios y también de electrones secundarios suficientemente energéticos, los electrones pueden también perder energía radiativamente. Tanto las moléculas excitadas como las ionizadas se combinan subsecuentemente para formar la correspondiente molécula neutra y el ión molecular. Las ecuaciones (3) y (4), representan también la excitación y la ionización generada por la combinación entre sí de las moléculas neutras con las moléculas excitadas y los iones moleculares. La ecuación (5) representa el proceso de recombinación disociativa, el cual proporciona un medio para convertir las moléculas ionizadas en moléculas excitadas. El proceso representado por la ecuación (6) ilustra la transición radiativa del sistema molecular correspondiente. Las ecuaciones (7) y (9) representan el proceso de relajación molecular, en el cual, tanto electrones como moléculas excitadas pueden participar en tal proceso. Los electrones de baja energía pueden ser muy importantes, particularmente, aquellos que implican colisiones con las moléculas excitadas en la ecuación (9), ya que después del choque se desexcita la molécula y los electrones se convierten en electrones de alta energía. El proceso de relajación vibracional molecular se ilustra en la ecuación (8), éste, puede ser un proceso eficiente, ya que requiere solamente unas pocas colisiones, por la alta posibilidad de cambio molecular resonante. Finalmente las ecuaciones (10) y (12), ilustran respectivamente la ioniza

ción y fotoionización de los estados excitados. La ecuación (11) representa la excitación por la absorción de radiación producida en el mecanismo. Tomando juntas estas tres últimas relaciones, representan pérdidas tanto de fotones como de intensidad en la emisión del sistema molecular.

Es importante observar que la probabilidad del proceso de fotoionización (10) y el proceso de excitación por absorción de radiación — (11), no pueden ser despreciados en comparación con la probabilidad de la emisión estimulada en el proceso (6).

Fundamentos prácticos establecen, que las circunstancias más favorables para que ocurra la inversión de población en un sistema gaseoso es, que inicialmente el porcentaje de ionización sea de aproximadamente — de 1 % con moléculas de gas frío, ya que tanto el calentamiento del gas — y la presencia de estados excitados, junto con la ionización de los niveles del sistema gaseoso, son circunstancias desfavorables. <sup>(25,29)</sup>

CARACTERISTICAS DEL LASER DE NITROGENO

La producción de la luz en un láser en las regiones verde y ultravioleta del espectro son descubrimientos relativamente recientes. Se han empleado varios métodos para producir luz en frecuencias más altas. En todos ellos se utilizan los láseres llamados de gas por impulsos. <sup>(12-14)</sup>

Ha sido generada luz ultravioleta coherente directamente a temperatura ambiente en un láser gaseoso pulsante de nitrógeno. Se ha observado un grupo de veinte líneas simultáneas en la región de 3000 Å a 4000 Å del espectro electromagnético, la línea predominante está situada en 3371 Å, a dicho valor se le conoce como pico máximo. <sup>(24)</sup> La acción en un láser observada en las transiciones del nitrógeno molecular ha sido objeto de interesantes estudios, debido a la posibilidad de obtener una elevada potencia de salida.

La línea en un láser super radiante de 3371 Å corresponde a la transición  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ , del nitrógeno, lo cual constituye un importante ejemplo de la inversión de población transitoria, establecida por colisión electrónica. Finalmente se ha observado que la transición  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  ocurre como resultado de la inversión de población en el estado triplete del nitrógeno. <sup>(39)</sup> Tanto el nivel superior  $C^3\Pi_u$ , como el nivel bajo  $B^3\Pi_g$  son estados tripletes del nitrógeno molecular, mientras que el estado base tiene una configuración singlete.

El proceso de excitación del nivel  $C^3\Pi_u$  ha sido extensamente estudiado, en la excitación de dicho nivel no existe la población por cascada producida por niveles de mayor energía. El fenómeno de cascada se presenta del nivel  $C^3\Pi_u$  al  $B^3\Pi_g$ . <sup>(28, 41)</sup> Cálculos prácticos indican que la excitación preferencial del nivel  $C^3\Pi_u$  en el nitrógeno, se realiza en forma directa por colisión electrónica partiendo del estado fundamental.

- 2 -

$X^2\Sigma_g^+$ , a pesar de existir un rango de energía electrónica de aproximadamente 15 eV. <sup>(39)</sup>

Si poblamos el nivel  $C^3\Pi_u$  del nitrógeno en un tiempo que sea lo suficientemente corto, con respecto a su tiempo natural de vida radiativa de 40 nanosegundos, es posible el establecer una inversión de población en los niveles  $C^3\Pi_u$  y  $B^3\Pi_g$  para obtener la emisión estimulada conocida como láser. El tiempo de vida radiativa para el nivel  $B^3\Pi_g$  es de 10 nanosegundos. Bajo estas condiciones se produce un pulso super radiante, con una duración nominal de 10 nanosegundos. La intensidad por pulso es grande comparada con el poder de saturación, esto significa que el láser alcanza el límite de su capacidad amplificadora. <sup>(20-22)</sup> Esto implica que la unidad funciona sin una cavidad provista de espejos.

Cuando se efectúa una descarga eléctrica de alto voltaje en gas nitrógeno fluyendo a una presión relativamente baja, puede generar un pulso de radiación coherente, lo cual, equivale a decir que forma un láser. <sup>(25,26)</sup> La acción de un láser comienza cuando una molécula de nitrógeno gaseoso a temperatura ambiente absorbe energía por colisión con un electrón que se mueve en la descarga, propiciada dicha descarga por la aplicación de una gran diferencia de potencial eléctrico. El choque deja a la molécula en un estado poco estable, puesto que posee una energía adicional. Con frecuencia dicha molécula cae espontáneamente a un estado de menor energía por emisión de un fotón con una longitud de onda de  $3371 \text{ \AA}$  aproximadamente.

El fotón emitido puede encontrar otra molécula de nitrógeno excitada y tan sólo por su proximidad estimular a dicha molécula para que emita un fotón idéntico. <sup>(1-4)</sup> En este caso las dos partículas de radiación continúan en la misma dirección llevando sus ondas en fase. El pulso de -

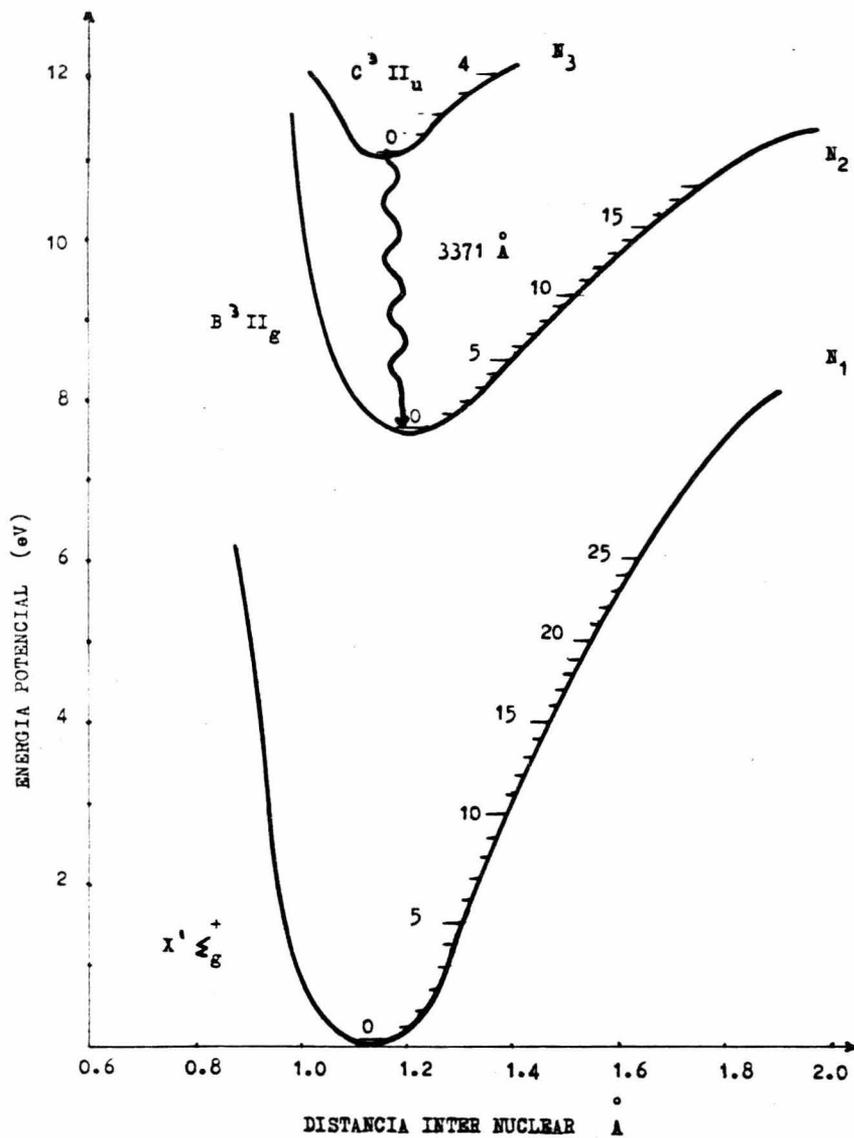
radiación resultante contiene por lo tanto el doble de energía de cada fotón.

La acción en un láser continuará en tanto el pulso que crece encuentre más moléculas de nitrógeno excitadas a lo largo de su trayectoria. El proceso, sin embargo pronto se detiene, ya que cuando un gran número de moléculas son rápidamente excitadas, llegarán en cascada a niveles de menor energía en forma desorganizada. Desafortunadamente, en el caso del nitrógeno las moléculas en promedio, permanecen en ese nivel de baja energía un tiempo mayor que en un nivel de mayor energía antes de caer hacia niveles aun más bajos. El número de moléculas en el nivel bajo crece rápidamente, excediendo al número en el nivel superior y deteniendo la amplificación. En efecto, el gas pronto llega a ser fuertemente absorbente a la emisión de  $3371 \text{ \AA}$ , y un láser en estas condiciones desfavorables se apaga por sí mismo aun cuando haya todavía moléculas excitadas. Esta es la razón por la cual se dice que los láseres de nitrógeno son autotermi-  
(7,12,34)  
nantes. El tiempo de apagado es bastante rápido, usualmente cercano a 10 nanosegundos, y es el responsable de la producción de un pulso extremadamente corto.

La teoría general de un láser ha considerado al sistema pulsante del nitrógeno como un sistema de tres niveles, tomando en cuenta que en el fenómeno de emisión estimulada intervienen los tres niveles siguientes:  $X^2\Sigma_g^+$  denominado estado base o nivel 1,  $B^3\Pi_g$  denominado nivel bajo o nivel 2, y  $C^3\Pi_u$  denominado nivel superior o nivel 3. En la figura siguiente (3) está representado el diagrama de energías potenciales de la molécula del nitrógeno para los niveles anteriormente mencionados.

Si señalamos como  $N_1$ ,  $N_2$  y  $N_3$  las densidades de población del estado base, el nivel bajo y el nivel superior, del láser respectivamente.

FIGURA 3



- 4 -

Si  $X_{ij}$  señala la velocidad de excitación colisional por impacto electrónico del nivel  $i$  al nivel  $j$ , donde  $i$  es menor que  $j$  energéticamente;  $Y_{ji}$  es la velocidad de desexcitación colisional del nivel  $j$  al nivel  $i$ , y  $\bar{\epsilon}_{ji}$  es la velocidad del decaimiento radiativo del nivel  $j$  al nivel  $i$ . Finalmente  $R_{ji}^{-1}$  señala la velocidad de la emisión estimulada, en la cual, se incluye el coeficiente  $B$  de Einstein y la densidad de energía. Las ecuaciones que rigen la densidad de población para cada uno de los niveles, pueden ser escritas de la forma siguiente:

$$\frac{dN_3}{dt} = X_{13} N_1 + X_{23} N_2 - (Y_{31} + Y_{32} + \bar{\epsilon}_{31}^{-1} + \bar{\epsilon}_{32}^{-1}) N_3 - R_{32}^{-1} (N_3 - g_3 / g_2 \cdot N_2)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = X_{12} N_1 + (\bar{\epsilon}_{32}^{-1} + Y_{32}) N_3 - (\bar{\epsilon}_{21}^{-1} + Y_{21} + X_{32}) N_2 + R_{32}^{-1} (N_3 - g_3 / g_2 \cdot N_2)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -(X_{12} + X_{13}) N_1 + (\bar{\epsilon}_{21}^{-1} + Y_{21}) N_2 + (\bar{\epsilon}_{31}^{-1} + Y_{31}) N_3$$

donde  $g_3$  y  $g_2$  es la multiplicidad de los niveles superior y bajo respectivamente.

Estas ecuaciones han sido resueltas analíticamente bajo ciertas suposiciones y tomando en cuenta las características de cada nivel. La inversión de población en estado estacionario no puede ser obtenida por desactivación radiativa, ya que el tiempo de vida radiativa del nivel

- 5 -

$B^3 \Pi_g$  es mayor que la del nivel  $C^3 \Pi_u$ , y el tiempo en el que se logra obtener la inversión de población es  $t < 1 / (Y_{32} + \mathcal{E}_{32}^{-1})$ , lo cual indica que la inversión toma lugar durante un tiempo muy corto, comparado con el tiempo de vida radiativa del nivel superior.   
 (36, 38, 39)

## APLICACION DE VACIO

La aplicación de vacío en los láseres gaseosos, es esencialmente una técnica para remover impurezas de gases y partículas residuales de la excitación en el canal de descarga.

(36)

A bajas presiones aumenta la velocidad de excitación, puesto -- que el promedio de la energía cinética de los electrones es grande y la resistencia que presenta el gas es mínima a estas presiones.

El vacío limpia la región de descarga de los iones residuales, metaestables y electrones, que degenerarían la uniformidad de la descarga eléctrica si éstos no han sido removidos antes del pulso siguiente. <sup>(29, 31, 32)</sup>

El nitrógeno caliente a baja presión no hace bien, por lo que el láser operará por unos cinco minutos en una configuración sellada y -- <sup>(23)</sup> con una repetición de pulsos que permita el enfriamiento del gas a una temperatura aproximadamente igual a la temperatura ambiente, después de cada pulso, si se desea obtener el pico máximo de potencia. La velocidad de repetición de los pulsos debe estar limitada además, por la velocidad de destrucción de los iones residuales y metaestables en la región de la descarga en el tubo del láser después de finalizado el pulso. Esta situación se presenta en el caso de que el gas no fluya continuamente y sufra calentamiento.

Experimentalmente se ha determinado, que la energía por pulso -- es menor en gas no fluyendo y con una velocidad de repetición de pulsos baja, comparada con la energía por pulso obtenida en gas fluyendo y con -- una velocidad de repetición de pulsos mayor. <sup>(25)</sup>

Datos experimentales muestran que la función del láser gaseoso no es seriamente afectada por la presencia de impurezas gaseosas, siempre y cuando su presión parcial no sea mayor de  $10^{-2}$  mm de Hg, es decir, la --

- 2 -

proporción de estas impurezas es mínima. Por lo que un sistema de vacío capaz de proporcionar un vacío de  $10^{-4}$  mm de Hg es completamente adecuado para la limpieza en el canal de descarga.

Los sistemas de vacío para los láseres gaseosos, deben tener instrumentos para poder efectuar mediciones exactas de las presiones de los gases, desde  $10^{-4}$  mm de Hg a presiones altas como 100 mm de Hg.

En la construcción del láser pulsante, la aplicación de vacío en la columna de descarga, es tal vez la más simple de todos los gases. De hecho, una presión de trabajo adecuada puede ser obtenida con solo una --<sup>(25, 29)</sup> trompa de vacío.

Es aconsejable el efectuar el llenado de la cavidad aplicando vacío anteriormente, ya que esta operación ayuda a eliminar las impurezas presentes en dicho tubo, <sup>(28, 31, 32)</sup> es también adecuado llenar constantemente y aplicar vacío en forma continua, eliminando con esto el máximo de impurezas presentes.

### III.- CONSTRUCCION MECANICA DEL LASER.

- 1.- CONSIDERACIONES GENERALES DE DISEÑO Y MODIFICACION AL MECANISMO EMPLEADO.
- 2.- CONSTRUCCION MECANICA Y MATERIALES EMPLEADOS.
- 3.- CONDICIONES DE OPERACION :VACIO, FLUJO DE GAS , PRESION DE TRABAJO, VOLTAJE DE OPERACION Y DETECCION DE PULSOS.

## CONSIDERACIONES GENERALES DE DISEÑO

Se han reportado diversos diseños para obtener altas potencias de salida en el láser de nitrógeno molecular. <sup>(26-30)</sup> Entre estos diseños se encuentra el realizado por Gerry y Leonard, los cuales construyeron un tubo de descarga con un electrodo segmentado a lo largo del tubo, los segmentos del electrodo se unen coaxialmente por cables de longitud calibrada a un switch disparador. En este diseño la corriente fluye perpendicularmente al eje longitudinal del tubo de descarga. Figura A.

Shipman y Kolb, incluyen en su diseño un circuito generador de pulsos de Blumlein, formado por una línea de transmisión de placas paralelas y switches, los cuales están unidos coaxialmente por cables de longitud calibrada a un disparador principal, como se ilustra en la figura B.

El diseño realizado por Geller y Altman, incluye un circuito generador de pulsos similar al empleado en el diseño anterior, figura C.

Basados en los diseños anteriores Small y Shari, hicieron una modificación en el circuito generador de pulsos, utilizando un switch unido directamente a las placas que forman la línea de transmisión, figura D. Una nueva modificación realizada por Small, lo llevó a la obtención del aparato más apropiado para excitar en un láser gaseoso de este tipo. <sup>(30)</sup> A continuación se describe brevemente dicha modificación.

Una línea de transmisión de placas paralelas, aisladas con un dieléctrico sólido, tiene una brecha transversal cortada en el conductor superior, figura D, la brecha se cubre con una placa de dieléctrico, formando una cavidad longitudinal limitada. Cuando la descarga se efectúa a través de la brecha formada en el electrodo superior, se confina a una estrecha región formada por las paredes del dieléctrico. En la configuración anterior, la proximidad de la descarga a las paredes del dieléctrico

FIGURA  
A

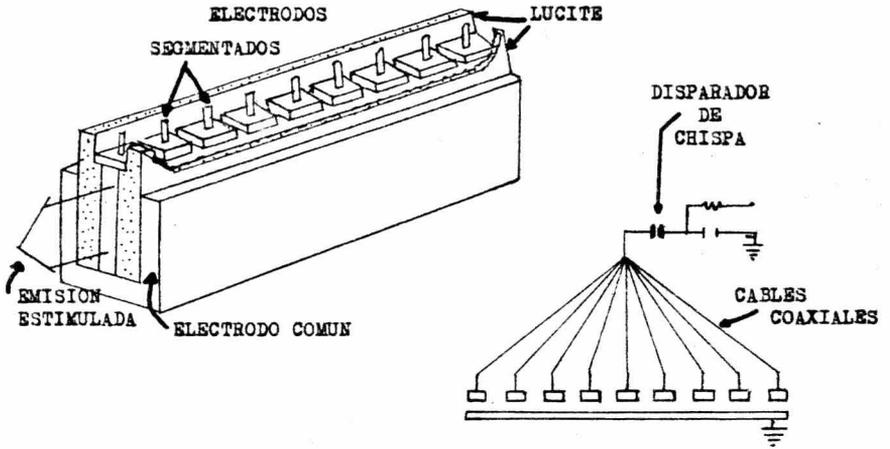


FIGURA  
B

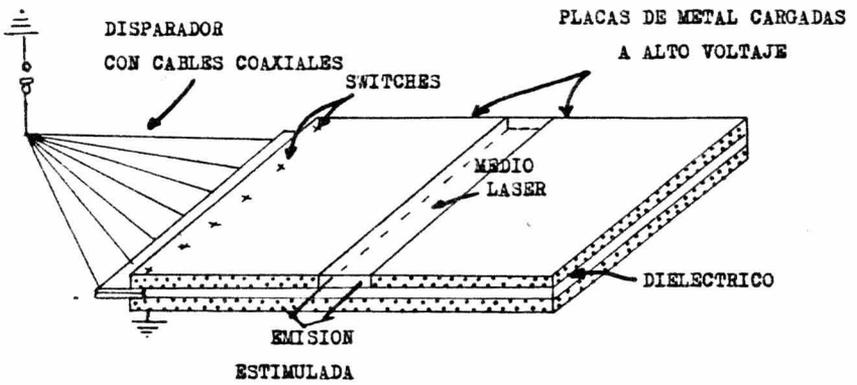


FIGURA  
C

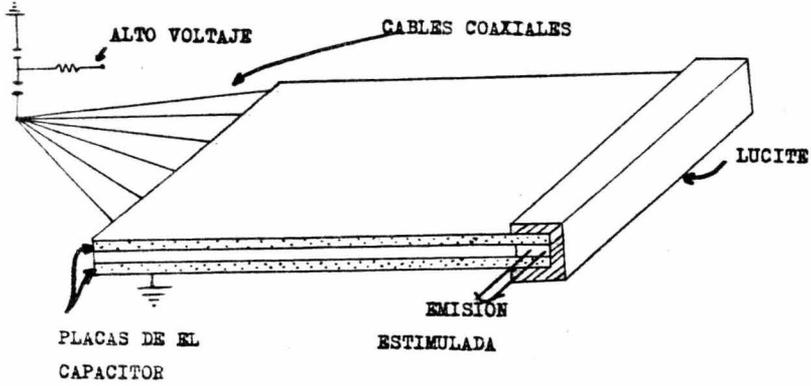
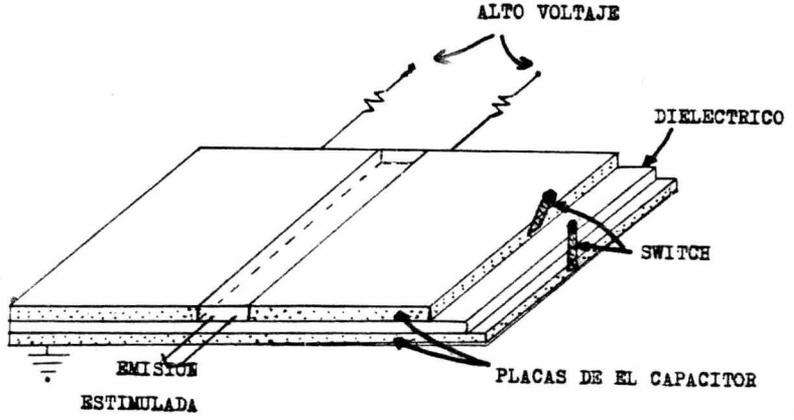


FIGURA  
D



no se puede controlar y como resultado de esta proximidad, el bombardeo de iones y el chisporroteo del electrodo, rápidamente deterioran el dieléctrico.

La modificación a la configuración del electrodo, permite la obtención de un gran volumen de descarga y una excitación uniforme. Un diseño apropiado permite que la descarga sea confinada a una región entre los electrodos, completamente alejada de las paredes del dieléctrico. A esta región se le llama columna positiva de descarga.

Este tipo de circuito es operado como un oscilador con un chispeador puesto al aire, el cual dispara cuando la línea de transmisión se encuentra a máxima carga. (42-44)

La excitación por impacto electrónico directo, se ha descrito experimentalmente como el método de excitación más adecuado para un láser gaseoso. Este tipo de excitación se ejecuta preferiblemente por el denominado método de excitación por una onda viajera de corriente, el cual, está constituido por un circuito generador de pulsos de Blumlein.

Este método ha sido satisfactoriamente aplicado a un láser gaseoso pulsante de alta ganancia, tal como el de Nitrógeno, Hidrógeno y Neón.

- 1 -  
CONSTRUCCIÓN MECANICA

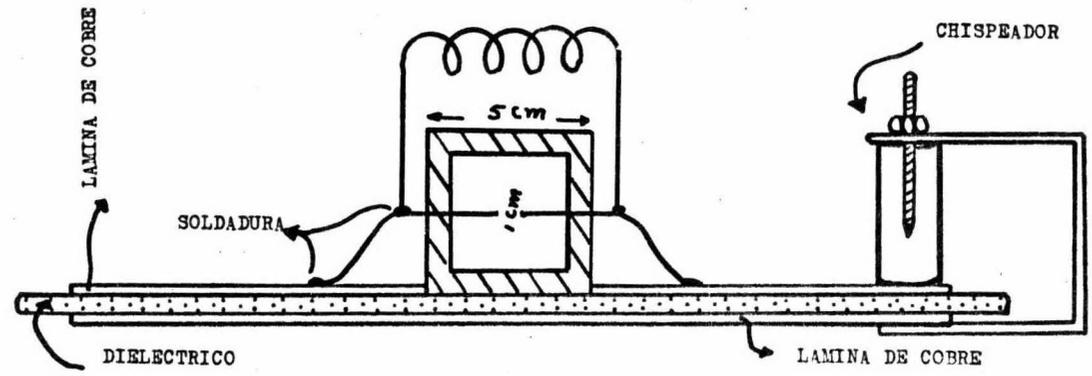
El arte de obtener un láser con el nitrógeno, descansa en la construcción de un mecanismo que enviará casi instantáneamente una enorme corriente de electrones a un alto voltaje lateralmente a través de una columna de gas, confinada en una cavidad formada por el tubo del láser, a una presión de aproximadamente 60 mm de Hg. Un mecanismo interruptor apropiado que satisface tal condición, es el llamado generador de pulsos de Blumlein, que resulta ser bastante simple tanto en construcción como en operación. (42-44)

El aparato que constituye el mecanismo generador de pulsos, consiste en dos placas metálicas adyacentes separadas de una tercera placa metálica, por una capa delgada de aislante plástico, cuya constante dieléctrica debe ser elevada. Esto se puede apreciar en la ilustración siguiente, figura E. En efecto, el ensamble se comporta como un par adyacente de capacitores interconectados. El espacio formado entre los capacitores adyacentes sirve como claro, a través del cual, la corriente de electrones puede ser descargada a través del nitrógeno. (25-30)

Los capacitores estarán conectados eléctricamente por una espira de alambre de cobre. Los capacitores se cargan aplicando una diferencia de potencial entre las placas interconectadas por la espira y la placa común. Ambos capacitores cargan al mismo potencial y a la misma polaridad. No existiendo diferencia de potencial a través del claro formado entre las placas superiores.

La acción interruptora desarrollada por Blumlein, se lleva a cabo cuando uno de los capacitores se descarga abruptamente. Esta acción se inicia cuando se produce una descarga eléctrica a través de una distancia, la cual, conecta una de las placas con la placa común. Esta distancia,

FIGURA  
E



está constituida por el espacio que existe entre el chispeador y una de las placas superiores adyacentes. La corriente fluye a través de esta distancia cuando la carga acumulada sobre el ensamble capacitor excede un voltaje predeterminado. (30)

En el instante en que se produce la descarga eléctrica, aparece una enorme diferencia de potencial dentro de la placa superior, a través de un límite estrecho que separa las regiones cargada y descargada del metal. El límite, tiene la forma de una onda circular que se retira del punto en donde se produce la descarga con dirección al centro del claro de descarga formado entre las dos placas adyacentes. Cuando la onda llega al centro del claro de descarga, aparece una diferencia de potencial a través del claro de descarga, produciéndose una descarga a lo largo del claro. Esta onda se propagará transversalmente hacia los extremos del claro, con una velocidad semejante a la velocidad con que se efectúa la emisión estimulada. La intensidad de esta emisión en dirección de la onda viajera es por lo menos, diez veces mayor que en otra dirección. Figura F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>. (28)

En un aparato de dimensiones tales como el construido para la obtención del láser de 30 cm de largo y 46 cm de ancho, aparece una diferencia de potencial a través de la longitud del claro en menos de 0.2 nanosegundos y alcanza su valor máximo en aproximadamente un nanosegundo, esto es, la diferencia de potencial aparece y alcanza su valor máximo en forma casi instantánea.

Si el claro de descarga o columna positiva se une a un recipiente que contenga gas nitrógeno a baja presión y los capacitores son cargados a 20 000 volts aproximadamente, la descarga resultante excitará a un gran número de las moléculas de nitrógeno. (44)

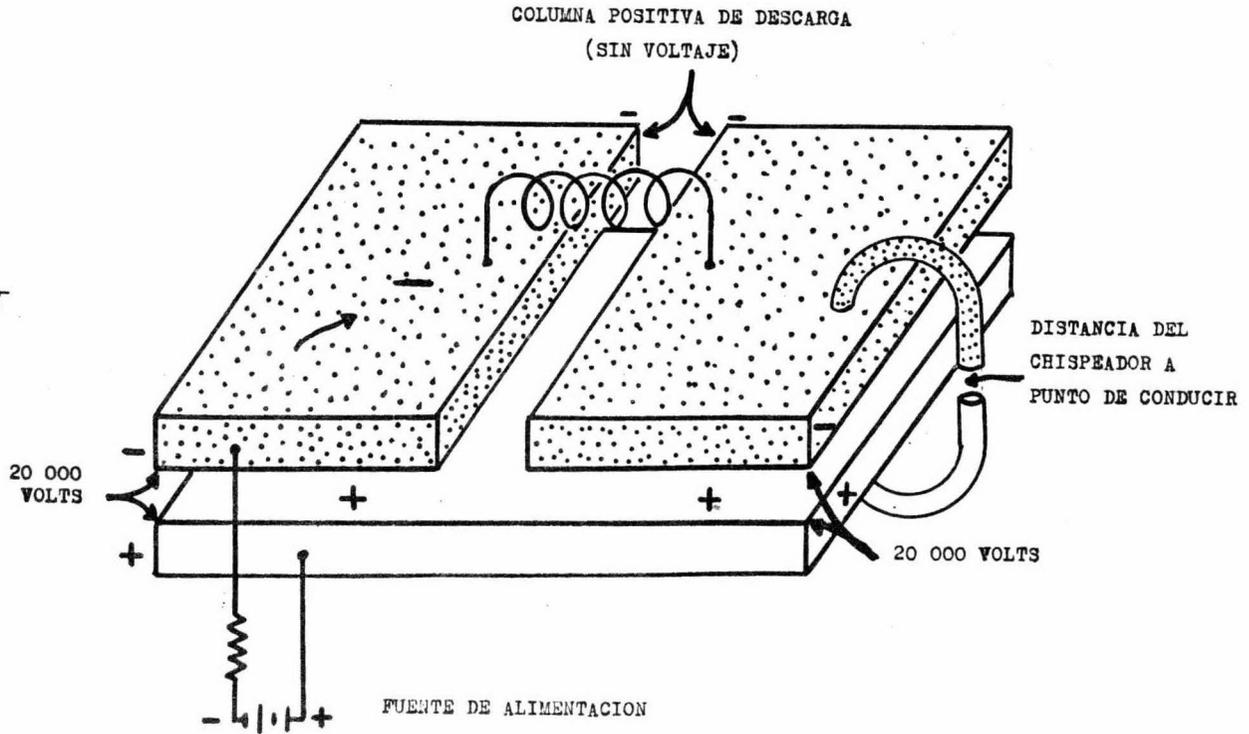
FIGURA  
F<sub>1</sub>

FIGURA  
F 2

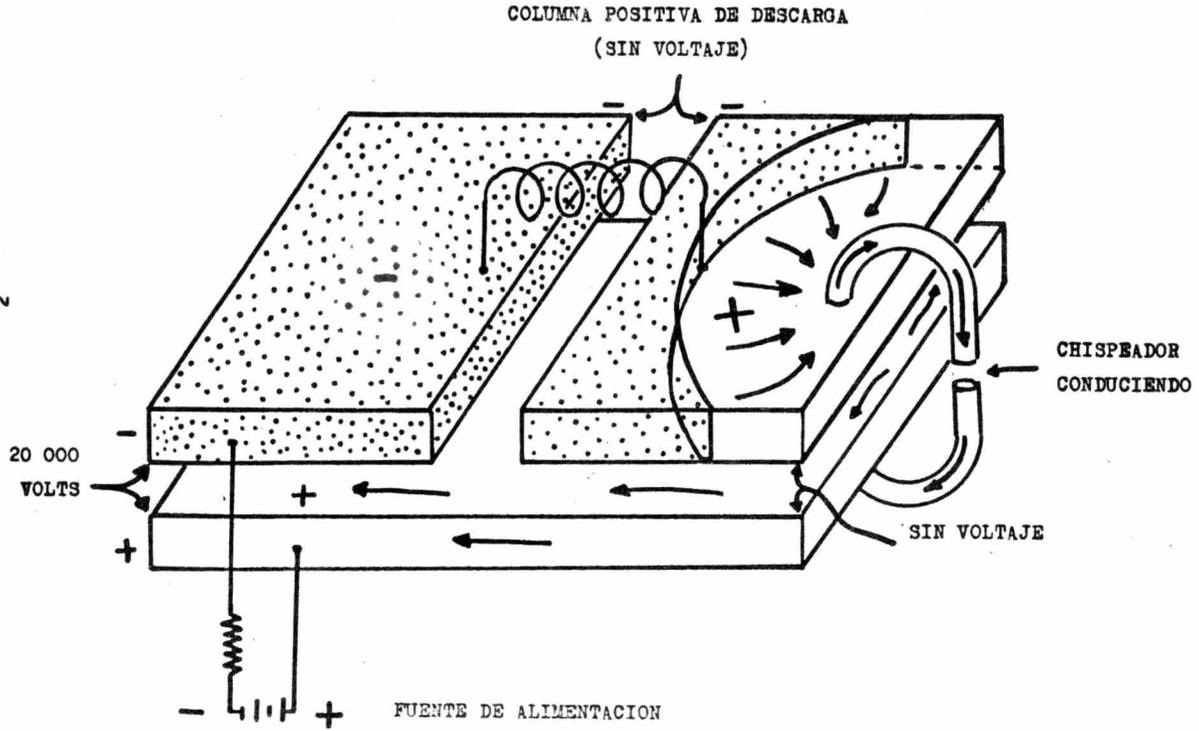
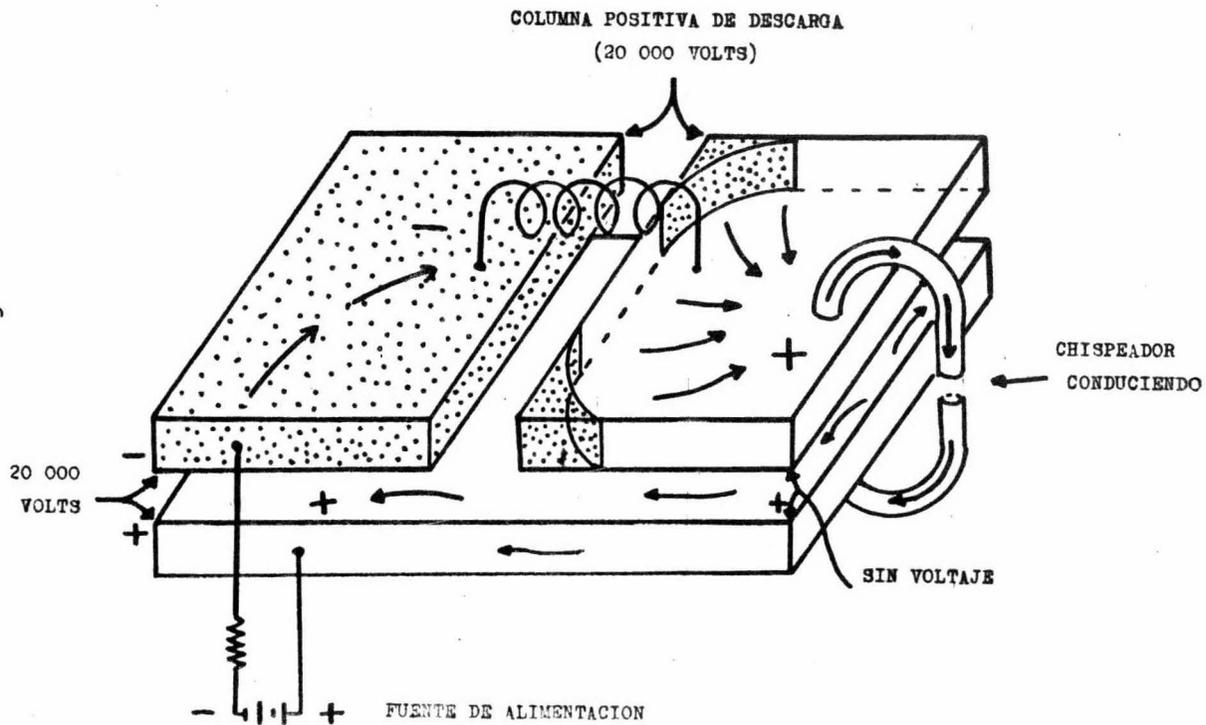


FIGURA  
F 3

La espira de alambre de cobre a través de la cual se carga la pareja de capacitores, responde lentamente a los cambios de corriente. Para cambios que ocurren en cuestión de nanosegundos, la espira actúa como un circuito abierto.

En la construcción del láser de nitrógeno se incluye un mecanismo interruptor formado por el par adyacente de capacitores, una fuente de alimentación de energía eléctrica, un sistema de vacío y una fuente de gas nitrógeno, preferiblemente de grado comercial (como el empleado por los soldadores).

Los capacitores del láser fueron construidos superponiendo -- hojas de cobre y una placa de aislante. El espesor del material aislante empleado para construir los capacitores, debe ser de un valor mínimo, consistente con aquel necesario para evitar la descarga a través del dieléctrico, cuando se aplica la máxima diferencia de potencial en las placas. (26-30) Como material aislante se empleó poliestireno laminado, de espesor aproximado de 0.9 mm.

Las dimensiones de las hojas de cobre y el dieléctrico empleados para la construcción de los capacitores fueron las siguientes: dos hojas de cobre adyacentes y separadas entre sí por 5 cm, cada una de las cuales mide 18 x 26 x 0.04 cm, una hoja de cobre con dimensiones de 26 x 41 x 0.04 cm y una hoja de material dieléctrico, poliestireno laminado, de dimensiones 34 x 49 x 0.09 cm.

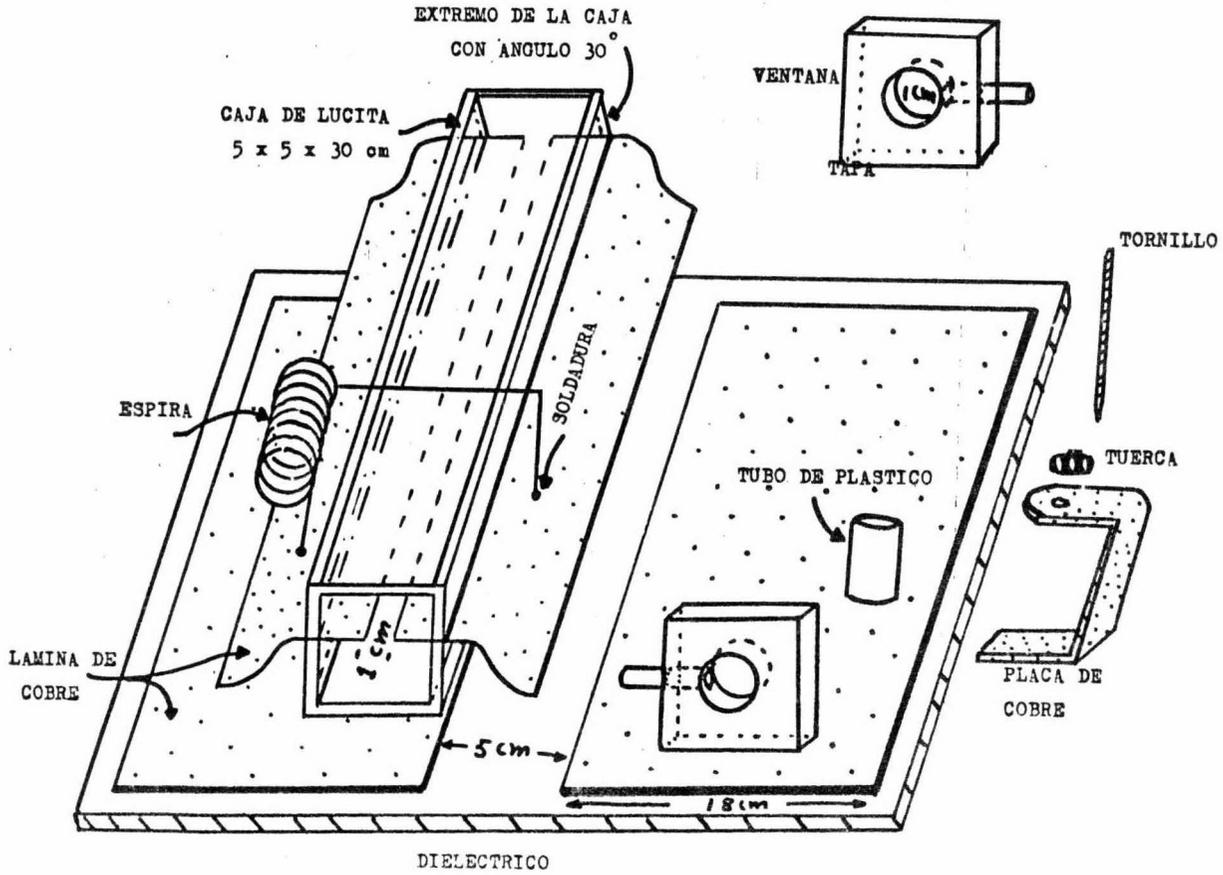
El tubo de un láser para la descarga, consiste en una caja hermética cuadrada de 5 cm por lado y 30 cm de longitud, siendo estas las dimensiones externas. La caja fué hecha con tiras de plástico de 5 mm de espesor, de polimetacrilato de metilo, cementadas entre sí.

Las partes terminales de dicha caja están limitadas por venta-

nas, llamadas "ventanas de Brewster", así que el ángulo entre la normal -- de las ventanas y el eje longitudinal del tubo del láser es igual al -- ángulo de Brewster de  $56^\circ$ . En este ángulo la luz pasa a través de las --  
 (44)  
 ventanas con pocas pérdidas debidas a la reflexión. Las ventanas o tapas de los extremos de la caja fueron hechas con el mismo tipo de plástico con dimensiones de 5 cm por lado y un espesor de 1 cm. Este espesor adicional, hace posible taladrar agujeros laterales para la conexión de -- las mangueras de suministro de gas y vacío respectivamente. Estos agujeros se unen a otros que pasan a través del centro de las tapas y que -- sirven como salida a la radiación. Estas salidas de radiación se tapan -- con cubre objetos de microscopio o con algún material que no absorba la radiación ultra violeta.

Varios investigadores han experimentado con dos diferentes --  
 (25)  
 geometrias para el tubo de descarga. En un caso se usó un tubo con ---- sección rectangular y en otro se empleó un tubo de sección circular. Sometiendo estos dos tipos de tubo a condiciones de operación semejantes, tales como flujo de gas, presión, voltaje, separación de electrodos, longitud de descarga y repetición de pulsos, la energía obtenida por pulso -- fué la misma. Resulta interesante observar que para condiciones de operaci<sub>o</sub>n semejantes, la ganancia de este tipo de láser pulsante es independi<sub>e</sub>nte de la forma del tubo. Esto indica que las relaciones de contorno ca<sub>r</sub>ecen de importancia en el régimen de pulsos.

Los electrodos de descarga fueron hechos con dos hojas de cobre de dimensiones 30 x 10 x 0.02 cm, dichas hojas fueron cementadas entre dos tiras de plástico, las cuales forman las paredes laterales de la caja. Estos electrodos deben estar opuestos y separados por 1 cm (ver la  
 (25)  
 figura G). La longitud de descarga es de esta forma igual a la longitud



del electrodo. La porción de la hoja que se extiende hacia afuera de la caja debe ser soldada a lo largo de la orilla a la lámina de cobre que forma parte del capacitor, porque esta unión debe conducir una gran cantidad de corriente.

La distancia que separa al chispeador de una de las placas superiores adyacentes debe transmitir una corriente máxima en un tiempo -  
(35,42)  
mínimo. El chispeador debe ser hecho con una tira de metal ancha en lugar de alambre para minimizar su inductancia. Una descarga eléctrica al aire a través del chispeador trabajará satisfactoriamente, pero es ruidosa y genera centelleos brillantes, que son ricos en emisión ultravioleta, por lo que se recomienda que la descarga sea encerrada por un tubo de plástico opaco o algún otro material que absorba la mayor parte posible de la radiación emitida.

Para efectuar la unión de las tiras de plástico que constituyen las paredes del tubo de descarga, se empleó monómero del mismo plástico; en tanto que para unir las hojas de cobre que forman los electrodos y las tiras de plástico, se empleó un adhesivo epoxi. Para hermetizar el tubo del láser se empleó un sellador siliconado.

El láser ultravioleta puede ser construido para mayores potencias. Una trayectoria de descarga de 1 m de longitud puede desarrollar un pulso extremadamente potente, aunque haya que usar un artificio para ello, debido a que el láser se apaga por sí mismo tan rápidamente, que la radiación no tiene tiempo para viajar la longitud completa de la columna antes de llegar automáticamente a cero.  
(4, 28, 31)

Este problema puede ser resuelto con una onda de descarga viajera, moviendo el chispeador a una esquina del capacitor. De esta forma la onda llegará entonces primero al extremo del canal de descarga más -

cercano al chispeador y correrá hacia el otro extremo del canal, paralelamente con el pulso creciente de emisión.

De los láseres de nitrógeno que han sido construidos y de los -  
cuales se han obtenido datos experimentales importantes, tales como: mét  
do de excitación, voltajes de descarga, presiones de trabajo, flujo de gas,  
distancia entre los electrodos, longitudes de descarga, velocidad de repe  
tición de pulsos y volumen de descarga; se han seleccionado tanto para -  
la construcción, como para su operación aquellos datos que ofrecen mayo-  
res posibilidades de obtener la máxima energía por pulso. (21, 25, 29)

- 1 -  
CONDICIONES DE OPERACION

En el sistema de vacío empleado para reducir la presión en el canal de descarga se utilizó inicialmente un aspirador de agua, del tipo empleado para el filtrado al vacío, presentándose el problema de mantener la presión en un valor fijo. Finalmente se empleó una bomba de vacío junto con un recipiente regulador de presión, provisto con dos válvulas de aguja, permitiendo con ello obtener un control adecuado del vacío aplicado en el canal de descarga, (ver fotografía).

El flujo de gas nitrógeno empleado en la operación del láser - fué de  $0.5 \text{ ft}^3/\text{hr}$ . Para mantener un flujo constante de gas se utilizó un rotámetro, este flujo se ajusta a dar la presión de trabajo. (31,32)

La velocidad de repetición de pulsos empleada fué de 20 pulsos por minuto. (25,29) Empleando esta velocidad de repetición y el flujo de gas anterior, es posible obtener para cada pulso la máxima potencia de salida.

Los capacitores que constituyen el mecanismo de excitación en el láser, deben ser cargados a un potencial de 15 000 a 20 000 volts. Para este fin se usa una fuente de corriente alterna tal como un transformador de 15 000 volts, de los utilizados en anuncios luminosos. (26-30)

La descarga ocurre cuando el voltaje a través de los capacitores alcanza un valor de aproximadamente 20 000 volts. Este valor caerá a unos 3000 volts aproximadamente después de la descarga.

La potencia obtenida por pulso variará de pulso a pulso, debido a la descarga producida a través del chispeador, como resultado de las variaciones de voltaje y energía aplicada en el canal de descarga. Para minimizar esta variación de voltaje de carga en los capacitores y con ello uniformizar la descarga eléctrica a través del chispeador se emplearon capacitores de disco conectados entre una de las placas superiores. (26)

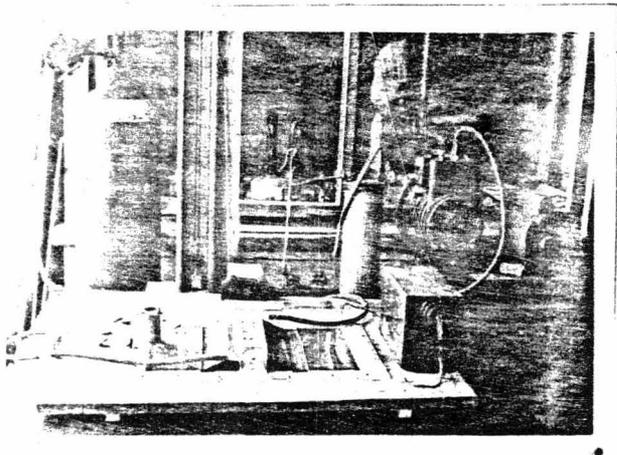
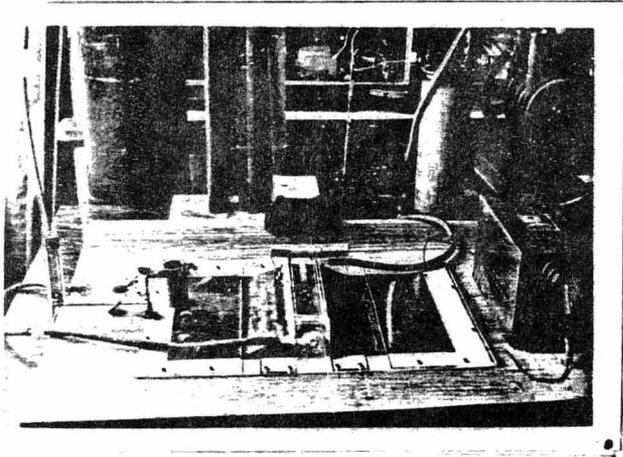
y la placa que sostiene al chispeador, (ver fotografía).

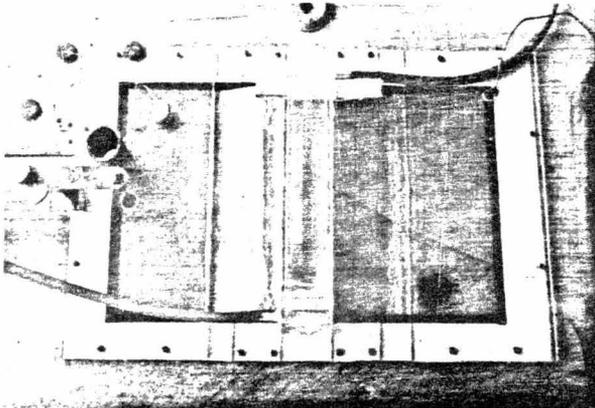
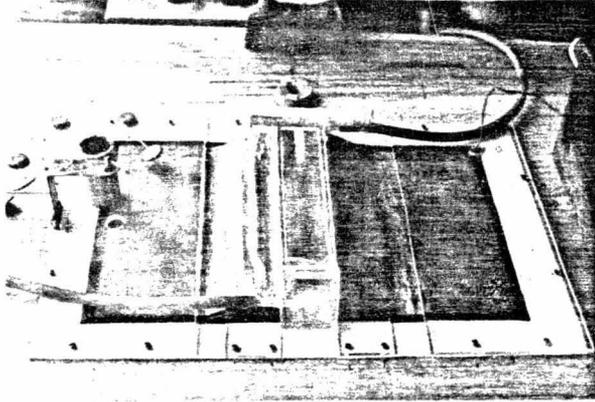
El láser se operó en un intervalo de presiones comprendidas en  
(24)  
entre 400 mm de Hg y 300 mm de Hg. La emisión observada a presiones cerca-  
nas a los 400 mm de Hg es débil, a medida que la presión se reduce gradu-  
almente la intensidad de ésta aumenta. La presión de trabajo seleccionada  
fue de 40 mm de Hg.

Los pulsos pueden ser detectados fácilmente, colocando fre:  
cualquier ventana algún objeto que brille a la luz ultra violeta, para lo  
cual se pueden emplear paños humedecidos con soluciones de fluoresceína,  
rodamina, blanqueadores ópticos y algunas pinturas fluorescentes. (45, 48)

Finalmente, debe tenerse en cuenta que es un aparato de alto --  
voltaje y por ello riesgoso. La emisión ultra violeta del láser y la del  
chispeador no cubiertas pueden dañar los ojos, debe también evitarse el --  
mirar directamente el haz del láser. Los capacitores no deben ser tocados  
a menos que sean descargados completamente, es recomendable que sean cu--  
biertas las superficies de alto voltaje con placas de de lucite. (25, 44)

En las fotografías siguientes pueden observarse detalladamente  
los instrumentos empleados en la operación del láser.





#### IV.- APLICACIONES FOTOQUIMICAS.

1.- BREVE INTRODUCCION SOBRE FOTOQUIMICA.

2.- VENTAJAS DE LA LUZ DEL LASER SOBRE  
LAS FUENTES ORDINARIAS DE LUZ —  
EMPLEADAS EN FOTOQUIMICA.

3.- EMPLEO DEL LASER DE NITROGENO COMO  
INICIADOR DE REACCIONES FOTOQUIMICAS  
EFECTUANDO LAS REACCIONES DE HALOGE-  
NACION DE *n*-HEPTANO, Y LA REDUCCION  
DE PLATA.

BREVE INTRODUCCION SOBRE FOTOQUIMICA

< La fotoquímica comprende el estudio de reacciones químicas — producidas por la acción de la luz y trata de describir paso a paso la — progresión molecular de la absorción de la luz por los reactivos a la — obtención de los productos. Lo esencial de una reacción fotoquímica es — que la energía de activación es suministrada por la absorción de un fo- — tón de luz por el sistema. La absorción de un fotón provee una forma de — inyección de una cantidad específica de energía dentro de un sistema in- — dividual para producir una molécula excitada, la cual, por descomposición — posterior forma fragmentos moleculares reactivos conocidos como radica- — les libres, que son intermediarios en la mayor parte de las reacciones — químicas. (49, 52)

De esta manera la activación fotoquímica es más específica y — selectiva que la activación térmica. La absorción de un fotón de una lon- — gitud de onda particular puede activar específicamente un enlace químico — particular o grupo funcional en una molécula dada.

La interacción de los fotones con las moléculas y los procesos — físicos y químicos que siguen a la absorción de la luz son de gran utili- — dad a la fotoquímica. Los procesos que ocurren durante una reacción foto- — química pueden ser conceptuados en dos grupos: el proceso fotoquímico — primario que involucra la iniciación de la reacción como resultado direc- — to de la absorción de un fotón. Este proceso primario termina cuando la — molécula se descompone o regresa a su estado fundamental. El proceso se- — (45-48) — cundario está formado por aquellas reacciones que involucran a las espe- — c<sup>a</sup> — cies químicas producidas por el proceso primario.)

Las ondas luminosas están caracterizadas por una longitud de — onda  $\lambda$ , una frecuencia  $\nu$ , y una velocidad  $c$ . Las tres cantidades están re-

lacionadas por la ecuación  $\lambda \nu = c$ . Si consideramos que se emplea luz monocromática, que es una corriente de fotones con la misma energía, en tal caso cada fotón tiene una energía específica  $e$ , relacionada con la frecuencia de la luz que se emplea. La energía absorbida por una molécula en una longitud de onda determinada puede ser calculada por la relación de Planck  $e = h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck.

Si empleamos como fuente excitante luz ultra violeta de  $3371\text{\AA}$  producida por el láser de nitrógeno, la energía por fotón la podemos calcular utilizando las ecuaciones anteriores de la forma siguiente: <sup>(51)</sup>

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm/seg}}{3.371 \times 10^{-5} \text{ cm}} = 9 \times 10^{14} \text{ seg}^{-1}$$

$$e = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J seg} \times 9 \times 10^{14} \text{ seg}^{-1} = 5.95 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

La cantidad de energía producida a través de la absorción de una mol de fotones por un compuesto en una longitud de onda dada, es equivalente a la energía de  $6.02 \times 10^{23}$  fotones. Esta energía es llamada un Einstein. De esta manera encontramos que la energía, equivalente a un fotón absorbido por una molécula es

$$E = 5.95 \times 10^{-19} \text{ J} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 358 \text{ K J mol}^{-1}$$

Considerando que  $\text{K cal mol}^{-1}$  es la unidad de energía más frecuentemente usada en química, la transformación a estas unidades es usual empleando el factor  $1 \text{ Joule} = 4.184 \text{ cal}$ . La energía anteriormente calculada expresada en estas unidades equivale a  $85.55 \text{ K cal mol}^{-1}$ .

La energía de excitación adquirida por una molécula por la —

absorción de un fotón, puede ser disipada por cualquiera de los procesos siguientes: (45-78, 51)

a) Por la emisión de radiación al retornar a su estado base. A tal proceso se le conoce como proceso radiativo.

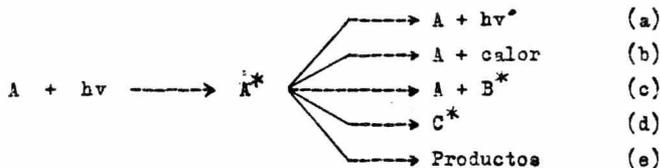
b) Por el proceso de conversión interna de energía, en el cual, la energía electrónica es convertida en energía vibracional, que posteriormente se disipa hacia los alrededores como calor.

c) La molécula puede perder la energía electrónica por colisiones con otras moléculas, apagando de esta forma el estado excitado. Tal desactivación colisional puede resultar en la disipación de la energía electrónica como energía cinética entre las moléculas de la solución. Algunas veces, como consecuencia de estas colisiones una de las moléculas de la solución absorbe parte o toda la energía electrónica de la molécula original y se excita. A este proceso de transferencia de energía se le llama fotosensibilización.

Otro proceso posible es el de cruzamiento interno de sistemas, en el cual ocurre un arreglo electrónico posterior y se forma otro estado excitado de la molécula.

e) Finalmente, la molécula excitada puede formar productos fotoquímicos por la descomposición o arreglo de átomos y enlaces dentro de la molécula.

El comportamiento de una molécula excitada fotoquímicamente se puede representar esquemáticamente en la forma siguiente:



Existen dos leyes básicas en fotoquímica. La primera ley de la fotoquímica de Grotthus-Draper, establece que solamente la luz absorbida por el sistema puede causar un cambio químico en él. Esta ley es por sí misma evidente. La segunda ley denominada ley de la equivalencia fotoquímica propuesta por Stark-Einstein, establece que la radiación absorbida está generalmente limitada a un fotón por molécula que toma parte en la reacción. Esta ley fué deducida del estudio de sistemas simples y está limitada al caso de reacciones primarias. Debe notarse, que si una molécula de producto es el máximo que se puede obtener de cada molécula excitada, el rendimiento cuántico de uno es teóricamente el máximo. Sin embargo, rendimientos cuánticos mayores y menores que uno se han reportado en la literatura.)

Basado en la observación anterior, Bodenstein propone una revisión de esta ley, donde establece, que aun cuando en los procesos fotoquímicos se puede requerir solamente un fotón de radiación absorbido por una molécula, el producto total de dicho proceso deriva de una reacción fotoquímica en la que intervienen reacciones secundarias subsecuentes a el acto fotoquímico primario. De esta forma la ley de equivalencia proporciona las bases para definir el término de rendimiento cuántico en la forma siguiente: (47,50)

$$\phi = \frac{\text{Número de moles de producto producido o reactivos consumidos}}{\text{Número de fotones absorbidos}}$$

En el sentido práctico el concepto de rendimiento cuántico es más significativo que la ley de equivalencia fotoquímica, porque se puede medir la concentración de los reactivos o de los productos.

El producto de la fotoexcitación no necesita ser necesariamen-

te un producto químico, el término de rendimiento cuántico puede ser ---  
aplicado a cualquier fenómeno medible incluyendo fluorescencia y fosfo-  
(45,57)  
rescencia. Cuando los productos son químicos pueden emplearse medios ana-  
líticos para la estimación del producto, pero si el rendimiento cuántico\_  
es bajo se requieren sistemas de detección muy sensibles.

## VENTAJAS DE LA LUZ DE UN LASER SOBRE LAS FUENTES ORDINARIAS

Para llevar a cabo las reacciones fotoquímicas es imprescindible tener una fuente luminosa apropiada. Como consecuencia del requerimiento de diferentes longitudes de onda para el estudio de reacciones fotoquímicas, se han desarrollado técnicas para obtener fuentes luminosas y luz monocromática. Dentro de estas fuentes luminosas podemos situar a un láser. (7-10)

La luz de un láser difiere de la luz ordinaria en carácter y efectividad. La luz producida en el láser tiene dos notables propiedades que son: su coherencia y la gran intensidad. La coherencia tiene dos requisitos; la coherencia en espacio y en tiempo. La coherencia en tiempo implica que la luz es emitida en una sola frecuencia, por lo tanto es monocromática. La coherencia espacial significa que las ondas se encuentran y propagan en fase, es por ello que la luz de un láser tiene un alto grado de colimación y su energía no se disipa a medida que el rayo se propaga. Esta propiedad permite concentrar la luz en una determinada área. La luz incoherente producida por una fuente ordinaria está constituida por diversas frecuencias, emitidas en todas direcciones y en fases diferentes. Este tipo de luz tiene un grado de colimación bajo y su energía se dispersa a medida que el rayo se propaga. Estas propiedades se ilustran en la figura 1. a y 1. b.

La luz ordinaria procedente de los diversos puntos de la fuente, pasa por la lente biconvexa con diferentes desviaciones angulares y, por lo tanto, se dispersa, no logrando concentrarse en un punto definido. Por otra parte, cada una de las diferentes frecuencias de una fuente ordinaria sufrirán una refracción, concentrándose en varios puntos del eje de la lente. La luz de un láser, por el contrario, puesto que pasa por la -

lente siguiendo líneas paralelas y se compone prácticamente de una sola frecuencia, es capaz de concentrarse en un punto que según la teoría, puede ser tan diminuto como la punta de un alfiler. <sup>(11)</sup> Figura 1.c.

La luz incoherente producida por una fuente ordinaria puede transformarse por medio de filtros monocromadores y un polarizador en luz coherente. El filtro absorberá todas excepto una frecuencia, dando luz monocromática; el polarizador permitirá solamente el paso a ondas en fase. Figura 1.d.

Debido a su gran intensidad, a su alta concentración en una área pequeña y a no tener prácticamente más que una sola frecuencia, la luz de un láser representa un medio poderoso para activar reacciones químicas. El uso de la luz de un láser para activar reacciones químicas <sup>(16)</sup> ~~fué~~ inicialmente sugerido por A.L. Schawlow. Posteriormente han sido reportados varios experimentos fotoquímicos empleando luz de un láser. <sup>(53-61)</sup>

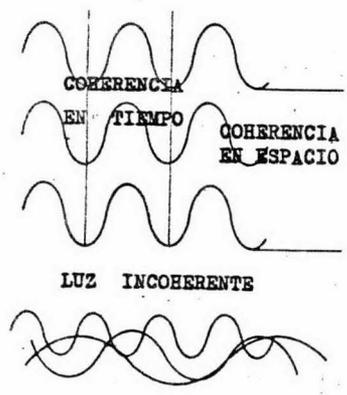


FIGURA 1.a

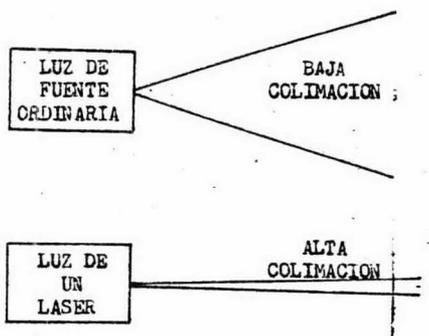


FIGURA 1.b

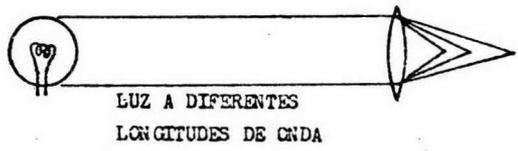
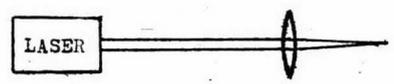
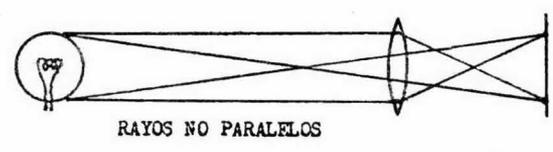


FIGURA 1.c

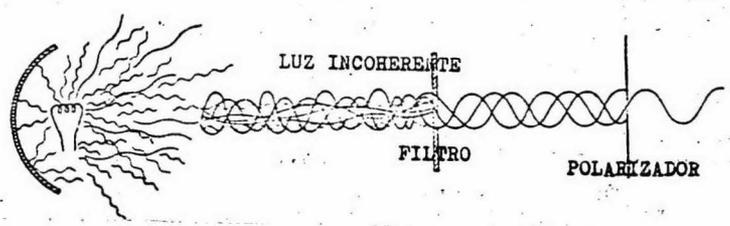


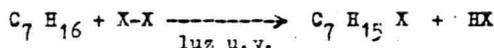
FIGURA 1.d

EMPLEO DE LA LUZ DEL LASER COMO INICIADORA DE REACCIONES

Para ejemplificar el uso del láser de nitrógeno como iniciador de reacciones fotoquímicas, <sup>(15,16)</sup> se seleccionaron las reacciones de halogenación de un alqueno y la reducción de plata, cuyos productos fueron cuantificados con técnicas empleadas en los laboratorios de análisis de la facultad.

Bajo la influencia de luz ultra violeta, o a 250-400 °C, Bromo o Iodo convierten a los alcanos en bromo o iodo alcanos y una cantidad — equivalente de bromuro o ioduro de hidrógeno se forma al mismo tiempo.

↳ No obstante que la iodación no se efectúa totalmente. <sup>(17)</sup> Esta reacción de halogenación es un ejemplo de las reacciones de sustitución, en la que un átomo de halógeno substituye a un átomo de hidrógeno del alcano y el átomo de hidrógeno substituido se combina con un segundo átomo de halógeno. La reacción general puede escribirse de la forma siguiente:



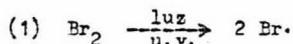
La halogenación del n-heptano puede producir varios productos halogenados, dependiendo de la etapa a la cual se lleva la reacción. La reacción se puede controlar de tal forma que el derivado mono halogenado sea el producto principal. Esto es, podemos limitar la reacción en la primera etapa de mono halogenación.

En la bromación un isómero puede predominar en tal forma que <sup>(18)</sup> es casi producto único, con una composición de 97-99% de la mezcla total. Esta condición se logra usando un exceso de n-heptano, ya que es más probable el ataque al n-heptano, que al derivado mono halogenado.

Es importante conocer la forma en que se efectúa la reacción

y los factores que en ella intervienen. Entre estos factores podemos --- citar los siguientes : a) El n-heptano y el bromo no reaccionan en la obscuridad a temperatura ambiente, b) la reacción se lleva a cabo en la obscuridad a temperaturas mayores a  $250^{\circ}\text{C}$ , c) bajo la influencia de luz ultravioleta a temperatura ambiente, d) cuando la reacción se induce con luz, se obtienen aproximadamente  $10^5$  moléculas de mono bromo heptano por cada fotón de luz que es absorbido por el sistema, como se verá posteriormente. El mecanismo que relaciona estos factores más satisfactoriamente y por lo tanto es generalmente aceptado, se muestra en las ecuaciones siguientes:

(44)



El primer paso es el rompimiento de una molécula de bromo en dos átomos de bromo, como el rompimiento de cualquier unión requiere energía, ésta es suministrada por la luz ultravioleta. La energía de disociación para la molécula de bromo es de 46 K cal/mol. La ruptura del enlace Br-Br se efectúa en forma homolítica, así, que cada átomo tiene un electrón del par que formaba el enlace covalente, creando radicales libres. Estas partículas ricas en energía tienden fuertemente a perder energía por la formación de un nuevo enlace químico. Para formar un nuevo enlace, esto es, reaccionar, el átomo de bromo debe chocar con alguna otra molécula o átomo. Obviamente, lo más probable es que choque con las partículas que

(4452)

están presentes en alta concentración, como las moléculas de bromo y las moléculas de n-heptano. La colisión con otra molécula de bromo puede ocurrir, resultando solamente el cambio de un átomo de bromo por otro distinto, resultando una colisión no productiva



La colisión de un átomo de bromo con una molécula de n-heptano es tan probable como productiva. El átomo de bromo extrae un átomo de hidrógeno junto con uno de los electrones que formaban el enlace, para formar una molécula de bromuro de hidrógeno. De esta forma se crea un nuevo radical libre, el grupo n-heptil



En esta etapa (2) del mecanismo un radical libre, el átomo de bromo, se consume y un nuevo radical, el n-heptil, se forma en su lugar. A semejanza del radical anterior, este nuevo radical es extremadamente reactivo por su tendencia a ganar un electrón adicional y de este modo completar su octeto. Nuevamente son probables colisiones con moléculas de bromo o con moléculas de n-heptano, en tanto, que los choques con los átomos de bromo o con los radicales n-heptil son relativamente escasos. La colisión con una molécula de n-heptano resultará en un cambio de un radical n-heptil por otro

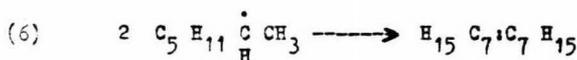
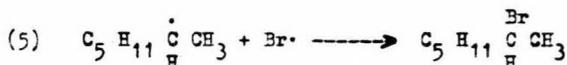
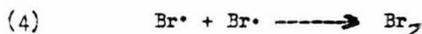


La colisión del radical n-heptil con la molécula de bromo es importante, porque el radical n-heptil se combina con uno de los átomos de la molécula de bromo para formar una molécula de bromo heptano



El otro producto es un átomo de bromo. Esta es la etapa (3) del mecanismo. Aquí nuevamente el consumo de una partícula reactiva es acompañada por la formación de otra. El nuevo átomo de bromo atacará al n-heptano para formar un radical n-heptil, el cual atacará a una molécula de bromo para formar un átomo de bromo y así la secuencia entre las etapas (2) y (3) se repite una y otra vez.

Este proceso no puede continuar indefinidamente. La unión de dos radicales libres son escasas y poco probables, sin embargo, cuando esto acontece, la secuencia particular de reacción se detiene. En estas posibles etapas (4), (5) o (6), las partículas reactivas son consumidas pero no generadas



A continuación se muestran los resultados obtenidos al efectuar dos reacciones de halogenación, empleando el láser ultra violeta del nitrógeno como iniciador de la reacción.

*pasar a la otra página iniciada pag 74*

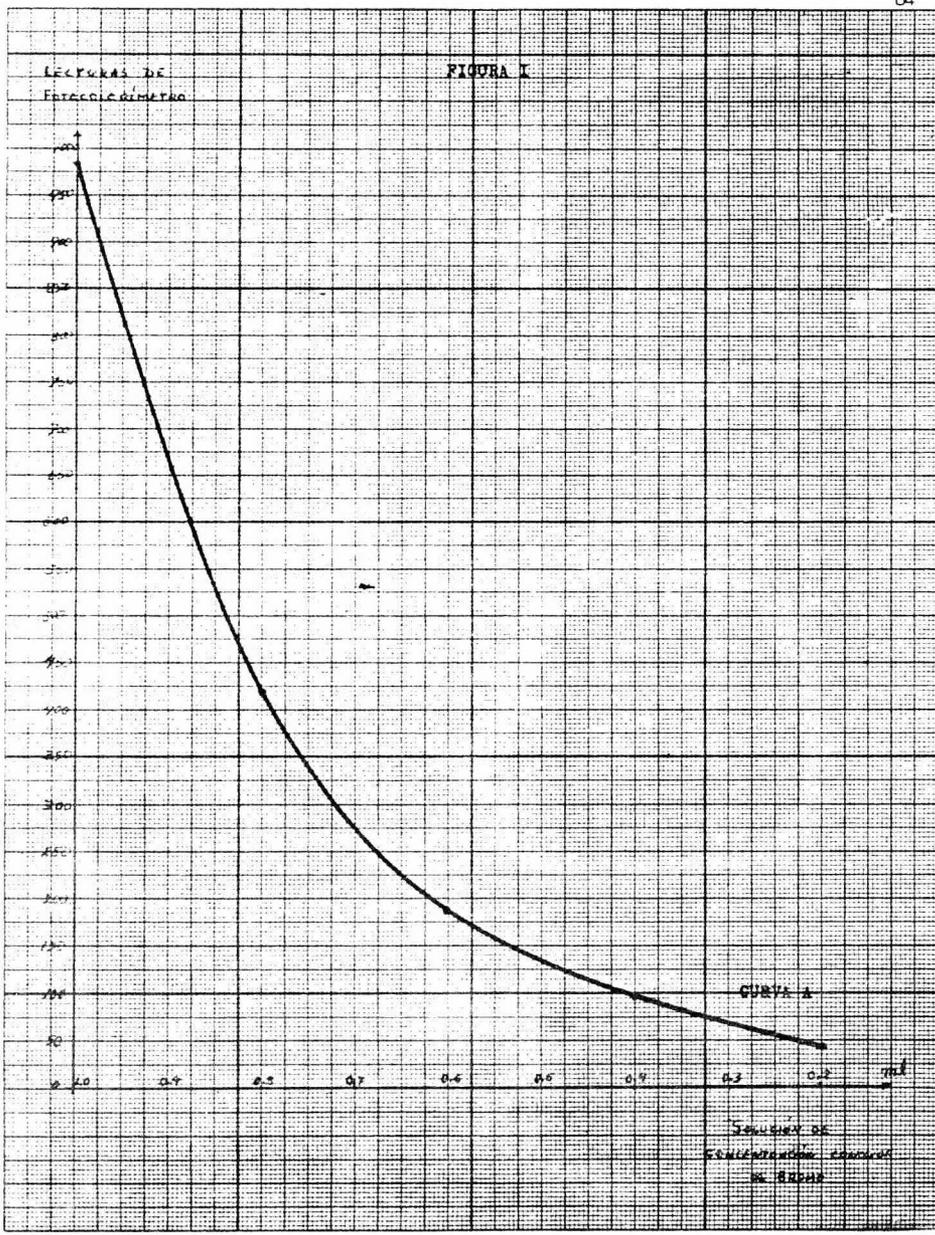
La figura I muestra la curva de calibración A, la cual fué obtenida preparando 6 tubos de ensaye, cada uno conteniendo una muestra de 10 ml de n-heptano más un determinado volumen de solución de bromo de concentración conocida exactamente ( $3.58 \text{ g Br}_2 / 15.81 \text{ g C Cl}_4$ ). Las lecturas obtenidas para cada tubo se realizaron en un fotocolorímetro — Klett Summerson. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

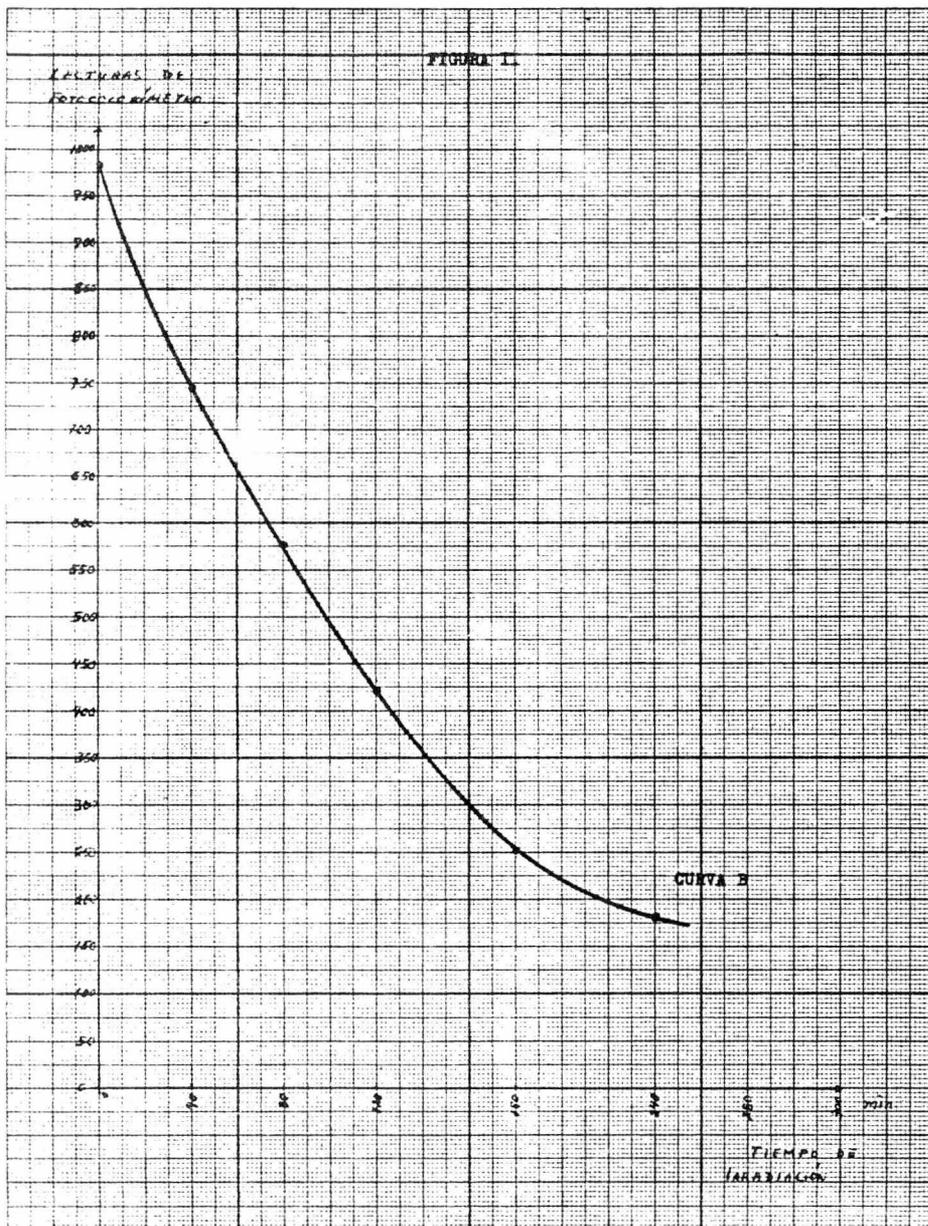
Tubos	ml de solución de $\text{Br}_2$	Lecturas
1	1.3	> 1000
2	1.0	985
3	0.8	420
4	0.6	185
5	0.4	96
6	0.2	42

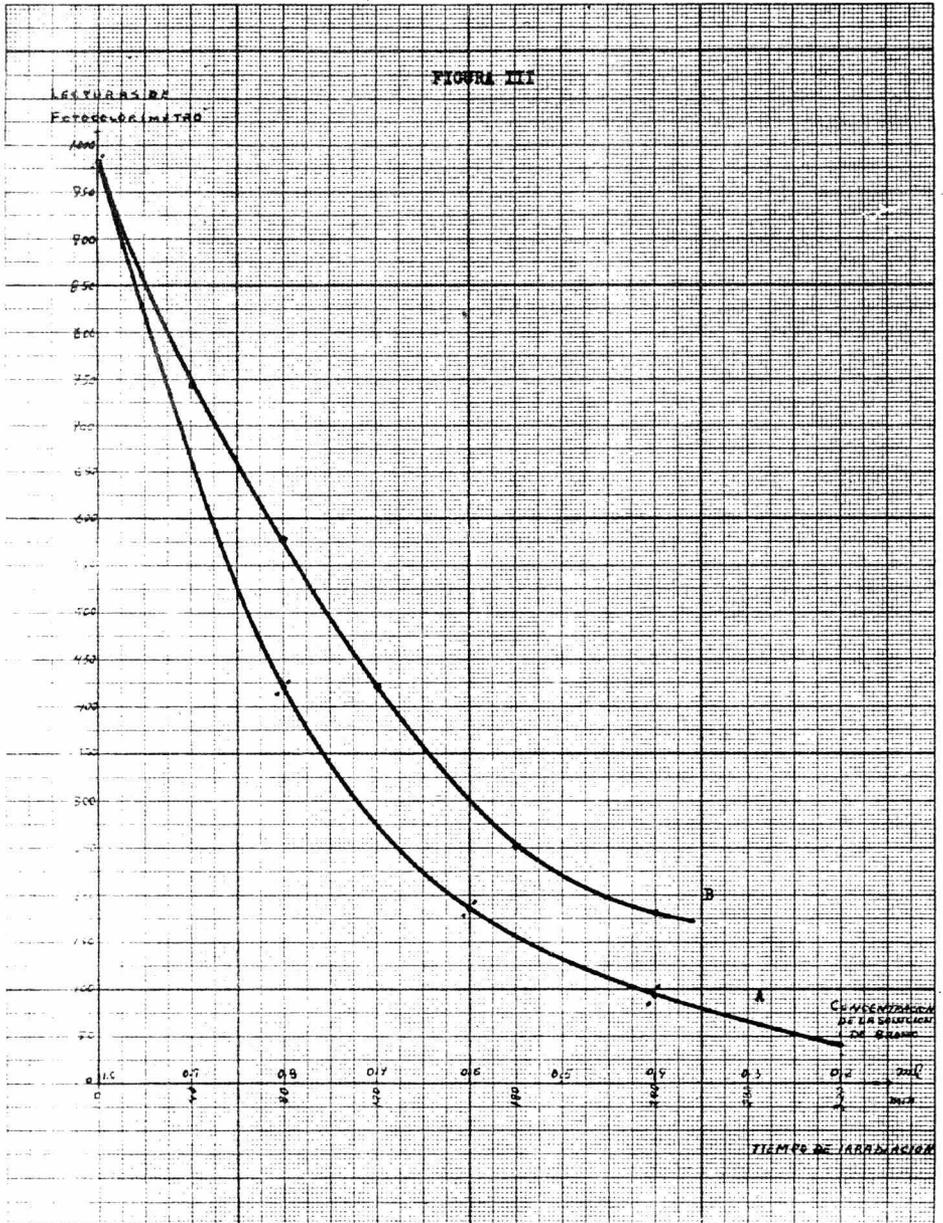
La figura II muestra la curva B, cuyas lecturas fueron obtenidas al irradiar 6 tubos de ensaye, conteniendo una muestra de 10 ml de n-heptano cada uno, más 1 ml de solución de bromo de concentración conocida exactamente.

Tubos	Tiempo de irradiación	Lecturas
1	0 min	985
2	40 "	743
3	80 "	575
4	120 "	420
5	180 "	250
6	240 "	180

En la figura III se comparan las curvas A y B, observándose el efecto de la irradiación.







A continuación se encuentran tabulados los datos obtenidos al irradiar una muestra de 10 ml de n-heptano, conteniendo 1.25 ml de una solución de bromo de concentración aproximada de 40 g Br<sub>2</sub> / 100 ml CCl<sub>4</sub>.

Tiempo min	Lecturas
0	975
10	900
20	825
30	700
40	670
50	630
60	600
70	568
80	530
90	495
100	461
110	425
120	395
130	365
140	330
150	300
160	278
170	250
180	236
190	224
200	218
210	212
220	205
230	200
240	189
250	183
260	177
270	171
280	164
290	155
300	149
310	142
320	138
330	132
340	128

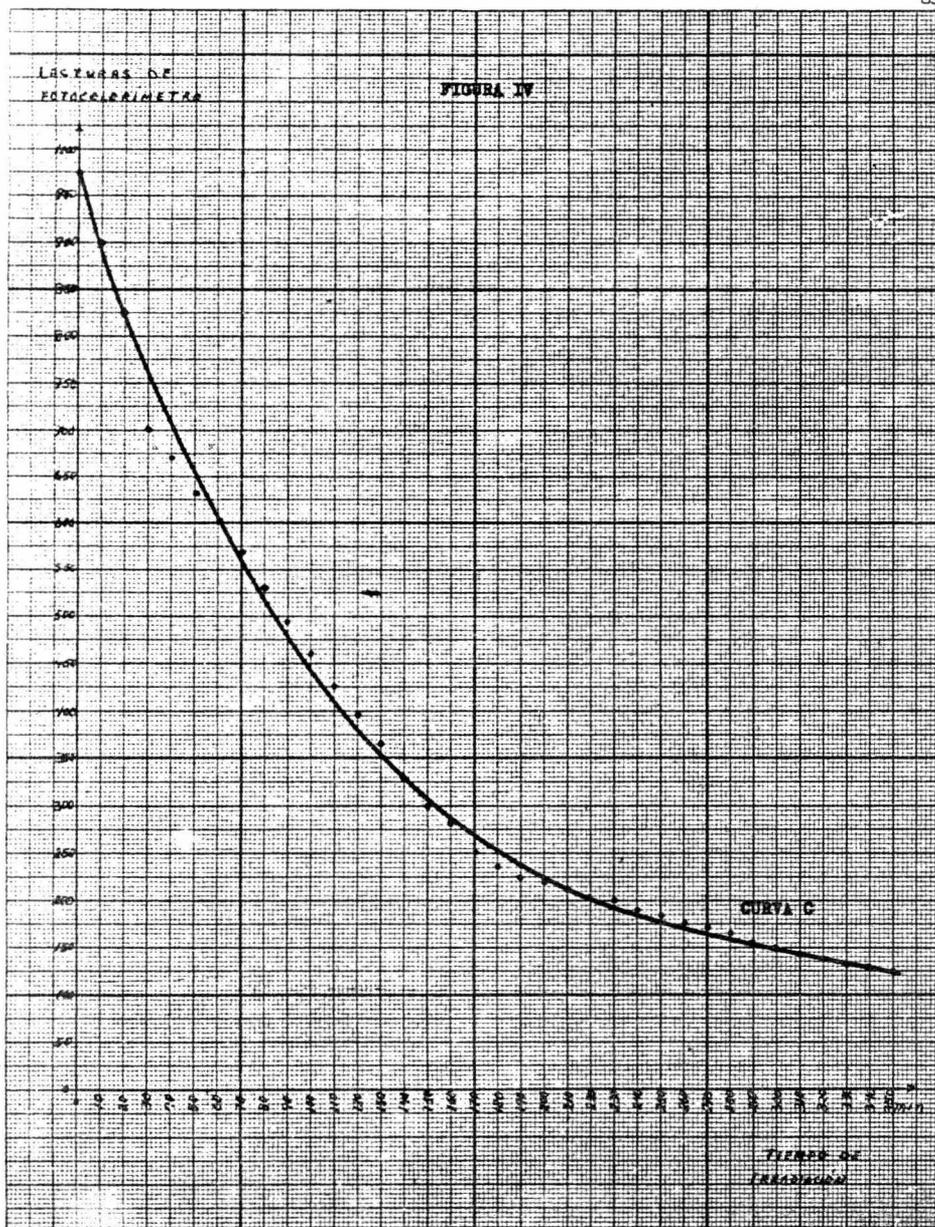
Debe tomarse en cuenta que 1.25 ml de solución de bromo, es la máxima concentración leible con el fotocolorímetro.

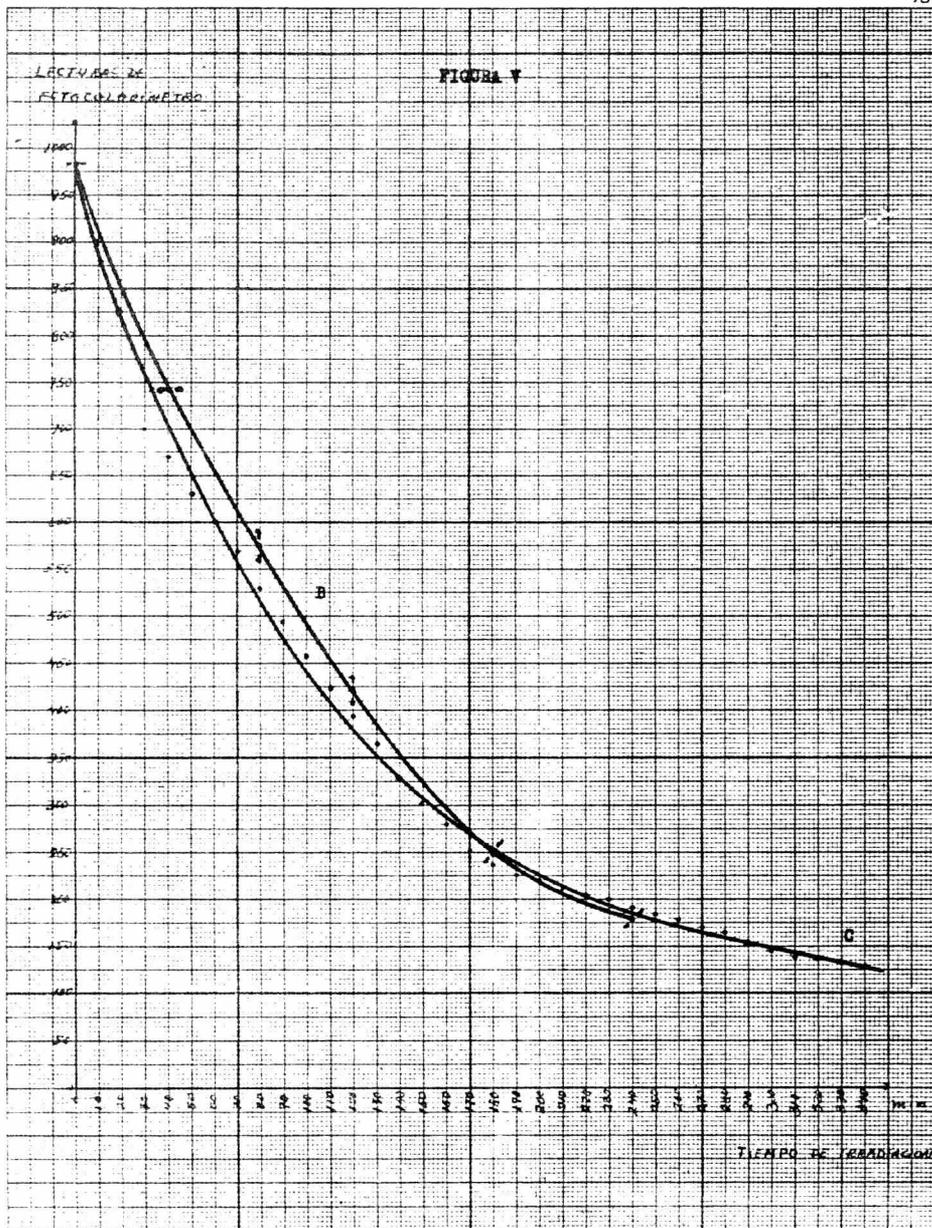
La figura IV corresponde a la curva C, construida con los datos anteriores. En la figura V se comparan las curvas B y C, obtenidas al irradiar muestras de n-heptano conteniendo 1 ml y 1.25 ml respectivamente de solución de bromo de concentraciones conocidas. En la figura VI se compara la curva de calibración A y la curva C.

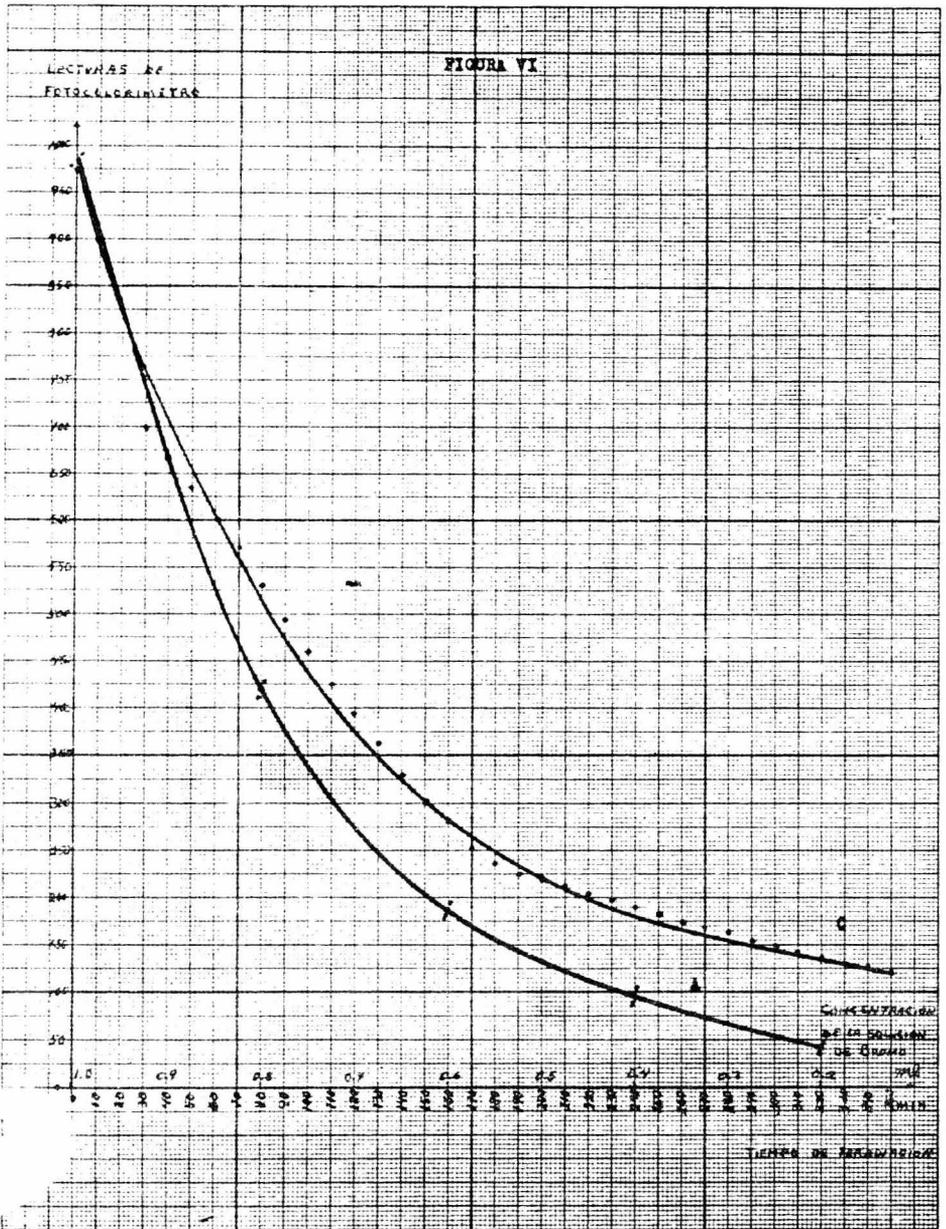
A continuación se muestran los datos obtenidos para la reacción de iodación de n-heptano. Estos datos fueron obtenidos al irradiar una muestra de 10 ml de n-heptano, conteniendo 1 ml de solución de Iodo de concentración de 1g / 50 ml de  $C Cl_4$ .

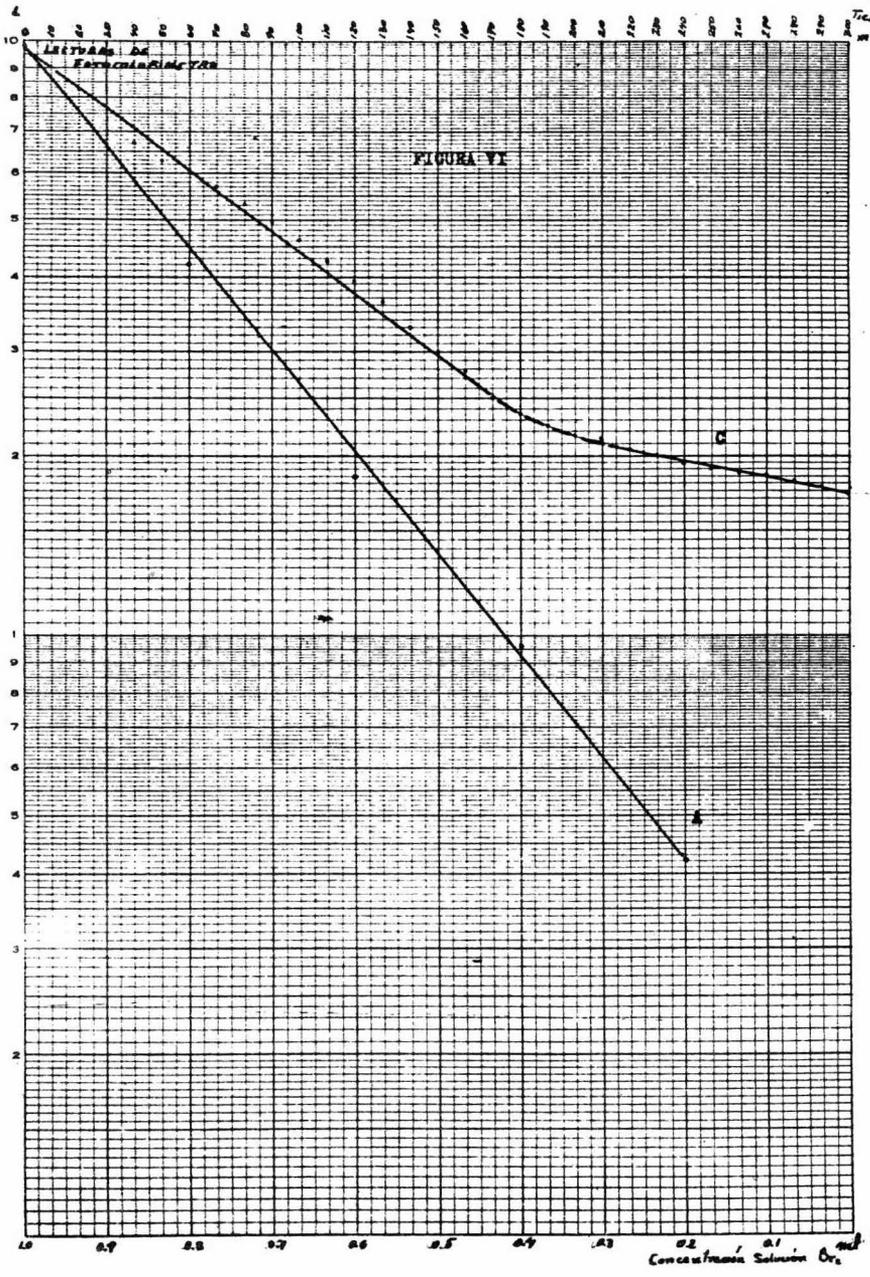
Tiempo min.	Lecturas
0	36.0
10	27.5
20	21.0
30	19.5
40	16.5
50	15.0
60	14.0
70	12.0
80	11.5
90	11.5
100	11.0
110	11.0
120	11.0

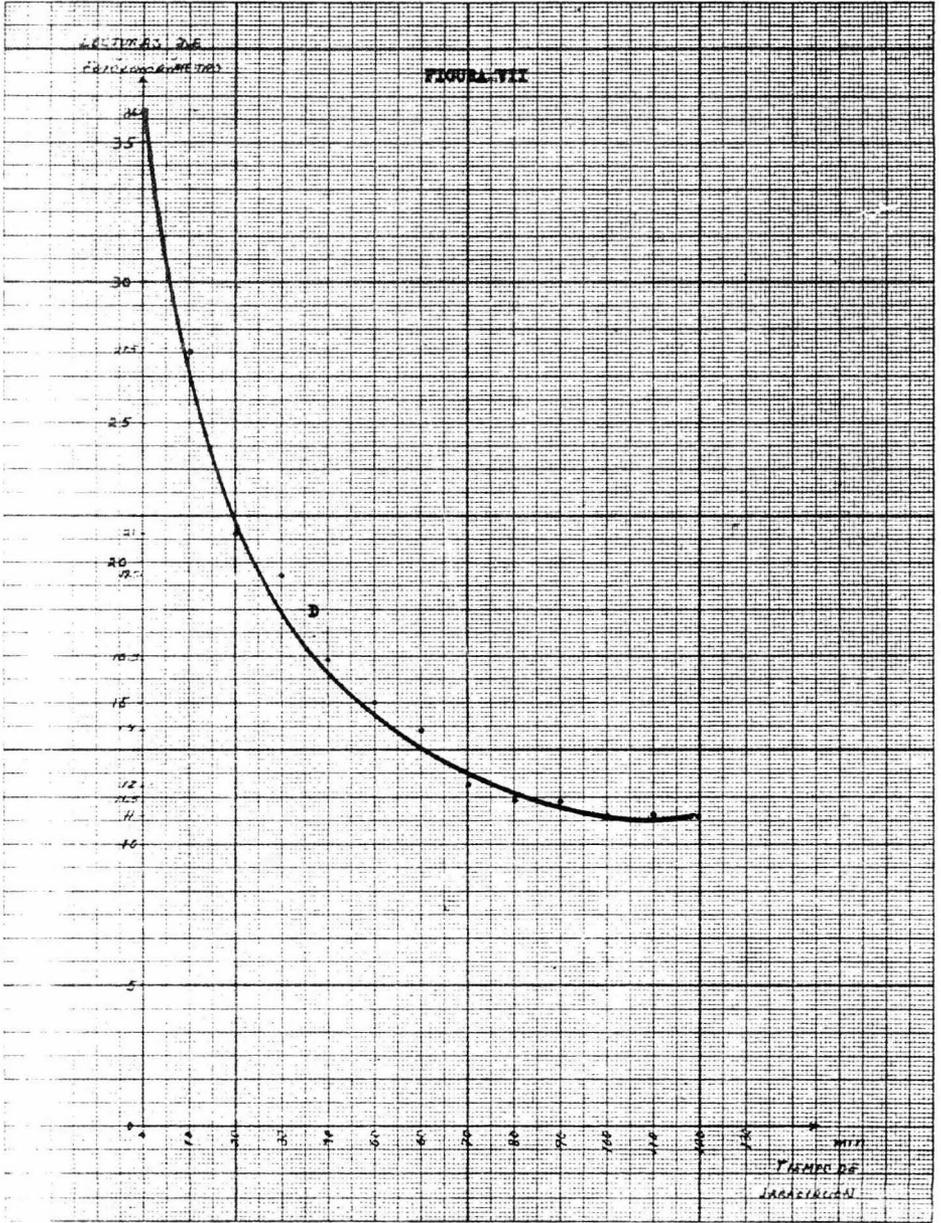
La figura VII corresponde a la curva D, construida con los datos anteriores.



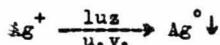




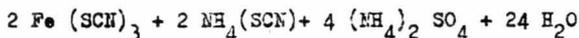
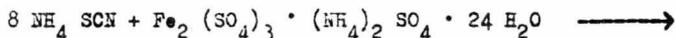
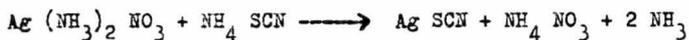




Al irradiar con el láser ultra violeta una muestra de solución de complejo amoniacal de nitrato de plata, se obtiene un precipitado negro como consecuencia de la reducción de la plata, causada por la radiación ultra violeta (45-47,50)



Para cuantificar la variación en el contenido de plata en una solución de complejo amoniacal de nitrato de plata se empleó el método de Volhard para determinar volumétricamente la plata presente en la solución. Este método se basa en la transformación del nitrato de plata en solución a sulfocianuro de plata, por medio de una solución de sulfocianuro de amonio, en presencia de alumbre férrico amónico que actúa como indicador. Una vez que la plata presente en la solución ha reaccionado por completo, el sulfocianuro de amonio reacciona con el indicador, formando el sulfocianuro férrico de color rojo

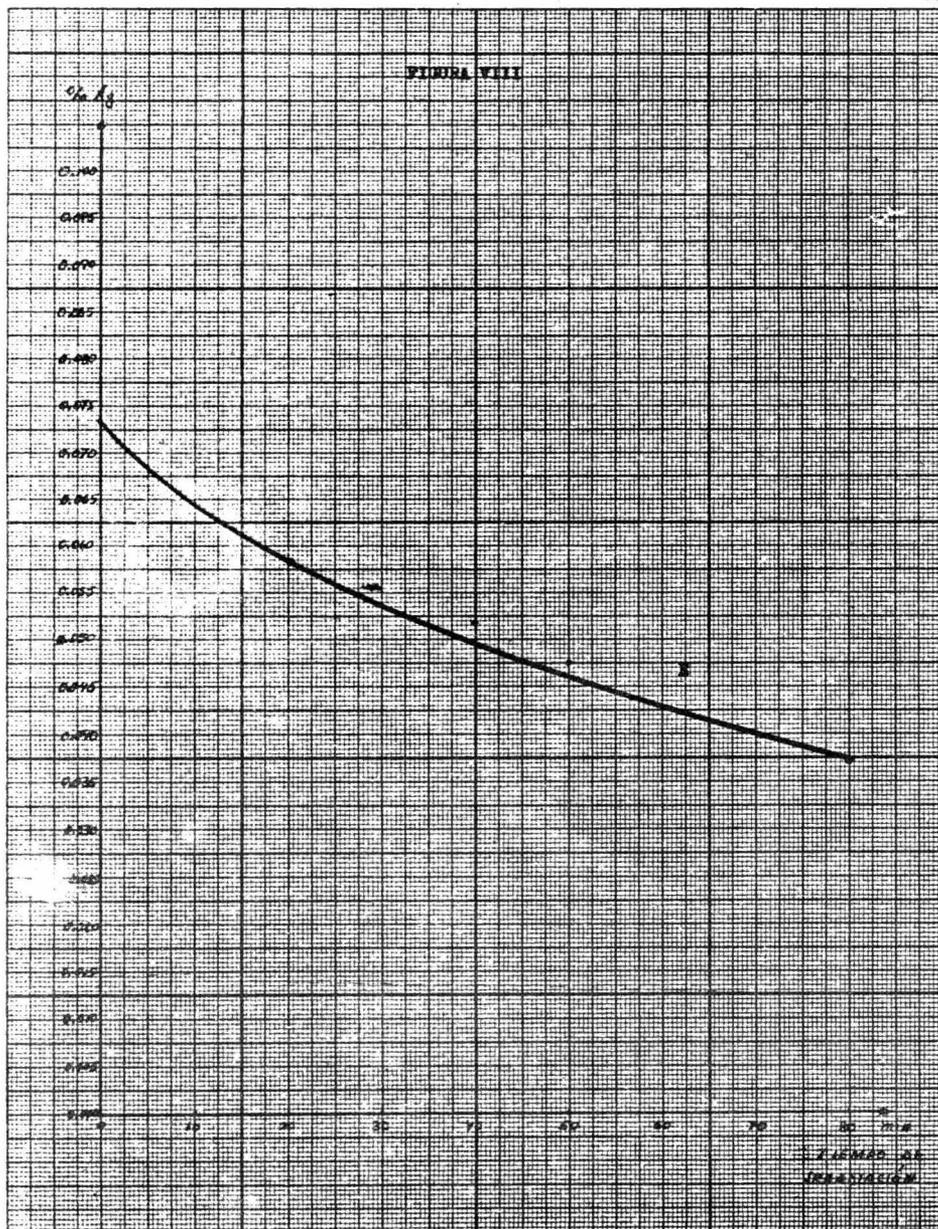


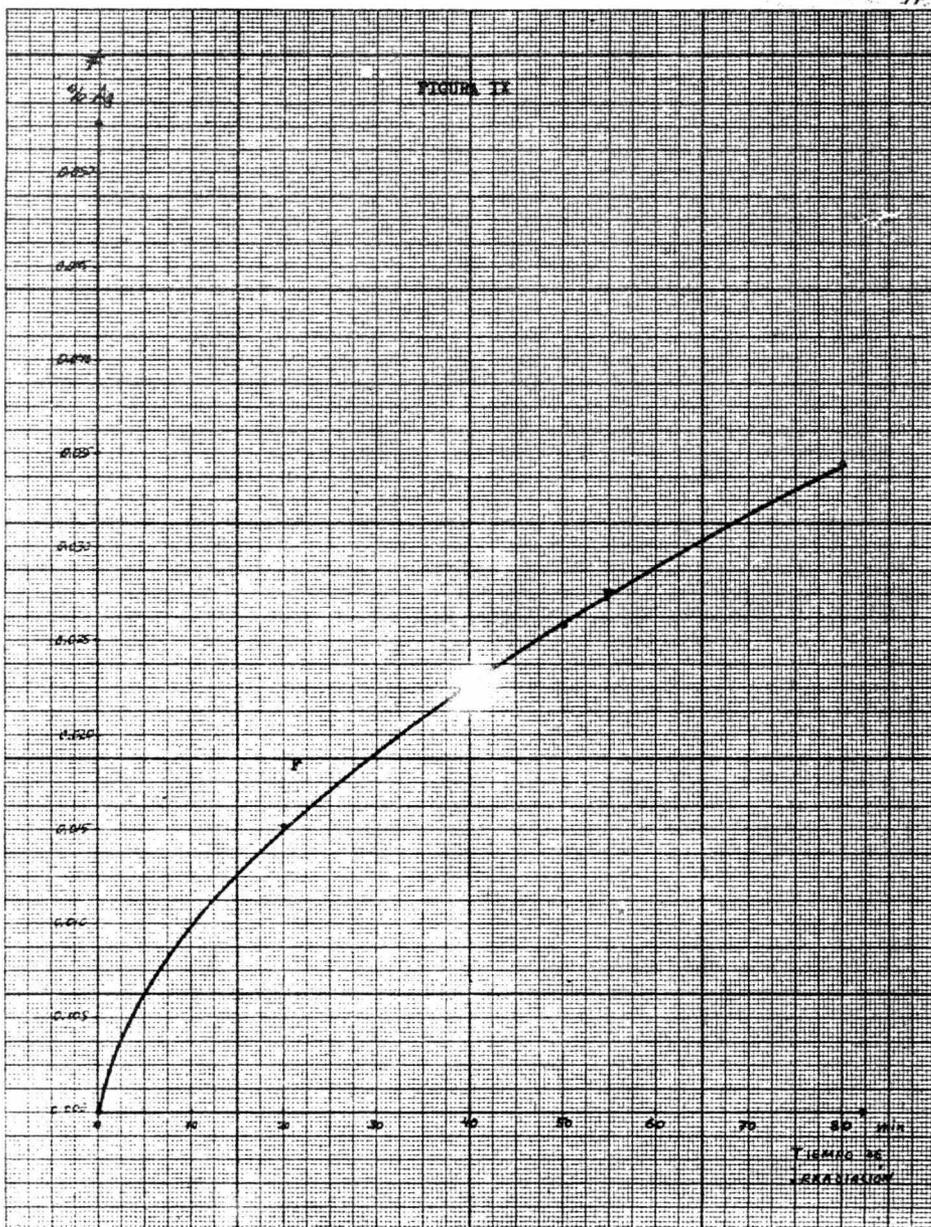
Los datos tabulados a continuación fueron obtenidos al irradiar una muestra de 20 ml de complejo amoniacal de nitrato de plata (de concentración 10 g  $\text{AgNO}_3$  / 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ ) a diferentes tiempos, Tomando para cada uno de estos tiempos una muestra de 2 ml y efectuando la de-

determinación volumétrica correspondiente. Si tomamos la diferencia — entre cada una de las determinaciones efectuadas, esta diferencia, corresponderá a la cantidad de plata reducida.

Determinación	Vol. consumido $\text{NH}_4 \text{ SCN } 0.1\text{N}$	Tiempo min	% Ag	Diferencia % Ag
1	1.7 ml	0	0.07335	0
2	1.35 "	20	0.05825	0.01510
3	1.2 "	40	0.05177	0.02158
4	1.1 "	50	0.04746	0.02589
5	0.9 "	80	0.03883	0.03452

La figura VIII corresponde a la curva E, construida al graficar % Ag vs Tiempo. La figura IX muestra la curva F, construida al graficar la diferencia en % Ag vs Tiempo.





**CONCLUSIONES**



- CONCLUSIONES -

El uso de radiación como medio de iniciación de reacciones químicas ofrece un número de ventajas únicas sobre las técnicas químicas convencionales. Este tipo de estimulación es de gran interés, puesto que con él, se pueden efectuar cierto tipo de reacciones y obtener algunos productos que por otros medios sería inconveniente obtener. Los productos obtenidos son generalmente comparables con aquellos obtenidos por catálisis y calentamiento convencional, pero tienen la ventaja de tener un alto grado de pureza.

La activación térmica es completamente no selectiva, ya que la energía de activación para una reacción química es comúnmente suministrada por colisiones térmicas de las moléculas participantes. Usualmente la energía requerida es mucho mayor que la que puede ser obtenida en una simple colisión, por lo que se requieren numerosas colisiones y durante el transcurso de ellas, las moléculas presentes en la mezcla intervienen en tales colisiones, pudiendo ocurrir efectos laterales no deseables. Contrastando con este tipo de activación, la activación fotoquímica puede ser mucho más directa, porque la energía requerida es suministrada por un simple fotón. La activación fotoquímica puede ser de gran selectividad si la longitud de onda de la fuente luminosa puede hacerse coincidir con la longitud de onda de absorción de un tipo específico de molécula en el sistema. Claramente la luz de un láser proporciona un método de gran eficiencia y selectividad para la activación química, debido a sus propiedades.

En años recientes se han logrado muchos progresos en el campo tecnológico del láser, entre ellos, el desarrollo de tonalidad, control, estabilidad de la frecuencia y la obtención de la luz de láser en una

extensa variedad de longitudes de onda. Esto ha hecho posible el inicio de una investigación sistemática del control de reacciones selectivas con la radiación de un láser. Este problema es de fundamental importancia para el uso de la luz coherente en el campo de la química. Con el empleo de la luz de láser, las fuentes convencionales de luz empleadas para activar reacciones resultarán completamente obsoletas.

En la construcción de este láser se seleccionó el mecanismo de excitación más empleado y la separación entre los electrodos más usual, sin embargo, la construcción de este láser es simple y en cierto modo barata, ya que todo el material empleado es de uso común y comercialmente accesible. Debe tenerse en cuenta que por ser un aparato que se opera a voltajes elevados, es riesgoso. Es recomendable que las superficies de los capacitores sean cubiertas con placas de material aislante y evitar tocar las partes que forman el mecanismo de excitación, a menos que se tenga la certeza de que estén completamente descargadas.

Para ejemplificar la aplicación del láser, se eligieron las reacciones de halogenación de un alcano y la reducción de plata, por dos razones: la primera, por tener un rendimiento cuántico elevado ( $\phi_R = 10^5$ ,  $\phi_R = 1$ ), la segunda; por la forma simple de poder cuantificar los productos de la foto-reacción.

Resultaría muy interesante el ampliar este trabajo con experimentos adicionales. Para esto sería necesario contar con un circuito que permitiera cargar el par de capacitores a un voltaje constante y los más cercano a los 20 000 volts entre pulso y pulso. Otro aspecto interesante sería el poder medir la potencia efectiva por pulso, producida en el pequeño láser de nitrógeno. Otro tipo de experimento interesante sería el emplear nitrógeno a temperaturas menores que la temperatura ambiente y -

y ver el efecto que tiene la temperatura en la potencia del láser. Otro - experimento interesante sería el construir un tubo de descarga con un espejo en una de las ventanas para incrementar la intensidad de la emisión estimulada y comparar la potencia obtenida con esta modificación.

Dentro de estos experimentos el más interesante, desde el punto de vista de la aplicación de la luz láser en la química sería, el efectuar una misma reacción bajo condiciones idénticas de concentración y tiempo de exposición a la radiación; con dos láseres de potencias diferentes y comparar cuantitativamente el efecto producido al incrementar la densidad de fotones.

## VI.-BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- A.E. Siegman  
An introduction to lasers and masers  
Mc. Graw Hill 1971
- 2.- Bela A. Lengyel  
Lasers: Generation of light by stimulated emission  
Wiley intrescience 1971
- 3.- Leinwooll Stanley  
Understanding lasers and masers  
Hayden book Co. 1965
- 4.- Lasers  
Karel Patek  
Iliffe books L.T.D. 1967
- 5.- Masers and lasers  
M. Brotherton  
Mc. Graw Hill 1967
- 6.- Laser theory  
Frank S. Barnes  
I.E.E.E. 1972
- 7.- Lasers light amplifiers  
Dieter R5ss  
Academic Press 1973
- 8.- Coherent light  
A.F. Harvey  
Wiley interscience 1970
- 9.- Atomic light lasers  
Richard B. Nehrlich, Glenn I. Voran and Norman F. Dessel  
Sterling Publishing Co. 1969

- 10.- Lasers and light  
N.H. Freeman  
Scientific American readings 1969
- 11.- Laser receivers  
Monte Ross  
John Wiley 1966
- 12.- Lasers hand book  
F.T. Arecchi, E.O. Schulz, and R. Dubois  
American Elsevier Publishing Co. 1972
- 13.- Laser technology and applications  
Samuel L. Marshall  
Mc. Graw Hill 1972
- 14.- The commercial development and application of laser technology  
R. Saltonstall  
Hobbs, Dorman & Co. 1965
- 15.- Lasers in industry  
S.S. Charachan  
Van Nostrand Reinhold Co. 1972
- 16.- Schawlow A.L.  
Scientific American Sep. 1969 p. 120-30
- 17.- Edward D.T. Gerry  
Applied Physics Letters. V 7, N° 2, p 6-9, 1965
- 18.- Bruno Godard  
I.E.E.E Jr. of Quantum Electronics. V QE 10, N° 2, p 147-52, 1974
- 19.- Review of U.V. laser physics  
I.E.E.E. Jr. of Quantum Elect. V QE 10, N° 2, p 157-62, 1974
- 20.- A. Tagliaferri, M. Gallardo, C.A. Massone & M. Garavaglia  
Physics Letters. V 45A, N° 3, p 211-12, 1973.

- 21.- A.W. Ali, A.C. Kolb & A.D. Anderson.  
Applied Optics. V 6, N° 12, p 2115-19, 1967.
- 22.- E.L. Patterson  
J. Applied Physics. V 44, N° 7, p 3193-97, 1973.
- 23.- T.J.Gleason, C.S.Willett, R.M.Curnutt & J.S.Kruger.  
Applied Physics Letters. V 21, N° 6, p 276-77, 1972
- 24.- E.L.Patterson, J.B.Gerardu & A.Wayne Johnson.  
Applied Physics Letters. V 21, N° 6, p 293-95, 1972
- 25.- Benjamin W.Woodward, W.C.Lineberger & Vernon J.Ehlers.  
Rev.SCI.Instruments. V 44, N° 7, p 882-87, 1973.
- 26.- M.Geller, D.E.Altman & T.A.Temple  
Applied Optics. V 7, N° 11, p2232-37, 1968.
- 27.- D.A.Leonard  
Applied Physics Letters. V 7, N° 1, p 4-6, 1965.
- 28.- John D.Shipman Jr.  
Applied Physics Letters. V 10, N° 1, p 3-4, 1967.
- 29.- R.Cubeddu & S.M.Curry  
I.E.E.E. Jr. of Quantum Elect. V 9, N° 14, p 499-502, 1973.
- 30.- J.G.Small & R.Ashari  
Rev.Sci.Instruments. V 43, No 9, p 1205-06, 1972.
- 31.- Russell Targ  
I.E.E.E. Jr. Quantum Elect. V QE 8, N° 8, p 726-28, 1972.
- 32.- Z.Natur F. "A" .V 27, N° 10, p 1518-19, 1972.  
D.Basting & B.Steyer
- 33.- D.A.Mc. Arthur & J.W.Poukey.  
Physical Review Letters. V 32, N° 3, p 621-23, 1974.
- 34.- Z.R.W.Deyfus  
Applied Physics Letters. V 20, p 195-97, 1972.
- 35.- Robert T.Brown & David C.Smith  
Applied Physics Letters. V 24, N° 5, p 1356-58, 1974.

- 36.- J.D Shipman & A.C.Kolb  
I.E.E.E. Jr. Quantum Elect. V 2,N° 8,p 298-99,1966.
- 37.- S.I.Andrev & M.P.Vanyukov  
Soviet Physics J.E.T.P. V 36.N° 1,p44,1973.
- 38.- Donald A.Leonard,Richard A.Veal & E.T.Gerry  
Applied Physics Letters. V 7,N° 6,p 66-68,1965.
- 39.- D.C.Cartwright  
Physical Review "A". V 12,N° 4,p 98-99,1970.
- 40.- G.F.Drukarev  
J.E.T.P. V 13,p 503,1964.
- 41.- J.Bensimon & M.Cotte  
Physics Letters. V 30A,N° 4,P 1032-35,1969.
- 42.- R.T.Hogson  
Physical Review Letters. V 25,N° 8,p 1351-52,1970.
- 43.- R.T.Hogson  
Physical Review Letters. V 28,N° 3,p 536,1972.
- 44.- C.L.Stong  
Scientific American. Ag.1968,p 122-28.
- 45.- Photochemistry  
Peter Borrell  
Edward Arnold Publishing 1973
- 46.- Cundall,R.B. & Gilbert A.  
Photochemistry  
Cecil Misstear Associates 1970.
- 47.- G.S.Hammond & R.A.Foss.  
Advances in Photochemistry  
Interscience 1964.
- 48.- Calvert J.C. & J.W.Pitts  
Photochemistry  
Wiley 1966

- 49.- Douglas C. Heckers  
Mechanistic Organic Photochemistry  
Reinhold Publishing Co. 1967
- 50.- D.R.Arnold, N.C.Bales  
Photochemistry an introduction  
Academic Press 1974
- 51.- R.P.Wayne  
Photochemistry  
American Elsevier Publishing Co. 1970
- 52.- Lefeler J.F.  
The reactive intermediates of organic chemistry  
Interscience Publishing 1958
- 53.- V.S.Letokhov  
Science. V 157, P 40-43, 1967.
- 54.- V.S.Letokhov  
Chemical Physics Letters. V 15, N° 2, p 251-53, 1973.
- 55.- W.B.Tiffany, H.W.Moos & A.L.Shawlow.  
Science. V 157, p 40-43, 1967.
- 56.- R.V.Ambartzumian & V.S.Letokhov.  
Chemical Physics Letters. V 13, N° 5, p 46-47, 1972
- 58.- Philippe Fornier De Violet, R.Bonneau & J.Dubien  
Chemical Physics Letters. V 19, N° 2, p 251-54, 1973.
- 59.- A.D.Speiser  
Jr. Chem. Physics. V 51, N° 2, p 221-23, 1969.
- 60.- R.G.Kepler  
Applied Physics Letters. V 6, N° 5, p 46-47, 1965.
- 61.- C.Bales  
Jr. Phys. Chem. V 74, N° 5, p 1098-103, 1970.