

1
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

IDENTIFICACION DE NIVELES EXCITADOS DEL XENON
POR IONIZACION MULTIFOTONICA RESONANTE
EN UN TUBO DE TIEMPO DE VUELO.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A

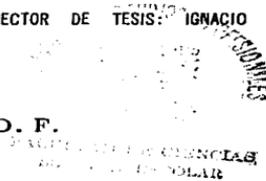
ALEJANDRO AGUILAR MENDOZA

DIRECTOR DE TESIS: IGNACIO ALVAREZ TORRES



México, D. F.

1997



TRABAJA CON
VALIA DE ORO



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
"Identificación de niveles excitados del Xenón por Ionización Multifotónica
Resonante en un Tubo de Tiempo de Vuelo"

realizado por AGUILAR MENDOZA ALEJANDRO

con número de cuenta 9251778-3 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. IGNACIO ALVAREZ TORRES

Propietario

DRA. MARIA DE LOS ANGELES ORTIZ FLORES *Maria de los Angeles Ortiz Flores*

Propietario

DR. JESUS LEONARDO HEIRAS AGUIRRE *Jesús L. Heiras*

Suplente

DRA. MARIA DEL CARMEN CISNEROS GUDIÑO *Maria del Carmen Cisneros Gudino*

Suplente

DR. HECTOR OCTAVIO MURRIETA SANCHEZ *Hector Octavio Murrieta Sanchez*

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORCA *Roberto Alejandro Ruelas Mayorca*
Coordinador de Licenciatura

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**IDENTIFICACIÓN DE NIVELES EXCITADOS DEL XENÓN
POR IONIZACIÓN MULTIFOTÓNICA RESONANTE
EN UN TUBO DE TIEMPO DE VUELO.**

ALEJANDRO AGUILAR MENDOZA.

Este trabajo marca el término de un periodo más de mi formación, en el que he sido apoyado incondicionalmente por mucha gente, a la que deseo agradecerle todo su cariño dedicándoles este trabajo de tesis.

A mi madre y mi padre.

(Hilda Martha Mendoza de Aguilar y Guillermo Aguilar Sahagún.)

A mis hermanos y cuñada.

(Daniel, Guillermo y Erika)

Al recuerdo de mi hermanita.

(Raquel)

A Miño.

A mi sobrino.

(Andrés)

A Paty Gómez.

A mis primos y tíos.

A mis amigos y compañeros.

A mis maestros.

MUCHAS GRACIAS.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo de esta tesis se realizó en el laboratorio de Física Atómica Molecular y Óptica (FAMO) del Instituto de Física de la U.N.A.M. en Cuernavaca Morelos bajo la supervisión del Dr. Ignacio Álvarez Torres. Las observaciones e indicaciones de la Dra. Carmen Cisneros Gudiño, el Dr. Jaime de Urquijo Carmona, el Dr. Elpidio Chacon Esponda, el M. en C. Guillermo Hinojosa Aguirre, el Dr. Luis W. Mochán Backal y el M. en C. Jesús Maytorena Córdoba siempre estuvieron presentes y fueron de gran valía.

Quiero agradecer de manera especial al Dr. Farook Yousif Josephine por fungir como coasesor y por haberme permitido usar sus espectros de fotoelectrones, sin los cuales no se hubiera podido completar tan satisfactoriamente los resultados de este trabajo.

Agradezco a todo el personal del laboratorio por todo el apoyo brindado, particularmente a los técnicos Samuel Pérez Morales, Ing. Armando Bustos Gómez, Anselmo González Trujillo y a la bibliotecaria Angélica González Olvera.

De igual manera agradezco el apoyo económico brindado por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico D.G.A.P.A. U.N.A.M. proyecto IN-100295, del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT y de la Fundación U.N.A.M. A.C.

ÍNDICE.

	PAG.
INTRODUCCIÓN.	iii
CAPÍTULO I.	1
I.1. Mecánica Cuántica.	2
I.1.1. Postulado de Planck.	2
I.1.2. Cuantización de la luz.	2
I.1.3. Postulado de Bohr.	3
I.1.4. Óptica no lineal.	4
I.2. Ionización Multifotónica Resonante.	5
I.2.1. Descripción.	5
I.2.2. Espectroscopia Multifotónica Resonante.	6
I.2.3. Teorías.	10
I.3. Modelo.	11
I.3.1. Oscilador Armónico Amortiguado y Forzado.	11
I.3.2. Oscilador Anarmónico Amortiguado y Forzado.	13
I.3.3. Analogía.	15
CAPÍTULO II	17
II.1. Sistema Experimental.	18
II.1.1. Región de Interacción.	19
II.1.2. Sistema de vacío.	20
II.1.2.1. Dispositivo.	20
II.1.2.2. Velocidad de bombeo del sistema.	21
II.1.2.3. Medidor de vacío.	21
II.1.3. Sistema láser de excitación-ionización.	22
II.1.3.1. Láser Nd:YAG.	22
II.1.3.2. MOPO-730 Oscilador Paramétrico Óptico (OPO).	24

II.1.3.3. Lentes.	26
II.1.4. Sistema de inyección.	27
II.1.4.1. Inyector (Nozzle-Skimmer).	29
II.1.4.2. Control.	31
II.1.5. Espectrometría de fotoelectrones (Analizador).	31
II.1.6. Espectrometría de Masas.	33
II.1.6.1. Tubo de Tiempo de Vuelo TTV lineal (Técnica).	33
II.1.6.2. Región de vuelo libre.	36
II.1.6.3. Polarización del Tubo.	36
II.1.7. Detectores y Sistemas de Adquisición.	38
II.1.8. Sistema de Sincronía.	39
II.2. Simulación (SIMION).	40
CAPÍTULO III.	42
III.1. Espectros.	43
III.1.1. Tiempo de vuelo del Xe^+ .	43
III.1.2. Espectros de corriente de iones.	44
III.1.3. Espectros de fotoelectrones.	45
III.2. Calibración.	47
III.3. Notación.	49
III.3.1. Estado base y números cuánticos principales	50
III.3.2. Coraza atómica.	50
III.3.3. Electrón excitado.	51
III.4. Reglas de selección.	52
III.5. Conclusiones.	53
REFERENCIAS.	55

INTRODUCCIÓN

Este trabajo de tesis tuvo como objetivo la construcción de un sistema que permitiera realizar experimentos para determinar el tiempo de vuelo de los iones, la corriente de iones en función de la longitud de onda y la energía de los fotoelectrones como partes esenciales para poder realizar estudios de niveles excitados de átomos y moléculas en estado gaseoso. El fenómeno físico de interés es el denominado ionización multifotónica resonante, proceso que además de novedoso permite la identificación de los estados excitados con mayor precisión que los obtenidas por otros métodos.

El trabajo se divide en tres capítulos cada uno de los cuales se inicia con un resumen a manera de introducción y el desarrollo se presenta en el número de incisos que en cada capítulo se consideró conveniente.

CAPÍTULO I

Este capítulo está dividido en tres partes. En la primera se presentan algunos conceptos de la mecánica cuántica (postulado de Planck, cuantización de la luz, principio de cuantización de Bohr y óptica no lineal) que servirán de marco de referencia para la descripción de la ionización multifotónica resonante (IMR), tema de esta tesis. En la segunda parte se expone en detalle la IMR fenómeno que llama la atención por ser una violación aparente al principio de cuantización de Bohr. De hecho y a pesar de que en la actualidad (1997) existen varias teorías que pretenden explicar el fenómeno [1.1], aún no se cuenta con una que sea satisfactoria del todo.

Dado que los modelos de oscilador armónico clásico y cuántico han resultado muy útiles como primera aproximación para describir algunos fenómenos de radiación y de interacción radiación-materia v.gr la radiación del cuerpo negro o la absorción fotónica en sólidos, en la tercera parte de este capítulo se propone un modelo para la absorción multifotónica resonante AMR que es el proceso previo a la IMR. El modelo consiste en un oscilador anarmónico amortiguado y forzado y constituye una parte fundamental de este trabajo de tesis ya que cumple dos funciones: 1) es una aproximación clásica de un fenómeno cuántico de modo que se facilita mucho su comprensión, 2) no es usual encontrar este tipo de tratamiento en la literatura especializada de física atómica y molecular si bien en algunos textos de óptica no lineal se encuentran tratamientos similares y son modelos para sólidos. Como todo modelo el que aquí se presenta tiene algunas limitaciones, pero por otro lado resulta muy útil para hacer más comprensibles algunas propiedades de la AMR.

I.1.- Mecánica Cuántica.

I.1.1.- Postulado de Planck

En la última década del siglo XIX G.R. Kirchhoff introdujo el concepto de cuerpo negro dejando abierto el problema de encontrar una expresión de la densidad espectral para todo el espectro electromagnético. Varios investigadores: J. Stefan, L. Boltzmann, W. Wien, entre otros, propusieron expresiones que ajustan solamente algunas partes del espectro electromagnético. Fue hasta 1900 cuando M. Planck dio solución al problema mediante la expresión

$$\rho(\omega, T) = \frac{8\pi h \omega^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\omega/kT} - 1} \dots (1.1)$$

Simultáneamente, Planck enunció lo que desde entonces se conoce como el postulado cuántico que lleva su nombre y que es uno de las bases de la mecánica cuántica:

La energía de un oscilador lineal con frecuencia ω únicamente puede tomar múltiplos enteros de $h\omega$: La energía del oscilador esta cuantizada.

I.1.2 Cuantización de la luz.

Cinco años después del trabajo de Planck, Einstein postuló la existencia del cuanto de luz: *Dentro del dominio de la validez de la fórmula de Wien, la luz monocromática de frecuencia ω se comporta como si estuviera compuesta de muchos corpúsculos independientes con energía $h\omega$* . Posteriormente mostró que los cuantos de luz tienen un momento definido $h\omega/c$, por lo que se comportan como partículas, a las que llamó fotones.

Usando el concepto de fotón y partiendo del principio de la conservación de la energía, Einstein obtuvo la relación entre la energía cinética de un electrón liberado de un metal y la energía del fotón que lo libera (efecto fotoeléctrico).

$$\frac{mv^2}{2} = h\omega - W' \dots (1.2)$$

donde W es la energía mínima requerida para liberar a un electrón de un metal, consecuentemente, depende del material y se le denomina función de trabajo.

I.1.3.- Postulado de Bohr.

"En estos momentos no hay ley física que se considere cierta, fuera de duda alguna. Toda y cada verdad física está abierta a la disputa". Esta frase debida a Planck expresa de manera muy clara el estado que guardaba la física en la primera década del siglo XX. Es en este contexto que Bohr (1913) dio a conocer el primer trabajo en dinámica cuántica.

Para apreciar el trabajo de Bohr es necesario esbozar el estado en el que se encontraba la espectroscopia. Gracias a una fórmula empírica debida a Balmer publicada en 1885 era posible ubicar algunas líneas espectrales, en particular aquellas observadas por Ångström en el espectro del Hidrógeno. La ubicación de otras líneas espectrales en distintas regiones del espectro fueron descritas por fórmulas similares a la de Balmer (Paschen, Brackett, Lyman y Pfund) Sin embargo y a pesar de la precisión con la que daban cuenta de los distintos espectros, para ninguna de ellas existía una explicación física del fenómeno. Eran, por así decirlo, combinaciones matemáticas que de manera acertada describían la distribución de las líneas espectrales.

Hubieron de pasar 28 años para contar con una explicación física que diera sentido a esas expresiones matemáticas. Fue Bohr quien en 1913 intentando darle explicación a la expresión de Balmer postuló que el electrón del átomo de Hidrógeno solamente puede moverse en órbitas discretas, llamándolas "estados estacionarios". Sin lugar a dudas el postulado de mayor audacia fue declarar que el estado "base" fuera estable y los estados de mayor energía inestables de tal modo que el electrón cae de los estados inestables al estado base emitiendo un cuanto de luz de energía $h\omega$.

$$E_a - E_b = h\omega_{ab} \quad \dots (1.3)$$

E_a y E_b son las energías de los estados a y b respectivamente y cumplen que $E_a > E_b$.

Por lo tanto el aspecto discreto de los espectros es consecuencia de los estados discretos de los átomos y *"las transiciones entre los estados es la única manera en que un átomo emite o absorbe radiación."*

1.1.4.- Óptica no lineal.

En 1926 Vavilov y Levshin [1.2] reportaron que el coeficiente de absorción de un cristal de Uranio presentaba una dependencia con la intensidad de la luz incidente. Esta era la primera ocasión en que tal hecho ocurría y por razones que se verán posteriormente lo clasificaron como un fenómeno de "óptica no lineal".

Como se puede observar en la expresión (1.2) del efecto fotoeléctrico, la energía del electrón emergente depende sólo de la frecuencia de la luz incidente y de la función de trabajo del material. Por otra parte según el modelo de Bohr la absorción de energía por un electrón en un átomo sólo depende de la energía (frecuencia) de la luz incidente y no de la intensidad de ésta (1.3). Así efectivamente lo observado por Vavilov y Levshin no parecía tener una explicación simple basada en lo que hasta ese momento se aceptaba de los fenómenos cuánticos.

El surgimiento del láser en 1960 (T.H.Maiman) brindó la oportunidad de contar con fuentes de energía para excitación con gran selectividad en la frecuencia e intensidades considerablemente mayores que las disponibles con anterioridad y permitió a Franken y su grupo [1.3] demostrar la generación del segundo armónico (2ω) al hacer incidir luz láser de alta intensidad con frecuencia ω en un cristal de cuarzo. Como se expondrá más adelante este es un resultado típico de óptica no lineal.

Otro experimento que puso en evidencia la importancia de la intensidad de la fuente fue el de Kaiser y Garrett [1.4] quienes haciendo uso de un láser pulsado de rubí observaron la absorción de dos fotones por un cristal de CaF_2 dopado con Eu^{2+} .

Para explicar el porqué la intensidad da origen a estas observaciones es necesario considerar que la interacción de radiación de gran intensidad con la materia ocasiona que el sistema irradiado (átomo, molécula o material) reacciona de manera no lineal a la intensidad del campo aplicado. Por ejemplo, la generación del segundo armónico se debe a la parte de la respuesta atómica que depende cuadráticamente de la intensidad del campo aplicado. Consecuentemente la intensidad de la luz generada en la frecuencia de segundo armónico tiende a incrementarse como el cuadrado de la intensidad de la luz láser aplicada.

Otro ejemplo de un proceso óptico no lineal y que es el motivo de esta tesis es el llamado IMR.

En el modelo de Bohr la absorción de radiación ocurre únicamente cuando la energía de los fotones con los que se irradia coincide con la separación entre los niveles permitidos (1.3), es decir una absorción resonante. Ante estos nuevos fenómenos en los que los términos no lineales juegan un papel significativo se abre la posibilidad de que exista también absorción no resonante. En la siguiente sección se explica la IMR y se exponen las condiciones bajo las cuales ocurre la absorción resonante, absorción no resonante y la ionización multifotónicas.

I.2.- Ionización Multifotónica Resonante (IMR).

I.2.1. Descripción.

Supóngase que se tiene un sistema (átomo, molécula o material) cuya energía de ionización es E_i , que este sistema está constituido por dos niveles energéticos E_a y E_b tal que $E_i > E_a > E_b$, y que se le irradia con fotones de energía $h\omega < E_a - E_b$.

Según lo descrito en los incisos I.1.2 (Cuantización de la luz) y I.1.3 (Postulado de Bohr) el sistema no debería presentar ni absorción resonante y menos aún ionización. Tampoco debería observarse cambio alguno al incrementar la intensidad de la radiación.

Sin embargo, los resultados de los experimentos descritos en el inciso I.1.4. (Óptica no lineal) muestran una dependencia clara con la intensidad de la radiación y presentan absorción y aún ionización. Entonces, todo parece indicar que la diferencia fundamental está en la intensidad de la fuente y la consecuente aparición de fenómenos no lineales.

Como ya se mencionó, la IMR es una evidencia más de este tipo de fenómenos no lineales. Se puede describir como un proceso de dos etapas. En la primera el sistema absorbe simultáneamente m fotones de energía $h\omega$ pasando del nivel energético E_b al estado excitado de energía E_a , en la segunda etapa se absorben simultáneamente n fotones de frecuencia $h\omega'$, siendo n el número necesario para llevar al sistema del nivel excitado E_a al continuo, es decir por arriba de la energía de ionización E_i , y así liberar un electrón (fotoelectrón). Matemáticamente, en términos de las expresiones comúnmente utilizadas para la absorción en el modelo de Bohr y en el efecto fotoeléctrico pero considerando la dependencia con la intensidad de la fuente, la descripción de la IMR sería:

Primer etapa;	$m\hbar\omega = E_a - E_b$	"Postulado de Bohr"	... (1.4)
Segunda etapa;	$n\hbar\omega' > E_c$	"Efecto fotoeléctrico"	... (1.5)

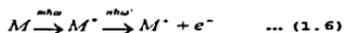
Cabe hacer notar que la suma de energías de los fotones que han sido factorizadas por los términos que aparecen en los miembros izquierdos de las ecuaciones anteriores, si bien tienen significado matemático pleno no es un fenómeno físico fácil de aceptar pues se trataría de absorción de fotones "a manera de relevo". Obsérvese que ahora cabe la posibilidad de que en la expresión (1.4) el término $m\hbar\omega$ no coincida con la diferencia $E_a - E_b$, en cuyo caso se tendría absorción de m fotones pero de manera no resonante: Absorción Multifotónica no Resonante. De lo contrario, esto es, si la separación $E_a - E_b$ coincide con un múltiplo entero de $\hbar\omega$ entonces se tendría la Absorción Multifotónica Resonante (AMR).

Existen varias teorías y modelos que pretenden dar explicación a este fenómeno pero ninguna ha resultado totalmente satisfactoria (inciso 1.2.3.).

I.2.2. Espectroscopia Multifotónica Resonante.

Debido a que los primeros niveles excitados de algunos gases, particularmente los gases nobles, tienen por lo general valores de energía del orden de las que se obtiene con fuentes de ultravioleta o rayos X, el estudio de estos niveles se ha realizado desde hace aproximadamente 30 años mediante espectroscopia de fotoelectrones con fuentes de radiación que proveen estas energías [1.5]. Con el reciente desarrollo de láseres de potencia y sistemas que permiten sintonizar la luz láser en un amplio intervalo del espectro electromagnético incluyendo la región del visible y ultravioleta, se ha hecho posible el desarrollo de una nueva espectroscopia de fotoelectrones apoyada en el fenómeno de IMR [1.6] (espectroscopia multifotónica resonante). Esta espectroscopia tiene la ventaja de permitir el estudio tanto de los estados excitados del átomo neutro como de los estados excitados del ion resultante.

De manera general se puede representar esquemáticamente a la ionización multifotónica resonante con la siguiente relación:



Como se recordará, el proceso IMR consta de dos etapas, en este esquema M representa el estado base, M^* es el estado excitado que se obtiene a partir del estado base después de la absorción de los m fotones de energía $h\omega$, lo que constituye la primera etapa. A continuación el estado M^* absorbe los n fotones de energía $h\omega'$ (segunda etapa) para llegar al estado ionizado M^+ con la producción del fotoelectrón e^- . El análisis de la energía cinética de este fotoelectrón permite determinar el estado M^+ .

Cuando la frecuencia de los fotones de ambas etapas es la misma ($\omega = \omega'$) se habla de un proceso de un solo color y cuando son distintas se le denomina IMR de dos colores.

La parte *a* de la figura 1.1 muestra esquemáticamente la IMR de dos colores y la parte *b* es el esquema correspondiente a la IMR de un color. Este último constituye el tema de esta tesis.

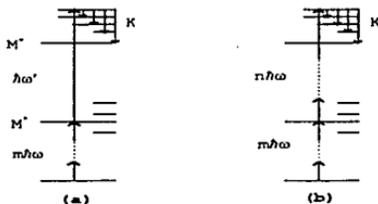


Fig. 1.1. Diagrama esquemático de los niveles de energía relevantes en la IMR. (a) IMR de 2 colores con $(m+1)$ fotones absorbidos. (b) IMR de 1 color con $(m+n)$ fotones absorbidos. La energía del fotoelectrón es mostrada por K

Como casos particulares de este esquema general se pueden tener los siguientes:

- a) Ionización debida a la absorción de un solo fotón. De hecho este caso es el que corresponde al efecto fotoeléctrico en gases, en el entendido de que el

papel de la función de trabajo de los metales ahora lo juega el potencial de ionización del gas (Fig. I.2). (ecuación 1.2).

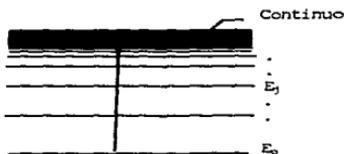
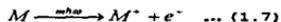


Fig. I.2.

b) Ionización por la absorción de 2 o más fotones (Fig. I.3), este efecto corresponde a la Ionización Multifotónica No-Resonante que de manera esquemática se puede representar por la relación:



Obsérvese que éste es un caso particular de (1.6) en el que M^* no está presente. La razón, de la ausencia de M^* es que la separación entre el nivel del estado base y cualquiera de los niveles permitidos (M^*) no es un múltiplo entero de la energía de los fotones con los que se irradia. Así, para poder observar el nivel M^* habrá de modificarse la energía de los fotones hasta lograr un valor tal que multiplicado por un entero ajuste a la separación entre el estado base (M) y alguno de los estados excitados permitidos (M^*).

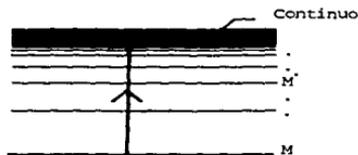


Fig. I.3.

- c) Ionización por la absorción resonante de m fotones para alcanzar el estado M^* y n fotones para llegar al continuo (Fig.1.4). Ionización Multifotónica Resonante.

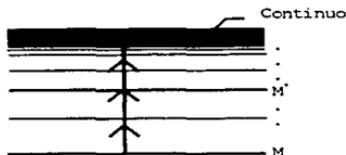


Fig. 1.4

Desde el punto de vista experimental, y a reserva de la descripción más detallada que se da en el capítulo II, resulta conveniente comentar el tipo de información que habrá de analizarse para identificar los estados.

En concordancia con lo expuesto recientemente, hay dos procesos de ionización multifotónica de un color: la ionización multifotónica resonante y la no resonante. Esta última es un proceso varios órdenes de magnitud menos probable que la primera, lo que experimentalmente se manifiesta en la cantidad de iones producidos.

Para identificar experimentalmente los estados excitados del átomo o molécula en estudio se hace un barrido en frecuencia de los fotones con los que se irradia al sistema. Cuando la "suma" de fotones incidentes es tal que se alcanza la condición de resonancia (1.4), la señal detectada crece abruptamente, lo que indica la presencia de un estado excitado. El espectro que se obtiene con este barrido es llamado espectro de corriente de iones y es éste el que permite identificar los estados resonantes M^* como se explica en detalle en el capítulo III.

Una vez identificados los estados resonantes M^* , se mantiene fija la frecuencia con la cual se consiguió la resonancia (ver figura 1.5.) y se procede a analizar la energía de los fotoelectrones emitidos. Este análisis es el que permite determinar los estados del átomo ionizado.

La figura 1.5 muestra esquemáticamente tanto el espectro de corriente de iones, como el espectro de fotoelectrones en un experimento de ionización multifotónica.

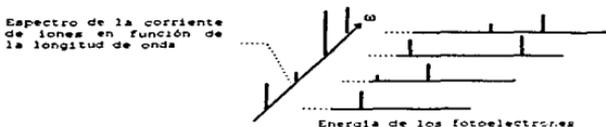


Fig. 1.5. El espectro de corriente de iones (izquierda) se obtiene al variar la longitud de onda de la luz ionizante. Los picos indican la presencia de un estado excitado del átomo neutro. Se fija la longitud de onda para cada uno de los picos del espectro de corriente de iones y se mide la energía de los fotoelectrones (derecha)

1.2.3. Teorías.

Desde la primera predicción de absorción multifotónica hecha a principios de los sesentas por Geltman [1.7] y Keldysh [1.8], han sido muchos y muy variados los intentos por explicar el fenómeno. Uno de los más importantes consiste en tratar el problema a partir de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. Este tratamiento no ha sido satisfactorio por el hecho de que a medida que la intensidad de la luz láser se incrementa, el campo eléctrico ya no puede considerarse como una perturbación pequeña al Hamiltoniano que describe al átomo.

Otra explicación que se encuentra en la literatura [1.9] se basa en el principio de incertidumbre de Heisenberg ($\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$) e interpretado como sigue: Toda transición entre dos estados energéticos de un sistema debe ocurrir de manera que se satisfaga el principio de incertidumbre de la energía-tiempo. Si la transición ocurre en un intervalo de tiempo muy pequeño entonces la incertidumbre en los niveles debe de ser lo suficientemente grande para que se satisfaga el citado principio, de tal suerte que se crean "estados energéticos virtuales" que permiten mediante la absorción de otro u otros fotones la repetición de este mismo proceso presentándose una suerte de "suma" de fotones que dan como resultado las transiciones observadas. Para que esto tenga una probabilidad alta de ocurrir se requiere que la fuente de radiación provea un gran número de fotones en un intervalo de tiempo muy corto, es decir que la intensidad sea muy alta.

Esta explicación no ha sido muy satisfactoria ni ha recibido comprobación experimental pues presenta el reto de medir los tiempos de vida media de los "estados virtuales".

Entre las teorías cuánticas que revisten mayor rigurosidad matemática se encuentran las de Bebb y Gold [1.10] [1.11], Método de resolventes (Goldberg), Método vectorial o de Bloch-Feynman y el artículo de revisión de Manakov N.L. et. al. [1.1], en el que se consignan algunas más.

Un modelo clásico basado en un oscilador anarmónico amortiguado y forzado que toma en consideración el hecho de que la AMR se manifiesta cuando la intensidad de la radiación es muy intensa y la consecuente importancia que cobran los términos no lineales, se propone a continuación.

I.3.- Modelo.

El modelo se ha construido con la secuencia siguiente: primero, se muestra que un oscilador armónico amortiguado y forzado absorbe energía de manera resonante para un valor específico ω característico del sistema (I.3.1). En seguida se introduce un término cuadrático en la fuerza y se resuelve por medio de teoría de perturbaciones la ecuación a segundo y tercer orden, mostrándose que este sistema también absorberá energía de manera resonante en 2ω (I.3.2). Finalmente en el inciso I.3.3 se comentan las analogías de estas resonancias y de algunos de los términos del modelo con la AMR.

I.3.1.- Oscilador Armónico Amortiguado y Forzado.

Para una partícula de masa m sujeta a una fuerza de restitución, $-kx$, una fuerza de amortiguamiento, $-b\dot{x}$, y una fuerza armónica, $F_0 e^{-i\omega t} + F_0^* e^{i\omega t}$. La ecuación de movimiento unidimensional es:

$$m\ddot{x} + b\dot{x} + kx = F_0 e^{-i\omega t} + F_0^* e^{i\omega t} \quad \dots (1.8)$$

Donde,

$$k = m\omega_0^2 \quad \text{y} \quad b = \frac{m}{\tau} \quad \dots (1.9)$$

La solución de la parte estacionaria es [1.12]:

$$x(t) = \frac{F_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau} e^{-i\omega t} + c.c. \quad \dots (1.10)$$

Donde c.c. es el complejo conjugado. De aquí en adelante siempre que aparezca c.c. se refiere al complejo conjugado del término que lo precede.

Por facilidad se define la función $D(\omega)$:

$$D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - \frac{i\omega}{\tau} \quad \dots (1.11)$$

De modo que $x(t)$ se puede escribir:

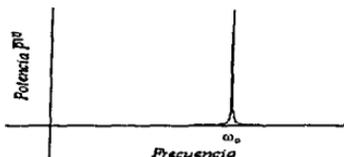
$$x^{(1)}(t) = \frac{F_0/m}{D(\omega)} e^{-i\omega t} + c.c. \quad \dots (1.12)$$

El superíndice indica la proporcionalidad que tiene $x(t)$ respecto a la fuerza, así que $x^{(1)}$ es lineal en la fuerza. La potencia promedio suministrada al oscilador por la fuerza aplicada es:

$$\overline{P}^{(2)} = \langle \dot{x}^{(1)} F(t) \rangle = \frac{2|F_0|^2 \omega^2}{m\tau \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2}{\tau^2} \right]} = \frac{2|F_0|^2 \omega^2}{m\tau D(\omega) D^*(\omega)} \quad \dots (1.13)$$

Que es cuadrática en el módulo de la fuerza y presenta un máximo para $\omega = \omega_0$. Es decir el sistema absorbe energía de manera resonante en ω_0 (Gráfica 1).

Gráfica 1



1.3.2.- Oscilador Anarmónico Amortiguado y Forzado.

Si se introduce un término anarmónico cuadrático en la fuerza en (1.8), la ecuación de movimiento de la partícula es:

$$m\ddot{x} + \frac{m}{\tau}\dot{x} + m\omega_0^2 x + \alpha x^2 = F_0 e^{-i\omega t} + F_0^* e^{i\omega t} \dots (1.14)$$

De tal modo que ahora la fuerza restitutiva y su respectiva función de energía potencial están dadas por

$$F_{rest} = -m\omega_0^2 x - \alpha x^2 \quad U(x) = -\int F_{rest} dx = \frac{1}{2} m\omega_0^2 x^2 + \frac{1}{3} \alpha x^3$$

donde el parámetro α caracteriza la respuesta no lineal del sistema y se define de modo que permita comparar entre los términos lineal y no lineal mediante el parámetro L cuyo significado físico es la elongación del resorte.

$$\alpha = \frac{m\omega_0^2}{L}$$

Para resolver (1.14) se hace una expansión en serie de potencias en la intensidad de la perturbación λ , esto es, se busca una solución de la forma:

$$x(t) = x^{(1)} + \lambda x^{(2)} + \lambda^2 x^{(3)} + \dots \dots (1.15)$$

Para que la ecuación (1.15) sea una solución de (1.14) para todo valor de λ se requiere que cada uno de los términos de (1.14) proporcionales a λ , λ^2 , λ^3 ... satisfagan la misma ecuación por separado. Esto conduce a las ecuaciones:

$$\ddot{x}^{(1)} + \frac{\dot{x}^{(1)}}{\tau} + \omega_0^2 x^{(1)} = \frac{F_0}{m} e^{-i\omega t} + c.c \dots (1.16 a)$$

$$\ddot{x}^{(2)} + \frac{\dot{x}^{(2)}}{\tau} + \omega_0^2 x^{(2)} + \frac{\omega_0^2}{L} [x^{(1)}]^2 = 0 \dots (1.16 b)$$

$$\ddot{x}^{(3)} + \frac{\dot{x}^{(3)}}{\tau} + \omega_0^2 x^{(3)} + \frac{2\omega_0^2}{L} x^{(1)} x^{(2)} = 0 \dots (1.16 c)$$

La solución de (1.16 a) es la expresión (1.12) que se obtuvo en el punto anterior.

Para obtener la solución de (1.16 b) basta con elevar al cuadrado la expresión (1.12) y sustituirla en (1.16 b), así se obtiene:

$$x^{(2)} = -\frac{\omega_0^2}{Lm^2} \left[\frac{F_0^2 e^{-2i\omega t}}{D^2(\omega)D(2\omega)} + c.c. + \frac{F_0 F_0^*}{D(\omega)D^*(\omega)D(0)} \right]$$

Con esta expresión para $x^{(2)}$ la potencia promedio absorbida por el sistema resulta idénticamente nula. La razón para ello es que $x^{(2)}$ está fuera de fase respecto a la fase de la fuerza aplicada. Dicho más formalmente la contribución de la potencia a tercer orden es cero.

$$\overline{P}^{(3)} = \langle \dot{x}^{(2)} F(t) \rangle = 0 \dots (1.17)$$

Entonces, para encontrar la corrección de la potencia debida al término no lineal habrá que tomar el término de orden inmediato superior. Resolviendo (1.16 c) se tiene que:

$$x^{(3)} = \frac{2\omega_0^4}{L^2 m^3} \left[\frac{F_0^3 e^{-3i\omega t}}{D^3(\omega)D(2\omega)D(3\omega)} + c.c. + \frac{F_0^2 F_0^* e^{-i\omega t}}{D^*(\omega)D^3(\omega)} \left[\frac{1}{D(0)} + \frac{1}{D(2\omega)} \right] + c.c. \right]$$

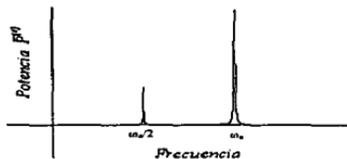
Y para la potencia promedio absorbida por el sistema en su aproximación a tercer orden se obtiene:

$$\overline{P}^{(4)} = \langle \dot{x}^{(3)} F(t) \rangle = \frac{-4\omega\omega_0^4 |F_0|^4}{L^2 m^3} \text{Im} \left[\frac{1}{D(\omega)D^{(3*)}(\omega)D(0)} + \frac{1}{D(\omega)D^{3*}(\omega)D^*(2\omega)} \right] (1.18)$$

Se puede ver, de la definición (1.11) que el término $D(2\omega)$ en la ecuación anterior indica la presencia de una resonancia en la potencia para $\frac{1}{2}\omega_0$ (Gráfica 2). Cabe observar la presencia de términos que contribuyen a la resonancia en ω_0 y cuya contribución no necesariamente es constructiva.

Entonces, la potencia total promedio absorbida por el sistema a cuarto orden está dada por la suma de (1.13) y (1.18). En la Gráfica 2 se muestra dicha suma. Por razones de escala el pico de $\frac{1}{2}\omega_0$ se ha multiplicado por 10^6 .

Gráfica 2



I.3.3.- Analogía.

La solución del oscilador anarmónico amortiguado y forzado presentada en el inciso anterior, muestra con claridad que este sistema mecánico y clásico, absorbe energía de manera resonante en las frecuencias de ω_0 y $1/2 \omega_0$ de la misma manera que un átomo absorbe de manera resonante la energía de los fotones en la AMR.

Otras similitudes entre estos dos sistemas son las siguientes:

- El forzamiento al que se han sometido los osciladores es senoidal, con amplitud F_0 y con una única frecuencia ω , lo que corresponde a un campo electromagnético monocromático proporcionado por un láser con intensidad F_0 .

- El coeficiente de amortiguamiento en un oscilador armónico o anarmónico indica la existencia de algún medio o fenómeno que no permite que el sistema absorba totalmente la energía que éste recibe, esto es, representa todo lo que se oponga a que el oscilador se comporte libremente. En este sistema existe tanto la energía absorbida por el oscilador como la energía que este cede al medio que lo rodea (energía disipada). En el sistema atómico también están presentes tanto la energía que absorbe el sistema como la energía que éste libera: energía emitida por decaimiento.

- El término anarmónico en el sistema mecánico es el que le confiere la no linealidad y es tanto más importante cuanto mayor es la amplitud de la fuerza. Esto es justamente el carácter no lineal que presenta el sistema en la absorción multifotónica que sólo ocurre cuando la intensidad de la fuente es suficientemente grande

- El modelo de oscilador anarmónico amortiguado, siendo un sistema puramente clásico, presenta absorción de energía en la frecuencia natural de vibración del sistema y en la mitad de dicha frecuencia, mientras que en el sistema de absorción multifotónica de

un solo color se puede presentar el caso de $m=2$ que implicaría la absorción de dos fotones iguales hasta alcanzar un nivel permitido que se encuentre separado energéticamente por $\hbar\omega$.

Como se había mencionado, este modelo clásico solo pretende reflejar algunas propiedades que se observan en el fenómeno de absorción multifotónica. Es de esperar que el modelo presente limitaciones, como por ejemplo la dificultad para modelar la etapa correspondiente a la ionización y el hecho de que se ha modelado solamente un sistema de dos niveles. Esta última limitación posiblemente se remueva mediante un sistema de osciladores anarmónicos acoplados a fin de permitir la absorción de energía en las distintas frecuencias naturales de vibración y las correspondientes fracciones de ellas. Otra extensión del modelo sería el tratar los osciladores en el marco de la mecánica cuántica, esto es, el oscilador armónico amortiguado y forzado así como el oscilador anarmónico amortiguado y forzado cuánticos [1.13] [1.14].

CAPÍTULO II

En el inciso I.2.2 del capítulo anterior se mencionó que la espectroscopia de fotoelectrones, provenientes de la ionización multifotónica resonante, es una técnica muy útil para el estudio de niveles de energía de sistemas cuánticos.

Este capítulo trata del sistema experimental que se construyó en el Laboratorio de Física Atómica Molecular y Óptica (FAMO) del Instituto de Física de la U.N.A.M. en Cuernavaca, Mor. con el propósito de realizar estudios de los niveles de energía de sistemas cuánticos. El capítulo se ha dividido en dos partes. En la primera, se explica de manera general el sistema experimental construido (Figura II.1), se describe el funcionamiento de cada uno de los elementos que lo componen y, en lo posible, se explican los fenómenos físicos que tienen lugar en cada uno de ellos. También se presentan algunos cálculos que fueron necesarios durante la construcción del aparato.

En la segunda parte se presentan los resultados del tiempo de vuelo de un ion de xenón obtenidos mediante una simulación hecha con el software SIMION. Estos resultados se compararán con los datos experimentales en el capítulo III.

II.1. Sistema Experimental.

El sistema experimental utilizado es la combinación de varios equipos: Un espectrómetro de fotoelectrones, un espectrómetro de masas con la técnica de tiempo de vuelo, un láser, entre otros.

En general cualquier equipo con la finalidad de realizar estudios resonante de los niveles excitados de sistemas cuánticos mediante ionización multifotónica consiste de (1) una cámara de vacío con un inyector de haces moleculares, (2) un sistema láser de excitación-ionización, (3) algún arreglo para la detección de la corriente total de iones y espectrometría de masas, en este caso un Tubo de Tiempo de Vuelo (TTV) de un metro de longitud, (4) un analizador de energía para los fotoelectrones y (5) un sistema de adquisición de datos.

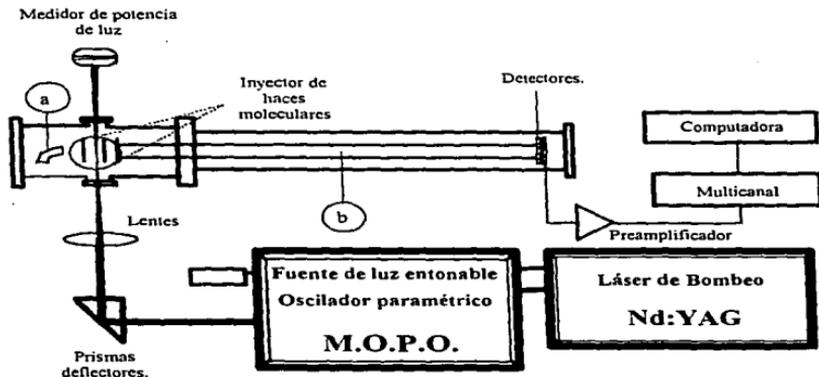


Fig. II.1. Dibujo esquemático del sistema construido en el Laboratorio de Física Atómica Molecular y Óptica del IFUNAM en Cuernavaca, Mor. para hacer estudios de niveles excitados en átomos y moléculas por medio de espectroscopia de fotoelectrones (a) y de masas con la técnica de Tubo de Tiempo de Vuelo (b).

II.1.1. Región de Interacción.

A la región en la que ocurre la interacción entre los átomos o moléculas por ionizar y la radiación ionizante se le denomina región de interacción. Esta región está delimitada por un par de placas paralelas, como las mostradas en el centro de la figura II.2, entre ellas existe una diferencia de potencial.

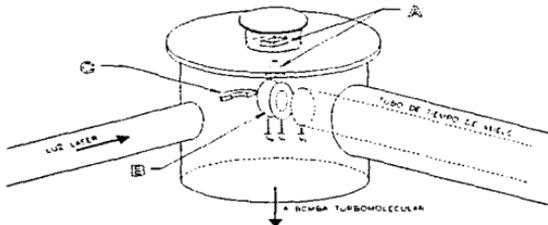


Fig. II.2. Esquema de la cámara de interacción. (A) Inyector supersónico de haces moleculares (Nozzle-Skimmer). (B) Región de interacción. (C) Analizador de energía semiesférico electrostático.

El gas a estudiar se introduce a la región de interacción (B) mediante el inyector supersónico de haces moleculares (A) de la fig. II.2, la luz ionizante se hace incidir por un costado de la cámara. Si las condiciones son las apropiadas ocurrirá la ionización multifotónica y los productos de la ionización, iones y fotoelectrones, son atraídos hacia la placa correspondiente gracias a la diferencia de potencial existente entre ellas. Para su detección los fotoelectrones son conducidos hacia un analizador de energía semiesférico electrostático (C) mientras que los iones son conducidos en dirección diametralmente opuesta hacia un tubo de tiempo de vuelo.

En lo que resta del capítulo se discuten las condiciones necesarias para analizar los productos generados en esta región así como las características que deben cumplir todos los dispositivos que conforman al sistema.

II.1.2. Sistema de vacío.

II.1.2.1. Dispositivo.

Los estudios de espectrometría de fotoelectrones así como de espectrometría de masas requieren de sistemas al vacío entre 10^{-7} y 10^{-10} Torr, es decir en la región de presiones que se conoce como de muy alto vacío ($7.5 \cdot 10^{-7}$ Torr $\geq P > 7.5 \cdot 10^{-10}$ Torr). En particular, los experimentos que usan la técnica de tubo de tiempo de vuelo (TTV) y un sistema de inyección como el que se describe en el punto II.1.4, exigen para su operación apropiada estar dentro de la región de muy alto vacío, de hecho en las proximidades del ultra alto vacío ($7.5 \cdot 10^{-10}$ Torr $\geq P > 7.5 \cdot 10^{-13}$ Torr). Para alcanzar estas presiones, el sistema experimental cuenta con dos bombas turbo moleculares (TURBOVAC 450) con velocidad de bombeo de 450 l/s apoyadas por una bomba seca de diafragma (Acatel MDP 5011).

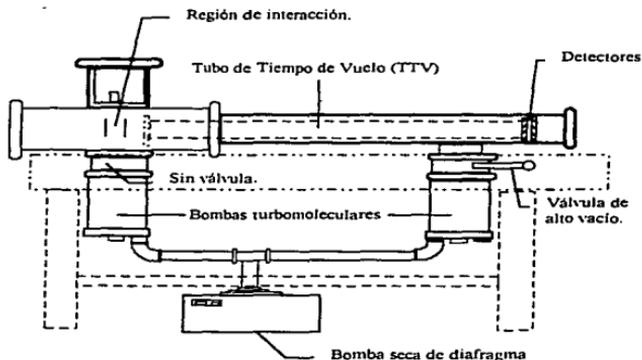


Fig. II.3. Dibujo esquemático del sistema de vacío. El volumen comprendido entre el Tubo de Tiempo de Vuelo y la región de interacción es aproximadamente de 20 litros.

II.1.2.2. Velocidad de bombeo del sistema.

El volumen estimado del tubo de tiempo de vuelo y la región de ionización es de 20 litros. Con el inyector de gas apagado, el sistema de vacío es capaz de llevarlo a una presión base de $1 \cdot 10^{-9}$ Torr. La velocidad de bombeo en la entrada de la cámara de trabajo se puede estimar utilizando el método denominado razón de incremento o método de volumen constante (2.1). En este método se hace la suposición de que, en la región de interés, es independiente de la presión, así, la velocidad de bombeo queda expresada por:

$$S = V \frac{\left(\frac{dP_2}{dt} \right) - \left(\frac{dP_1}{dt} \right)}{(P_2 - P_1)} \quad \dots (2.1)$$

Operacionalmente se realiza de la siguiente manera: Se lleva al sistema a la presión base P_1 , se cierran las válvulas de alto vacío y se registra el incremento de la presión a intervalos regulares de tiempo. El valor de este intervalo debe de ser lo más pequeño posible. El número mínimo de lecturas a tomar estará determinado por un incremento en la presión de por lo menos un orden de magnitud. Así queda determinado dP_1/dt . El sistema nuevamente es llevado a la presión base P_1 y se admite gas por una pequeña fuga hasta una nueva presión "base" P_2 varias veces mayor a P_1 , se cierran nuevamente las válvulas de alto vacío registrando ahora dP_2/dt de la misma manera que fue determinado dP_1/dt . Finalmente con el volumen estimado (V) se conoce la velocidad de bombeo (S) usando (2.1).

II. 1.2.3. Medidor de vacío.

En la cámara que contiene la región de interacción, la presión se mide con un medidor de filamento incandescente (Ion Gauge, SensaVac 919). El principio de funcionamiento de este tipo de medidores es como sigue: El medidor consiste de un filamento incandescente y un electrodo colector (2.1). Los electrones emitidos por el filamento ionizan las moléculas de los gases presentes en la cámara, los cuales por atracción electrostática viajan hacia el colector generando una corriente que es proporcional a la

presión en la cámara. Estos medidores de filamento incandescente son útiles en el intervalo de 10^{-10} a 10^2 Torr.

II.1.3. Sistema láser de excitación-ionización.

En el capítulo anterior se mencionó que para observar la IMR es necesario contar con una fuente de fotones de gran intensidad y con la capacidad de producir fotones de distintas frecuencias. En el laboratorio de FAMO del I.F.U.N.A.M. en Cuernavaca, Mor. se cuenta con un láser pulsado de Nd:YAG de alta potencia alineado a un oscilador paramétrico MOPO. Para modular la intensidad del haz y enfocarlo de manera muy precisa en la región de ionización se cuenta con un conjunto de elementos ópticos. Los principios físicos con los que operan cada uno de las componentes de este sistema se describen a continuación.

II.1.3.1. Láser Nd:YAG.

Es un láser de estado sólido cuyo elemento activo es una barra compuesta de Neodimio, Ytrio, Aluminio y Granate, 8 lámparas pulsadas de descarga bombean al elemento activo y excitan las líneas del infrarrojo y de cercano infrarrojo del Nd^{3+} . La inversión de población se da entre los niveles $F_{3/2}$ y $I_{11/2}$, esto es, el nivel que se puebla es el nivel metaestable $F_{3/2}$ por un tiempo aproximado de 230 ms y la transición más favorecida es al estado $I_{11/2}$ emitiéndose fotones de 1064 nm (línea fundamental).

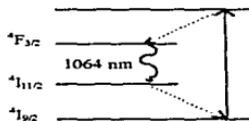


Fig. II.4. Esquema de cuatro niveles del láser Nd:YAG.

Mediante un sistema compuesto de un reflector, una placa de un cuarto de onda, unas celdas de Pockels y un polarizador, se consigue reducir el tiempo del pulso de luz láser de 230 ns hasta algo menor de 10 ns y en consecuencia incrementar la potencia del mismo. En la literatura especializada a este sistema se le denomina Q-Switch [2.2].

El contar con un pulso de alta potencia permite, como ya se mencionó, observar procesos no lineales. El láser cuenta con dos cristales birrefringentes (KDP y BBO), esta combinación de cristales tienen la capacidad de generar los primeros cuatro armónicos de la línea fundamental (1064 nm). El tercer armónico resulta de interés particular por ser la línea útil para bombear el MOPO. La manera en que se obtiene este tercer armónico es la siguiente: Al atravesar la línea fundamental el cristal de KDP se obtiene el segundo armónico (532 nm), esta línea atraviesa el cristal BBO sobre el que también incide el residuo de la línea fundamental obteniéndose a la salida el tercer armónico de longitud de onda de 355nm.

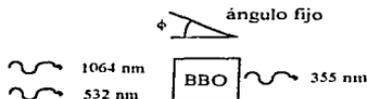


Fig. II.5. Mezcla de frecuencias para la generación del 3er armónico del láser Nd:YAG. El ángulo del cristal BBO permanece fijo.

La tabla I muestra las características principales del láser pulsado de Nd:YAG modelo GCR100 de SpectralPhysics utilizado en el laboratorio.

Ancho de pulso (1064 nm)	8-9 ns
(355 nm)	5-6 ns
Diámetro	< 9 mm
Divergencia	< 0.5 mrad
Ancho de línea	< 1.0 cm ⁻¹
Perfil gaussiano	>95%
Frecuencia de las lámparas	10 Hz
Potencia de salida (1064 nm)	1 Joule
(355 nm)	0.5 Joule

II.1.3.2. MOPO-730 Oscilador Paramétrico Óptico. (OPO).

El sistema de sintonía de luz láser denominado MOPO, consiste de dos osciladores, el paramétrico (OPO) y el maestro (MO).

Se puede decir que el principio físico con que opera el sistema OPO es el proceso inverso de la generación de armónicos impares del láser de Nd:YAG. Es decir, a partir de una línea de bombeo de frecuencia ω_b , en el OPO se generan dos líneas de frecuencias ω , (señal) y ω_p (parásita). Estas líneas observan la relación:

$$\omega_b = \omega + \omega_p \quad \dots (2.2)$$

En el caso particular del OPO con el que se cuenta en el laboratorio, la conversión de frecuencia de la línea de bombeo en las líneas señal y parásita ocurre mediante un cristal BBO cuyo coeficiente de polarización es no lineal y tiene una dependencia angular, así, el coeficiente refractivo depende del ángulo y mediante la rotación del cristal es posible obtener varias combinaciones de longitudes de onda de las líneas señal y parásita como se muestra en la figura II.6.

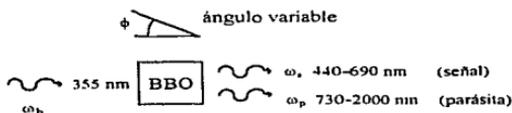


Fig. II.6. Amplificación paramétrica para generar luz entonable de 400 a 2000 nm a partir del tercer armónico de láser Nd:YAG de 355nm.

Por su parte, el oscilador maestro (MO) está formado, en lo esencial por un cristal BBO, dos espejos de alta reflexión (cavidad de Littman) y una rejilla de difracción. Su principio de operación es el siguiente (figura II.7.): el haz de bombeo incide inicialmente sobre un espejo que divide el haz en uno de alta potencia **A** y uno de baja potencia **B**, éste incide sobre un juego de espejos que lo dirigen hacia el cristal BBO-1. Este cristal está montado sobre un sistema optoelectrónico que permite girarlo para seleccionar la longitud de onda deseada, tal como se explicó en un párrafo anterior y en la figura II.6. A la salida se

obtienen dos líneas, semilla y parásita-1, que inciden sobre un espejo dichroico que envía la línea parásita-1 al "basurero". La línea semilla incide sobre una rejilla de difracción donde se le limpia y se le remite mediante un juego de espejos hacia el cristal BBO-2 del oscilador paramétrico. Antes de incidir sobre el cristal BBO-2 esta línea semilla se suma con el haz de alta potencia A, formándose así la línea que será procesada por el oscilador paramétrico. A la salida del MOPO se tienen las líneas señal y parásita.

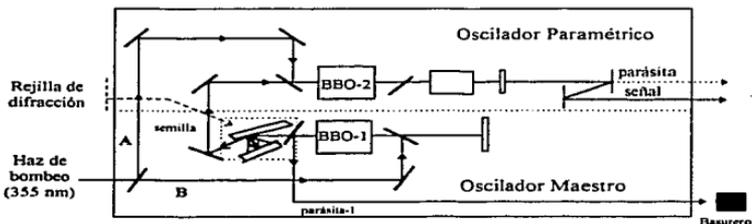


Fig. II.7. Esquema simplificado del MOPO donde se observa el camino óptico recorrido por el haz de bombeo hasta convertirse en la luz señal y parásita.

La figura II.8. muestra la energía de las líneas señal y parásita en el intervalo de sintonía que se alcanza con el MOPO-730.

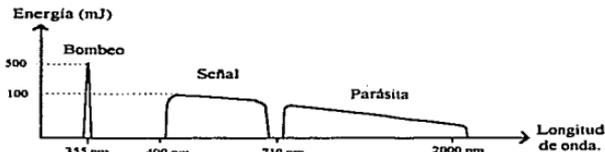


Fig. II.8. Intervalos aproximados en longitud de onda cubiertos por a la salida del MOPO, en señal y parásita. Luz de bombeo en 355 nm.

Otras características de interés del MOPO-730 se muestran en la tabla II

Ancho de pulso	5-10 ns
Diámetro	5 mm
Divergencia	< 0.5 mrad
Ancho de línea	< 0.01 cm ⁻¹ a 355 nm
Perfil gaussiano	> 70%
Razón de repetición	1-50 Hz (Dada por el láser, 10 Hz)

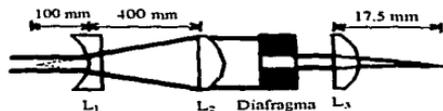
El MOPO-730 cuenta con un aditamento adicional denominado doblador de frecuencia, con lo que es posible cubrir el intervalo de señal desde 200 nm hasta 460 nm.

II.1.3.3. Lentes.

El umbral de potencia por unidad de área reportado en la literatura para conseguir ionización multifotónica es de 10^9 W/cm².

Al momento de su instalación, el sistema de excitación-ionización proporcionó a la salida del MOPO pulsos entre 15 mJ y 57 mJ dependiendo de la longitud de onda de que se tratara (figura II.8.). Sabiendo que el diámetro del haz a la salida del MOPO es de 5 mm y que el ancho de pulso es de 8 a 9 ns, se calcularon las potencias mínima y máxima por unidad de área, resultando $3.8 \cdot 10^6$ W/cm² y $1.6 \cdot 10^7$ W/cm² respectivamente.

A fin de incrementar estas potencias, se redujo el diámetro del haz hasta 0.09 mm mediante una lente de enfoque de silicio fundido de distancia focal 17.5 mm, así se consiguieron los valores $2.36 \cdot 10^{10}$ W/cm² y $9.9 \cdot 10^{10}$ W/cm² para las potencias mínima y máxima. Estos valores pueden resultar superiores a los deseados para algunos átomos y moléculas en cuyo caso se tendrían efectos que habría que tomar en cuenta [2.3] [2.4]. Con el propósito de tener control sobre la potencia por unidad de área, se armó mediante un juego de lentes, que se muestra en la figura II.9, un expansor de luz de tipo Galileano con factor de expansión 5X y un diafragma.



L_1 : Lente plano cóncava de foco $f=100\text{mm}$ y $50\text{ mm } \varnothing$
 L_2 : Lente plano convexa de foco $f=400\text{mm}$ y $50\text{ mm } \varnothing$
 L_3 : Lente de enfoque plano convexa de foco $f=17.5\text{mm}$ y $50\text{ mm } \varnothing$
 Diafragma: apertura max. 25 mm , min. 0.8mm .

Fig. 11.9. Expansor de 5X Galileano, con un diafragma para controlar el flujo de energía por unidad de área.

Con el expansor Galileano la densidad de energía por unidad de área final (D_f) en términos de la inicial (D_i) está dada por:

$$D_f = \left(\frac{r}{R}\right)^2 D_i \quad \dots (2.3)$$

Donde R es el radio del haz de entrada y r el radio del haz de salida. Con las lentes cuyas características se mencionan en el pie de la figura 11.9, se obtuvo una reducción en la densidad de energía igual a $1/25$.

II.1.4. Sistema de inyección

Una muestra deseable para estudiar niveles de energía de sistemas cuánticos con técnicas espectroscópicas es aquella en que todas sus moléculas o átomos están en un estado cuántico bien definido (usualmente el estado de menor energía), que viajan en el espacio libre con una distribución de velocidades muy angosta y tiene una densidad lo suficientemente baja de modo que las interacciones intermoleculares sean despreciables. Al cumplirse estas características, también se garantiza que la disociación térmica y que los niveles rotacionales y/o vibracionales poblados sean pocos.

Entonces, el obtener una muestra deseable depende en gran medida de contar con un inyector que le proporcione al gas las características mencionadas. En términos generales los inyectores que alimentan los gases a las cámaras en que se realizan estudios de niveles de

energía de sistemas cuánticos se pueden clasificar como aquellos que llevan al gas al régimen efusivo y aquellos que lo llevan al régimen hidrodinámico.

Ambos tipos de inyectores consisten de: un reservorio a alta presión, un orificio en el reservorio que permite la salida del gas, colimadores que dirijan el flujo de la manera que se desee y un sistema de vacío con la capacidad de mantener baja la presión en la cámara donde se inyecta el gas.

Régimen Efusivo.

Se le denomina régimen efusivo aquel en el que las velocidades de las partículas observan la distribución de Maxwell-Boltzmann (línea punteada de la figura II.10). Esta distribución tiene un pico en $v=(3kT/m)^{1/2}$ y una desviación estándar $= (0.47kT/m)^{1/2}$. Este tipo de distribución se consigue cuando el diámetro del orificio de salida (D) es mucho menor que el camino libre medio (λ_w) de las partículas del gas cuando éste se encuentra a la presión P_0 del reservorio $D \ll \lambda_w$. Una característica muy importante en este tipo de distribución es el que los estados internos del gas expandido son idénticos a los prevalientes en el reservorio, los que pueden ser estados excitados y, como se recordará, para este trabajo resulta de mayor interés el estado base.

Régimen Hidrodinámico.

De los inyectores que proporcionan régimen hidrodinámico el que es realmente significativo para este trabajo es la fuente de haces moleculares (jet supersónico) propuesta en 1951 por Kantrowitz y Grey [2.5]. Este inyector consigue, en relación con sus antecesores, una mejora en la intensidad del haz y congelar los grados de libertad traslacionales e internos del gas. Para tener este tipo de haz se requiere incrementar la presión del reservorio (P_0) o el diámetro del orificio de tal modo que $D \gg \lambda_w$. Así, una vez que el gas pasa por el orificio, se tienen una gran cantidad de colisiones, logrando que la entalpía asociada con el movimiento aleatorio de los átomos se convierta en un flujo direccionado de masa [2.6] causando que la velocidad del flujo de masa (μ) se incremente. La conversión de un flujo aleatorio a un flujo direccionado provoca que la temperatura decaiga y por tanto la velocidad del sonido, a , definida como $(\gamma kT/m)^{1/2}$ también decae y el número de Mach ($M \equiv \mu/a$) se incrementa. La línea sólida de la figura II.10 representa la distribución de velocidades en la dirección del flujo de masa para un gas habiendo sido

expandido por un inyector supersónico. Los parámetros importantes de la distribución son la ubicación del máximo que da información sobre la velocidad preferencial de la mayoría de las partículas y el semi-ancho de la línea, que da cuenta de la temperatura traslacional. Obsérvese que el pico tiene un corrimiento hacia una velocidad mayor y es bastante más angosto que en el caso de la distribución de Maxwell-Boltzaman. El corrimiento se debe al incremento a la velocidad de flujo y el que sea más angosto es una manifestación del enfriamiento del gas.

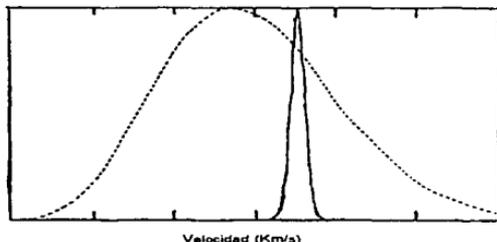


Fig II.10. Distribución de velocidades en el régimen efusivo (línea punteada) y en el régimen hidrodinámico (línea sólida). Smalley et. al [2.7]. Ambas curvas están normalizadas a la unidad.

II.1.4.1. Inyector (Nozzle-Skimmer)

Para la inyección del gas se utilizó un inyector supersónico de haces moleculares (Parker Fluid Connectors Series 9) que se compone de dos partes: una válvula electromecánica (Nozzle) que es la que permite el paso del gas desde el reservorio hacia la cámara de trabajo a través de un orificio de 1.2 mm de diámetro. La válvula en sí está formada por un pistón de cerámica acoplado a un resorte al que magnéticamente se le contrae y expande con periodo fijo a fin de obtener los pulsos. Tan pronto el gas se encuentra en la cámara de trabajo sufre una expansión. La segunda parte es un colimador cónico muy frágil (Skimmer) que no soporta presiones mayores a una atmósfera (figura II.11), por lo que se instaló un válvula de paso con limite máximo de una atmósfera evitando

que el sistema de inyección, ya descrito, trabaje a presiones mayores. El Skimmer tiene como función seleccionar y direccionar la zona de mayor densidad hacia la región de interacción que se encuentra diez centímetros por abajo del Nozzle.

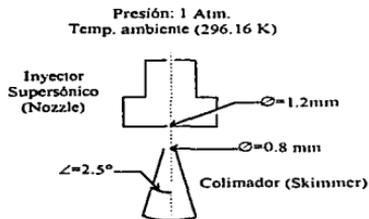


Fig. II.11. Diagrama con detalles del sistema de inyección (Nozzle-Skimmer)

A fin de verificar el régimen en el que trabaja este inyector, se calcula el camino libre medio del átomo o molécula en el reservorio a presión de una atmósfera y temperatura ambiente (296.16 K) haciendo uso de:

$$\lambda_o = \frac{kT_o}{\sqrt{2} \pi d_o P_o} \quad \dots (2.4)$$

Donde k es la constante de Boltzmann y d_o es el diámetro del átomo o molécula. Para el caso particular del xenón se obtuvo $\lambda_o = 5.67 \cdot 10^{-5}$ mm que al compararlo con el diámetro del orificio de salida D (1.2 mm), se tiene la condición de régimen hidrodinámico ($D \gg \lambda_o$).

Otros datos importantes y que es deseable estimar son: la velocidad, el número de Mach y la temperatura de la muestra a la salida del Nozzle, para lo que es necesario conocer el número de Omer para el gas de que se trate. Desafortunadamente no encontramos en la literatura este número para el caso del xenón. Sin embargo, dado que Smalley et al. [2.7] hicieron una estimación de estas cantidades para el Argón con un inyector muy semejante, se decidió tomar esta estimación y sustituir las características del inyector reportado por ellos

por las características del nuestro. Los resultados que se obtuvieron fueron: una velocidad de 571 m/s equivalente a 61 meV, un número de Mach $M=9.25$ y una temperatura de 10 K.

II.1.4.2. Control.

La válvula electromecánica se acciona mediante un control (GVC) que tiene tres modos de operación: dos en el modo interno (un solo pulso o un ciclo de pulsos) y uno en el modo externo (un solo pulso). Adicionalmente, el control tiene dos unidades: una para el tiempo de apertura de la válvula y otra para el tiempo de cerrado de la misma. Los valores mínimos de las unidades son: para la de tiempo de apertura 5 μ s y para la de tiempo de cerrado 0.1 ms. Ambas unidades tienen límites máximos de varias horas.

Los experimentos se realizaron con el control en el modo externo de un solo pulso que funciona de la siguiente manera. Inicialmente se alimenta con un pulso externo TTL, éste activa la unidad de tiempo de cerrado, transcurrido el tiempo previamente establecido se activa la unidad de tiempo de apertura que abre la válvula por el lapso que le fue programado. Este proceso se repite cada vez que el control recibe un pulso TTL.

Por lo regular a la unidad de apertura se le programó con 600 μ s y a la unidad de cerrado con 99.6 ms, la razón de usar estos tiempos se explica en el inciso II.1.8.

II.1.5. Espectrometría de fotoelectrones. (Analizador)

Para medir la energía de los fotoelectrones (electrones liberados del átomo por ionización multifotónica), se instaló un analizador de energía semiesférico electrostático (Comstock modelo AC-900B) con recubrimiento de grafito y blindado por una caja de metal μ . El analizador consiste básicamente de dos superficies metálicas esféricas (144°) concéntricas por entre las cuales pasan los fotoelectrones. El propósito del recubrimiento de grafito es el de incrementar la función de trabajo de estas superficies esféricas, así se evita la creación de electrones secundarios, que de darse se sumarían a la señal real. La razón del blindaje con metal μ es disminuir los efectos de campos magnéticos externos sobre los electrones.

Entre las superficies esféricas de radio R_1 y R_2 existe una diferencia de potencial ΔV por lo tanto las partículas simplemente cargadas transmitidas por un analizador de este tipo, tendrán una energía E dada por [2. 8].

$$E = \frac{e^- \Delta V}{\frac{R_1}{R_2} - \frac{R_2}{R_1}} \quad \dots (2. 5)$$

para el analizador instalado $\frac{R_1}{R_2} = 1.246$ y por tanto $E = 2.254 e^- \Delta V$.

Para obtener el espectro de energía el analizador se puede operar en dos modos: denominados de transmisión constante y de campo variable.

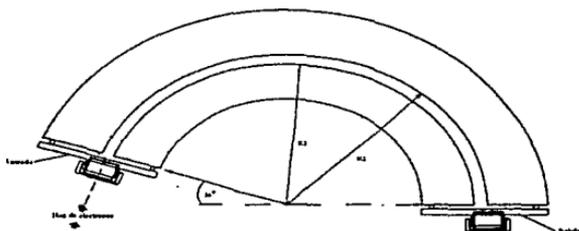


Fig. II.12. Analizador de energía semiesférico electrostático.

En el modo de transmisión constante, se fija la diferencia de potencial ΔV con lo que se determina la energía de las partículas transmitidas. Para obtener el espectro de energía los potenciales de entrada y salida que se aplica a las placas que atraen a las partículas hacia los sectores esféricos, son referidos a una rampa de voltaje de tal modo que se cubra el intervalo de la energía de entrada que se seleccione.

El modo de operación de campo variable regularmente se utiliza cuando las condiciones de enfoque externas son críticas. En este caso, a la diferencia de potencial entre

los sectores esféricos se le refiere a una rampa de voltaje, mientras que el resto de los voltajes se les refiere a potencial a tierra.

En este tipo de analizadores, para un diámetro de entrada de 1 mm, la resolución en energía es de 0.8 eV y la energía de transmisión de 100 eV.

II.1.6. Espectrometría de Masas.

El reciente desarrollo de láseres de alta potencia, sistemas de sintonía de luz láser en un amplio rango incluyendo el visible y la electrónica ultra rápida, han hecho de la técnica de tiempo de vuelo (TTV) una técnica cada vez más utilizada para la espectrometría de masas.

Algunas de las ventajas que dichos desarrollos le han proporcionado a la técnica de TTV sobre otros espectrómetros de masas son: eficiencia de recolección de iones mayor del 80%, posibilidad de detectar especies iónicas con tiempos de vida muy corta ($\approx 1 \mu\text{s}$), recolección de todo el espectro de masas en décimas de microsegundos y la eliminación de campos magnéticos externos. La principal desventaja es la limitación en la resolución de masas debida principalmente al ancho en la distribución de velocidades iniciales de los iones producidos. Sin embargo esta desventaja es removida con el uso de inyectores supersónicos de haces moleculares, que como se mencionó en su momento tienen la característica de congelar los grados de libertad traslacionales haciendo de la expansión un flujo direccionado. En otras palabras, las componentes de las velocidades, y en particular la que está en dirección del tubo de tiempo de vuelo, son cero.

II.1.6.1 Tubo de Tiempo de Vuelo TTV lineal. (Técnica).

La técnica TTV se emplea con el fin de diferenciar entre distintas relaciones carga-masa (especies iónicas). El método experimental consiste en: acelerar con campos eléctricos a los iones creados en la región de interacción hacia una región de vuelo libre. El tiempo de vuelo (T) que le toma a cada una de las especies iónicas de masa (M) en "volar" la región de vuelo libre de longitud (L) es:

$$T = L \sqrt{\frac{M}{2E}} \quad \dots (2.6)$$

Para calcular con esta ecuación el tiempo de vuelo, es necesario conocer la energía cinética (E) con la que los iones entran a la región de vuelo libre.

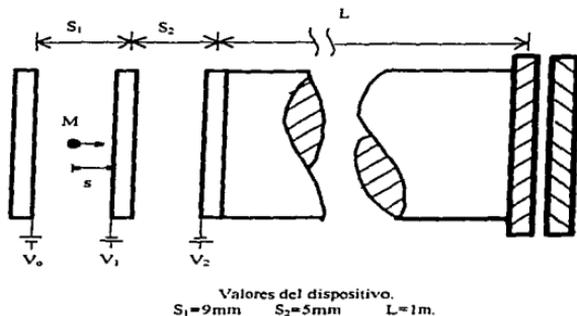


Fig. II.13. Diagrama de la región de ionización, aceleración y entrada al tubo de tiempo de vuelo (TTV).

El sistema que se utilizó para acelerar a los iones hacia el tubo de tiempo de vuelo se muestra en la figura II.13. Éste consiste en dos regiones, la región de interacción o de ionización y la región de aceleración. La región de interacción está delimitada por un par de placas de acero inoxidable separadas una distancia S_1 . Ambas placas tienen una perforación en el centro de aproximadamente 2 centímetros de diámetro, la perforación fue cubierta con una malla metálica reticular de 95 % de transmisión. A estas placas se les aplica una diferencia de potencial $\Delta V_1 = |V_1 - V_0|$, creando un campo eléctrico constante entre ellas que se encarga de separar a los iones de los electrones en sentidos opuestos. Los iones pasan a través de la malla a la segunda región denominada de aceleración. Ésta se encuentra entre una de las placas que delimita la región de interacción y una malla metálica reticular con 99% de transmisión que se encuentra a un potencial V_2 , la placa y la malla están separadas una distancia S_2 y con una diferencia de potencial $\Delta V_2 = |V_2 - V_1|$ que proporciona un campo

eléctrico constante que acelera hacia el tubo de vuelo todos los iones. Los electrones son dirigidos en dirección contraria a los iones hacia el analizador electrostático descrito en el inciso anterior.

Así, es posible encontrar una expresión para la energía cinética con la que los iones entran a la región de vuelo libre. Suponiendo que los iones son formados en un punto s en la región de interacción, y con velocidad igual a cero en la dirección del tubo de tiempo de vuelo.

$$E = q \left[\frac{\Delta V_1}{S_1} s + \Delta V_2 \right] \dots (2.7)$$

Sustituyendo esta expresión en la expresión (2.6), se obtiene el tiempo de vuelo de los iones, para el sistema aquí descrito.

$$T = L \sqrt{\frac{MS_1}{2q(s\Delta V_1 + S_1\Delta V_2)}} \dots (2.8)$$

Con esta expresión, las distancias entre las placas mostradas en la figura 11.13 y los valores de $V_0=100V$, $V_1=-100V$ y $V_2=-2700V$, se calculó el tiempo de vuelo de un ion de Xe^+ obteniéndose $15.9 \mu s \pm 0.6 \mu s$. Este valor es el resultado en el supuesto de que los iones se forman en $s=4.5$ mm, que corresponde al centro de la región de ionización, la incertidumbre es el resultado de hacer el cálculo para los extremos de la región, esto es para $s=0$ y $s=9$ mm.

Además de calcular el tiempo de vuelo es importante estimar la resolución en masa del aparato ($M/\Delta M$). De la expresión (2.6), despejando M y derivando respecto al tiempo se obtiene:

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{T}{2\Delta T} \dots (2.9)$$

Lo que indica que la resolución en masa está determinada por la habilidad de medir con precisión T y ΔT . Si la formación de los iones se diera en un solo sitio con una velocidad inicial igual a cero, la resolución sería máxima, ya que todos los iones con la misma relación carga-masa llegarían simultáneamente.

II.1.6.2. Región de vuelo libre.

Además de las regiones de interacción y de aceleración, el tubo de tiempo de vuelo tiene una región de vuelo libre, de un metro de longitud en nuestro caso. Esta región empieza en la malla que delimita a la región de aceleración y termina en los detectores tipo placa microcanal que se explican en el inciso II.1.7. Se le llama región de vuelo libre, en virtud de que dentro de ella no hay campos eléctrico o magnético que cambien la energía cinética (E) del ion. Existe la posibilidad de cambiar la dirección de movimiento horizontal y vertical, con un par de juegos de placas paralelas de unos dos centímetros cuadrados, y enfocar la corriente de iones con una lente electrostática. (figura II.14.)

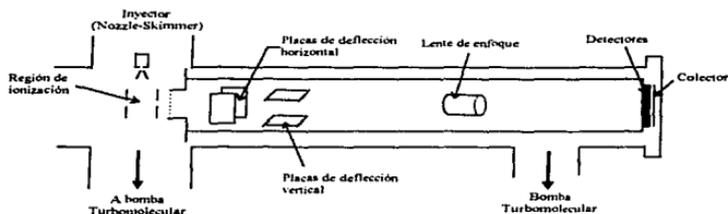


Fig. II.14. Esquema del tubo de tiempo de vuelo (TTV), con sus elementos internos que permiten direccionar y enfocar la corriente de iones.

II.1.6.3. Polarización del Tubo.

Con la idea de ampliar las posibles aplicaciones del aparato, se construyó un divisor de voltaje con un interruptor de polaridad que permitirá hacer estudios de iones tanto positivos como negativos. En los siguientes diagramas de bloque se muestra la polarización de las placas microcanales y el colector en ambos casos.

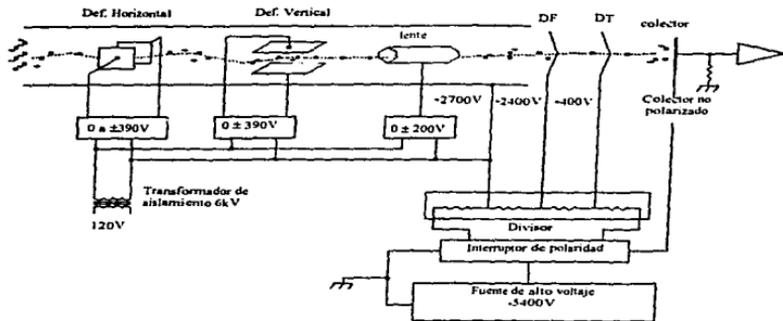


Fig. II.15. Diagrama a bloques de la polarización del tubo de tiempo de vuelo para el estudio de iones positivos.

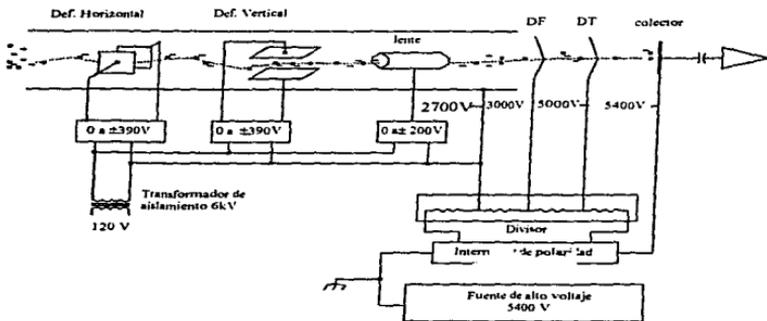


Fig. II.16. Diagrama a bloques de la polarización del tubo de tiempo de vuelo (TTV) para el estudio de iones negativos.

II.1.7. Detectores y Sistemas de Adquisición.

Una vez terminado el recorrido de los iones a través del tubo de tiempo de vuelo y de los electrones a través del analizador de energía semiesférico electrostático, arriban a detectores tipo placas microcanal, éstos son discos delgados de vidrio de plomo que poseen una gran cantidad de túneles o canales que atraviesan el disco de un lado al otro. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre las caras del disco, los canales se vuelven dinodos multiplicadores de electrones, que funcionan de la siguiente manera. Al colisionar varias partículas, en la cara frontal del disco, desprenden electrones que son acelerados a lo largo de los canales. Estos electrones colisionan con las paredes de los canales desprendiendo electrones secundarios, finalmente la avalancha resultante se colecta y amplifica. Esto es lo que constituye la señal

La señal generada por los iones al colisionar con las placas microcanal localizadas al final del TTV, es recolectada por un espectrómetro de tiempo de paradas múltiples o escalador multicanal de alta resolución (TURBO-MCS EG&G ORTEC) conectado a una computadora personal.

Se puede decir que un escalador multicanal es un acumulador de cuentas. Los escaladores multicanales modernos almacenan las cuentas en una memoria digital. Por lo general estos equipos tienen dos modos de operación. En uno de ellos el operador elige el tiempo, llamado tiempo de residencia (dwell time), en que cada canal estará abierto, una vez transcurrido este tiempo el siguiente canal se abre durante el mismo lapso y así sucesivamente. El multicanal con el que cuenta el laboratorio es de 16000 canales con un tiempo de residencia mínimo de 5 ns. En el otro modo de operación el multicanal inicia su funcionamiento al recibir un pulso TTL abriendo sus canales sucesivamente por el tiempo de residencia previamente fijado, al recibir un segundo pulso suspende el recorrido de los canales volviendo a abrir el primero de ellos, operación que se repite cada vez que recibe un pulso TTL, es decir el multicanal realiza barridos ciclicos de acuerdo con la periodicidad con que recibe los pulsos TLL. En nuestro caso el pulso TTL lo provee el sistema Q-Switch del

láser Nd:YAG que tiene una repetición de 10 Hz. El multicanal tiene la posibilidad de realizar desde un solo barrido hasta 99,000.

Para el caso del xenón y utilizando el modo del multicanal recientemente descrito el tiempo de vuelo medido fue de 16 μ s

II.1.8. Sistema de Sincronía.

A lo largo de este capítulo se han mencionado varios eventos e indicado la necesidad de sincronizarlos para obtener los espectros de corriente de iones y de fotoelectrones. En principio, son tres los eventos que pudiéramos llamar críticos: la emisión del pulso láser, la inyección del gas por pulsos y el inicio de operación del escalador multicanal.

Para obtener la ionización se requiere hacer coincidir con toda precisión en la región de interacción el pulso del láser con el pulso del gas. Dado que, la repetición del pulso del láser ocurre cada 100 ms, la distancia que tiene que viajar el pulso del gas desde la válvula hasta la región de interacción es de aproximadamente 10 cm, la velocidad estimada del gas a la salida de la válvula es 571 m/s (inciso II.1.4.1) y tomando en consideración que el tamaño del pulso del gas esta limitado por la capacidad de respuesta del sistema de vacío para mantener el vacío por debajo de $1 \cdot 10^{-7}$ Torr, el valor que se determinó experimentalmente como óptimo para la unidad de tiempo de apertura del inyector de gas fue de 0.6 ms. Con este valor y la expresión

$$\text{Retardo}(ms) = 100 - \left(\frac{t}{2} + 0.087 \right)$$

se determinó 99.7 ms como el tiempo (retardo) óptimo para la unidad de cerrado (fig. II.17).

Para conseguir que estos valores se reprodujeran en los experimentos de manera automática se aprovechó que el láser al momento de emitir los pulsos de luz, genera también un pulso TTL de 3.77 ms, y se utilizó éste para accionar tanto el control del inyector de gas descrito en el inciso II.1.4.2 como el escalador multicanal del que se habló en el inciso II.1.7. Cabe aclarar que en el caso de que la unidad de apertura reciba un nuevo pulso TTL mientras se encuentre en operación, éste termina con la operación de la unidad de apertura y da principio a la unidad de cerrado. Este efecto se representa en la figura II.17 (c).

La figura II.17 muestra de manera esquemática el sistema de sincronía entre el láser y el inyector.

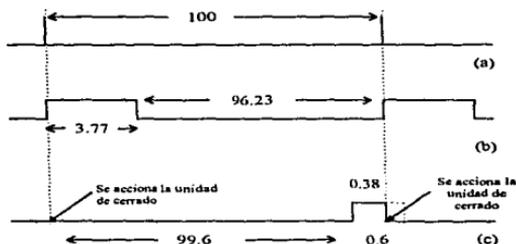


Fig II.17. Diagrama esquemático del sistema de sincronía (a) Puso de luz láser (orden de ns) (b) Pulso TTL proporcionado por el láser (c) Operación del control del inyector supersónico. Todos los tiempos están en ms.

Como el mismo pulso TTL generado en el Q-Switch del láser es el que se utiliza para disparar el escalador multicanal, su operación descrita en el inciso II.1.7 queda, de esta manera sincronizada con la del láser, la válvula, la creación de los iones y el TTV.

II.2. Simulación (SIMION).

En el inciso II.1.6.1, se presentó un cálculo del tiempo de vuelo de un ion de xenón. Los parámetros del sistema experimental considerados fueron: la distancia entre las placas que delimitan la región de interacción y la región de aceleración, los potenciales existentes entre ellas y la distancia de vuelo libre. Las aproximaciones que se utilizaron fueron: para el ion se considero velocidad inicial igual a cero en dirección del TTV e implícitamente se considera que los campos eléctricos entre las placas son rigurosamente uniformes. Con estos parámetros y aproximaciones el resultado que se obtuvo fue de $15.9 \mu\text{s} \pm 0.6 \mu\text{s}$.

Otra opción para este tipo de cálculos es el de resolver punto a punto la ecuación de Laplace. La ventaja más significativa de esta opción en relación con el cálculo anteriormente

descrito es la posibilidad de incorporar condiciones en la frontera lo que proporciona información de la manera en la que se deforman los campos eléctricos entre las placas. Para este tipo de cálculo existe un software comercial de simulación llamado SIMION [2.9]. Con él se simularon los vuelos de los iones de Xe y de otras especies atómicas de nuestro interés. Los datos que se le alimentaron fueron los mismos que utilizamos para el cálculo descrito con anterioridad, adicionalmente se le proporcionó el valor de la velocidad inicial perpendicular al TTV cuyo cálculo se presenta en el inciso II.1.4.1.

El tiempo de vuelo para el Xe^+ arrojado por el software, fue de 16 μs . Como puede observarse este resultado cae dentro de la incertidumbre del cálculo anterior. También está en concordancia con el resultado experimental que se reporta en el capítulo siguiente. Tanto el cálculo como la simulación se realizaron con antelación al experimento resultaron de utilidad para contar con alguna estimación de algunos parámetros que convenia fijar previamente como por ejemplo el tiempo de residencia para el escalador multicanal. Por otra parte, el programa de simulación resultó de utilidad para verificar, una vez hecho el experimento, que el efecto de los valores que se utilizaron para la polarización de las placas se refleja en la variación del tiempo de vuelo de los iones de la manera prevista.

Otra especie atómica para la que se hizo la simulación fue el Kriptón, y el resultado está en buena concordancia con lo obtenido en nuestros experimentos preliminares.

CAPÍTULO III.

En los experimentos de ionización multifotónica resonante realizados con dispositivos experimentales como el descrito en este trabajo (capítulo II), deben analizarse tres tipos de espectros: de tiempo de vuelo, de corriente de iones y de fotoelectrones. En la primera parte de este capítulo se muestran los primeros espectros obtenidos en el laboratorio.

Cabe destacar el hecho de que los parámetros que muestran los espectros de tiempo de vuelo (gráficas 4 y 5) observan una buena concordancia con los valores de los parámetros estimados teóricamente y mediante la simulación por computadora (incisos II.1.6.1 y II.2.).

Al final de la escritura de esta tesis se instaló el doblador de frecuencias y se puso en operación el analizador de energía permitiendo obtener los primeros espectros de fotoelectrones los cuales se presentan en el inciso III.1.3.

A fin de identificar los estados observados se hace uso de las tablas de Moore [3.1]. En la segunda parte de este capítulo, se describe la notación utilizada por él y se discute la aplicación de las reglas de selección en función del número de fotones absorbidos por el sistema.

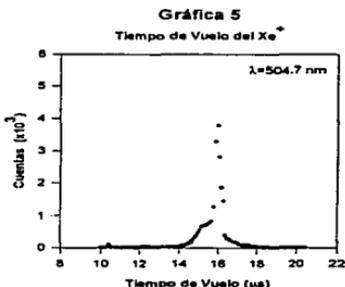
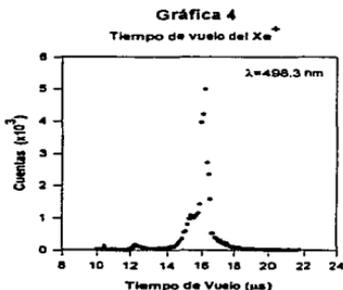
Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo.

III.1. Espectros.

III.1.1. Tiempo de vuelo del Xe^+

En el punto II.1.6.1. se explicó la técnica de tiempo de vuelo y se presentó un cálculo para el caso de ion xenón en las condiciones particulares de nuestro equipo. También se describió la manera de medir dicho tiempo y el papel que juegan los sistemas de sincronía y multicanal.

Las gráficas 4 y 5 son los primeros espectros de tiempo de vuelo tomados en el laboratorio. La gráfica 4 es el resultado de ionizar al xenón con una longitud de onda de 498.3 nm correspondiente a fotones de energía de 2.53 eV. La gráfica 5 es el espectro que se obtiene para longitud de onda de 504.7 nm equivalente a fotones de energía de 2.45 eV.



En nuestro caso, se forma solamente una especie iónica; es decir, una sola relación q/m y de aquí que el espectro consista solamente de un solo pico. Cuando se trata de especies moleculares el espectro de tiempo de vuelo puede ser más complejo que los aquí mostrados.

Sabiendo que el potencial de ionización del xenón es de 12.127 eV, y puesto que la longitud de onda del pulso láser que provocó la ionización fue de 498.3 nm y 504.7 nm que son equivalentes a fotones de energía de 2.53 eV y 2.45 eV, se puede deducir que, en términos de fotones, se requirieron 5 de ellos para conseguir la ionización. Es claro pues que estamos en presencia de un proceso de ionización multifotónica.

En el capítulo I se mencionó la diferencia entre la ionización multifotónica resonante y la no resonante. En principio, una manera experimental de distinguir entre ellas es a partir de los espectros de corriente de iones.

III.1.2. Espectros de corriente de iones.

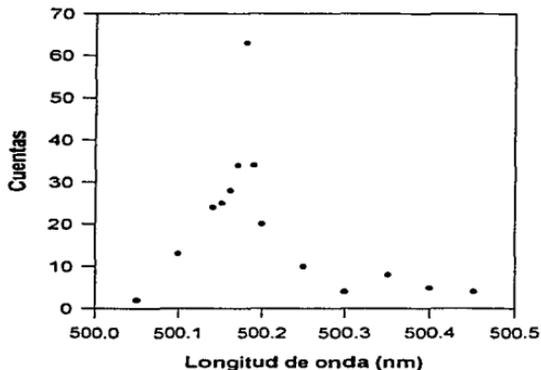
Hasta el momento, la información que se obtiene de los espectros de tiempo de vuelo (gráficas 4 y 5) y del conocimiento de la frecuencia con que se produjo la ionización es: la especie atómica por su relación q/m y el número de fotones involucrados en el proceso de ionización. Sin embargo se desconoce el modo en que fueron absorbidos estos fotones, pudiendo haber sido absorción resonante o no resonante.

Para distinguir experimentalmente el tipo de absorción de que se trata, es necesario obtener un espectro de corriente de iones (gráfica 6). Éste se obtiene de la siguiente manera: conocida la longitud de onda en la que se presenta la ionización, se realiza un barrido en frecuencia por pasos alrededor de este valor, en cada paso se obtiene el espectro de tiempo de vuelo correspondiente y se registra el máximo de cuentas para cada paso. Los máximos resultantes, indican la absorción preferente del átomo para fotones de cierta energía, esto es, absorción resonante.

Nótese que el espectro de corriente de iones (gráfica 6), es el resultado de hacer un barrido de frecuencia alrededor de 500.18 nm, lo que también corresponde a un proceso de 5 fotones. Sin embargo, lo que resta por determinar es: si el proceso se lleva a cabo con una combinación de 4 fotones para alcanzar un estado excitado más 1 fotón para llevarlo a la ionización, o bien alguna otra combinación como 3+2 ó 2+3, etc.. Elegir o decidir que proceso es el que se está observando requiere analizar con todo cuidado por un lado los valores reportados para los estados excitados del xenón y por otro las reglas de selección establecidas para las transiciones entre los llamados estados permitidos (ver inciso III.4.).

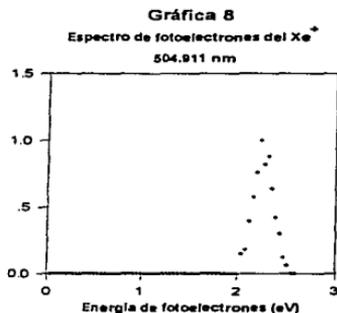
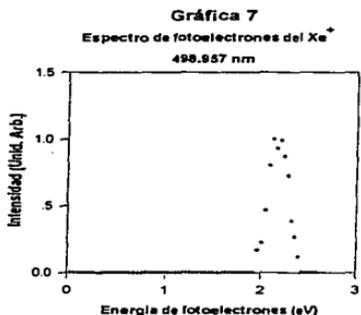
Gráfica 6

Corriente de iones Xe^+



III.1.3. Espectros de fotoelectrones.

Recientemente se puso en operación el analizador de energía para fotoelectrones con el que se intentó obtener los espectros de fotoelectrones para los espectros de tiempo de vuelo mostrados en las gráficas 4 y 5, esto es, a las longitudes de onda de 498.3 nm y 504.7 nm. No fue posible encontrar señal de iones ni fotoelectrones con esas longitudes de onda y fue necesario usar frecuencias 498.957 y 504.911 nm. En las gráficas 7 y 8 se muestran los primeros espectros de fotoelectrones.



Si bien la diferencia de frecuencias puede parecer despreciable ésta no lo es tratándose de niveles atómicos por un lado y de un aparato que debe de tener una resolución excelente por el otro.

La discrepancia se puede atribuir a las siguientes causas:

- a cambios en la región de ionización. Los primeros datos fueron tomados con el par de placas que limitan la región de ionización con voltajes de ± 100 V o más. De esta forma la región de ionización se encontraba a 180V/cm o más.

En las últimas medidas esta región se modificó substancialmente. En el espacio entre placas se introdujo un par de placas intermedias con un pequeño orificio de 4 mm, una separación de 1.2 cm y conectadas a tierra; las placas polarizadas se colocaron a una distancia de 2.5 mm de las aterrizadas. El voltaje entre las placas aterrizadas y las polarizadas es de 80 V/cm, pero debido a las placas interiores aterrizadas, en la región de ionización el voltaje es de algunos mV/cm.

- a cambios en el mismo láser.

Fue instalado el doblador de frecuencia. Ciertamente que un cambio de esta naturaleza no tiene porque modificar la calibración del láser, pero tratándose de una

circunstancia que difiere de aquellas en que se obtuvieron las primeras medidas, es necesario tenerla en cuenta.

Queda aun la duda sobre cual de las dos medidas es la correcta así como de la calibración del láser.

En las primeras existe una concordancia entre las frecuencias usadas y las tablas de Moore, pero no son transiciones permitidas (ver inciso III.4.) y no fue posible tomar el espectro de los fotoelectrones. En las últimas se tomó el espectro de iones y fotoelectrones y estas transiciones no están reportadas en las tablas de Moore.

III.2. Calibración

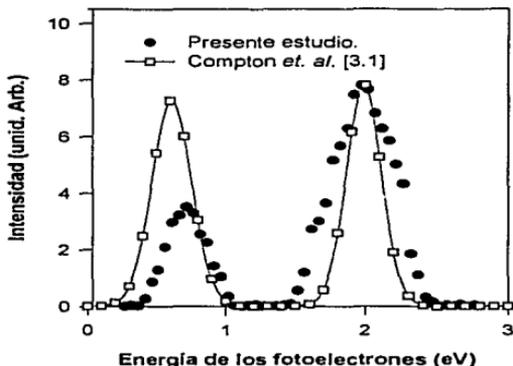
En 1980 Compton R.N. y colaboradores [3.2] reportaron la ionización multifotónica resonante del xenón via un proceso de 3+2 fotones identificando los estados resonantes $5p^5(^2P_{1/2})^o6s[1\frac{1}{2}]^o_{j-1}$ y $5p^5(^2P_{3/2})^o6s[1\frac{1}{2}]^o_{j-1}$. Este trabajo es muy importante en la actualidad por ser uno de los experimentos base para la calibración de los espectrómetros de fotoelectrones que cuentan con un tubo de tiempo de vuelo como técnica de detección de iones.

Inicialmente entre los objetivos de esta tesis estaba el de reproducir el trabajo de Compton et al., no fue posible hacerlo ya que durante la realización de la misma no se contó con el doblador de frecuencia del MOPO, elemento necesario para alcanzar la longitud de onda de 440.8 nm que es indispensable para realizar dicho experimento.

Con la reciente adquisición del doblador de frecuencias se ha podido llevar a cabo la medida de los espectros de iones y de fotoelectrones con las modificaciones en la región de ionización antes mencionadas. En la gráfica 9 se muestra el espectro de fotoelectrones que se obtuvo ionizando xenón con luz de la misma frecuencia (440.8 nm) que la usada por Compton y colaboradores. Este mismo experimento ha sido realizado por el grupo de Sato K. [3.3] en 1984.

Gráfica 9

Espectro de fotoelectrones del Xe^+



Con este resultado, ha sido posible iniciar la calibración completa del sistema. Para finalizar con la calibración se requerirá hacer experimentos con otras especies atómicas o moleculares e identificar estados ya reportados. Cabe mencionar que el espectro mostrado en la gráfica 9 fue tomado con un colimador de 2 mm de diámetro situado a la entrada del analizador de energía. El usar un colimador con diámetro menor mejorará la resolución en energía y consecuentemente los picos serán más angostos. Además la posición de los picos no es perfectamente coincidente por lo que la calibración no es la misma para ambos espectros, existiendo una diferencia de fracciones de eV.

En el momento en que se finalice con la calibración del sistema se identificarán los estados excitados observados en la primer etapa usando las tablas de Moore, quién en 1971

recopiló información de la energía (en cm^{-1}) de los estados excitados de varios gases, entre ellos el xenón. Actualmente dichas tablas siguen utilizándose para identificar niveles energéticos [3.4] [3.5].

La tabla de Moore indica directamente la energía que se necesita para llegar a cada uno de los estados excitados (fotones de rayos X) a partir del estado base. Al analizar los datos ahí consignados, para el caso del xenón, y teniendo presente el mecanismo de absorción multifotónica, se llega a la conclusión de que para ionizar con luz de 480 nm a 520 nm aproximadamente, se requiere de un proceso multifotónico 4+1, puesto que el primer estado excitado para el xenón se encuentra en 8.315 eV. Es decir, con cuatro fotones se alcanza el estado excitado y a partir de éste con un solo fotón de la misma energía se consigue la ionización.

Para interpretar correctamente la manera en que esta ocurriendo el proceso y discriminar si se trata de un fenómeno de absorción resonante o no, es indispensable entender con claridad la notación de Racah [3.6], que es usada en la literatura para denotar niveles energéticos. Por ello los siguientes incisos de esta tesis se dedican a exponer la notación propuesta por Racah en 1942.

III.3. Notación.

La forma general de expresar los niveles excitados de átomos de gases nobles es:

$$n\ell^s(^{2S+1}L_J)n'\ell'^s[K]_J \dots \quad (3.1)$$

Esta notación se compone básicamente de dos partes, en la primera se define únicamente el estado energético de la llamada coraza atómica, mientras que la segunda muestra el estado energético del electrón excitado además de contener información de la interacción entre la coraza atómica y el electrón.

Existen dos tipos de interacción que es importante considerar: El llamado acoplamiento LS y el denominado jj. Normalmente predomina alguno de los dos: el acoplamiento LS es el predominante en átomos ligeros, mientras que el acoplamiento jj lo es para átomos pesados o átomos ligeros muy excitados. En casos como los estados excitados de los gases nobles (Ne, Ar, Kr, Xe y Rn) ambos acoplamientos están presentes de manera

importante resultando ser muy complicada la notación. Para este tipo de situaciones en los que se da una combinación de los acoplamientos LS y jj Racah propuso el llamado acoplamiento $j\ell$ que se describe por partes en los incisos siguientes.

III.3.1. Estado base y números cuánticos principales.

Los electrones de un átomo en estado base ocupan los niveles de menor energía de acuerdo con el principio de Pauli. Es sencillo representar un átomo en su estado base por medio de su configuración electrónica. Para el átomo de Xe, omitiendo las capas interiores llenas, es: $5s^25p^6$.

De esta notación se puede saber directamente los números cuánticos n , ℓ de los electrones, ya que de manera general la configuración electrónica se escribe $n\ell^k$, donde n es el número cuántico principal, ℓ el número cuántico del momento angular y k el número de electrones que tienen los mismos números n y ℓ , estos electrones son llamados equivalentes.

Se sabe que, dado ℓ el momento angular orbital m puede tomar $2\ell+1$ valores ($-\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, \ell-1, \ell$), mientras s solamente toma valores de $\pm\frac{1}{2}$. Por lo tanto hay $2(2\ell+1)$ estados con los mismos valores de n y ℓ , llamados estados equivalentes, pero diferentes valores de m y s . Un conjunto de $2(2\ell+1)$ electrones equivalentes forman una capa llena. El átomo de xenón en su estado base tiene una capa llena con 6 electrones equivalentes en seis estados equivalentes con $n=5$, $\ell=1$, que difieren en sus números cuánticos m y s . Los posibles valores de m son $-1, 0, 1$ por lo que en este caso es fácil obtener las seis posibles combinaciones entre m y s , cada una de las cuales por el principio de exclusión de Pauli caracteriza a cada uno de los seis electrones.

III.3.2. Coraza atómica.

Cuando se trata de un átomo en algún estado excitado la notación que lo describe se hace más complicada debido a que se requiere tomar en cuenta los efectos de interacción electrostática entre los electrones (acoplamiento LS) así como la interacción spin-órbita (acoplamiento jj). Estos dos tipos de interacción llevan al desdoblamiento de los niveles $n\ell$ en una serie de subniveles.

Los estados excitados de gases nobles se obtienen al promover uno de los electrones equivalentes np a un estado $n's, n'p, n'd, \dots$. El resto de los electrones equivalentes junto con los electrones de las capas internas y el núcleo forman la llamada coraza atómica, la que en el átomo de Xe (y en todos los gases nobles), está formada por 5 electrones equivalentes los cuales tiene seis posibles estados energéticos. De estos estados energéticos, el de menor energía es aquel que siguiendo la regla de Hund, tiene mayor spin total S (en este caso $S=1/2$) y mayor valor L (momento angular orbital total de la coraza) que en este caso es $L=1$, este estado resulta ser un estado con multiplicidad 2, lo que se puede verificar de la definición de multiplicidad $2S+1$. Ahora bien, el momento angular total de la coraza j , está dado por $|L-S| \leq j \leq L+S$, por lo que en este caso $j = 1/2$ o $j = 3/2$. Con lo que se concluye que la coraza atómica de un átomo de xenón excitado se representa totalmente con los número cuánticos LSj y que puede estar en una de las dos siguientes configuraciones.

$$5p^3({}^2P_{1/2})^o \quad \text{ó} \quad 5p^3({}^2P_{3/2})^o \quad \dots \quad (3.2)$$

De manera general, la notación utilizada para las corazas atómicas es:

$$n\ell^k ({}^{2S+1}L_j)$$

La paridad está definida por $\sum \ell_i$, que si resulta par indica un estado de paridad par y de lo contrario impar. Es una convención el indicar con un "o" como superíndice al final del paréntesis a los niveles con paridad impar, la omisión de este superíndice indica paridad par.

III.3.3. Electrón excitado.

La segunda parte de la notación $n'\ell'[K]J$ se refiere, como ya se mencionó, al estado excitado en el que uno de los electrones p ha sido promovido y que se indica por $n'\ell'$. Los números cuánticos K y J dan cuenta del acoplamiento entre el electrón excitado y la coraza atómica.

La interacción electrostática del electrón excitado con los electrones de la coraza atómica, lleva a que los niveles de la coraza, $5p^3({}^2P_{1/2})^o$ y $5p^3({}^2P_{3/2})^o$, se desdoblén en una serie de niveles cada uno de los cuales están descritos por el número cuántico K

correspondiente al momento angular total $\hat{K} = \hat{j} + \hat{\ell}'$, y que lleva a que K tome los valores $K = j + \ell', j + \ell' - 1, \dots, |j - \ell'|$

Por otro lado, la interacción spin-órbita del electrón excitado lleva al desdoblamiento de cada uno de los niveles caracterizados hasta el momento por lo número cuánticos $LSj\ell'K$ en una serie de J componentes, ya que el momento angular total del átomo excitado esta descrito por $J = K \pm 1/2$.

Así, sabiendo el orbital ℓ' al que el electrón es excitado, se tienen todas las posibles configuraciones en las que puede quedar el átomo excitado. Sin embargo, algunas de ellas resultan prohibidas por las reglas de selección.

III.4. Reglas de selección.

Debido a que el fotón tiene un momento angular igual a uno, la absorción de un fotón puede cambiar el momento angular total del átomo a lo más en una unidad esto es $\Delta J = \pm 1$, además, tomando solamente la interacción dipolar, se sabe que la paridad de la función debe de cambiar al absorber un número impar de fotones y permanecer igual para un número par de fotones. Esto implica que para un número impar de fotones los estados accesibles son los de paridad impar y para un número par de fotones los permitidos son aquellos de paridad par.

Como ejemplo se pueden obtener los niveles permitidos para un átomo de xenón al absorber cuatro fotones desde su estado base el cual tiene como característica ser un estado con paridad par y momento angular total $J=0$.

Como sabemos la coraza atómica puede estar en cualquiera de los dos estados, $5p^5(^3P_{1/2})^o$ y/o $5p^5(^3P_{3/2})^o$, ambos estados tienen paridad impar. Esto implica que implica que el electrón excitado solo podrá ser promovido a un orbital $\ell' = 1, 3, 5, \dots = p, f, h, \dots$ etc.. de tal modo que la paridad del estado excitado sea par y así se cumpla la regla de selección de que la paridad no cambie para un número par de fotones. Por otro lado el momento angular total del átomo excitado J solo puede valer 0, 2 ó 4 en el caso de la absorción de cuatro fotones y en general se puede asegurar que siempre que se absorban un número par de

fotones, el momento angular total del átomo excitado será por siempre y cuando se tome en cuenta sólo la interacción dipolar.

III.5. Conclusiones.

Se ensamblaron las partes mecánicas, eléctricas y electrónicas del sistema experimental expuesto en este trabajo. Se obtuvieron los primeros espectros de tiempo de vuelo, de corriente de iones y de fotoelectrones, permitiendo determinar: el tiempo de vuelo de los iones de xenón, la especie iónica y la energía de los fotoelectrones.

Los espectros de tiempo de vuelo permitieron medir el tiempo de vuelo de los iones de xenón ($16 \mu\text{s}$). Este tiempo concuerda muy bien con el tiempo calculado ($15.9 \pm 0.6 \mu\text{s}$) en el inciso II.1.6.1 y con el resultado dado por la simulación hecha en computadora ($16 \mu\text{s}$). Si bien es cierto que estos primeros espectros no tienen una resolución muy buena, sí permiten determinar el tiempo de vuelo de especies iónicas y asegurar que la ionización se obtuvo por absorción multifotónica.

Por su parte los espectros de corriente de iones en función de la longitud de onda no son lo suficientemente claros para afirmar sin lugar a dudas si se trata de absorción multifotónica resonante y precisar los niveles involucrados. Debido a las reglas de selección que deben observarse y a las tablas de Moore, los niveles obtenidos no parecen coincidir con los reportados por Moore. Existe la posibilidad de que estemos observando un nivel que se deba a otro tipo de acoplamiento distinto al *jd*. Se sugiere repetir estos experimentos, determinando con mayor precisión la potencia de la radiación en la región de ionización.

También es importante remarcar que los espectros que recientemente se han obtenido (contribución del Dr. Farook Yousif Josephine) plantean el reto importante de identificar los niveles excitados involucrados en el proceso de ionización multifotónica.

Los espectros de fotoelectrones recientemente obtenidos dan cuenta del buen funcionamiento del sistema experimental, con éstos se ha iniciado la etapa de calibración completa del aparato.

Con todo esto se concluye que el objetivo inicial de esta tesis se ha cumplido.

Adicionalmente se propuso un modelo clásico que absorbe energía de manera resonante en fracciones de la frecuencia natural de vibración del sistema, demostrándose que

este modelo resulta apropiado como un primer acercamiento a los fenómenos no lineales y en particular a la absorción multifotónica resonante. La principal propiedad que el modelo pone de manifiesto es la dependencia entre la intensidad de la fuerza aplicada y la aparición de resonancias en frecuencias distintas a la natural. En su contraparte atómica esto corresponde a la dependencia de las absorciones multifotónicas con la intensidad de la luz. Esto es, en ambos sistemas al aumentar el campo de fuerza se presentan efectos no lineales que corresponden a la absorción de energía en frecuencias distintas de las frecuencias naturales de los respectivos sistemas.

Este trabajo ha sido la primer etapa de un amplio proyecto de investigación. Como siguiente etapa se planea terminar con la calibración y así, aclarar la identificación de los niveles aquí reportados. También se tiene la posibilidad de hacer estudios de la estructura de moléculas complejas y cúmulos. Debido a que con esta técnica se tiene una gran precisión para excitar (átomos y moléculas) a un nivel particular, se hacen posibles los estudios de iones negativos cuya formación se ve favorecida cuando la muestra se prepara en ciertos estados excitados.

REFERENCIAS.

- [1.1] Manakov N.L., Ovsiannikov, L.P. Rapoport: Phys.Rep., (1986), 141, 321
- [1.2] Vavilov S.I. and Levshin V.L., Z. Phys., (1926), 35, 920
- [1.3] Franken P A, Hill A E, Peters C W and Weinreich G, Phys. Rev.Lett.,(1961), 7, 118
- [1.4] Kaiser W and Garrett C.G.B., Phys. Rev., (1961), 7, 229.
- [1.5] Price. W.C. Adv. Mol. and Opt. Phys. 10, 131.
- [1.6] Johnson P.M., Acc. Chem. Res., (1980), 13, 20.
- [1.7] Geltman S., Phys. Lett. (1963), 4, 168
- [1.8] Keldysh L.V., Sov. Phys. JETP, (1965) 20,1307.
- [1.9] Delone N.B. and Krainov V.P., Multiphoton processes in atoms, Springer-Verlag, (1994), 13.
- [1.10] Juárez R.A.M., Tesis de licenciatura, UNAM, Facultad de Ciencias,(1997), México.
- [1.11] Bebb H.B, Gold A., Phys Rev. (1966), 143,1.
- [1.12] Symon Keith R., Mechanics, Addison-Wesley, Segunda edición, (1961), p.53
- [1.13] Davis Paul, The New Physics, Cambridge, (1994), Chapter 10, 299.
- [1.14] Shore Bruce W., The theory of coherent atomic excitation, Vol .2, Multilevel atoms and incoherence, Wiley-Interscience, (1990), Chapter15, 937.
- [2.1] O'Hanlon J.F., A user's guide to vacuum technology, Second edition, Wiley interscience, New York, 1989.
- [2.2] Svelto O., Principles of Lasers, Second edition, Plenum Press, (1986)
- [2.3] Humpert H.J., Hippler R., Schwier H and Lutz H.O., NATO ASI series, series B Physics 134, 649.
- [2.4] Muller H.G., Tip A. and Van der Wiel M.J., J. Phys. B., At. Mol. Phys. Letter, 16 (1983) L679
- [2.5] Kantrowitz A., Grey J., Rev. Sci. Inst. 22,328 (1951)
- [2.6] Pauly H. and Toennies J.P., Methods Exp. Phys., 7A, 237 (1968)
- [2.7] Smalley R.E., Wharton L and Levy D.H., Acc. Chem. Res., 10 (1977),139
- [2.8] Manual: Analizador electrostático de energía Comstock modelo AC-901.
- [2.9] Manual: Software SIMION 3D versión 4.0.
- [3.1] Moore C. E., Atomic Energy Levels vol 1, (1971), Washington: National Bureau of Standards
- [3.2] Compton R.N., Miller J.C., Carter A.E., Kruit P., Chem. Phys. Lett. (1980), 71,87

- [3.3] Sato K., Achiba Y. and Kimura K., *J.Chem Phys.* (1984), **80** (1), 57.
- [3.4] Koeckhoven S.M., Buma W.J. and de Lange C.A., *Phys. Rev. A*, (1994), **49**,5,3322
- [3.5] Koeckhoven S.M., Buma W.J. and de Lange C.A., *Phys. Rev. A*, (1995), **51**,2,1097
- [3.6] Racah G., *Phys. Rev.* (1942), **61**, 537 (L).