

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
Departamento de Física Fundamental



TESIS DOCTORAL

**Excitación por electrones de los sistemas doblete y F.D.B. del  
Co+2**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Carlos Herran Martínez**

DIRECTOR:

**José Campos Gutierrez**

Madrid, 2015

Carlos Herrán Martínez

TP  
1982

141



\* 5 3 0 9 8 5 8 8 6 5 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X- 83 - 031069 - 3

EXCITACION POR ELECTRONES DE LOS SISTEMAS DOBLETE  
Y F.D.B. DEL  $\text{CO}_2^+$

Departamento de Física Fundamental  
Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1982



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 141/82

© Carlos Herrán Martínez  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1982  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-18175-1982

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
EN CIENCIAS FISICAS PRESENTA:

CARLOS HERRAN MARTINEZ

EXCITACION POR ELECTRONES DE LOS SISTEMAS  
DOBLETE Y F.D.B. DEL  $\text{CO}_2^+$

DIRECTOR: JOSÉ CAMPOS GUTIERREZ  
PROF, ADJUNTO DE FISICA  
ATÓMICA Y NUCLEAR

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS  
DEP. DE FISICA FUNDAMENTAL

1980



#### AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido realizado en la Cátedra de Física Atómica y Nuclear por lo que quiero agradecer en primer lugar a D. Carlos Sánchez del Río su apoyo sin el cual no hubiese sido posible la presentación de esta Memoria.

La investigación realizada, base del trabajo expuesto en esta Memoria, ha sido dirigida por D. José Campos al cual agradezco su inestimable enseñanza y esfuerzo permanente para la consecución de los objetivos marcados.

Finalmente agradezco a todos los compañeros del Laboratorio, entre los que quiero citar expresamente a D. Fernando Arqueros, que de una forma u otra han colaborado a lo largo de la realización de la experiencia, así como a Dña. Julia Cereceda por su esmerado mecanografiado de esta Memoria.

Durante tres años el autor gozó de una beca de Formación de Personal Investigador del Ministerio de Educación y Ciencia la cual fue un soporte necesario para la realización del trabajo expuesto en esta Memoria.



I N D I C E

página

AGRADECIMIENTOS

INTRODUCCION . . . . .	1
CAPITULO I. INSTRUMENTACION. . . . .	5
I.1. Sistema de medida de funciones de excitación. . . . .	5
I.1.2. Integrador de corriente . . . . .	10
I.1.3. Sistema óptico. . . . .	14
I.2. Instrumentación electrónica . . . . .	20
I.2.1. Medida de funciones de excitación . . . . .	20
I.2.2. Medida de vidas medias de estados excitados . . . . .	27
I.2.2.1. Resolución y linealidad del sistema . . . . .	34
I.2.2.2. Calibración del sistema . . . . .	38
I.2.3. Medida de intensidades relativas. . . . .	41
CAPITULO II. ASPECTOS TEORICO-EXPERIMENTALES DE LA MEDIDA DE PARAMETROS ESPECTROFISICOS EN ESPECTROS DE EMISION EN ATOMOS Y MOLECULAS. . . . .	47
II.1. Consideraciones generales en la obtención de espectros de emisión . . . . .	47
II.2. Tratamiento de las medidas de vidas medias de niveles excitados de átomos y moléculas. . . . .	57

	<u>Página</u>
II. 3. Tratamiento de las medidas de secciones eficaces	64
CAPITULO III. NATURALEZA DE LA MOLECULA DE CO <sub>2</sub> , Y DE SU ESPECTRO DE EXCITACION POR ELECTRONES. . . . .	75
III.1. Estructura electrónica del CO <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> . . . . .	75
III.2. Excitación por electrones del CO <sub>2</sub> . . . . .	79
III.2.1. Sistemas espectrales del CO <sup>+</sup> . . . . .	81
III.2.2. Sistemas espectrales del CO <sub>2</sub> . . . . .	83
III.2.3. Sistemas espectrales del CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> . . . . .	84
CAPITULO IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES. . . . .	94
IV.1. Vidas medias de los estados $2\Sigma_u^+$ y $2\Pi_u$ del CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> . . . . .	94
IV.1.1. Sistema F.D.B. (estado $A^2\Pi_u$ ) . . . . .	95
IV.1.2. Sistema Doblete (estado $B^2\Sigma_u^+$ ). . . . .	132
IV.2. El espectro ultravioleta cercano-visible. Intensidades relativas . . . . .	141
IV.3. Medida de secciones eficaces absolutas de excitación en los estados $A^2\Pi_u$ y $B^2\Sigma_u^+$ del CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> . . . . .	152
IV.3.1. Funciones de excitación de los estados $A^2\Pi_u$ y $B^2\Sigma_u^+$ . . . . .	153
IV.3.2. Medida de secciones eficaces absolutas. . . . .	163

Página

IV.3.2.1. Sección eficaz de la transición 5'S + 2'P del helio. . . . .	166
IV.3.2.2. Medida de las pendientes . . . . .	169
IV.3.2.3. Corrección por áreas de intensidades . . . . .	171
IV.3.2.4. Corrección de eficiencias. . . . .	181
IV.3.2.5. Resultados y discusión . . . . .	184
IV.3.2.5.1. Estado $A^2\Pi_u$ . . . . .	184
IV.3.2.5.2. Estado $B^2\Sigma_u^+$ . . . . .	187
CONCLUSIONES . . . . .	196
BIBLIOGRAFIA . . . . .	198



## INTRODUCCION

El trabajo que constituye la presente Memoria tiene por objeto el estudio de la emisión del  $\text{CO}_2^+$  originado por impacto electrónico sobre el  $\text{CO}_2$ . Con este fin se han llevado a cabo las medidas de las vidas medias de los niveles excitados, de las intensidades relativas de las bandas y por último de las secciones eficaces absolutas de excitación.

El estudio de espectros de excitación por bombardeo electrónico a baja presión es de gran importancia en astrofísica y en física de plasmas. Por citar un ejemplo, las bandas del espectro de emisión del  $\text{CO}_2^+$  aparecen en el espectro solar, en el de emisión de cometas y en el de las atmósferas de Venus y Marte, y aún más, dado que el  $\text{CO}_2$  es predominante en la atmósfera de Venus el estudio y conocimiento de los parámetros espectrofísicos del espectro del  $\text{CO}_2^+$  es tan importante en el caso del planeta citado como lo relativo al espectro del  $\text{N}_2^+$  en el caso de la Tierra.

La medida de secciones eficaces de colisión inelástica electrón-átomo o electrón-molécula tiene un gran interés dada la relativa escasez de datos debido a la dificultad que conllevan este tipo de medidas. Existe una gran necesidad de tener datos fiables que puedan ser comparados con los cálculos realizados en aproximaciones teóricas. En este trabajo se aborda la extensión de métodos experimentales utilizados ampliamente en el caso de átomos excitados, al caso de moléculas con geometría sencilla como es el caso del  $\text{CO}_2$ .

En el caso de la medida de secciones eficaces absolutas la dificultad experimental aumenta respecto a otro tipo de medidas dado que es necesario efectuar una calibración del sistema detector de la radiación y por tanto asignar a una medida realizada una intensidad emitida por el gas excitado, lo cual habrá de ser hecho con el mínimo error posible. Lo anterior obviamente es una tarea difícil y de realización complicada.

En la literatura sobre el tema es frecuente que la calibración absoluta referida anteriormente se realice por medio de la comparación con una fuente patrón calibrada en un laboratorio metrológico. La utilización de tales dispositivos no siempre es fácil debido a los condicionamientos instrumentales y de disposición geométrica necesarios. Esto hace que los métodos de calibración que sean factibles sin la utilización de tales lámparas y sí de medios generalmente disponibles en cualquier laboratorio de investigación sean muy interesantes debido a la posibilidad de repetición y verificación de tal calibración.

Este trabajo presenta una novedad en el método de calibración que consiste en orillar la necesidad de una fuente patrón utilizando en su lugar la relación entre las intensidades emitidas en dos transiciones convenientemente elegidas tomando como dato de referencia la sección eficaz de excitación de una de las dos transiciones, calculada por medio de una aproximación teórica. Las ventajas de este método residen en el hecho de que la verificación de la medida una vez hecha no reside en la bondad de otra experiencia adicional sino en un dato obtenido por un cálculo que suministra valores suficientemente aproximados, en un rango dado de energías. En cualquier caso, una corrección posterior no afectaría lo ya realizado en la experiencia puesta que todos los resultados quedan en función del dato calculado.

En concreto, en este trabajo se lleva a cabo la comparación entre las intensidades emitidas por una transición del helio ( $5^1S + 2^1P$ ;  $\lambda = 4437 \text{ \AA}$ ) cuya sección eficaz de excitación ha sido calculada por medio de la primera aproximación de Born (ref. 63), y un conjunto de transiciones con origen en el estado  $A^2\Pi_u$  del  $CO_2^+$  que forman un conjunto de bandas bien caracterizado e identificable en el espectro de aquel ión molecular.

Naturalmente la comparación aludida conlleva por un lado tanto una evaluación de las intensidades registradas en nuestro sistema detector como una verificación de la linealidad de detección de este sistema, esto es, la observación de que la intensidad lumi

nosa registrada varía linealmente y de forma creciente con la presión, excluyendo por tanto la existencia de procesos secundarios de excitación.

Los resultados que se han obtenido de la utilización del método anteriormente expuesto son muy satisfactorios dentro de los errores experimentales que se dan en este tipo de medidas, que no es ocioso recordar son del orden del 25% en los trabajos más recientes, lo que permite asegurar que el presente método puede extenderse a la medida de secciones eficaces de excitación de otros sistemas moleculares y atómicos.

La presente Memoria se abre con un primer capítulo donde se aborda la descripción del sistema experimental utilizado a lo largo de este trabajo. En el segundo capítulo se revisan los distintos métodos usados en la medida de los parámetros espectrofísicos objetos de este trabajo. En el tercer capítulo, en una primera parte se expone lo relativo a la estructura de la molécula del  $\text{CO}_2$  y del ión  $\text{CO}_2^+$ ; posteriormente se describen los espectros obtenidos por la excitación del  $\text{CO}_2$  por medio de electrones junto con los posibles espectros a veces presentes en experiencias de este tipo, derivados de algunas impurezas o moléculas que se forman en el proceso de excitación.

Finalmente en el cuarto capítulo se exponen y discuten los resultados obtenidos. Primeramente se consideran las medidas de las vidas medias de los niveles excitados junto con el estudio de las posibles variaciones de aquellas con el número cuántico vibracional del nivel emisor y con la presión. La medida de vidas medias aparte de su interés por sí misma tiene gran importancia en cuanto suministra información acerca de si la excitación es directa o no. Seguidamente se consideran las medidas realizadas de intensidades relativas tanto en bandas individuales como en grupos de bandas bien caracterizadas a fin de soslayar los fuertes solapamientos presentes en el espectro del  $\text{CO}_2^+$ . Estas últimas medidas mencionadas son el paso necesario para abordar en último

lugar las medidas de las secciones eficaces de excitación usando el método comentado anteriormente, y que se desarrolla con detalle en este cuarto capítulo. La presente Memoria finaliza con la exposición de las conclusiones obtenidas.

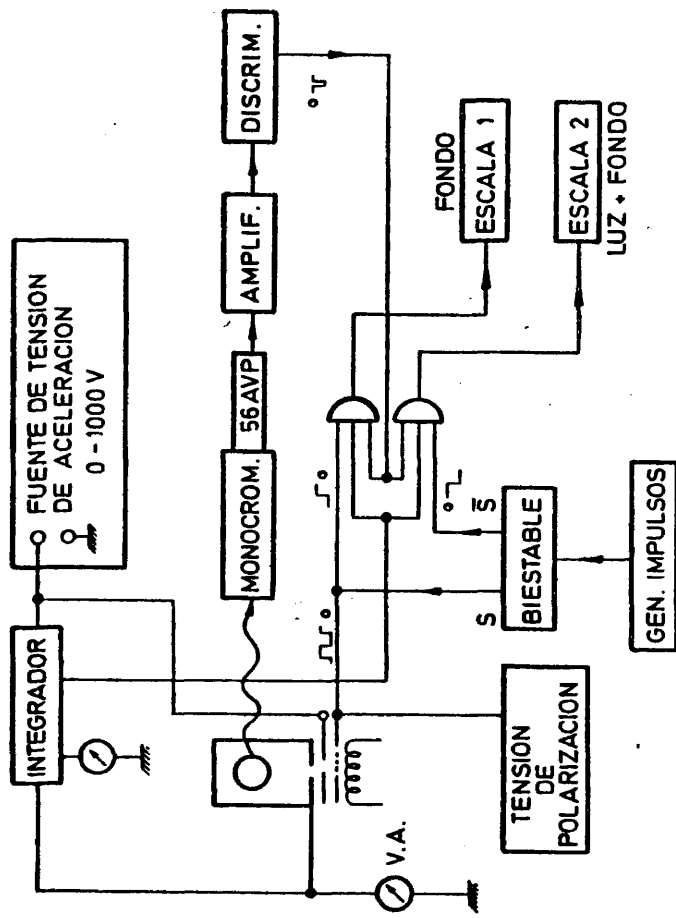
## CAPITULO I

### INSTRUMENTACION

La experiencia consiste básicamente en la medida de la intensidad luminosa, en unidades arbitrarias, debida a la emisión de una línea atómica o de una banda espectral, en función de la energía de los electrones que excitan el nivel. Esta medida se denomina también determinación de la función de excitación. La experiencia también incluye las correcciones a realizar, por efectos de cascadas radiativas y resolución del monocromador, en dicha función; estas correcciones se han realizado por análisis temporal, método que elimina los errores sistemáticos de este tipo de medidas, quedando como única fuente de error la excitación por electrones secundarios. El resultado final nos daría la variación con la energía de la sección eficaz de excitación por colisión inelástica electrón-molécula o electrón-átomo. A tal fin se utilizan dos sistemas experimentales, uno para medir las funciones de excitación, y otro para realizar la corrección adecuada por análisis temporal de las curvas de desexcitación de las líneas o bandas bajo estudio. En relación al rango del espectro donde se trabaja la modificación global para pasar de la zona del visible al ultravioleta consiste, como es bien sabido, en cambiar la óptica de vidrio por cuarzo, y disponer del fotomultiplicador adecuado. A continuación pasaremos a describir los dos sistemas experimentales básicos citados anteriormente junto con las modificaciones introducidas para la medida de las intensidades relativas.

#### I.1.- SISTEMA DE MEDIDA DE FUNCIONES DE EXCITACION

Se han excitado los niveles con un haz de electrones, de 2 mm de diámetro, acelerados con una energía variable, siendo analizada la luz que surge de la cámara por medio de un sistema óptico que selecciona la longitud de onda deseada. La radiación



DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Fig.1

escogida incide sobre un fotomultiplicador cuya señal va posteriormente a un amplificador y a un discriminador de amplitudes. Las dos señales conjugadas de un circuito biestable, que aplicado a la reja da una modulación de todo o nada en la corriente de la cámara, son a su vez las señales de permiso de dos puertas lógicas que canalizan los impulsos procedentes del discriminador dirigiéndolos a los equipos de recuento 1 ó 2 según que la onda modulante esté en el periodo negativo o positivo. Por tanto el equipo 2 registrará los impulsos de señal y de ruido, y el 1 solo el ruido. Los equipos interrumpen su recuento automáticamente cuando las puertas son atacadas por una señal de inhibición proporcionada por un circuito integrador de la corriente total de la cámara cuando ésta alcanza cierta tensión de salida. La función del circuito integrador es hacer que el número de electrones que atraviesen la región de excitación sea siempre el mismo, quedando así las medidas normalizadas evitándose los posibles errores derivados de las fluctuaciones de la corriente electrónica. Este sistema es sencillo y estable dado que a presiones del orden de  $3 \times 10^{-5}$  mm.Hg la luz resultante es detectada (ref. 1).

De la forma descrita sumariamente, una vez seleccionada una longitud de onda, correspondiente a una transición desde el nivel bajo estudio, se obtiene como varía la intensidad luminosa con la energía de los electrones, siendo esta cantidad de luz proporcional a la población del nivel y por tanto a la sección eficaz de excitación siempre que el nivel no se pueble por cascadas desde niveles superiores, lo que haría necesarias las correcciones adecuadas, que trataremos en el siguiente capítulo. El esquema de bloques de este primer montaje experimental se muestra en la Fig. 1.

#### I.1.1.- Cámara de excitación.

La excitación del gas tiene lugar en una cámara de acero inoxidable en la que se hace el vacío mediante un sistema conven



cional, compuesto de bombas rotatoria y difusora de aceite capaces de mantener una presión residual del orden de  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  torr . El gas a estudiar se introduce en la cámara a través de una válvula de dosificación de aguja, de esfera NW10 , que permite mantener fija la presión de trabajo, que estuvo comprendida entre 0.1 y 10 m.torr .

El haz de electrones es emitido por efecto termoiónico por un filamento de tungsteno alimentado por una fuente de corriente continua de gran intensidad pero procurando que la diferencia de potencial entre los extremos del filamento sea lo menos posible ya que daría el valor de la resolución en energías del haz. Se ha utilizado una fuente de baja tensión, hasta 12 V , con una intensidad de 12 A . La diferencia de potencial en los extremos es del orden de 5-7 V , pudiéndose considerarla resolución algo menor debido a que la mayor parte de los electrones se extraen de la parte central, apreciándose que es del orden de 2.5eV, lo que se muestra en la dificultad para resolver la estructura fina de las funciones de excitación en las cercanías del umbral. Se ha elegido para el filamento el tungsteno en lugar de un cátodo de óxido caldeado indirectamente en primer lugar por su facilidad de reposición y en segundo lugar para evitar impurezas derivadas, principalmente el ión  $CO^+$  que se formaría durante la excitación y que daría lugar a espectros de bandas cuyas interferencias serían muy perjudiciales. No obstante, el cátodo de tungsteno presenta el inconveniente de producir una mayor cantidad de luz de fondo a longitudes de onda por debajo de 3000 Å (ref. 2). Rodeando al filamento se encuentra un electrodo cilíndrico conectado al extremo negativo del filamento para concentrar el haz.

La región donde se efectúan las colisiones es el interior del ánodo, que ha sido recubierto por una capa de grafito para disminuir la producción de electrones secundarios. Previamente está colocada una reja, muy próxima al cátodo, que controla la salida de los electrones, utilizándose para pulsar el haz me-

dante un circuito biestable que da una onda cuadrada entre +13 V y -4 V , y con frecuencia 1 Kc , de tal forma que en un semiperíodo no se extraerían electrones del ánodo, mientras que para el siguiente si se extraerían. Además de la reja, entre esta y el ánodo existe un electrodo central con una rejilla circular polarizado a la misma tensión del ánodo pero sin estar en contacto con él, lo que permite por un lado que los electrones retenidos por el electrodo no sean contabilizados como electrones excitadores y por otro monocromar el haz posibilitando así medir más exactamente la corriente, evitando distorsiones por penetraciones de campo. El ánodo es cilíndrico con amplias ventanas laterales, prácticamente un círculo metálico sujeto por dos tirantes a un cuerpo cilíndrico conectado a la cabeza de conexión de la cámara. El ánodo se polariza positivamente entre 0 y 500 V , tensión medida por un divisor de tensión, y que nos da la energía de los electrones.

El conjunto de la cámara está colocado perpendicularmente a la rendija del monocromador de tal forma que las posibles variaciones de la geometría del haz no afecten a la intensidad de luz recogida. La disposición de los electrodos se muestra en la Fig. 2.

#### I.1.2.- Integrador de corriente

La alimentación del electrodo donde tiene lugar la excitación se realiza a través de un circuito integrador de corriente que consta de dos amplificadores operacionales SQ10a , el último de los cuales está montado como integrador de los impulsos amplificados por el primero de ellos que transforma los impulsos de corriente en impulsos de tensión. Si el tiempo de recuento de fotones para cada energía del haz de electrones es aquel para el que la tensión de salida del integrador sea la misma, independientemente de las tensiones aplicadas a los electrones, es evidente que el número de electrones que han cruzado la región de excitación es constante quedando así normalizadas las medidas, evitándose los errores por fluctuaciones de la corriente del haz o por variaciones de dicha corriente con la polarización de los electrones. Esta

es la principal misión del integrador dada la gran dificultad de medir la intensidad de la corriente en nuestro caso.

En orden a automatizar el proceso de medida se monta el integrador con un comparador de tensiones que es el que da realmente la señal de inhibición al conmutador de escalas cuando se cumplan las condiciones anteriormente señaladas. El esquema del conjunto se muestra en la Fig. 3.

La salida del integrador de corriente es negativa y va aumentando en valor absoluto a medida que aquel es atravesado por la corriente de placa. Esta señal negativa, y constantemente creciente, entra en el comparador, que es básicamente un disparador de Smith de tal forma que, ver Fig. 3, cuando la tensión de la base de  $T_1$  es cero o poco negativa respecto a la que tiene la base de  $T_2$ , dada por el divisor de tensión, toda la corriente generado en  $T_3$  pasa por  $T_2$  y  $T_1$  está cortado; debido a esto la tensión de base de  $T_4$ , que es la producido en el colector de  $T_2$  debido a la caída en  $R_1$ , es propicia para que este transistor ( $T_4$ ) conduzca y la caída producida en  $R_2$  traiga como consecuencia que la salida sea negativa, y por tanto como ya veremos más adelante la señal de inhibición que llega al comparador no es tal y las escalas cuentan. Cuando la tensión de entrada es ligeramente menos que la de la base de  $T_2$  se invierte la situación y  $T_2$  queda cortado, por lo que la tensión de base de  $T_1$  es  $-12$  V cortándose el transistor siendo la tensión de salida  $+12$  con lo que la señal que llega a las puertas lógicas es de inhibición costando el recuento en las escalas.

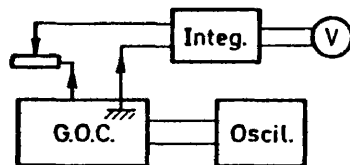
El integrador de corriente tiene un potenciómetro de calibración para asegurar que en ausencia de corriente la tensión de salida sea cero, y va provisto de interruptor doble de tal forma que en la posición llamada *cargar* la salida de una señal proporcional a la carga que atraviesa la región de excitación, y en la posición *descargar* se cortacircuít a un condensador y la tensión de salida se hace cero, y al mismo tiempo queden conectados  $-15V$



a través de  $1\text{ K}\Omega$  en la base de  $T_4$  cortándole y obteniendo una señal positiva siguiendo los equipos de recuento sin contar. Además va alimentado por una fuente de  $\pm 15\text{ V}$ , y con una salida adicional que da una tensión igual a la intensidad de corriente que circula en cada instante que, conectada a un osciloscopio, nos su ministra la forma e intensidad de la corriente.

Un factor importante a tener en cuenta, y que necesita revi sarse constantemente, es la linealidad del integrador, esto es, que representando en ordenadas la intensidad de corriente que atraviesa el integrador y en abscisas la inversa del tiempo que tarda en alcanzarse una tensión determinada, la representación de bería ser una recta que pasase por el origen, lo cual indicaría que cuando la intensidad fuese nula el tiempo que se requeriría para alcanzar la tensión será infinito mientras que cuando mayor fuese aquella menos tiempo sería necesario. Para medir la lineali

dad, se introduce en el integrador, por medio de un generador de onda cuadrada, una tensión que puede medirse direc



tamente en un oscilosc

pio de tal forma que por una resistencia variable pueda medirse la intensi

dad que lo atraviesa, y mediante un voltímetro el tiempo que tarda en dar una tensión determinada. Puede ocurrir que la recta tenga una ordenada en el origen, lo cual indicaría que existe un cierto umbral de carga, esto es, que hasta que no pasa una intensidad umbral el integrador no responde, o lo que es lo mismo, hasta que no atraviesa el integrador cierta intensidad, debido al margen inactivo de los circuitos rectificadores, el condensador no empie

za a cargarse lo cual indica que los equipos de recuento cuentan más de lo que deberían, produciéndose distorsiones en las medidas,

evitándose experimentalmente mediante el *alejamiento* de las condiciones donde ese umbral de intensidad sea apreciable, mediante la amplificación de la señal a intensidades bajas.

### I.1.3.- Sistema Optico

Como primera etapa del dispositivo óptico se ha utilizado una lente de 20 dioptrías montada en un soporte con dos movimientos, uno horizontal y otro vertical, lo cual permite un enfoque perfecto. Para ello, dada la débil intensidad de luz emitida a bajas presiones debe medirse el perfil del haz, mediante un barrido transversal para detectar el máximo central. Una vez colimada por la lente, la luz se enfoca sobre la rendija de entrada de un monocromador Jarrell-Ash, de 0,25 m con una dispersión de 33 Å/mm, colocando rendijas de 0,5 mm dada la baja intensidad que proporcionan una resolución del orden de 10 Å en la red utilizada para el visible; para la zona del ultravioleta se utiliza otra red de 16 Å/mm con una resolución del orden de 6 Å. La disposición de la óptica interior del monocromador es del tipo Ebert.

La luz emergente del monocromador incide en un fotomultiplicador 56-AVP de alta ganancia, de respuesta espectral del tipo A(S-11); para el ultravioleta se montaría una 56-UVP. Estos fotomultiplicadores presentan baja corriente de oscuridad y buenas características de resolución temporal dado que los impulsos de respuesta a un fotón individual son lo suficientemente grande como para disparar los circuitos de entrada de los equipos electrónicos sin necesidad de utilizar un preamplificador. Se trabajó a una tensión de 2300 V.

Para medir intensidades se utilizó también un sistema compuesto por una cámara de acero inoxidable donde con un arco se excitó el gas a 4000 V a una presión de 50 mT; la luz emergente se hace incidir sobre un monocromador Jobin-Yvon H20UV con una red de 1200 líneas/mm y dispersión lineal de 40 Å/mm y resolución menor de 5 Å accionado con un motor de velocidad aproxima-

da de  $8 \text{ \AA/s}$ . La luz saliente del monocromador incide sobre un fotomultiplicador EMI 9781B, de ventana lateral, de gran rapidez y sensibilidad, alimentado por 900 V y con un preamplificador de +12 V. Los impulsos, una vez amplificados y discriminados, pasan al analizador utilizado en multiescala. El espectro obtenido de esta forma goza de gran resolución, lo que facilita su análisis. En este trabajo se obtuvo en el rango  $2000 - 5200 \text{ \AA}$ .

Dos premisas necesarias son la calibración del sistema óptico, y medir su eficiencia relativa. La calibración consiste, en resumen, en atribuir la longitud de onda real a la longitud de onda que nos marcaría el dial del monocromador lo cual se lleva a cabo mediante la obtención de un espectro muy conocido, como puede ser el del hidrógeno o nitrógeno, y encontrando una relación  $\lambda_{\text{experimental}} - \lambda_{\text{real}}$  por un método simple como puede ser el de los mínimos cuadrados admitiendo una desviación sistemática, y dispersión lineal en el sistema.

Para medir la eficiencia relativa del sistema óptico, esto es, encontrar la respuesta normalizada que a cada longitud de onda suministra el sistema, lo cual es necesario para comparar las intensidades de líneas a distintas frecuencias; se lleva a cabo comparando las respuestas dadas, frente a una misma radiación, por nuestro sistema y por un dispositivo cuya respuesta sea bien conocida en función de la longitud de onda, como es una termopila, basada en el efecto termoeléctrico y por consiguiente con respuesta constante frente a la energía incidente. Se ha utilizado una termopila Hilger Watts FT16.1 y para el sistema en multiescala una SENSORS Inc. IL-66CF0 junto con microvoltímetro digital Hewlett-Packard 3465A para medir la fuerza electromotriz generada por la termopila.

Como fuente de radiación patrón se ha utilizado una lámpara de filamento de tungsteno Bausch & Lomb 33-86-02, solidaria con un monocromador Bausch & Lomb 33-86-02 de  $50 \text{ \AA}$  de resolución, y para el sistema en multiescala una fuente de caracterís-

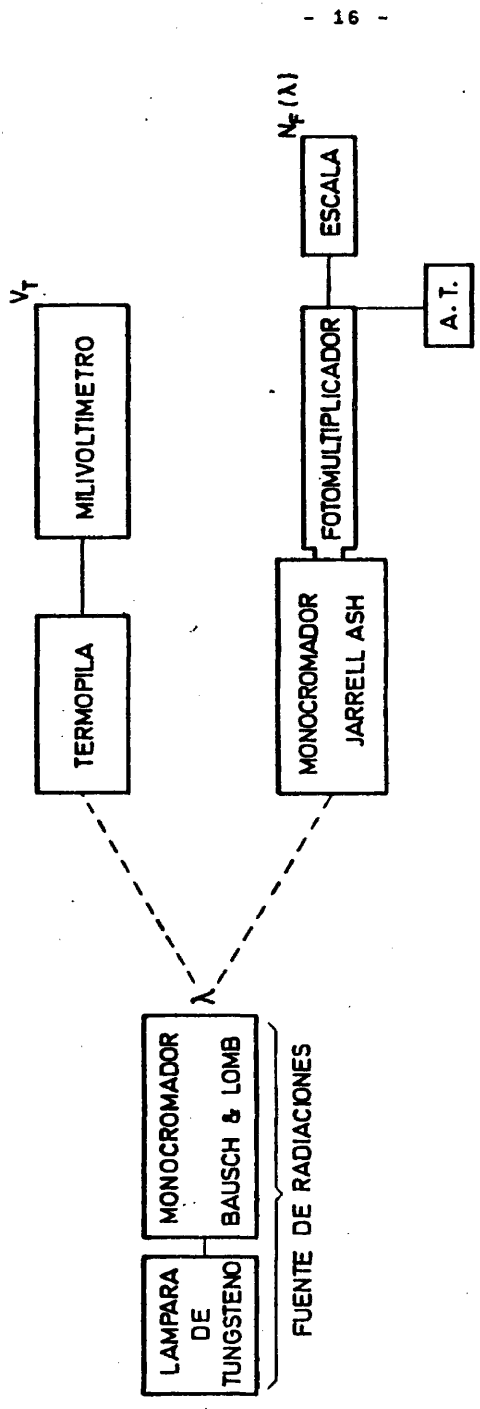


FIG. 4

Diagrama bloque para la determinación de la eficacia del Sistema

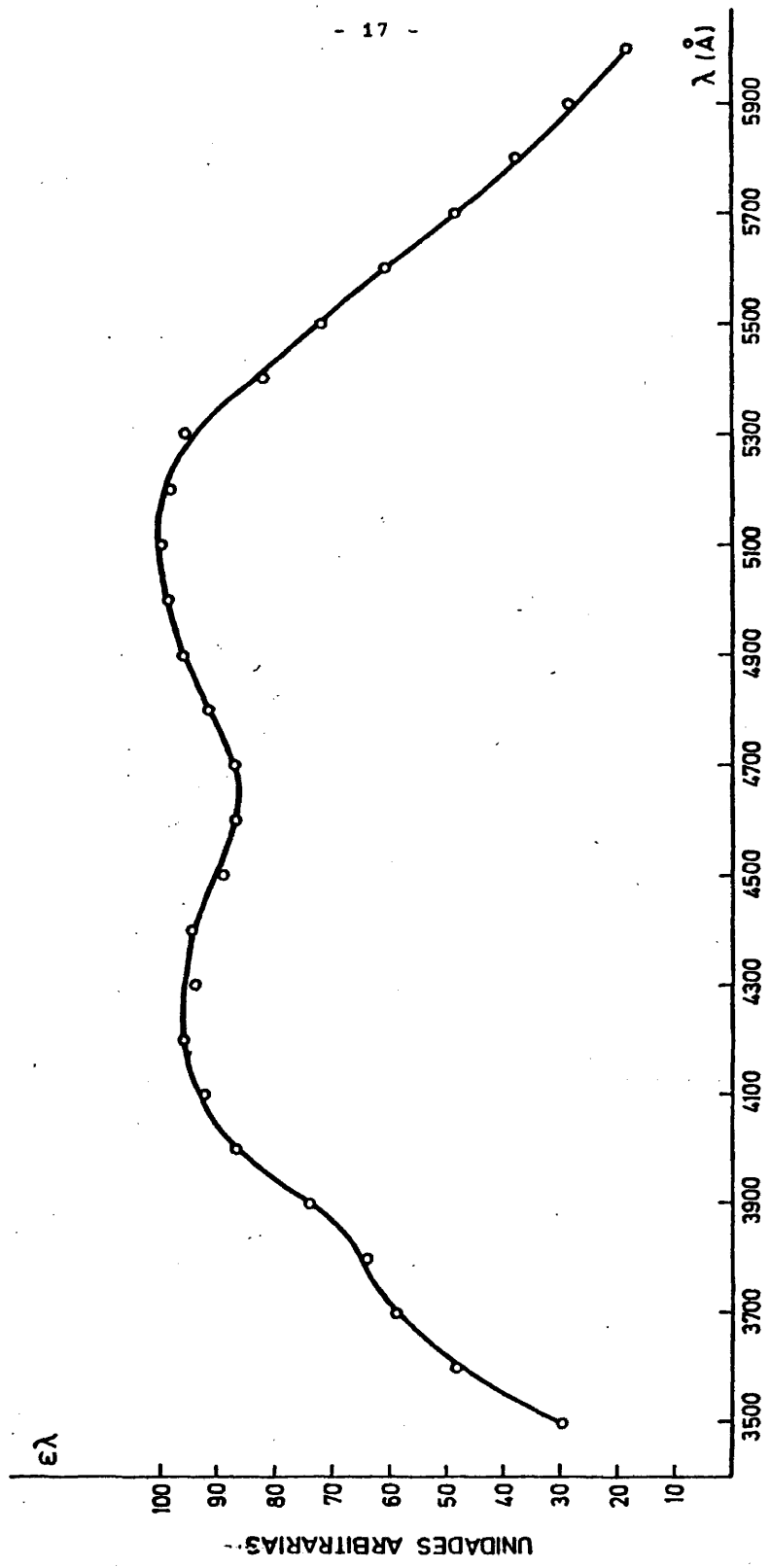


FIG-5

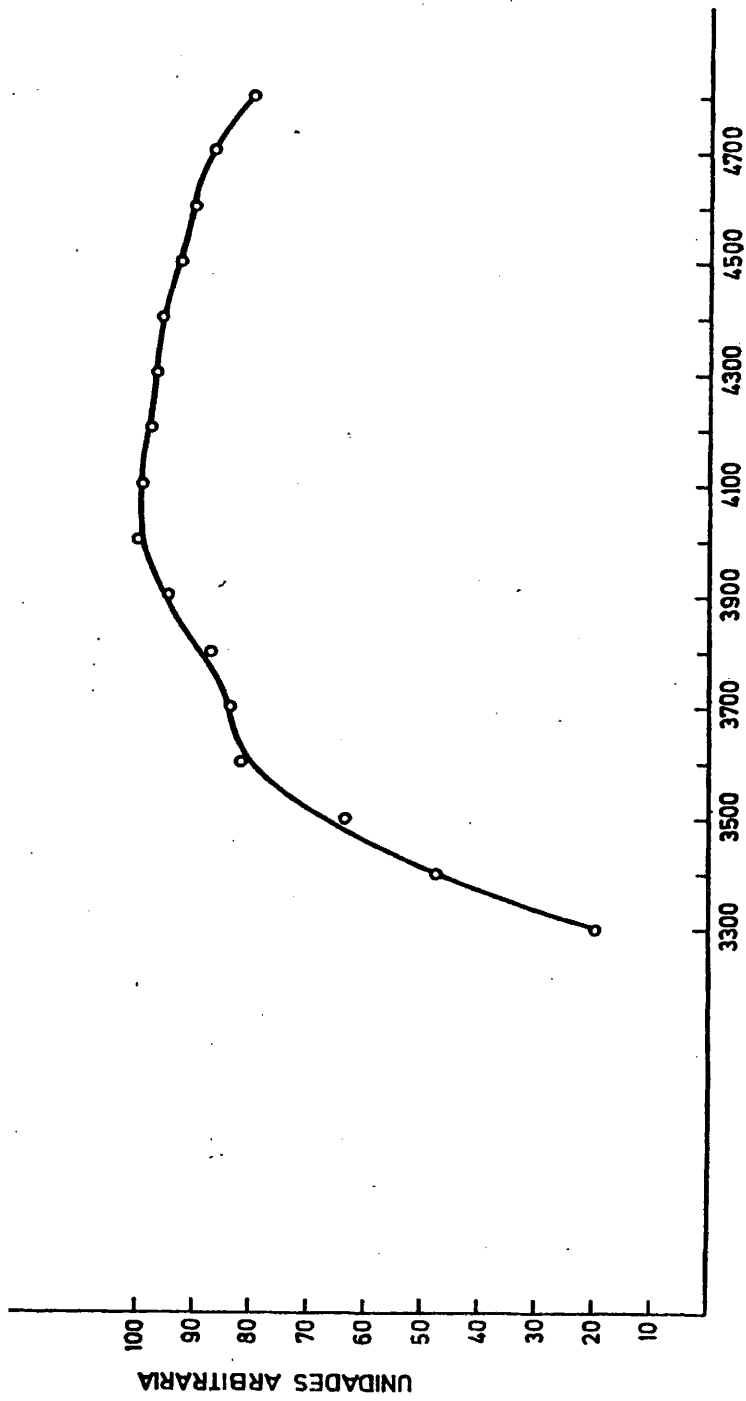


FIG. 6

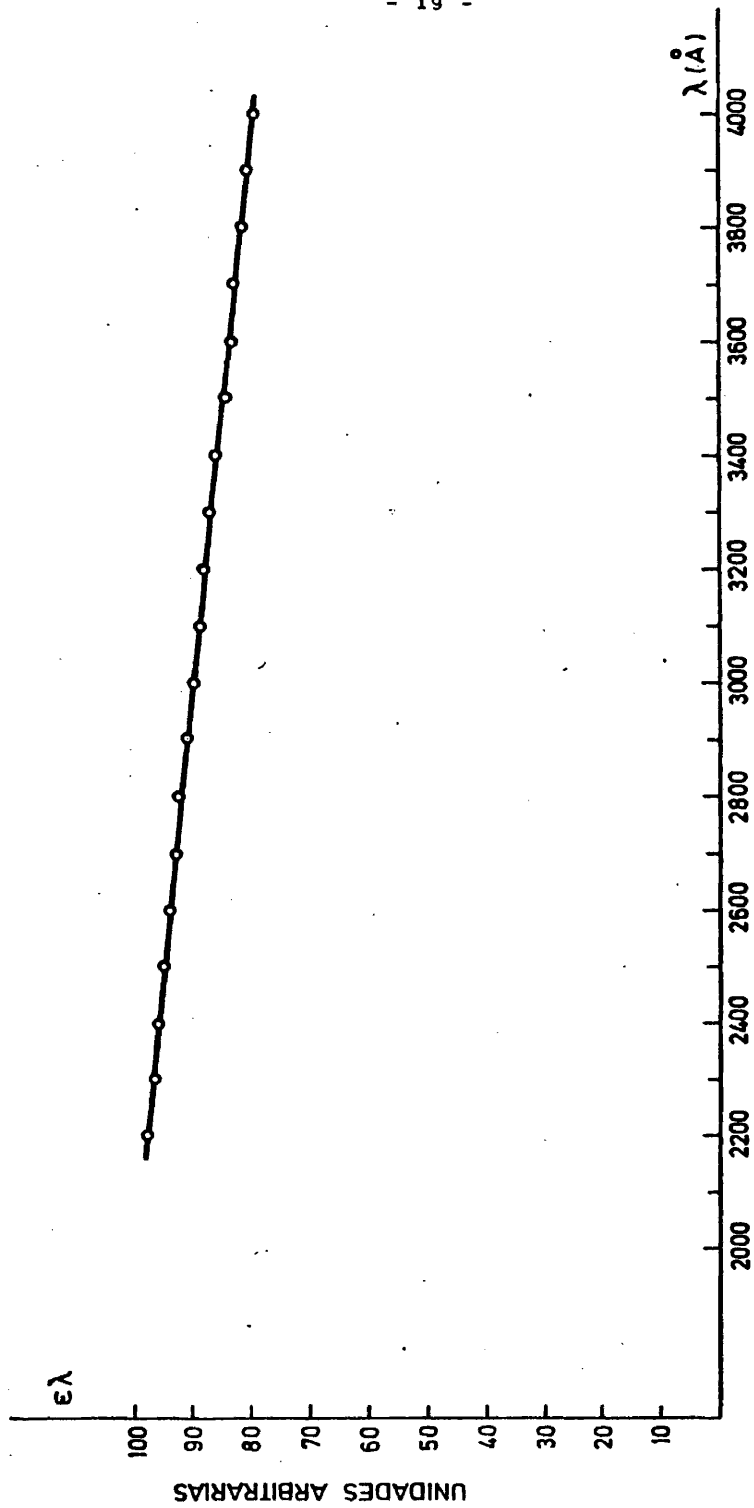


FIG. 7

ticas análogas pero de mercurio y un monocromador, 33-86-01, accesible al ultravioleta. Se ha cuidado que la tensión aplicada a la lámpara se mantuviese perfectamente estabilizado pues la emisión depende de la temperatura, y esta de la corriente que pasa. A la salida del monocromador B & L se ha colocado la termopila o bien el sistema que queremos calibrar (Fig. 4).

El número de impulsos que da el fotomultiplicador,  $N_F(\lambda)$ , es directamente proporcional a la intensidad de la radiación de longitud de onda  $\lambda$

$$N_F(\lambda) = K_1 \cdot \epsilon(\lambda) I(\lambda)$$

donde  $K_1$  es un factor dependiente de la geometría, que se mantiene constante durante la medida, pero no de la longitud de onda, y  $\epsilon(\lambda)$  es la eficiencia del sistema, lo que se quiere medir; la lectura dada por la termopila  $V_T(\lambda)$  será proporcional a la energía recibida  $I(\lambda)$ ,  $V_T(\lambda) = CI(\lambda) K_2$ , donde  $K_2$  es un factor dependiente de la geometría. Si esta última expresión se divide por  $h\nu$ , se tiene la lectura de la termopila en número de fotones,  $\lambda V_t(\lambda) = K'I(\lambda)$ , y teniendo en cuenta las anteriores expresiones  $\epsilon(\lambda) = K N_F(\lambda)/\lambda V_t(\lambda)$  donde  $K$  es una constante.

Los resultados de las medidas obtenidas se muestran en las Figs. 5, 6 y 7, las dos primeras corresponden a las dos redes del monocromador Jarrell-Ash, y la última corresponde al sistema con el Jobin-Ivon H20UV.

## I.2.- INSTRUMENTACION ELECTRONICA

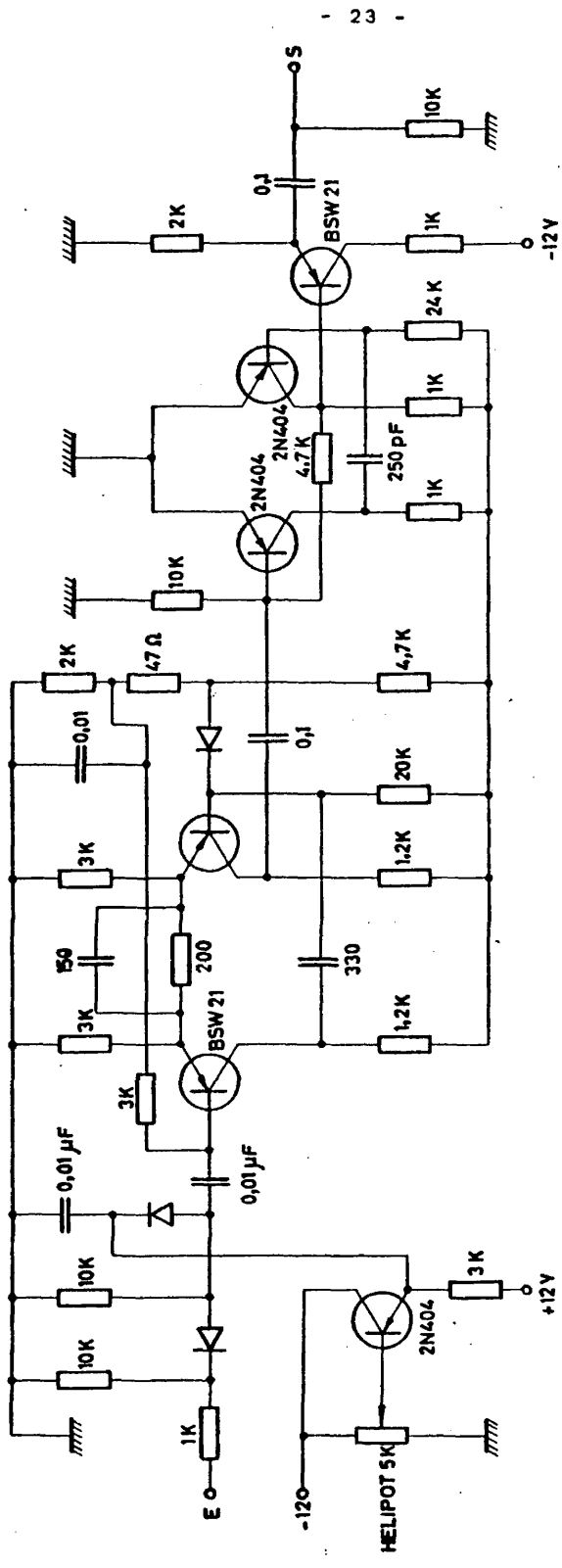
### I.2.1.- Medida de funciones de excitación

En este apartado es donde comenzaremos la descripción del sistema de medida de funciones de excitación propiamente dicho; hasta este momento, tanto la cámara como el sistema óptico es co-



mún a las dos experiencias, la de secciones eficaces y la de vidas medias, salvo ligeras modificaciones. A continuación se va a detallar la estructura y funcionamiento del amplificador, discriminador, puertas lógicas y biestable de conmutación del haz. Más adelante cuando tratemos la medida de vidas medias detallaremos el instrumental adecuado: frecuencímetro, convertidos tiempo-amplitud, analizador multicanal, retardo variable, registrador gráfico y generador de impulsos, que junto con otro circuito biestable, de conmutación muy rápida, forman el equipo necesario.

En la experiencia que estamos considerando, medida de secciones eficaces, el impulso dado por el fotomultiplicador se pasa por un amplificador y a continuación por un discriminador de amplitud previamente a su llegada a las puertas lógicas. El amplificador tiene por misión, en primer lugar, amplificar los impulsos dados por el fotomultiplicador y en segundo lugar separar los impulsos superpuestos que le llegasen, teniendo una constante de tiempo del orden de  $0,1 \mu s$ . Consta el amplificador de dos etapas (Fig. 8), la primera de ellas realimentada por una resistencia de  $51 K\Omega$  en paralelo con  $3.3 pf$ , con impedancia de entrada de  $1.2 K\Omega$ ; existen cinco pasos de ganancia gruesa y atenuador de ganancia fina que cubre dos intervalos gruesos. Esta primera etapa, formada por los transistores  $T_1$ ,  $T_2$  y  $T_3$  es inversora, de impulsos negativos entrega impulsos positivos, y va seguida de una nueva etapa inversora, separada de la anterior por una constante de diferenciación del orden de  $20 \mu s$  de constante de tiempo. La ganancia global es de 200 aproximadamente y no se produce inversión entre los impulsos de entrada y de salida. La señal dada por el amplificador ya se envía a un circuito discriminador, que tiene como misión eliminar de los impulsos provenientes del amplificador aquellos que no superen cierto umbral de amplitud, fijado previamente y que es función tanto de la intensidad luminosa en la cámara de excitación como de la buena estadística requerida en los equipos de recuento. El esquema puede observarse en la Fig. 9, pudiéndose distinguir tres etapas. La primera de ellas, discriminador de umbral, tie-

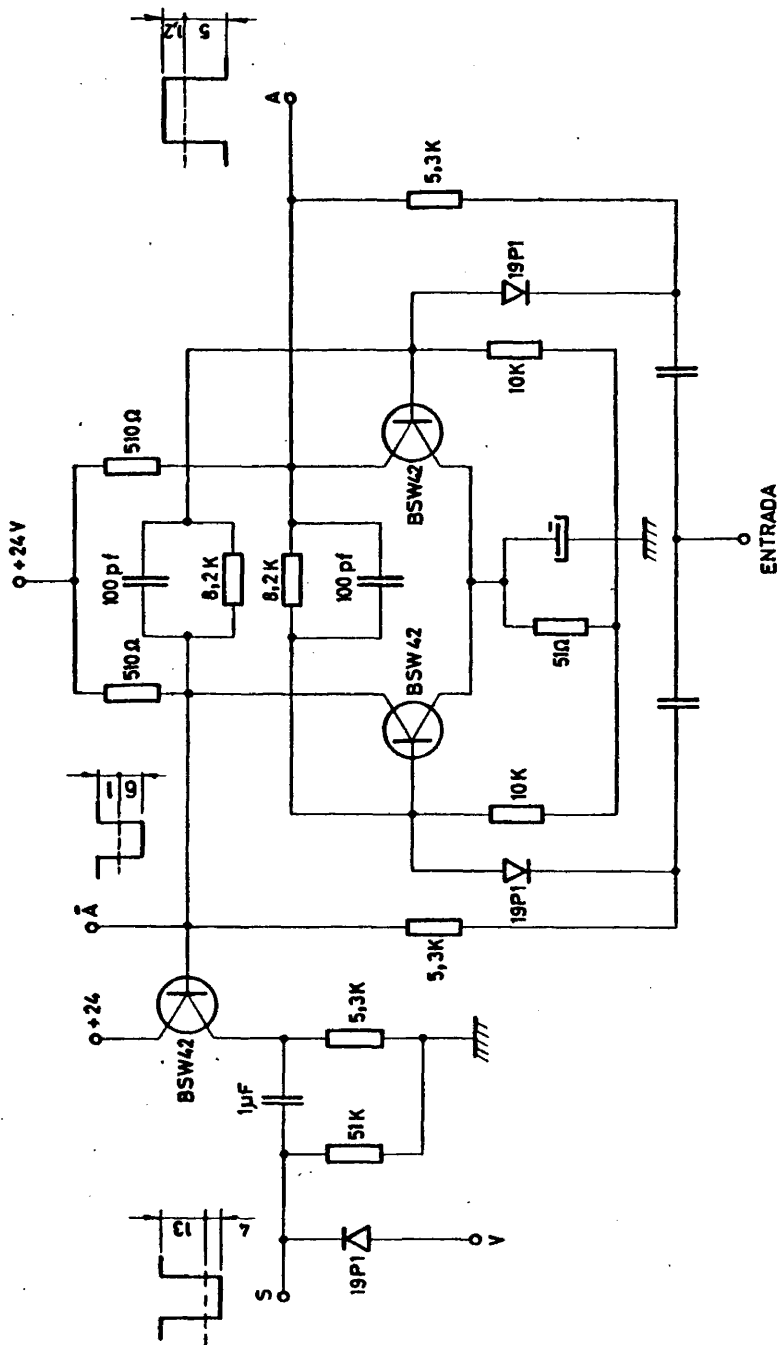


ESQUEMA DEL DISCRIMINADOR

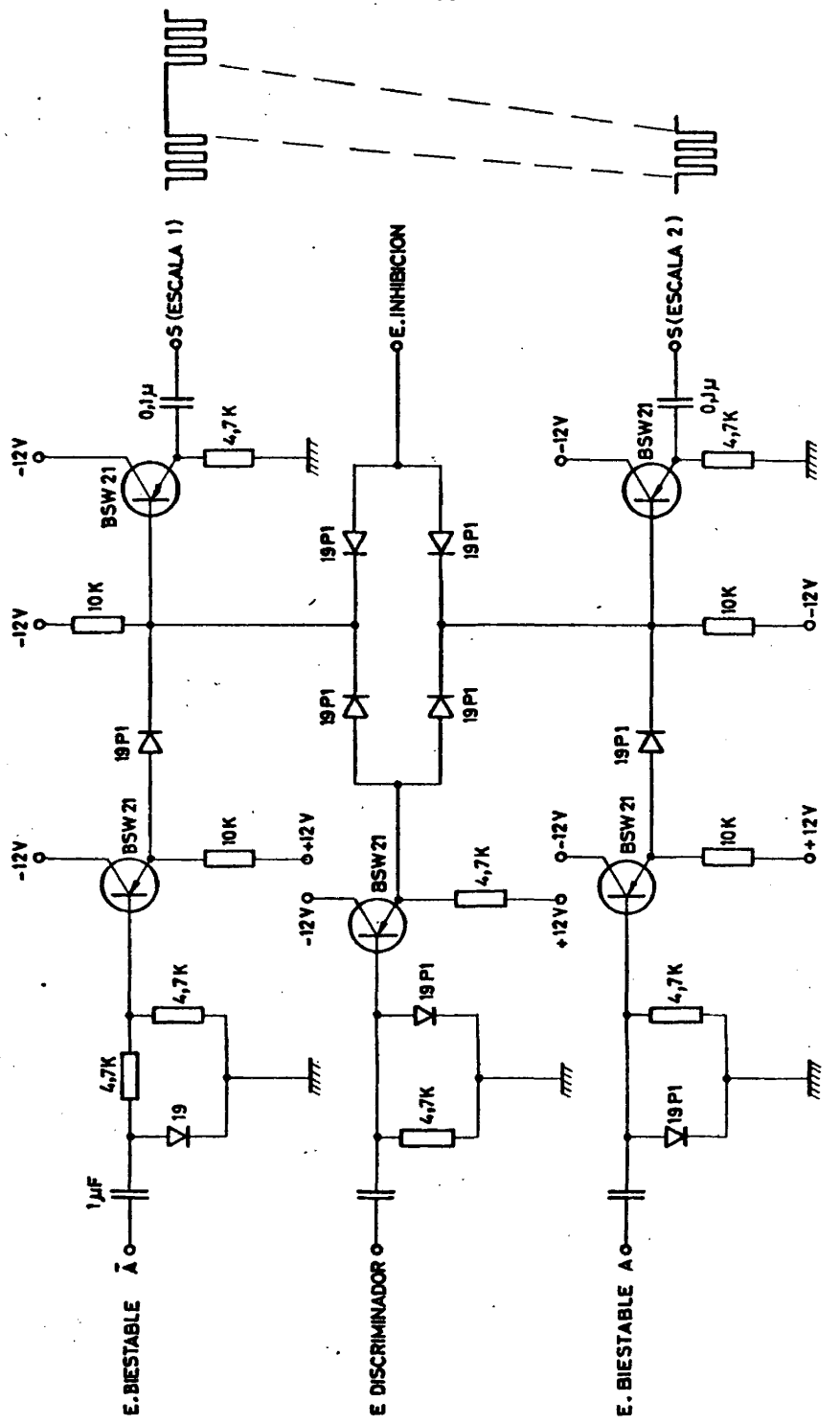
FIG. 9

ne por finalidad la propiamente establecida del circuito discriminador, eliminar todos los impulsos más bajos que una tensión dada, fijada desde fuera mediante un potenciómetro de precisión de 10 vueltas, por medio de diodos apropiadamente dispuestos según el signo de la señal, en este caso negativa; la señal entra en la segunda etapa que es un monoestable acoplado por emisor, dispositivo extremadamente sensible, de tal forma que produce impulsos negativos de amplitud y anchura constante, de tal forma que a continuación se introducen en un monoestable, que tiene por única misión el dar una onda perfectamente cuadrada, lo que no se logra perfectamente en la etapa anterior, que da una señal cuya anchura es algo dependiente de la amplitud de la señal que lo ataca. La señal cuadrada es la que llega al circuito de puertas lógicas junto con la onda cuadrada del equipo biestable.

El equipo biestable, Fig. 10, da dos señales conjugadas ( $A_1 \bar{A}$ ) que atacan a las puertas lógicas, junto con la señal proveniente del discriminador; además tiene otra salida que da la onda pulsante de la reja, con amplitud entre +13 V y -4V con frecuencia de 1KHz, la cual hace que dada que la frecuencia de las tres salidas es idéntica, las puertas lógicas (Fig. 11) se vean atacadas por tres señales en la fase dos a dos, de tal forma que cuando la onda del biestable esté en su fase negativa, no se extraen electrones, se tendrán en cuenta en el equipo de recuento aquellas señales provenientes del discriminador que son debidas a señales de ruido del fotomultiplicador y de fondo del sistema óptico, mientras que cuando llegase la onda en su fase positiva, se extraen electrones, se tendrán en cuenta las señales provenientes del discriminador cuyo origen estaría tanto en las contribuciones de ruido y fondo como de la excitación del gas, de tal forma que, en resumen, las dos salidas conjugadas del equipo biestable de modulación de la reja son las señales de permiso de dos puertas lógicas que canalizan los impulsos provenientes del discriminador, dirigiéndolos a los equipos de recuento 1 ó 2 según que la onda modulante esté en el periodo nega



ESQUEMA DEL BIESTABLE  
FIG. 10



ESQUEMA DE LAS PUERTAS LOGICAS

FIG.11

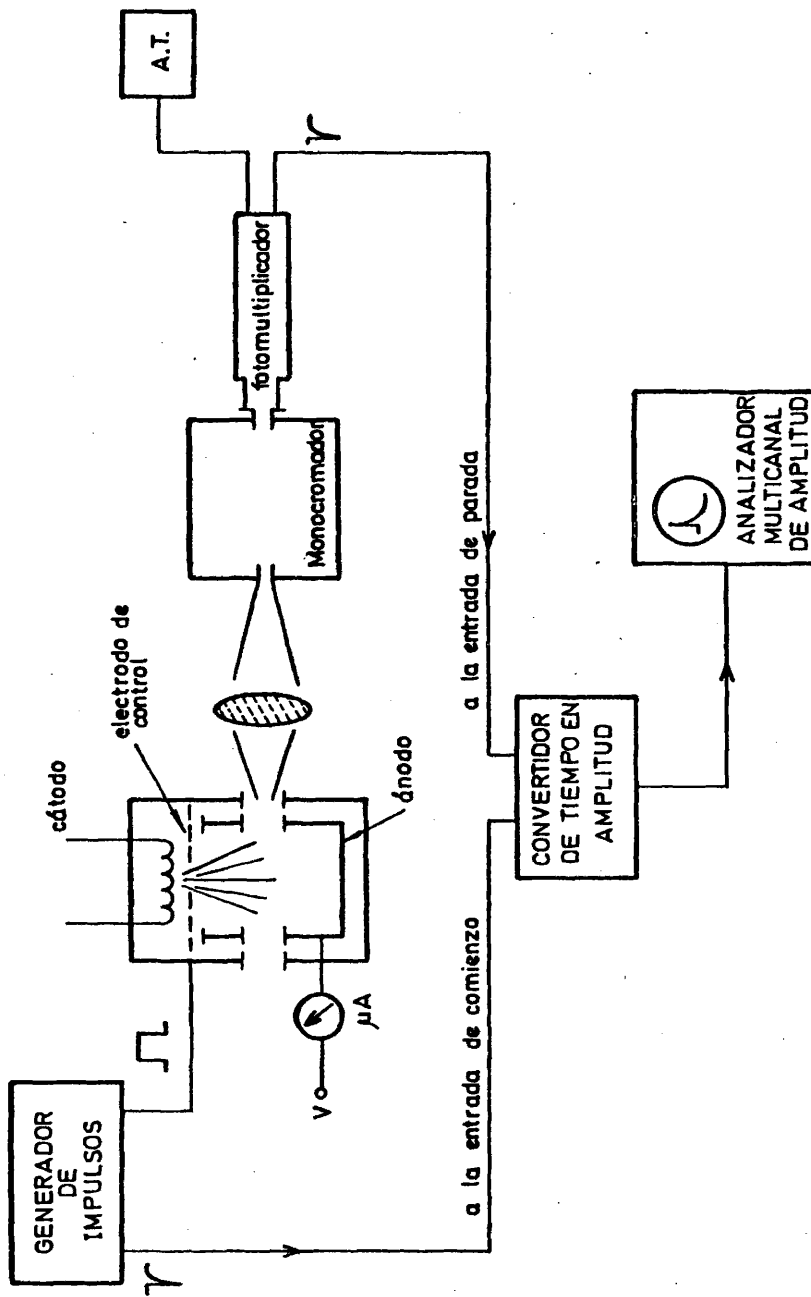
tivo o positivo; por tanto, el equipo 2 registrará los impulsos de señal y ruido, y el equipo 1 solo registrará el ruido. Los equipos interrumpen su recuento automáticamente cuando las puertas son atacadas por una señal de inhibición que da el circuito integrador cuando este alcanza cierta tensión de salida, fijada por el experimentador. El esquema, como se observa, corresponde a una puerta Y con diodos, para señales negativas.

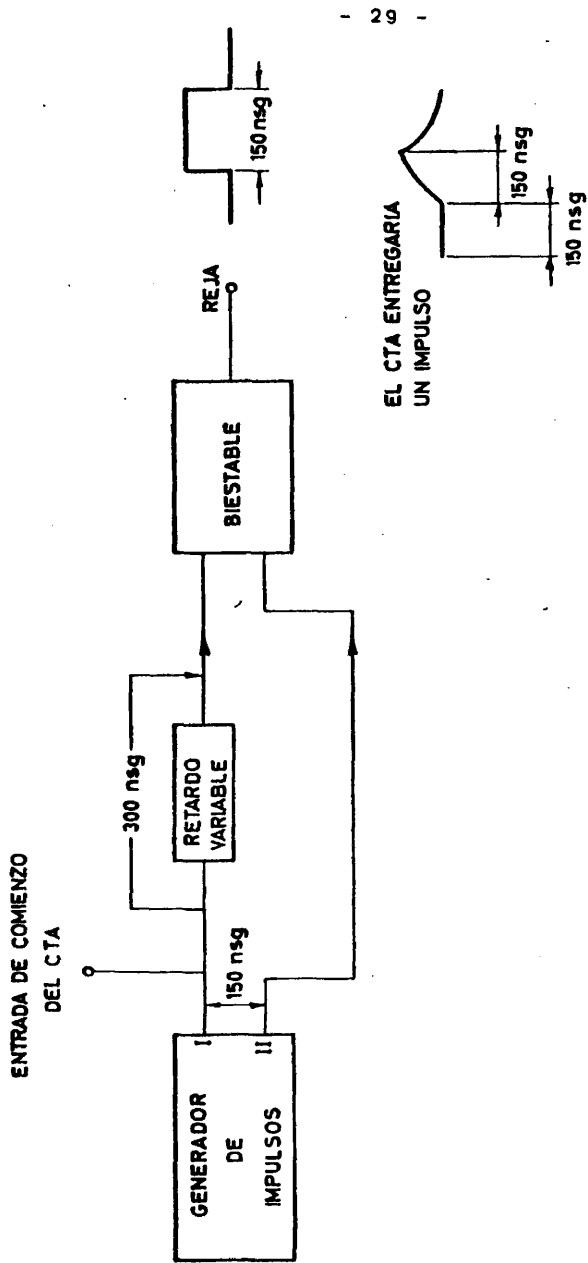
La calibración del sistema, a realizar previamente, se realiza mediante la medida de una función de excitación de un nivel muy estudiado, en nuestro caso el  $B^2\Sigma_u^+$  del  $N_2^+$ ; además se han de realizar medidas previas con el fin de observar que en ausencia de excitación las dos escalas cuentan igual dentro del margen de desviación estadística.

Las causas por las que han de corregirse las funciones de excitación son de dos tipos: Contribución debida a cascadas radiativas desde niveles superiores y polarización de la luz emitida, aunque estos últimos efectos son despreciables a energías muy superiores a la del umbral de excitación; las correcciones debidas a cascadas se realizan por el método de resolución temporal (Ref. 3) de las curvas de excitación de los niveles en estudio. Siguiendo la desexcitación de una línea y analizándola temporalmente en sus componentes se pueden corregir las funciones de excitación del efecto de cascadas y de falta de resolución en el monocromador. Las técnicas mencionadas se verán con detalle en el capítulo II.

#### 1.2.2.- Medida de vidas medias de estados excitados.

En este apartado se detallará el instrumental electrónico utilizado en la medida de vidas medias de estados excitados; se tratará el convertidor tiempo-amplitud y al analizador multicanal, junto con las medidas previas de calibración, aunque no las posibles complicaciones experimentales que puedan surgir, las cuales se tratarán en el siguiente capítulo. Finalmente se





DISPOSICION DEL GENERADOR DE IMPULSOS

FIG. 13

tratará el instrumental utilizado en la medida de intensidades relativas.

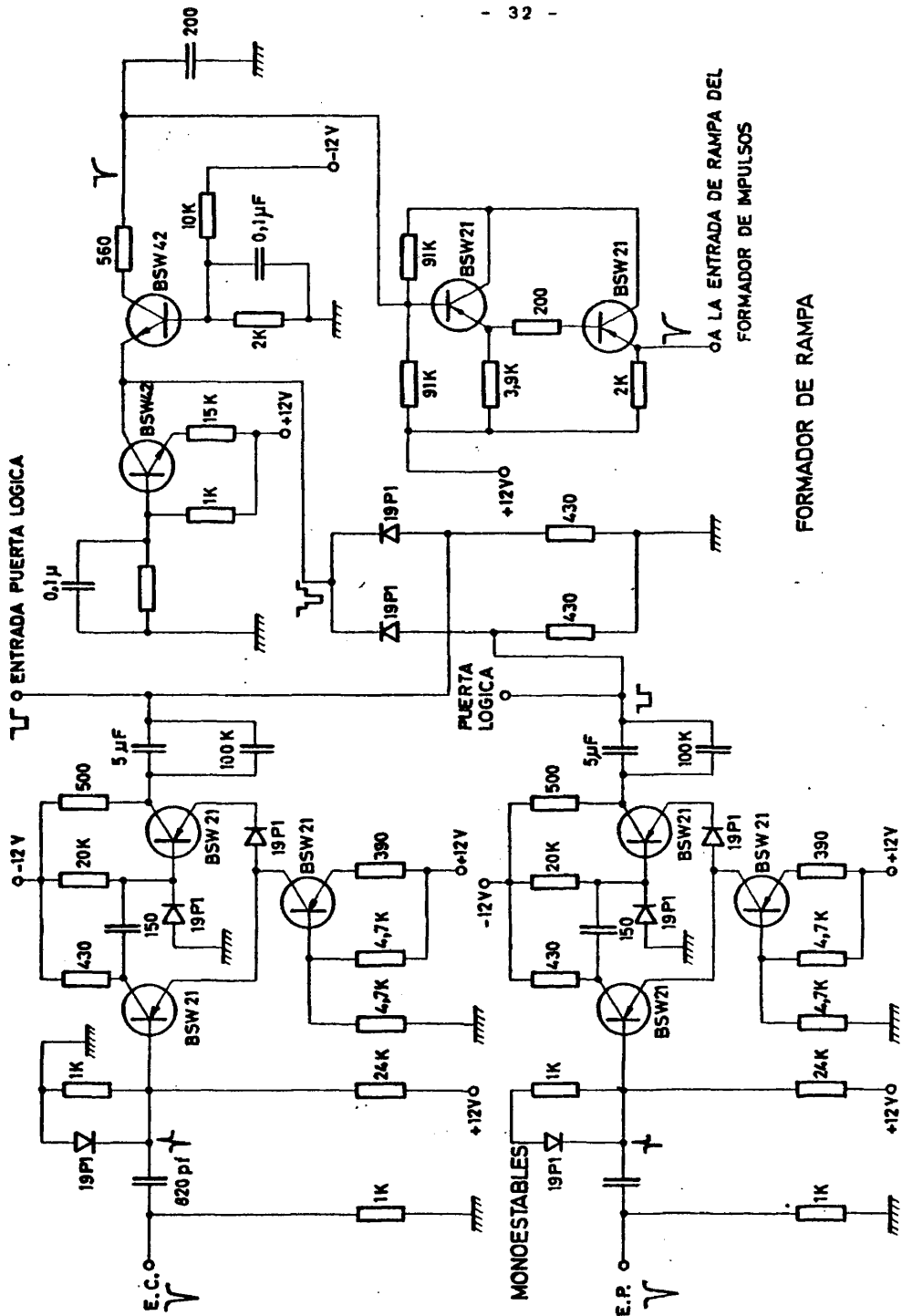
El dispositivo experimental básico, su diagrama bloque se muestra en la Fig. 12. La disposición particular de los electrodos en la cámara puede verse en la ref. 5. La instrumentación electrónica fundamental está constituida por el generador de impulsos para la conmutación rápida del haz de excitación y por el sistema de medida de tiempos. En la referencia citada últimamente se muestra el esquema del generador de impulsos empleado, así como su descripción detallada. El generador permite frecuencias desde 50 Kc a 20 Kc ; dado que las vidas medias a medir tienen un valor del orden de 100 ns , y siendo conveniente que el tiempo de excitación sea comparable a este valor, y no mucho mayor, el montaje del generador de impulsos debe realizarse con ayuda de un circuito biestable y un retardo variable que introduce como mínimo un retardo de 300 ns entre las dos salidas del biestable, según el esquema de la Fig. 13.

La parte fundamental del sistema de medida de tiempos es el convertidor tiempo-amplitud, que proporciona un impulso de salida de amplitud proporcional al intervalo de tiempo que existe entre la llegada de dos impulsos: uno, el de referencia del generador de impulsos y otro que llega del fotomultiplicador. Los dos impulsos son convertidos en impulsos de anchura fija  $T_1$  rango del convertidor, siendo la amplitud del impulso,  $A$  , proporcional al tiempo de solapamiento,  $\tau$  , de los dos impulsos rectangulares,  $A = c\tau$  , donde  $c$  es una constante. Si el instante entre impulsos que interesa medir es  $t$  , el tiempo de superposición  $\tau$  , es  $(T - t)$  , luego  $A = C(T - t)$  . El impulso de máxima amplitud corresponde a  $t = 0s$  , y el de mínima a  $t = T$  , con lo que el sentido creciente de los canales corresponde al decreciente de tiempos. En todas las representaciones que figuran en este trabajo se ha invertido el orden de los canales para obtener figuras en las que el tiempo crezca de izquierda a derecha.

El convertidor tiempo-amplitud utilizado es del tipo de solapamiento, y consta de dos partes principales, una genera una rampa lineal de voltaje durante el tiempo en el que se superponen dos impulsos rectangulares de anchura fija, siendo la altura de la rampa proporcional al tiempo de solapamiento, generados por sendos circuitos monoestables (Fig. 14-a). La otra parte del circuito (Fig. 14-b) consta de una puerta lineal cuya misión es uniformizar los impulsos tanto en tiempo de elevación como anchura, siendo imprescindible su utilización en algunos equipos analizados de amplitud sensibles a la forma de los impulsos; esta puerta está gobernada por un circuito de permiso que genera una señal cuadrada de -5V cada vez que se produce una señal de parada después de una de comienzo, y dentro del margen de tiempo que cubre el rango del convertidor; el ancho de esta señal viene determinado por un circuito monoestable cuya duración determina el tiempo que está abierta la puerta. Así pues, la puerta quedará cerrada cuando el impulso de parada sea anterior al de comienzo, aunque se haya producido rampa lineal; sin la anterior circunstancia el número de impulsos producidos en el CTA por el ruido de los fotomultiplicadores sería el doble ya que aleatoriamente caen el mismo número de impulsos de parada anterior a los de comienzo que posteriores. El rango del CTA utilizado es del orden de 750 ns.

Los impulsos proporcionados por el convertidor son clasificados en amplitud por un analizador multicanal; en este trabajo se ha utilizado un analizador Hewlett-Packard 5401B con 1024 canales de memoria, divisible en 4 partes, aunque solo se emplearan 512 canales. El analizador ordena los impulsos que le llegan según su amplitud, en grupos o intervalos de amplitud denominados canales. El número total de impulsos correspondiente a cada intervalo recibido durante la medida se almacena en la memoria, obteniéndose de esta forma la distribución de amplitudes de los impulsos de entrada y por tanto la distribución temporal.

Con un sencillo dispositivo, cuyo esquema se muestra en la Fig. 15, se ha podido estar acumulando en el analizador impulsos



OA LA ENTRADA DE RAMPA DEL FORMADOR DE IMPULSOS

FORMADOR DE RAMPA



procedentes de medidas de dos experiencias diferentes al mismo tiempo, teniendo 512 canales disponibles para cada una. El dispositivo consta de dos partes, una de las cuales (Fig. 15-a) realiza un control externo de los grupos de memoria, proporcionando una señal de referencia para que el analizador almacene el impulso en el grupo de memoria que interese, teniendo otra parte (Fig. 15-b) que mezcla las señales que vienen de distintas experiencias al mismo tiempo.

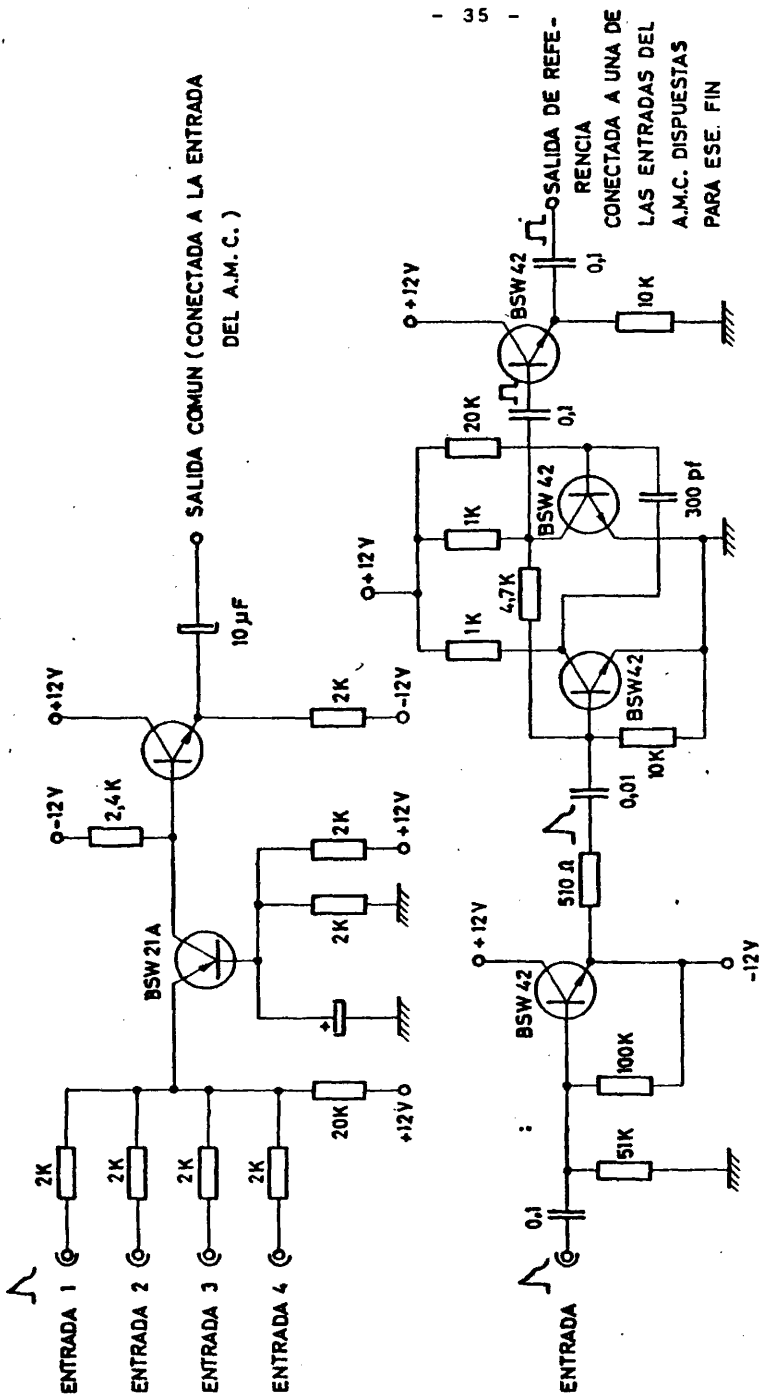
Respecto a las medidas previas a realizar con el sistema de medida de tiempos, en los dos próximos apartados se abordarán.

#### I.2.2.1.- Resolución y linealidad del sistema

Los factores que influyen en la resolución en la medida de tiempos son fundamentalmente el tiempo de conmutación del haz electrónico de excitación y el tiempo de recorrido de los electrones del haz a través de la zona de observación.

La interrupción rápida del haz es un factor importante; en nuestro sistema el tiempo de caída del impulso de conmutación es menos que 4 ns. Así mismo es importante minimizar el tiempo de recorrido de los electrones por la zona útil de observación, teniendo que llegar a un compromiso entre la solución ideal que sería reducir dicha zona, y la necesidad de tener una eficiencia adecuada en la detección de radiación. Con la cámara utilizada, la dispersión en tránsito por esta causa es de 2 ns aproximadamente; de todo lo anterior y de las medidas realizadas puede deducirse que la resolución global del sistema, entendiendo por esto el tiempo máximo que queda afectado el resultado de la medida, es de 6 ns después de la excitación.

La linealidad del sistema es el resultado de la correspondiente al convertidor tiempo-amplitud y la del analizador de amplitudes, no pudiendo ser aquella mejor que la propia del analizador. La instrumentación descrita anteriormente permite la clasificación de los impulsos, según su amplitud, en cierto número



CIRCUITO MEZCLADOR

FIG. 15 a, 15 b

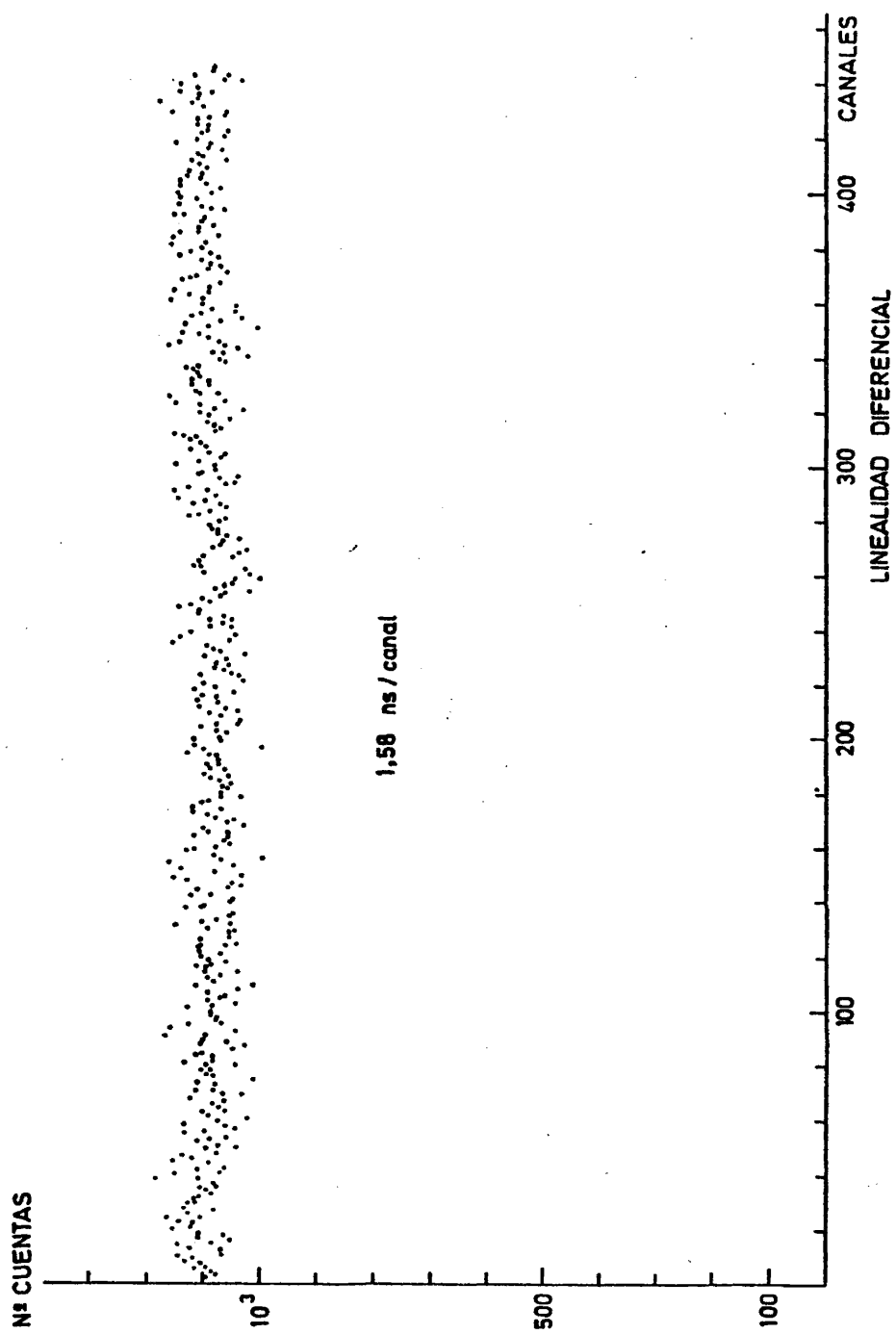
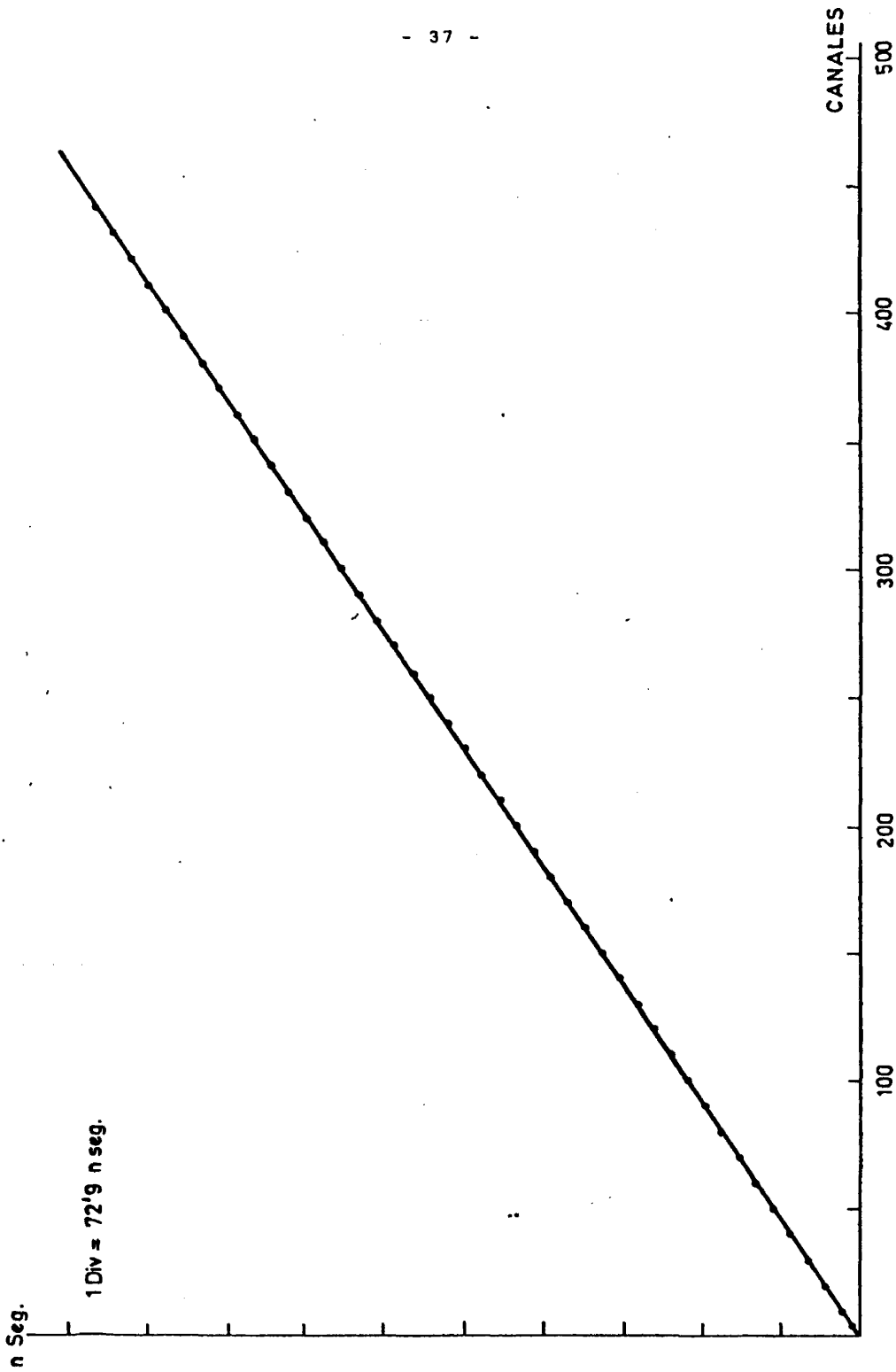


FIG.16



LINEALIDAD INTEGRAL  
FIG.17

de canales de una cierta anchura en amplitud,  $\Delta A$ , que realmente es una anchura en tiempos, habida cuenta de la acción del CTA. Así pues, el canal  $n$  almacena los impulsos correspondientes al intervalo que media entre  $t_n$  y  $(t_n + \Delta t_n)$ .

La linealidad integral es una medida de la aproximación del sistema dado al ideal, que sería en el que existiese proporcionalidad entre el número de orden de un canal y el tiempo que le corresponde. Al mismo tiempo es imprescindible que todos los intervalos de tiempo o anchuras de canal sean iguales, estando dada por la linealidad diferencial la aproximación del sistema a esta condición. La medida de la linealidad diferencial del sistema dado al ideal, que sería en el que existiese proporcionalidad entre el número de orden de un canal y el tiempo que le corresponde. Al mismo tiempo es imprescindible que todos los intervalos de tiempo o anchuras de canal sean iguales, estando dada por la linealidad diferencial la aproximación del sistema a esta condición. La medida de la linealidad diferencial del sistema experimental empleado en este trabajo se ha medido llevando a las entradas del CTA impulsos no correlacionados, como pueden ser la señal de referencia del generador y los impulsos de ruido del fotomultiplicador; de tener todos los canales idéntica anchura se obtendría una distribución plana (Fig. 16). Esta medida es importante pues permite conocer cualquier irregularidad local en la anchura de un grupo de canales, lo que llevaría a un ajuste en el CTA; obtener la linealidad integral es simplemente integrar la distribución obtenida por la diferencial (Fig. 17). Los errores relativos cometidos en las medidas, su desarrollo teórico se pueden ver en la ref. 5, pudiéndose cifrar, en vidas medias del orden de 150 ns, en un orden del 1%, error perfectamente admisible dentro de la precisión de las medidas realizadas.

#### I.2.2.2.- Calibración del sistema

Para la calibración del sistema de tiempos, un mismo impulso se conduce a las dos entradas del convertidor siendo retar-

dad antes de llegar a una de ellas, almacenándose la señal de salida en un determinado canal del analizador. La calibración se efectúa repitiendo la operación con diferentes retardos, de tal forma que se hace corresponder a un determinado número de canales un intervalo de tiempos conocido, el del retardo que se ha colocado. Para tener buena precisión son necesarias ciertas precauciones enmarcadas en el tratar de calibrar el sistema en condiciones lo más semejantes posibles a aquellas en que se realiza la medida y tener en cuenta que el retardo de la línea es realmente función de la forma de la señal de entrada.

La diferencia de retardos insertada en la entrada del CTA ha sido de  $(277 \pm 1)$  ns, habiéndose realizado la calibración de este retardo de referencia con un oscilador de cuarzo contrastado, de una estabilidad de frecuencia de 3 partes por millón en 24 horas, y una precisión del  $10^{-3}\%$ . En cada medida realizada en el trabajo se efectuaron calibraciones, mostrando el convertidor buena reproducibilidad de sus calibraciones a lo largo del tiempo, habiéndose encontrado una calibración media de 1.58 ns/canal. En la Fig. 18 se muestra el esquema del método de calibración.

La influencia de los procesos secundarios en la medida se plasma en que el resultado ideal sería la obtención de una curva de desexcitación exponencial que representaría la variación de intensidad de una cierta transición partiendo de un nivel concreto, con el tiempo transcurrido desde que se produjo la excitación, estando ligada la constante de la exponencial con la vida media del nivel. Sin embargo, en la realidad frecuentemente resultan curvas compuestas de varias exponenciales debidas a efectos secundarios en la medida, del tipo atrape resonante, transferencia de excitación por colisiones, población indirecta del nivel por cascadas radiativas etc., efectos cuya corrección se verá en el capítulo siguiente.

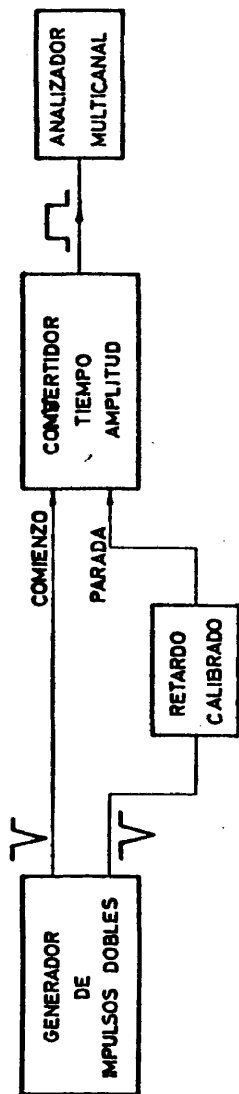


DIAGRAMA BLOQUE DEL METODO DE CALIBRACION

FIG. 18

### I.2.3.- Medida de intensidades relativas.

El método experimental utilizado para la medida de intensidades relativas ha sido el de contaje de fotones individuales; para una frecuencia ópticamente delgada la intensidad de una línea espectral  $I_{ij}$  (fotones/s), correspondiente a la transición entre los niveles  $i$  y  $j$ , depende de la población del nivel superior,  $N_i$ , y de la probabilidad de transición espontánea de emisión  $A_{ij}$ ,  $I_{ij} = N_i A_{ij}$ .

Para medir las intensidades de las líneas se selecciona con un monocromador la longitud de onda de interés, y mediante un sistema detector, en nuestro caso un fotomultiplicador, se cuenta el número de fotones que llegan de la fuente donde se produce la excitación. El fotomultiplicador como respuesta a la llegada de los fotones detectados puede dar, bien una superposición continua de impulsos de anchura variable y pequeña amplitud, dando finalmente una señal continua rizada, método analógico, o bien una serie de impulsos de pequeña anchura pero de mayor amplitud que en el caso anterior de forma que las señales pueden separarse y medir individualmente, método digital, de tal forma que en este caso pueden transformarse en señales cuadradas, siendo contados aun en el caso de que la influencia de derivas sea notable siempre que aquellas superen cierto umbral. El método de detección de fotones individuales presenta por tanto una mayor sensibilidad y mucho menor grado de deriva.

Para poder comparar intensidades en distintas longitudes de onda es necesario conocer la eficiencia espectral del sistema, ya que para una misma intensidad de luz recibida la respuesta del sistema detector es distinta según cual sea la longitud de onda de la radiación.

Un diagrama bloque del dispositivo experimental utilizado se muestra en la Fig. 19. En la práctica se mide la altura de la línea, en el registro gráfico, respecto al fondo, y una vez

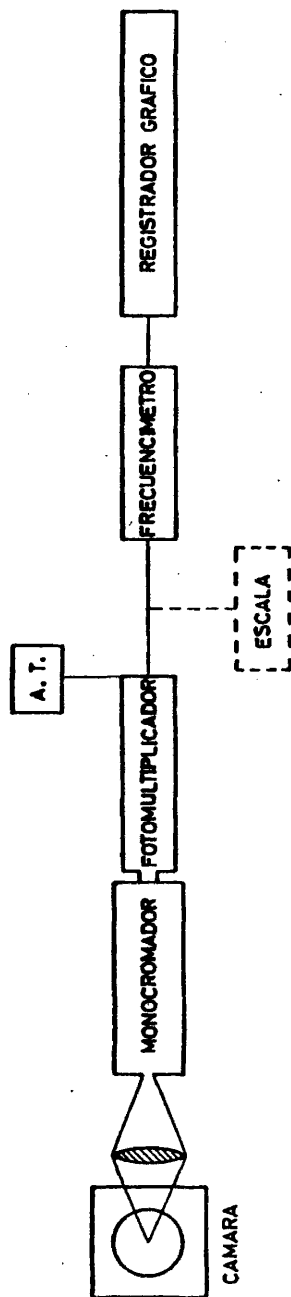


DIAGRAMA BLOQUE DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA LA MEDIDA DE INTENSIDADES

FIG. 19

normalizadas respecto a la más intensa, por ejemplo, se dividen por la eficiencia a la longitud de onda correspondiente, de tal forma que posteriormente normalizaríamos los cocientes obtenidos respecto a un valor dado; el método descrito es inmediato si tenemos en cuenta lo expuesto anteriormente en lo referente a la medida de la eficiencia. La medida de intensidades por métodos fotográficos presenta dificultades debido a que la influencia de la placa y del revelado es a veces incontrolable, y la necesidad de utilizar un microdensitómetro para analizar el espectro lo hace aún más impreciso, siendo los registros gráficos de barrido más útiles aunque pueden presentar el inconveniente de que si el registro dura demasiado tiempo pueden sufrir variaciones sustanciales las condiciones experimentales.

Como se puede observar en la Fig. 19 parte del instrumental ya ha sido detallado, teniendo que hacer la salvedad de que la rejilla se polariza en continua y a una tensión del orden de +40V ; en lo que sigue nos vamos a centrar en el proceso en el que la señal, una vez que sale del amplificador se manda, bien a un dispositivo de recuento, que puede ser un contador digital, escala, o a un frecuencímetro de impulsos junto a un registrador gráfico, que es el montaje utilizado en este trabajo dado que la utilización de la escala podría introducir grandes errores de resultados de variaciones prácticamente inapreciable de la longitud de onda dada por el monocromador.

El frecuencímetro de impulsos, o integrador, mide el ritmo de llegada de impulsos procedentes del fotomultiplicador dando una señal como respuesta, de valor proporcional al número de impulsos que por unidad de tiempo le llegan; la velocidad con que varía la velocidad de salida ante la variación en el ritmo de los impulsos de entrada viene determinado por la constante RC del aparato, variable a voluntad mediante un conmutador; con una constante de tiempo elevada se tiene mayor precisión pero poca rapidez de respuesta, teniendo un efecto parecido al resultante de tener poca resolución a la hora de obtener

espectros ya que al variar la señal de salida mucho más lentamente que la frecuencia de los impulsos de entrada las líneas próximas quedarán solapadas; sin embargo una constante de tiempo demasiado pequeña haría al frecuencímetro incapaz de promediar las desviaciones debidas a la estadística, por lo que hay que llegar a un compromiso en la elección de la constante. En el frecuencímetro mediante un conmutador se tienen distintas escalas, con diferentes dominios de frecuencia y según el ritmo de los impulsos que le lleguen se utilizará una u otra; ha de cuidarse que el ritmo de los impulsos entrantes no sea excesivo para evitar un falseamiento en la respuesta debido al tiempo muerto.

En la Fig. 20 se muestra el esquema del frecuencímetro utilizado; está constituido por un monoestable, formado por los transistores  $T_1$  y  $T_2$ , que da un impulso de anchura variable según la escala de cuentas/s, y por el integrador propiamente dicho, formado por el transistor  $T_3$ . En estado estacionario el voltaje del colector del transistor  $T_3$  viene dado por  $V = \alpha N T R_c / R_e$ , donde  $R_c$  y  $R_e$  son las resistencias en el colector y emisor,  $N$  es el número de cuentas por segundo,  $T$  es la anchura del monoestable,  $V_0$  su amplitud y  $\alpha$  es el parámetro correspondiente del transistor, muy próximo a la unidad. Tiene además lo que constituyen los circuitos de constante de tiempo en la clase del transistor  $T_4$  que suministra al exterior, en baja impedancia, el voltaje del frecuencímetro, están formados los circuitos de constante por un condensador en paralelo con una resistencia, de tal forma que por cada impulso que llega se suministra al condensador una cantidad de carga a la vez que se descarga continuamente a través de la resistencia, siendo el potencial a medir el existente en cada instante entre las armaduras del condensador. El valor de la resistencia determina la sensibilidad del aparato mientras que el de la capacidad determina el error probable relativo a la medida efectuada. La tensión continua que se tiene a la salida, proporcional al número de impulsos recibidos en cada instante, se lleva a un registrador gráfico.

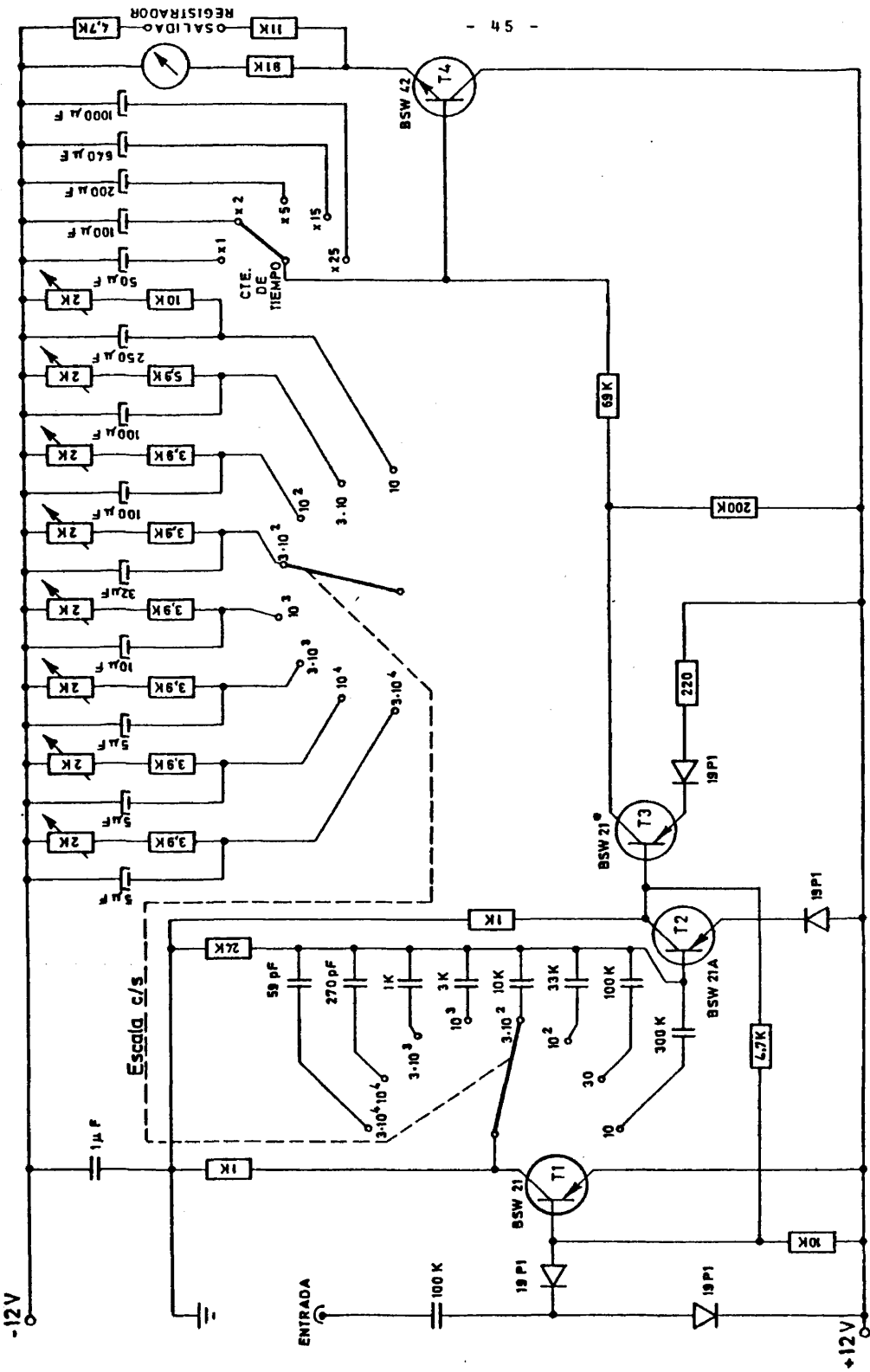


DIAGRAMA DEL FRECUENCIMETRO  
FIG. 20

El registrador gráfico utilizado ha sido de la marca Servagor, modelo RE511; su funcionamiento se basa en los principios de los servosistemas, consistiendo básicamente en un potenciómetro de corriente continua autoequilibrado en el que se marca la posición de equilibrio sobre una tiza móvil de papel, registrando de manera continua la tensión de entrada, que procede del frecuencímetro en nuestro caso. El estilete grabador no puede responder instantáneamente a las variaciones muy rápidas de la señal de entrada a causa de la inercia mecánica y del rozamiento con el papel, lo que lleva consigo un error sistemático en la forma de las líneas de los espectros, que se atenúa realizando el barrido lentamente, aun cuando no influye en la medida de las intensidades de las líneas.

Problemas en la medida de las intensidades relativas realmente solo existe uno, la determinación más perfecta posible del nivel de fondo del espectro, espectro fácilmente a priori con un buen aislamiento luminoso del sistema y trabajando en una zona apropiada de tensión del fotomultiplicador; otros aspectos influyentes es la posible variación de las condiciones experimentales durante el transcurso de la medida, y no así el hecho de la obtención de distintos espectros en distintas condiciones experimentales ya que el efecto es global, no teniendo porque variar la distribución global de las intensidades relativas. Otros problemas, derivados de la existencia de fuentes solapamientos entre bandas adyacentes del mismo sistema que es lo que ocurre en el caso concreto del  $\text{CO}_2^+$  se analizarán detalladamente en los dos últimos capítulos.

## CAPITULO II

## ASPECTOS TEORICO-EXPERIMENTALES DE LA MEDIDA DE PARAMETROS ESPECTROFISICOS EN ESPECTROS DE EMISION EN ATOMOS Y MOLECULAS.

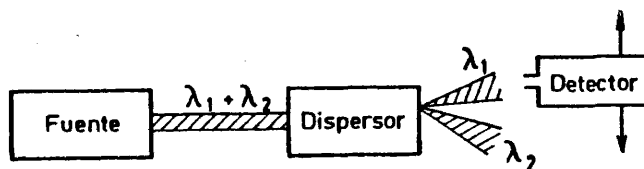
El propósito de este capítulo, una vez tratada la estructura del sistema experimental, no es tanto considerar una serie de aspectos puramente técnicos, sino reseñar la influencia global de estos en la información a obtener, no solo en el aspecto previo de las medidas directamente accesibles sino también en la elaboración posterior a realizar en vistas a conseguir valores fiables de las magnitudes medidas.

## II.1.- CONSIDERACIONES GENERALES EN LA OBTENCION DE ESPECTROS DE EMISION

En este apartado nos vamos a centrar exclusivamente en la práctica experimental de obtención de espectros de emisión, atendiendo a características tales como buena resolución, bajo fondo, identificación de líneas y bandas, etc., en resumen, a características del aspecto global que influyen en una correcta interpretación de los datos, y no respecto a parámetros espectrofísicos concretos, de alguna forma ligados a lo que ocurre físicamente en la fuente de radiación, y que serán los tratados en los siguientes apartados. Hay que considerar a priori que nos vamos a ceñir a la obtención de espectros de emisión utilizando fuentes de electrones controlados, y no a otras formas de excitación.

Las espectroscopía de emisión básicamente requiere de los elementos reseñados en el dibujo adjunto, que, en nuestro caso concreto, ya ha sido tratado con detalle en el capítulo anterior, por lo que no vamos a tener en cuenta en nuestro estudio sino aquellos sistemas bien de dispersión, bien de detección aco

plables a una fuente de excitación por electrones, no consideran



do ni espectroscopía de Fourier ni otros métodos interferométricos que se salen de nuestros propósitos (Ref. 6 y 7).

Lo primero que se debe señalar es que tanto la fuente como el dispersor así como el detector son interdependientes, esto es, un dispersor de alta resolución no debe ser utilizado si la fuente es débil y el detector poco sensible, y por otro lado la alta resolución puede ser mal utilizada si las líneas tienen gran anchura intrínseca. Este compromiso entre intensidad y resolución es un tema constante en la espectroscopía, necesario de tener en cuenta en cualquier experiencia.

Otra circunstancia aneja a la anterior, y que no atañe tanto a la bondad instrumental sino a su correcta utilización es la consideración del rango espectral donde se trabaja. Así la zona desde 2000 Å hasta 10000 Å es asequible utilizando óptica de cuarzo en la parte ultravioleta y vidrio en la parte visible e infrarroja, mientras que por debajo de 2000 Å primero el oxígeno del aire y después el cuarzo comienzan a absorber, debiéndose realizar el vacío en el sistema detector, y reemplazarse el cuarzo por otros materiales adecuados, llegando a 1040 Å con fluoruro de litio. Por debajo de 1800 Å las redes son los únicos dispersores de alta resolución utilizables, debiéndose eliminar lentes y espejos, y ya por debajo de 400 Å deben utilizarse redes

de incidencia rasante para superar la baja reflectividad. Por otro lado, con los detectores no hay problema, ya que en el ultra violeta tanto pueden utilizarse métodos fotoeléctricos como fotográficos.

En el otro extremo, es decir, en la región infrarroja la elección entre redes y prismas sigue abierta hasta aproximadamente  $40 \mu\text{m}$ , que es el límite efectivo de la transmisión del vidrio. En esta región preferentemente se utilizan espejos dado que los coeficientes de reflexión son elevados con lo que la pérdida de intensidad es insignificante. Pese a todo, claro está el principal problema en esta región es la baja intensidad con lo que los detectores tienen abundante ruido siendo necesario, a veces, sacrificar resolución en vistas de obtener una buena relación señal/ruido; debido a esto último la espectroscopía de infrarrojo generalmente es de absorción obviando la falta de fuentes con intensidad apreciable. Por otro lado, los requerimientos de vacío no son severos ya que ni el oxígeno ni el nitrógeno absorben siendo, por tanto, únicamente necesario eliminar el vapor de agua y el dióxido de carbono.

A continuación nos centraremos en los tres elementos básicos que aparecían en la figura-bloque anteriormente reseñada, pero circunscribiéndonos únicamente a detectores y elementos dispersores, dado que la fuente, de electrones de energía controlable, ya ha sido abordada en el capítulo anterior; se comenzará por el estudio de los detectores adecuados dentro de cada región, y las ventajas y desventajas que conllevan.

El detector más utilizado en espectrometría hasta muy recientemente ha sido la placa fotográfica, que para emulsiones normales abarca un rango de aproximadamente  $2500 - 7000 \text{ \AA}$ . Emulsiones especiales llegan hasta  $1200 \text{ \AA}$ , ya con muy poca sensibilidad; por otro lado, emulsiones casi totalmente libres de gelatina son sensibles a la región de los rayos X pero con contraste bajo. Consideraciones importantes a la hora de elegir una placa fotográfica adecuada es el contraste, o pendiente de la parte *lineal* de

la curva de respuesta de la placa, y el tamaño del grano, que es tá relacionado con el anterior además de con la resolución al es tar esta afectada por la dispersión de la luz incidente en la emulsión; en general estas características están bien reseñadas por los fabricantes. Ahora bien, problemas adicionales surgen cuando se ha de procesar el negativo por el microdensitómetro que, independientemente de su tediosa interpretación, lleva consigo una gran inseguridad por la dificultad de calibración dado que la sensibilidad no es necesariamente uniforme en toda la pla ca.

En el empleo de detectores fotoeléctricos se han realizado grandes avances en los últimos 30 años, utilizándose más o menos en el mismo rango que las placas fotográficas. Por debajo del límite del cuarzo, 2000 Å, dos adaptaciones son posibles, siendo la más común recubrir la ventana del fotomultiplicador con un material fluorescente, generalmente silicilato sódico, que convierte la luz incidente en luz de longitud de onda suficientemente larga para atravesar la ventana; la eficiencia decrece, per maneciendo constante por debajo de 300 Å. Alternativamente pueden utilizarse fotomultiplicadores abiertos, en una cámara de alto vacío o en un espectrógrafo de vacío; la alta función de traba jo del cátodo impide la utilización para longitudes de onda superiores a 2000/3000 Å, dado que la luz dispersada de mayor longi tud de onda no se detecta.

Una de las principales fuentes de error, si no la princi pal sí la permanente, es la *corriente de oscuridad*, debida a la emisión térmica del cátodo cuando no hay fotones incidentes, pudiéndose reducir por enfriamiento del detector. A niveles bajos de luz es usual discriminar esta corriente modulando la señal de luz y utilizando un amplificador, que es lo que se ha utilizado en el presente trabajo. Por otro lado, la intensidad máxima es limitado por la corriente de saturación del cátodo, normalmente alrededor de  $10^{-7}$  a  $10^{-6}$  A, que presenta unos siete órdenes de magnitud superior al rango de intensidades accesible a la pla

ca fotográfica, además de la gran ventaja de tener una respuesta lineal, la cual favorece enormemente la posibilidad de hacer medidas de intensidad siempre que la fuente sea continua y reproducible en el tiempo. La resolución temporal es de unos pocos nanosegundos.

Dado que tanto el fotomultiplicador como la placa fotográfica son compatibles en el mismo rango de longitudes de onda la elección depende de la experiencia concreta además de las características básicas de todo detector: linealidad de respuesta, rango de actuación, resolución espacial y temporal, y su sensibilidad umbral. Desde el punto de vista mecánico los espectrógrafos de alta resolución son más fáciles de construir que los espectrómetros correspondientes, pero la principal ventaja de las placas es el gran tiempo de exposición accesible a espectros de baja intensidad, junto con el registro simultáneo de gran número de elementos espectrales, lo que fotoeléctricamente únicamente puede ser abordado por la espectroscopía de Fourier, y aun así se requiere una fuente de luz constante en un tiempo apreciable o reproducible en cada impulso. Por otro lado, los fotomultiplicadores son más útiles cuando se necesita un buen tiempo de resolución, por ejemplo en la medida de vidas medias, además de la gran ventaja que supone la respuesta lineal y su gran eficiencia.

Además de los sistemas anteriormente comentados, la detección por fotoionización es posible por debajo de  $1300 \text{ \AA}$  donde la energía del fotón es suficiente ( $> 9 \text{ eV}$ ) para ionizar gases permanentes utilizándose a tal fin cámaras de ionización, para detección continua trabajando en el *plateau* de la curva corriente iónica-voltaje, donde la corriente es proporcional únicamente a la intensidad incidente, con una eficiencia muy elevada en términos de pares de iones por fotón. La visión pulsada del detector es simplemente un contador Geiger. Teniendo en cuenta la baja presión existente, en cualquiera de los dos tipos, la gran dificultad en la región  $1040 \text{ \AA} - 300 \text{ \AA}$  es la inexistencia de material transparente adecuado a este rango. Por debajo de  $300 \text{ \AA}$

la celulosa y películas delgadas metálicas comienzan a transmitir, pudiéndose alcanzar el rango de los rayos X ; dentro de esta misma zona, a longitudes de onda *largas* se utiliza óxido nítrico, y en las *cortas* gases inertes por su elevado potencial de ionización. Se utilizan este tipo de detectores para medir intensidades absolutas y calibrar fuentes patrón en el ultravioleta de vacío.

En la región del infrarrojo existe un problema complejo debido a que a longitudes de onda superiores a  $13000 \text{ \AA}$  los fotones no tienen suficiente energía para expulsar electrones de un fotocátodo o activar una emulsión fotográfica, además de la baja intensidad. Los detectores adecuados en la región problemática,  $1 - 1000 \text{ \mu m}$ , son de dos clases, térmicos y fotoconductores, siendo en ambos casos la respuesta proporcional al poder absorbente, pero mientras que los térmicos miden la razón a la que la energía es absorbida independientemente de su longitud de onda, los fotoconductores mide la razón en que se absorben los fotones,  $d_n/dt = w/h\nu$ , con lo que su respuesta incrementa linealmente con la longitud de onda para una potencia constante. Además los dos tipos de detectores difieren en su tiempo de respuesta intrínseco, esto es, en la velocidad con que responden a los cambios de señal, siendo en los térmicos del orden de milisegundos y de microsegundos para los fotoconductores.

Los detectores térmicos son sensibles en toda la región infrarroja, midiendo los bolómetros la variación de una resistencia con la temperatura, y las termopilas y termopares la fuerza electromotriz inducida. El problema en estos detectores, así como en los fotoconductores, es el ruido por lo que se debe utilizar nitrógeno líquido. Las células fotoconductoras son semiconductores cuya resistencia eléctrica decrece al ser expuestos a la luz, pudiéndose medir como la variación de voltaje en una resistencia puesta en serie con el fotoconductor. Las primitivas células solo podían emplearse en el infrarrojo cercano pero empleando semiconductores con impurezas pueden operar, convenientemente enfriados, hasta  $100 \text{ \mu m}$ .

El problema fundamental, que determina la sensibilidad umbral, como ya se ha dicho es el ruido, que puede tener tres orígenes, fluctuaciones en la fuente, fluctuaciones térmicas y eléctricas en el detector, y fluctuaciones en el circuito amplificador, pudiéndose esta última incorporar en la práctica a las anteriores. Para eliminar las fluctuaciones de la fuente, y de la radiación de fondo, es necesario realizar una modulación en fase, tal que la inversa de la frecuencia,  $1/f \gg$  constante de tiempo del detector. Este sistema aún no elimina las fluctuaciones aleatorias con componentes en un rango de frecuencia igual a la anchura de banda del amplificador utilizado, por lo que adicionalmente se recurre a enfriar el detector, aún no evitándose así la entrada aleatoria de fotones por la ventana de detección. Por otro lado, a mayores frecuencias de radiación las fluctuaciones de la señal contribuyen más, debiendo utilizarse un sistema con haz doble para compensar posibles fluctuaciones. En resumen, lo que debemos tener en cuenta es que mientras en la zona del visible y en el ultravioleta el ruido tiene su origen, mayoritariamente, en los fotones que llegan irregularmente desde el exterior al sistema, por lo que es necesario aislar *ópticamente* a éste, en la zona del infrarrojo, cumplidas las precauciones expuestas, la contribución principal viene del detector, de origen térmico, por lo que es necesario enfriar a éste.

Respecto al elemento dispersor, éste puede operar mediante refracción, difracción o interferencias, correspondiendo respectivamente a la utilización de prismas, redes o interferómetros, siendo en cualquier caso, los elementos más importantes a considerar, el rango espectral, el poder de resolución, de dispersión, y ya de forma operacional, la facilidad en la interpretación de la información obtenida. Respecto al rango espectral, las redes pueden utilizarse prácticamente desde la región de rayos X hasta la de microondas; prismas e interferómetros deben construirse con un sólido transparente, que en el caso del prisma acota globalmente el rango desde  $2000 \text{ \AA}$  a  $40 \text{ \mu m}$ , pudiéndose alcanzar, con dificultad,  $1400 \text{ \AA}$  con prismas de fluorita. Los interferómetros alcan-

zan más que los prismas en el infrarrojo, utilizando láminas delgadas, llegando a la región submilimétrica.

Con relación al máximo poder de resolución, el interferómetro alcanza un orden de magnitud superior a la red, que a su vez alcanza un orden más que el prisma, pero respecto a la facilidad de interpretación de la información suministrada únicamente el prisma da directa y de forma no ambigua un espectro, mientras que con la red aparecen solapamientos de distintos órdenes. El interferómetro de una información asequible únicamente por las técnicas de análisis de Fourier. En adelante nos ceñiremos únicamente a las ventajas/desventajas de la utilización de prismas y/o redes, aunque previamente se tratará el problema de la iluminación y anchura de rendija.

En los espectrógrafos una línea espectral es la imagen de la rendija con una longitud de onda dada, una rendija ancha producirá una línea ancha; estrechando la rendija no decrecerá la anchura de la línea más allá del límite de resolución; en concreto, la anchura de la rendija determinará tanto el flujo total de luz que alcanza el elemento dispersor como la anchura de la línea obtenida, aunque en el flujo total también interviene la forma en que es iluminada la rendija, por lo que para un aprovechamiento máximo de la luz debe penetrar por la rendija de tal forma que la fuente debe subtender con la rendija un ángulo sólido como el que subtiende el colimador y la rendija, esto es, la lente colimadora debe ser totalmente alcanzada por la luz proveniente de la rendija, de tal forma que en el ajuste de los elementos ópticos el eje del cono subtendido sea el eje óptico del sistema; se debe considerar que si se verifica lo anterior el flujo luminoso que alcanza el dispersor no puede incrementarse interponiendo una lente condensadora entre la fuente y la rendija ya que aunque la iluminación aumenta al disminuir el tamaño de la imagen de la fuente se debe tener en cuenta que la irradiación de la imagen nunca pueda exceder la irradiancia del objeto, además de que el flujo que llega al espectrógrafo está determinado por

el producto del área de la rendija, del ángulo sólido subtendido por el colimador y la irradiancia de la fuente, todo ello independientemente de la posible existencia de una lente condensadora, lo cual no excluye lógicamente la presencia necesaria de esta lente para colimar la luz de la fuente sobre la rendija del elemento dispersor; lente cuya posición va en función de sus características propias como del tipo de fuente luminosa y rendija de entrada del espectrógrafo, utilizándose habitualmente con la rendija de entrada del dispersor en el foco de la lente; a bajas intensidades luminosas, como es el caso de este trabajo, para realizar un enfoque preciso es necesario realizar el perfil del haz, localizando la posición que corresponde al máximo.

Pasando a la consideración de un espectrógrafo de prisma, es importante reseñar que dado que su funcionamiento básico es por refracción, la dispersión angular, función de la longitud de onda, es un factor importantísimo, incrementándose rápidamente en la región del espectro electromagnético cercana a la de absorción por el material del prisma; cualquier prisma de vidrio tiene una considerable mayor dispersión que uno de cuarzo en el límite del vidrio, 3700 Å para prismas flint, y 3300 Å para prismas crown. La dispersión angular de un prisma de cuarzo a 2000 Å es aproximadamente igual a la de una red de 1200 líneas/cm utilizada en segundo orden, pero la dispersión de una red varía sin embargo lentamente con la longitud de onda si se utiliza el mismo orden, de tal forma que el rendimiento de un prisma es menor respecto al de la red cuando aumenta la longitud de onda; hay que considerar además que el cuarzo es birrefringente y ópticamente activo respecto a la luz polarizada circularmente.

En la utilización práctica de un dispersor con prisma es conveniente señalar la presencia de aberraciones; entre estas, la curvatura de línea proviene de las dimensiones finitas de los elementos a utilizar, ya que en los bordes de la rendija de entrada la luz que penetra por ellos provoca que la imagen de la rendija forme un arco cuyos extremos estén curvados hacia las longitudes

de onda cortas, no afectando a la resolución salvo que se utilice como elemento detector un fotomultiplicador al que le llegaría la luz por una rendija estrecha. Además de la aberración anterior se deben considerar las producidas por las lentes de colimación y de campo, tomando la aberración cromática una importancia fundamental, compensable por la utilización de placas fotográficas adecuadas. La aberración esférica es despreciable por las pequeñas curvaturas manejadas al igual que la coma.

En resumen, las principales ventajas de los dispersores de prisma sobre los de red cóncava, y no sobre los de red plana, es su astigmatismo cuando se necesita cubrir una placa fotográfica extensa, y no tenga importancia la resolución espacial. Además, en la región del ultravioleta las pérdidas luminosas son menores que en las redes, y adicionalmente el espectro no es ambiguo al no existir el solapamiento de varios órdenes, lo que lleva consigo una gran facilidad en la interpretación de la información. Las desventajas a tener en cuenta es la baja dispersión, y el pequeño poder de resolución comparado con el de las redes, además de su no posible utilización en el infrarrojo y ultravioleta lejanos, y finalmente su escala de longitudes de onda no lineal. Todo lo expuesto hace que, en la práctica, los dispersores de prisma se utilicen en trabajos preliminares.

En relación a los dispersores por red, además de características comparativas con otros ya señalados, es de señalar la ambigüedad del espectro obtenido, de resultas del solapamiento de distintos órdenes, que se puede eliminar mediante la utilización de filtros adecuados, o bien por detectores de sensibilidad restringida al rango de trabajo, lo que puede representar un serio problema en el infrarrojo y ultravioleta lejanos, utilizándose a tal fin prismas como predispersores, y en zonas donde esto no sea posible, filtros especiales en *atmósfera seca*. En relación al poder de resolución es fundamental el grabado de la red y su tamaño, siendo posible un elevado poder de resolución limitado en la práctica por la anchura de la rendija de entrada al dispersor, y lógicamente por

las imprecisiones en el grabado de la red, que contribuyen bien de una forma sistemática o formando un *ruido* de fondo en la luz dispersada, esto último debido a errores aleatorios en el grabado. La utilización de dispersores de red es incuestionable en la región del ultravioleta.

En relación al tratamiento de la información, de la identificación de sus elementos, es preferible que tanto el espectro bajo estudio como el de calibración hayan sido obtenidos por el mismo sistema instrumental, no siendo siempre necesaria una comparación directa entre ambos espectros, pero si lo es en casos donde la fuente sea de baja intensidad, en espectros con pequeñas regiones de continuo, bandas moleculares sin cabezas apreciables, y en espectros de mezclas de gases donde aparezcan varios superpuestos.

## II.2.- TRATAMIENTO DE LAS MEDIDAS DE VIDAS MEDIAS DE NIVELES EXCITADOS DE ATOMOS Y MOLECULAS

En este apartado, y en el siguiente, nos ceñiremos al tratamiento que hay que realizar para la medida de los parámetros moleculares que se han considerado en este trabajo; más aún, nos centraremos en las consideraciones generales a realizar, de resultados de la influencia de procesos secundarios, en la medida de aquellos parámetros con los métodos instrumentales utilizados en este trabajo. En el último capítulo se detallará la aplicación concreta en las medidas realizadas.

La medida de intensidades relativas si ya de por sí interesante en vistas al conocimiento de los espectros considerados, y obtención de información de ellos, lo es aún más en nuestro caso debido a que como se verá seguidamente son datos importantes a evaluar en orden a una medida correcta y precisa de vidas medias y secciones eficaces de excitación, tema principal del presente trabajo. Sin embargo, el tratamiento de datos referentes a su medida, ya ha sido reseñado en el capítulo anterior; las circunstan

cias anejas a considerar lo serán en este apartado y en el siguiente; respecto al tema del presente apartado puede encontrarse gran número de referencias en la reseña 24, donde se tratan además otros métodos de medida diferentes al utilizado en este trabajo.

Como es inmediato deducir de lo expuesto en el capítulo anterior, las curvas que se obtienen experimentalmente representan la variación de la intensidad de una cierta transición con el tiempo transcurrido desde el comienzo de la excitación del gas. La intensidad depende del tiempo únicamente a través de la población del nivel del que parte la transición, con lo que el resultado ideal sería la obtención de una curva de desexcitación exponencial ya que la variación de la población  $N_k$  del nivel excitado, si la intensidad de la transición  $K \rightarrow i$  es dada por  $I_{ki}(t) = N_k(t)A_{ki}$  sería debida únicamente a la desexcitación radiativa espontánea:

$$\frac{dN_k}{dt} = -N_k \sum_i A_{ki} \quad (\text{II.2.1})$$

integrada la expresión anterior:

$$N_k(t) = N_k(0) \exp \left[ - \left( \sum_i A_{ki} \right) t \right] \quad (\text{II.2.2})$$

siendo  $k$  e  $i$  los niveles superior e inferior involucrados en la transición,  $A_{ki}$  la probabilidad de transición espontánea entre ellos,  $N_k(t)$  la población del nivel  $K$  en  $t$ , y  $N_k(0)$  la población en el instante en que cesa la excitación. Si  $\sum_i A_{ki}$  es la probabilidad total de transición desde el nivel  $K$ , la inversa  $\left( \sum_i A_{ki} \right)^{-1} = \tau_k$  sería la vida media de este nivel.

Sin embargo, a veces resultan curvas de desexcitación compuestas por varias exponenciales, pudiendo estar su origen en una mala resolución del monocromador, que permitiría el paso de líneas próximas en el espectro, o bien, que es el caso más frecuente y a veces difícilmente eliminable, por la existencia de procesos secundarios de excitación, anejos a la excitación directa, entre los que son frecuentes la existencia de cascadas radiativas que

pueblen el nivel considerado por transiciones desde niveles superiores, transferencias de excitación por colisiones superelásticas, y efectos de absorción radiativa, entre estos últimos principalmente el denominado atrape resonante. Todos estos procesos secundarios, sus efectos y los métodos adecuados para obtener buenos resultados, los iremos tratando a continuación.

El problema referente a la existencia de cascadas radiativas es quizás el principal problema en la medida de vidas medias (ref. 8). En principio, las cascadas podrían eliminarse utilizando un haz de excitación de electrones monoenergéticos con energía umbral en función del nivel, de tal forma que se excitase este pero ninguno más; lo anterior presenta graves problemas técnicos, junto con el hecho de que la sección eficaz de excitación, como se verá más adelante, a energía umbral suele ser muy baja.

Vamos a suponer el caso de un nivel 1 que se puebla por un lado por excitación directa por el haz de electrones excitador, y por otro lado por cascada radiativa desde un nivel superior, 2, y además por transferencia colisional desde un nivel  $y$ . La desexcitación se efectúa por transición a otros niveles en el mismo átomo o molécula, o por transferencia colisional, con lo que:

$$\frac{dN_1}{dt} = NQ_1J + A_{21}N_2 + C_{y1}N_y - A_1N_1 - C_1N_1 \quad (\text{II.2.3})$$

donde  $N_i$  ( $i = 1, 2, y$ ) representa la población en el nivel correspondiente,  $N$  el número total de átomos por unidad de volumen,  $Q_1$  la sección eficaz de excitación del nivel 1 para la energía de los electrones considerada,  $J$  la densidad de corriente,  $A_{21}$  y  $A_1$  las probabilidades de emisión espontánea para la transición  $2 \rightarrow 1$ , y total del nivel 1, y  $C_{y1}$  y  $C_1$  las probabilidades por transferencia colisional correspondientes. Por otra parte, las expresiones obtenidas para  $C_{y1}$  y  $C_1$  del número de choques eficaces por unidad de tiempo son (ref. 9)

$$C_1 = 4Nq_1 (RT/HM)^{1/2} \quad C_{y1} = 4Nq_{y1} (RT/HM)^{1/2}$$

siendo  $q_1$  y  $q_{y1}$  las correspondientes secciones eficaces efectivas de choque en el proceso, estando en una relación idéntica a la de los pesos estadísticos de los niveles involucrados, siempre que estén cercanos energéticamente, y que  $\Delta M_j = 0, \pm 1$ , regla de selección operativa para estos procesos.

Planteando la ecuación (II.2.3) para el caso de un solo nivel 2 poblando por cascada al nivel 1, tenemos, sin considerar transferencia colisional:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= NQ_1J + A_{21}N_2 - A_1N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= NQ_2J - A_2N_2 \end{aligned} \quad (II.2.4)$$

Ecuaciones válidas para el tiempo  $t_0$  que dura la excitación por electrones. Por otra parte durante la desexcitación  $t > t_0$ :

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= A_{21}N_2 - A_1N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= -A_2N_2 \end{aligned} \quad (II.2.5)$$

Si imponemos la condición de que  $N_1(t=0)=N_2(t=0)=0$ , las ecuaciones (II.2.4) tienen como solución:

$$\begin{aligned} N_1(t) &= \frac{NQ_1J}{A_1} + \frac{A_{21}NQ_2J}{A_1A_2} - \left( \frac{NQ_1J}{A_1} - \frac{A_{21}NQ_2J}{A_1(A_1 - A_2)} \right) e^{-A_1t} \\ t < t_0 & \quad - \frac{A_{21}NQ_2J}{A_2(A_1 - A_2)} e^{-A_2t} \\ N_2(t) &= \frac{NQ_2t}{A_2} (1 - e^{-A_2t}) \end{aligned} \quad (II.2.6)$$

y para las ecuaciones (II.2.5)

$$N_1(t) = \left[ N_1(t_0) - \frac{A_{21} N_2(t_0)}{A_1 - A_2} \right] e^{-A_1(t - t_0)} + \frac{A_{21} N_2(t_0)}{A_1 - A_2} e^{-A_2(t - t_0)}$$

$$N_2(t) = N_2(t_0) e^{-A_2(t - t_0)}$$

y si se sustituyen las expresiones de  $N_1(t_0)$  y  $N_2(t_0)$  deducidas de (II.2.6

$$N_1(t) = \left( \frac{NQ_1J}{A_1} - \frac{A_{21} NQ_2 J}{A_1(A_1 - A_2)} \right) (1 - e^{-A_1 t_0}) e^{-A_1(t - t_0)} + \frac{A_{21} NQ_2 J}{A_2(A_1 - A_2)} (1 - e^{-A_2 t_0}) e^{-A_2(t - t_0)} \quad (\text{II.2.7})$$

Se obtiene pues, una ley de desexcitación compuesta de dos exponenciales, correspondientes a las vidas medias de los dos niveles, el de interés y el que puebla por cascadas. Los efectos de las cascadas radiativas se reconocen por la forma de la curva de desexcitación siendo la corrección relativamente simple si aparece una cascada dominante con una vida media que difiera fuertemente de la del nivel bajo estudio, mientras que si son las dos aproximadamente iguales pueden introducirse errores apreciables en el análisis de las curvas.

De la ecuación (II.2.7) se deduce que la componente debida al nivel 2 será negativa siempre que  $A_1 < A_2$  ( $\tau_1 > \tau_2$ ), es decir, la componente debida al nivel que puebla por cascada es subtractiva siempre que la vida media del mismo sea inferior a la vida media del nivel poblado. En general, la proporción en la que intervienen cada una de las componentes exponenciales depende de las poblaciones iniciales de los correspondientes estados, que son a su vez función de las condiciones de excitación y de las correspondientes probabilidades de transición.

El error introducido por la presencia de varias exponenciales en la determinación de vidas medias es difícil de evaluar; cada caso debe tratarse separadamente pero normalmente su contribución al error total es la más importante; este inconveniente está a veces compensado por la información que proporciona sobre los niveles excitados superiores al bajo estudio. Hay veces que existiendo una única componente larga lleva asociada una vida media que por un lado aumenta con la energía de excitación, y por otro lado no puede ser atribuida a ninguna transición conocida, lo que lleva a la conclusión de que debe ser el resultado de la composición de múltiples cascadas con lo que nos encontraríamos en lo tratado en el párrafo inmediatamente anterior.

Un resultado análogo al obtenido anteriormente se obtendría si incluyésemos los términos de población colisional dando lugar a una exponencial más, relacionada con la vida media del estado que pueba por colisión, y así el término en  $C_1$ , de la expresión (II.2.3), de desexcitación por colisión, hace que se obtenga en lugar de

$$e^{-A_1 t}, \quad e^{-(A_1 + C_1)t}, \quad \text{y de} \quad e^{-A_2 t}, \quad e^{-(A_2 + C_{21})t}$$

lo cual cuando  $C_1$  es comparable a  $A_1$ , y  $C_{21}$  a  $A_2$ , puede falsear la medida de la vida media del estado 1, y 2 acortándolas.

Tanto el término en  $C_1$  y  $C_{y_1}$  dependen de la presión, puesto que como se indicó ya, dependen del número de átomos o moléculas por unidad de volumen, por lo que para comprobar la influencia de la transferencia por colisión en la experiencia es necesario realizar medidas a diferentes presiones y, dentro de esto, a las más bajas posibles preferentemente (refs. 10 y 11).

En las ecuaciones de población expuestas anteriormente no se han introducido factores responsables de los efectos de ab-

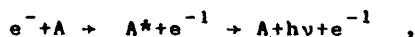
sorción, de los que el más importante y frecuente es el denominado atrape resonante, que consiste en la captura de líneas resonantes en el seno de un gas, esto es, un fotón correspondiente a una transición de un nivel excitado al fundamental tiene gran probabilidad de ser absorbido por átomos o moléculas no excitados, escapando únicamente al fin de muchas absorciones y emisiones sucesivas, prolongándose de este modo el tiempo durante el que algún átomo o molécula se encuentra en el nivel resonante original, aumentando por tanto la vida media aparente; es inmediato deducir que el fenómeno anterior es favorecido con el aumento de la densidad de átomos o moléculas presentes en la cámara de excitación, observándose por tanto una variación con la presión de la vida media aparente (Refs. 12, 13, 14 y 15); además de la presión influye también el *tamaño óptico* del gas a excitar, por lo que se debe trabajar para evitar los efectos correspondientes en regiones ópticamente delgadas, jugando un papel importante la relación entre las dimensiones lineales de la cámara, haz excitador y región de observación. El efecto del atrape resonante puede representarse por un parámetro, función de lo anteriormente reseñado, promedio de considerar el atrape según dos modelos; en uno los átomos o moléculas excitados por la radiación atrapada radian desde el eje de la cámara de colisión, el haz de electrones, subestimando la probabilidad de escape de la radiación al existir también átomos en las paredes de la cámara. El otro modelo considera que la excitación directa se redistribuye de igual forma que los átomos o moléculas excitados por la radiación atrapada, sin considerar para nada que los átomos o moléculas excitados por los electrones estarán preferentemente a lo largo del haz. La importancia del atrape resonante se reduce si el estado más bajo no es el fundamental o si el estado superior cae al fundamental con una pequeña razón de ramificación (Ref. 44). El efecto es menos importante para moléculas aún cuando el nivel más bajo sea un rotacional del estado electrónico-vibracional fundamental ya que la probabilidad de que una molécula se encuentre en un nivel rotacional particular es usualmente del orden de  $10^{-1}$  o menor, excepto en casos de moléculas sencillas, y también

debido a que la desexcitación desde el nivel excitado tendrá generalmente varias vías para pasar a niveles rotacionales-vibracionales más bajas.

La corrección a realizar en casos en donde se aprecia una variación sistemática de la vida media con la presión tiene dos aspectos, según crezca o disminuya aquella. Así si la vida media disminuye con la presión, lo cual implica la existencia de desdoblamiento colisional, si admitimos una relación directa entre la probabilidad de emisión y la presión, representando  $\frac{1}{\tau}$  en función de la presión debe salir una recta, que extrapolada a presión nula no suministraría el valor correcto de la vida media. Si la vida media aumenta con la presión, lo cual implica la existencia de atrape resonante u otros efectos secundarios, la corrección teórica es complicada por lo que a la hora de analizar los datos disponibles se eliminan las medidas a presiones elevadas, dejando únicamente los referentes a bajas presiones, más fiables en las condiciones de excitación existentes, y que no son alterados sustancialmente por los complejos cálculos a realizar en un tratamiento teórico.

### II.3.- TRATAMIENTO DE LAS MEDIDAS DE SECCIONES EFICACES

Como es sabido, en colisiones inelásticas electrón-átomo o electrón-molécula el parámetro fundamental es la sección eficaz de colisión, que se define como el número de átomos o moléculas excitados que se producen para una densidad de corriente  $J$  elect/cm<sup>2</sup>s en la unidad de tiempo; esto es, si en la colisión



el número de átomos, o moléculas,  $A$  en el estado fundamental, en  $t = 0$  s, es  $N_A$ /cm<sup>3</sup>, tendremos que si  $Q_{AA^*}$  es la sección eficaz de excitación  $dN_{A^*}/dt = Q_{AA^*} J N_A - 1/\tau N_{A^*}$ , este último término proveniente de la desexcitación. Si integramos la ecuación anterior,

con condiciones iniciales  $N_A(t = 0) = N_A$ ,  $N_{A^*}(t = 0) = 0$ , y si consideramos  $t \gg \tau$ , tendremos finalmente que  $N_{A^*}(t = \infty) = \tau J Q_{AA^*} N_A$ .

A partir de la expresión anterior es de donde se desprende el método más usual de medir secciones eficaces, el método óptico, ya que la intensidad de luz proveniente de la desexcitación desde un estado excitado,  $A^*$ , hasta un estado  $K$ , que puede ser el fundamental, será:

$$I_{A^* \rightarrow K} = A_{A^*K} N_{A^*} = A_{A^*K} \cdot \tau_{A^*} J Q_{AA^*} N_A = \frac{A_{A^*K}}{\sum_{j < A^*} A_{A^*j}} Q_{AA^*} J N_{A^*},$$

y por tanto pudiéndose determinar el producto

$$B_{A^*K} = \frac{A_{A^*K}}{\sum_{j < A^*} A_{A^*j}} Q_{AA^*},$$

al ser el resto de las magnitudes accesibles a una medida directa donde el primer factor recibe el nombre de razón de ramificación de la transición  $A^* \rightarrow K$ ,  $B_{A^*K}$ ; hay que remarcar que  $B_{A^*K} Q_{AA^*}$  no es la sección eficaz absoluta, sino la parcial para provocar la transición  $A^* \rightarrow K$ .

Otro método de determinación, que no es el utilizado en el presente trabajo, consiste en realizar un análisis energético en una dirección dada, pudiéndose definir una sección eficaz diferencial  $dQ_{AA^*}/d\Omega$ , cuya determinación y posterior integración a todo el espacio nos suministraría  $Q_{AA^*}$ ; la característica que hace a este método poco aconsejable es que las medidas son globales, esto es, no tenemos en cuenta el estado excitado concreto en que quedan los átomos o moléculas, en la región de excitación.

Lo referido anteriormente en el método óptico se complica ligeramente cuando se considera la excitación de moléculas, dando lugar a la aparición de varias secciones eficaces: óptica, de nivel vibracional, etc. (Ref. 16), con la introducción de los nive-

les vibracionales, rotacionales y electrónicos, pero en general subsiste un idéntico problema, y es que lo que es directamente accesible al experimentador es la medida de la intensidad de la transición seleccionada cuyo origen es el nivel de interés, más aún, es la variación de esta intensidad con la energía de excitación, lo que se denomina función de excitación, llevando problemas consigo como la presencia de cascadas, la posibilidad de varios canales de desexcitación, el atrape resonante, la población por colisión, la posible anisotropía del campo de radiación, etc.; todos los problemas referidos, y su incidencia en la medida de secciones eficaces, se irán tratando en este apartado.

En primer lugar vamos a considerar el tratamiento de las influencias de cascadas radiativas (refs. 4, 17, 18 y 19), que es semejante al que hay que realizar en presencia de líneas o bandas no resueltas, aunque en el caso de cascadas la desexcitación del nivel en estudio está correlacionada con la del nivel superior, mientras que en el segundo caso se trata de dos procesos independientes. Las consideraciones hechas en el apartado anterior son obviamente asumidas en este tratamiento.

Consideremos por tanto, un nivel  $j$  cuya desexcitación vamos a estudiar, pero que se puebla con cascadas radiativas desde un nivel superior  $k$ ; si en  $t = 0$  se tuvo lugar la excitación, en  $t > 0$ :

$$\frac{dN_j}{dt} = N_k A_{kj} - N_j A_j \quad (\text{II.3.1})$$

La ecuación anterior, tiene como condiciones iniciales  $N_j(t=0) = N_j^0$ , y claro está,  $N_k = N_k^0 A_{kj} e^{-t/\tau_k}$ , por lo que de resultados de integrar (II.3.1):

$$N_j(t) = \beta e^{-t/\tau_j} + \gamma_k e^{-t/\tau_k} \quad (\text{II.3.2})$$

$$\beta = N_j^0 - \gamma_k \quad (II.3.3)$$

$$\gamma_k = N_k^0 A_{kj} \tau_j (1 - \tau_j/\tau_k)^{-1}$$

En  $t = 0$  S la población del nivel  $j$  tendrá su origen en la excitación directa más los efectos de cascada, esto es:

$$N_j^0 = N_j^* + N_{k_0}^0 A_{kj} \tau_j,$$

por lo que

$$N_j^* = N_j^0 - N_{k_0}^0 A_{kj} \tau_j = N_j^0 - \gamma_k (1 - \tau_j/\tau_k) = \beta + \gamma_k \tau_j/\tau_k \quad (II.3.4)$$

que representa la población en  $t = 0$  S proveniente directamente de la excitación directa. Por otro lado se definen, por las siguientes expresiones:

$Q_j^*$  = sección eficaz aparente para poblar el nivel  $j$  por cualquier medio; es lo que se mediría directamente.

$Q_j$  = sección eficaz aparente para poblar el nivel  $j$  por excitación directa.

$Q_k$  = sección eficaz aparente para poblar el nivel  $k$  por excitación directa.

$$N_j^0 = J \rho \tau_j Q_j^* \quad ; \quad N_{j^*}^0 = J \rho \tau_j Q_j \quad ; \quad N_{k_0}^0 = J \rho \tau_k Q_k$$

donde  $J$  es la densidad de corriente, y  $\rho$  la densidad del gas. Obviamente si no existiesen cascadas  $Q_j^* = Q_j$ .

Si consideramos lo anterior, y (II.3.4), definiendo los coeficientes:

$$f_\beta = \frac{\beta}{N_{j_0}^0} \quad ; \quad f_k = \frac{\gamma_k}{N_{j_0}^0} \quad ; \quad f_\beta + f_k = 1$$

$$\frac{N_{j*}}{N_{j^0}} = f_{\beta} + f_k \frac{\tau_j}{\tau_k} = \frac{Q_j}{Q_j'}$$

o bien:

$$Q_j = Q_j' \left( f_{\beta} + f_k \frac{\tau_j}{\tau_k} \right),$$

y en el caso más general, cuando existan varios niveles superiores origen de las cascadas:

$$Q_j = Q_j' \left( f_{\beta} + \sum_k \frac{\tau_j}{\tau_k} \right) \quad (\text{II.3.5})$$

tal que  $f_{\beta} + \sum_k f_k = 1$ ;  $f_{\beta}$  y  $f_k$  representan respectivamente las fracciones de la desexcitación global del nivel  $j$  debidas a la población por excitación directa y por cascadas desde niveles superiores.

Además, teniendo en cuenta la expresión que da el valor de  $Y_k$ , y la definición de  $f_k$ , tendríamos

$$Q_k = Q_j' (1 - \tau_j/\tau_k) / B_{kj} \quad (\text{II.3.6})$$

donde  $B_{kj} = A_{kj}\tau_j = A_{kj} / \sum_{i<j} A_{ji}$ , es la razón de ramificación correspondiente.

Por otro lado, ya que la desexcitación medida proviene tanto de la población por excitación directa como de la proveniente de cascadas, la sección eficaz medida  $Q_j'$  será mayor que la de excitación directa y este término adicional vendría en función tanto de la sección eficaz de excitación de niveles superiores, que originarían las cascadas, como de las razones de ramificación de estos niveles respecto al nivel bajo estudio, esto es:

$$Q_j' = Q_j + \sum_k Q_k B_{kj} \quad (\text{II.3.7})$$

donde se consideraría que el nivel  $k$  se puebla a su vez directamente.

Si  $\tau_k \gg \tau_j$ ,  $\beta$  nos representaría la densidad de átomos en un nivel excitado  $j$  producidos por excitación directa, y  $\gamma_k$  una medida de la contribución de las cascadas. Por otro lado si  $\tau_k = \tau_j$ , al no poderse resolver bien las componentes,  $f_\beta$  incluye tanto la contribución directa como de las cascadas, pudiendo en este caso cometerse grandes errores.

Lo anteriormente visto se traduce en la práctica en que a energías lejanas del umbral de excitación aparecen picos en la función de excitación, originados por la presencia de cascadas, debiéndose realizar para la corrección consecuente un análisis temporal de la transición a la energía donde aparecen los picos, con lo que tendríamos una curva de desexcitación con varios componentes, con ordenadas en el origen el valor del logaritmo neperiano de las intensidades de las transiciones presentes, dado que las intensidades son proporcionales a las respectivas poblaciones, con lo que se aplicaría, para el caso de una cascada ya vista:

$$Q_j(\text{exc. directa}) = Q'_j(\text{medida}) \left| \frac{I_j}{I_j + I_k} + \frac{I_k}{I_j + I_k} \frac{\tau_j}{\tau_k} \right|$$

En general, la contribución por cascadas varía con la energía, así varíe la función de excitación de los niveles que las originan. Si variase la intensidad de la cascada con la presión se debería a que en origen existe transferencia colisional por lo que es imperativo medir a bajas presiones, evitando así mismo el atrape resonante.

La técnica de resolución temporal es un método simple y útil para aislar, identificar y medir cualitativamente los efectos de los mecanismos secundarios de excitación, por lo que puede utilizarse efectivamente en conjunción con las medidas de intensidades para determinar las secciones eficaces de excitación directa.

Vamos a tratar seguidamente las correcciones a realizar debidas a polarización de la radiación en la medida de secciones ef

caces de excitación. Es obvio que cuando medimos, como es el caso del presente trabajo, en una dirección bien determinada respecto al eje de excitación, solo tenemos acceso a la radiación emitida en un ángulo sólido bien determinado,  $\Omega$ , mientras que los átomos o moléculas emiten en todas las direcciones. Si esta emisión es realmente isótropa no había porqué preocuparse en principio, observando una fracción  $\Omega/4\pi$  de la intensidad total; ahora bien, en realidad existe anisotropía al existir una dirección bien definida en el espacio, la del haz de electrones incidentes. Si consideramos una transición entre dos estados, con números cuánticos  $M_J$  bien definidos, y si nos centramos en emisión dipolar eléctrica, tenemos las expresiones bien conocidas de la distribución angular de la intensidad

$$\begin{aligned} \Delta M_J = 0, & \quad I(\theta) \propto \text{sen}^2\theta \\ \Delta M_J = \pm 1 & \quad I(\theta) \propto (1 + \text{cos}^2\theta) \end{aligned}$$

donde  $\theta$  es el ángulo definido por el haz de electrones y la dirección de observación.

Teniendo en cuenta lo anterior, y considerando que la intensidad observada según un ángulo  $\theta$  será debida a todas las posibles transiciones existentes, podemos expresar esta como:

$$I(\theta) = I_{\parallel}(90^\circ) \text{sen}^2\theta + I_{\perp}(90^\circ)(1 + \text{cos}^2\theta) \quad (\text{II.3.8})$$

donde  $I_{\parallel}(90^\circ)$  e  $I_{\perp}(90^\circ)$  son las intensidades observadas con un ángulo de  $90^\circ$  y con el vector campo eléctrico polarizado paralela y perpendicularmente al haz de electrones, por tanto, la intensidad no es isótropa, al ser función tanto del ángulo como de la polarización, pudiéndose hablar a veces de *isotropía* en átomos con acoplos LS y en estados S, o con electrones incidentes de muy alta energía, capaces de romper el acoplo LS y desproveer al número cuántico  $M_J$  de sentido físico.

La intensidad total puede obtenerse integrando (II.3.8)

$$I_{\text{total}} = \int I(\theta) d\Omega = \frac{8\pi}{3} |I_{\parallel}(90^\circ) + 2I_{\perp}(90^\circ)|$$

definiéndose la polarización  $P(\theta)$  como:

$$P(\theta) = \frac{I_{\parallel}(90^\circ) \sin^2\theta - I_{\perp}(90^\circ)(1 + \cos^2\theta)}{I_{\parallel}(90^\circ) \sin^2\theta + I_{\perp}(90^\circ)(1 + \cos^2\theta)}, \quad (\text{II.3.9})$$

siendo el parámetro a manejar en realidad  $P(90^\circ)$ , con lo que:

$$I_{\parallel} = \frac{1 + P(90^\circ)}{1 - P(90^\circ)} I_{\perp},$$

y por tanto

$$I(\theta) = \frac{2(1 - P(90^\circ) \cos^2\theta)}{1 - P(90^\circ)} I_{\perp};$$

sustituyendo en la expresión de la intensidad total:

$$I(\theta) = \frac{I_t}{4} \frac{(1 - P(90^\circ) \cos^2\theta)}{(1 - 1/3 P(90^\circ))}.$$

Si  $P(90^\circ) = 0$  ( $I_{\parallel} = I_{\perp}$ ) tenemos que  $I(\theta) = I_t/4\pi$ , esto es, se puede considerar a la radiación isótropa, pero también si el ángulo de observación es tal que  $\cos^2\theta = 1/3$  ( $\theta = 54^\circ 44'$ ). De cualquier otra forma en que se realice la medida se ha de conocer previamente  $P(90^\circ)$  e introducir correcciones adecuadas, importantes cerca del umbral de excitación y en la observación de la estructura fina de la función de excitación, pero no a energías alejadas del umbral como ha sido nuestro caso. Una corrección inmediata es la utilización de polarizadores, evaluándose la pérdida de intensidad en un 35%.

La corrección a realizar para detección fotoeléctrica vamos a tratarla seguidamente. Si se parte de la ecuación que da el balance de población de los estados a excitar, considerando que no existe atrape resonante, ni transferencia colisional, ni cas cadas radiativas, será:

$$Q_j J N_o = N_j A_j$$

donde  $Q_j$  es la sección eficaz por excitación desde el fundamental hasta el nivel  $j$ ,  $N_o$  es la población del estado fundamental y  $A_j$  la probabilidad de transición total del nivel  $j$ . Si consideramos que  $B_{jk} = A_{jk}/A_j$ , donde  $B_{jk}$  es la razón de ramificación

$$Q_j J N_o = N_j A_{jk} / B_{kj} \quad (\text{II.3.10})$$

Dado que  $N_j A_{jk}$  es la intensidad (en fotones por segundo) de la transición  $j \rightarrow k$ , y que se puede expresar como

$I_{jk} = C_1(j, \theta) I_{\text{fot}}(\theta, j) f_p(\theta, j)$ , donde  $C_1(j, \theta)$  es la eficiencia del sistema detector,  $I_{\text{fot}}(\theta, j)$  es la intensidad del impulso por el fotomultiplicador, observando la radiación con un ángulo  $\theta$ , y  $f_p(\theta, j)$  la corrección por polarización,

$|1 - P(90^\circ) \cos^2 \theta| / |1 - 1/3 P(90^\circ)|$ . Estas magnitudes son todas conocidas, con lo que si definimos  $Q''(\theta, j) = Q_j / f_p(\theta, j)$  y considerando la expresión (II.3.10):

$$Q_j J N_o = \frac{C_1(\theta, j) I_{\text{fot}}(\theta, j) f_p(\theta, j)}{B_{jk}}, \quad \delta$$

$$Q''(\theta, j) = \frac{Q_j}{f_p(\theta, j)} = \frac{C_1(\theta, j) I_{\text{fot}}(\theta, j)}{J N_o B_{jk}}$$

donde  $Q''(\theta, j)$  es la sección eficaz aparente, la que se mide directamente sin ningún tipo de correcciones, y  $Q_j$  la sección eficaz de excitación corregida únicamente de los efectos de polarización (Ref. 20).

El tratamiento de las correcciones por transferencia colisional (Ref. 21) es semejante al estudiado en el apartado anterior, en cuanto a la conveniencia de trabajar a bajas presiones, compatibles con una buena resolución, y realizar extrapolaciones a presión nula cuando se observe variación de la sección eficaz con la presión.

Otros problemas ligados a la medida son entre otros los siguientes; es necesario determinar con precisión la presión, con una calibración con manómetros de mercurio absolutamente calibrados, con cuidado de no contaminar el sistema; también hay que considerar la necesidad de medir exactamente la corriente de electrones, con vistas a tener en cuenta la falta de monocromatismo junto con posibles variaciones de la geometría del haz, que produciría una distorsión en la función de excitación, lo que lleva a la conveniencia de medir a un ángulo de  $90^\circ$ , formado por el haz y la rendija de entrada al dispersor, a fin de captar aquellas irregularidades, siempre la misma región de excitación. Las anteriores consideraciones no anulan el hecho de que si la medida es dilatada las condiciones en la cámara de excitación varíen de alguna forma, aún en pequeña magnitud, lo cual lleva a la necesidad de que en la medida se tenga un punto de referencia, que suele escogerse en el máximo de función de excitación, a fin de corregir los efectos de aquellas posibles variaciones y normalizar todos los datos a este punto referencial, normalización que puede acoplarse automáticamente al sistema experimental mediante un potencial de referencia (Ref. 22).

Además de lo ya expuesto hay que considerar, en cuanto disposición de los electrodos en la cámara de excitación, dos circunstancias cuasi-inevitables como son las penetraciones de campo y los potenciales de contacto de los electrodos intermedios, que contribuyen a una disminución de la monocromaticidad del haz electrónico, induciendo un gradiente de energías que da lugar a una respuesta distinta del detector según la región del haz, y a no poder apreciar la estructura fina de la función de excitación además de provocar un desplazamiento en el umbral; hay que considerar también la presencia de cargas de espacio, debida a los electrones del haz, electrones secundarios e iones presentes, que dan lugar a diferencias de potencial evaluados, Ref. 22, en  $\Delta V = -0.09 I_{\text{elect.}} \sqrt{V}$ , que aunque a energías lejanas del umbral se compensan, la de los electrones con las de los iones positivos formados, distorsionan, aplanándola, la función de excitación.

Los electrones secundarios pueden evitarse con una adecuada geometría de los electrodos, junto con un recubrimiento de estos por una disolución de grafito.

Todo lo expuesto explica, en gran parte, la falta de acuerdo entre los resultados experimentales y teóricos en el tema de las secciones eficaces de excitación, aparte de las dificultades propias del cálculo (extrapolaciones, elección de las funciones de onda, etc.), errores que se amplían cuando se trata de niveles electrónicos en que no es posible una excitación directa desde el fundamental (p. ej. los tripletes del He) donde es necesario admitir la existencia de efectos *colectivos* (p. ej. transferencias colisionales de excitación), las discrepancias se centran fundamentalmente en la determinación de valores absolutos, como en dependencias con las energías, sobrestimando todas las aproximaciones teóricas, a energías cercanas al umbral, las medidas experimentales, donde están presentes los últimos efectos comentados. Un estudio exhaustivo de lo tratado en este apartado puede encontrarse en la Ref. 23. En el último capítulo de este trabajo se reseñarán en concreto las medidas realizadas junto con sus circunstancias anejas, y el método utilizado con su problemática asociada, si no en instrumentación sí en cuanto metodología empleada.

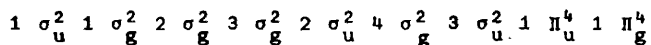
## CAPITULO III

NATURALEZA DE LA MOLECULA DE CO<sub>2</sub> , Y DE SU ESPECTRO  
DE EXCITACION POR ELECTRONES

En este capítulo nos vamos a ocupar de la descripción de los sistemas espectrales bajo estudio, y de la estructura molecular que les da origen, junto con otros sistemas de posible aparición en nuestros registros espectrométricos.

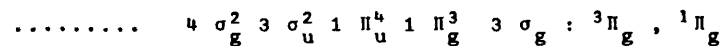
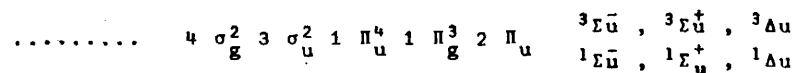
III.1.- ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL CO<sub>2</sub> Y CO<sub>2</sub><sup>+</sup>.

1. El dióxido de carbono es una molécula lineal, triatómica y simétrica; a través de un cálculo de la energía de los orbitales más un estudio de la estructura electrónica realizado por Mulliken (Ref. 25) se ha establecido que la configuración electrónica en el estado fundamental está compuesta por 22 electrones de valencia distribuidos de la forma:



que corresponde a un término electrónico  $\chi^1 \Sigma_g^+$ .

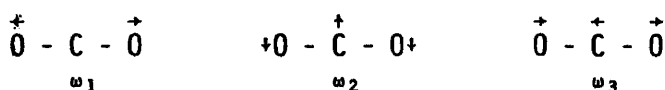
Los primeros estados excitados, junto con los términos correspondientes son:



Los orbitales  $4 \sigma_g$  ,  $3 \sigma_u$  ,  $1 \pi_u$  son orbitales enlazantes, estos, representan altas probabilidades de encontrar los electrones

correspondientes en la región de bajo potencial de los núcleos; el resto de los orbitales son autienlazantes, representando una baja probabilidad de localización de los electrones en la zona citada anteriormente. Para los tres orbitales enlazantes la energía electrónica correspondiente es menor que para los átomos que forman la molécula con una separación infinita, formando un estado molecular estable. Salvo para las referencias específicas, de lo tratado en este último párrafo se puede encontrar un amplio tratamiento general en las referencias (26), (27) y (28).

Si se tiene en cuenta que la molécula es triatómica lineal tendrá tres grados de libertad de traslación y dos de rotación, con lo que finalmente dispondrá de cuatro grados de libertad vibracionales, exhibiendo únicamente tres modos fundamentales de vibración al ser uno de ellos degenerado, el correspondiente a vibraciones de la molécula en dos planos mutuamente perpendiculares; en el dibujo que sigue sería el correspondiente a  $\omega_2$ .



$\omega_1$  sería un modo de vibración de tracción longitudinal simétrico;  $\omega_2$  sería un modo de vibración flexor y  $\omega_3$  sería de tracción longitudinal antisimétrico.

Por consiguiente la energía potencial será función de cuatro coordenadas, acostumbrándose a hacer las dos coordenadas ligantes nulas, y considerando, por consiguiente, el movimiento rígidamente ligado aleje de simetría, con lo que la energía potencial sería función únicamente de las distancias internucleares.

Para representar la energía potencial cerca del mínimo lo más sencillo es utilizar una función suma de dos funciones de Morse, una para cada enlace interatómico, despreciando las vibraciones flexoras:

$$V = D \{ |1 - e^{-\beta(r_1 - r_{10})}|^2 + |1 - e^{-\beta(r_2 - r_{20})}|^2 \}$$

observando que para  $r_{10} = r_{20}$ , valores de equilibrio, tenemos:

$$\begin{aligned} V \rightarrow D & \quad \text{si} \quad r_1 = \infty \quad \text{ó} \quad r_2 = \infty \quad \text{y} \quad r_2 = r_{20} \quad \text{ó} \quad r_1 = r_{10} \\ V \rightarrow 2D & \quad \text{si} \quad r_1 = r_2 = \infty \end{aligned}$$

Es obvio que la función anterior es una aproximación muy burda, existiendo funciones más representativas dadas por Pliva y Lippincott, teniendo en cuenta la anarmonicidad de las vibraciones, aún cuando no se consideren los más altos niveles vibracionales.

En orden a obtener características del espectro vibracional y electrónico de la molécula se han venido utilizando varios métodos de cálculo, siendo el de más reciente aplicación el denominado LCAO - MO (Linear calculation of Atomic Orbitals to obtain Molecular Orbitals). Para aplicar el referido método se establece un sistema de ejes de la forma:

$$0 \begin{array}{c} \overset{+x}{r_2} \\ \leftarrow C \rightarrow \\ \underset{0}{r_1} \end{array} 0 + Z$$

expresando el potencial en función de las coordenadas citadas, tomando en primer lugar un polinomio de segundo grado, sin tener en cuenta la anarmonicidad, de la forma:

$$\Delta E = K_{11}(\Delta r_1)^2 + K_{11}(\Delta r_2)^2 + K_{12}(\Delta r_1)(\Delta r_2) + K_3(r_0 \Delta \theta)^2$$

correspondiendo las variaciones de las coordenadas a la situación de energía mínima. Los coeficientes  $K_{ij}$ , de dimensiones fuerza/longitud, corresponderían a:

- 2  $K_{11} + K_{12}$  : constante de fuerza para la tracción simétrica
- 2  $K_{11} - K_{12}$  : constante de fuerza para la tracción antisimétrica
- $K_{33}$  : constante de fuerza para la tracción flexora.

Una vez realizado el cálculo con la función anterior se corregirían los resultados anteriores por los efectos derivados de la anarmonicidad, habiendo llegado finalmente (Ref. 29), a los resultados:

$$\omega_1 = 1285.5 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_2 = 667.3 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_3 = 2349.3 \text{ cm}^{-1}$$

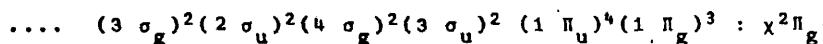
Además se ha hallado que el mínimo global energético se encuentra para una estructura lineal simétrica, tal que  $r_1 = r_2 = r_0 = 1.16 \text{ \AA}$ . El potencial de ionización es de  $\approx 14 \text{ eV}$ . Se ha encontrado que existe una polarización de los electrones hacia los núcleos de oxígeno, siendo las cargas netas parciales de  $0.7971|e|$  y  $-0.398|e|$  para el átomo de carbono, y los dos de oxígeno respectivamente. Debido a la simetría molecular no existe dipolo permanente.

Finalmente dado que los términos vibracionales, en  $\text{cm}^{-1}$ , pueden expresarse como

$$G(v) = \sum_i^N \omega_{e_i} (v_i + \frac{1}{2}) + \sum_{i=1}^N \sum_k^N \chi_{e_{ik}} (v_i + \frac{1}{2})(v_k + \frac{1}{2})$$

y teniendo en cuenta los valores obtenidos para  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_3$ , existen niveles cuasicoincidentes para  $(v_1 = 1 ; v_2 = v_3 = 0)$  y  $(v_1 = v_3 = 0 ; v_2 = 2)$  dándose una degeneración accidental, la llamada degeneración de Fermi, entre dos niveles vibracionales, manifestándose en la existencia de un mutuo desplazamiento.

2. El ión positivo del dióxido de carbono es una molécula lineal, triatómica y simétrica. Su estructura es  $(O - C - O)^+$ , siendo la distancia  $(O - C)$  de  $1,777 \text{ \AA}$ , en el estado fundamental. La configuración electrónica en el término fundamental, y el término electrónico correspondiente, son:



y los primeros estados excitados, respectivamente:

$$\dots (4 \sigma_g)^2 (3 \sigma_u)^2 (1 \pi_u)^3 (1 \pi_g)^4 : A^2 \pi_u$$

$$\dots (4 \sigma_g)^2 (3 \sigma_u) (1 \pi_u)^4 (1 \pi_g)^4 : B^2 \Sigma_u^+$$

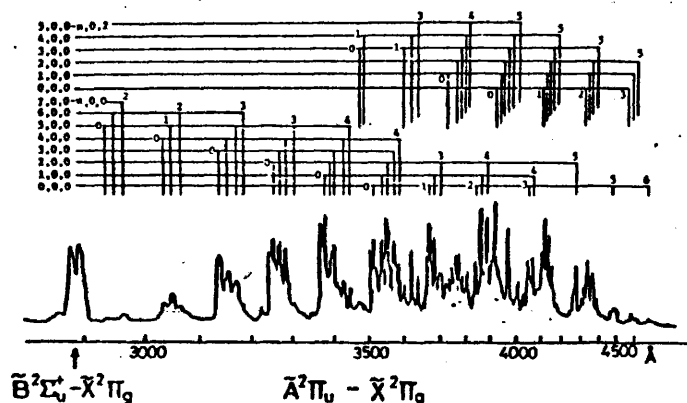
Dada la estructura del  $CO_2$  en el estado fundamental, reseñada en la sección anterior, observamos que para la formación, por colisión con electrones, de los primeros estados excitados del  $CO_2^+$  se requiere expulsar un electrón  $1 \pi_u$  y uno  $3 \sigma_u$ , para los estados A y B respectivamente, por lo que se necesita una menos aproximación del electrón incidente que la necesaria para expulsar un electrón  $1 \pi_g$  y formarse consiguientemente el estado fundamental del ión. Por tanto siempre que se excite al  $CO_2$  por encima del umbral de ionización del  $CO_2$ , 14 eV, se obtendrán estados excitados del ión, con potenciales umbrales de 17,3 eV para el  $A^2 \pi_u$ , y 18,1 eV para el  $B^2 \Sigma_u^+$ . Se ha observado la existencia de un tercer estado excitado,  $^2 \Sigma_g^+$ , situado  $45320 \text{ cm}^{-1}$  por encima del  $\chi^2 \pi_g$ , que correspondería a la expulsión de un electrón  $4 \sigma_g$  del  $CO_2$ .

El  $CO_2^+$  tiene una estructura vibracional, en cuanto modos normales, análoga a la del  $CO_2$ . En el caso de vibraciones simétricas, en las que los núcleos de oxígeno exteriores se mueven respecto a un centro de masas estacionario, el sistema puede reemplazarse por un oscilador de masa reducida 32 u.a.m., este modo desprecia las vibraciones no simétricas en base a lo cual se han realizado cálculos de la estructura vibracional (refs. 30 y 31).

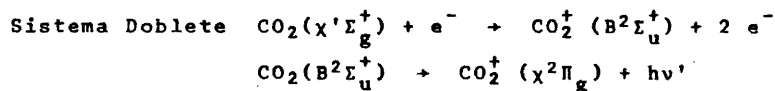
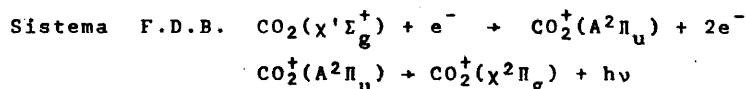
### III.2.- EXCITACION POR ELECTRONES DEL $CO_2$

El dióxido de carbono ha sido excitado por un haz electrónico de energía controlable, lo que permite variar las condiciones de excitación a fin de disponer de aquellas que sean óptimas para la obtención de medidas adecuadas. En el último capítulo se detallarán más concretamente ajustadas a cada caso particular.

Mediante la excitación e ionización simultáneas del  $\text{CO}_2$  se forman los estados excitados del  $\text{CO}_2^+$ ,  $A^2\Pi_u$  y  $B^2\Sigma_u^+$ , que en emisión posterior al fundamental dan lugar a los sistemas Fox-Duffendack-Barker (en adelante, F.D.B.), en el visible y ultravioleta cercano, y Doblete, en el ultravioleta cercano. El espectro de ambos sistemas conjuntamente sería básicamente (la notación del dibujo será explicado más adelante):



Los procesos de excitación serían:



Aparte de los sistemas espectrales señalados, que surgen de la ionización del  $\text{CO}_2$  es posible la disociación del  $\text{CO}_2$ , en  $\text{CO} + \text{O}$ , aún en condiciones de alta presión que favoreciese la existencia de recombinaciones, aunque estas condiciones de excitación serían perjudiciales para la medida de vidas medias y secciones eficaces de excitación; lo anterior lleva consigo que es posible la presencia de sistemas provenientes del  $\text{CO}$  y  $\text{CO}^+$  en procesos de excitación del  $\text{CO}_2$ ; evidentemente la presencia de sistemas derivados de la excitación de moléculas

ajenas a la presencia de  $\text{CO}_2$ , tal como  $\text{N}_2$ , y sí efecto de fu gas en el sistema de vacío o impureza del gas utilizado, es también posible, aunque en este último caso se han cuidado al máximo las condiciones experimentales a fin de evitar su presencia perturbadora. A continuación vamos a considerar pues, los sistemas espectrales provenientes de la excitación del  $\text{CO}^+$ , y del  $\text{CO}_2^+$ , objeto prioritario de este trabajo.

### III.2.1.- *Sistemas espectrales del $\text{CO}^+$*

Nos vamos a ceñir únicamente a sistemas espectrales del  $\text{CO}^+$  cuyas bandas tengan intensidad apreciable, de tal forma que su presencia sea más fácilmente detectable siempre y cuando las condiciones experimentales lo propicien; nos restringiremos al rango de longitudes de onda entre  $25000\text{\AA}$  y  $5000\text{\AA}$  (Ref. 7).

#### a) Sistema $B^2\Sigma^+ + \chi^2\Sigma^+$

Este sistema, llamado primer Sistema Negativo, aparece frecuentemente en la región de luminosidad del cátodo en un tubo de descarga con  $\text{CO}$  o con  $\text{CO}_2$ . También aparece en descarga sobre  $\text{CO}_2$  conteniendo helio, y en general es frecuente que aparezca como impureza en tubos de descarga y en bombardeo por electrones.

Aparece como un conjunto de bandas de cabeza individual degradadas hacia el rojo. En el rango establecido anteriormente aparecen desde  $2352\text{\AA}$  hasta  $3152.7\text{\AA}$ , alcanzando su máximo en dos grupos de bandas comprendidas entre  $2445.8\text{\AA} - 2504.6\text{\AA}$  y  $2550.3\text{\AA} - 2680\text{\AA}$ .

Debido al rango de espectro electromagnético este sistema es perfectamente identificable tanto debido a su baja inten

sidad como por estar situado en una zona, sus bandas más intensas, no alcanzable por sistemas del  $\text{CO}^+$  como se verá más adelante.

b) Sistema  $A^2\Pi \rightarrow \chi^2\Sigma^+$  .

Este sistema, llamado *Cola de cometa*, es sin duda el más importante y estudiado del  $\text{CO}^+$  . En 1908 A. de la Pluvinel y Baldet descubrieron algunas bandas, hasta ese momento desconocidas, en el espectro del cometa Morehouse; posteriormente Fowler fue capaz de identificar las bandas con otras que se habían observado en tubos de descarga en CO a baja presión. Se observa este sistema en tubos de descarga en CO o en  $\text{CO}_2$  a baja presión, también se observa en excitación electrónica y en tubos de descarga conteniendo helio con una traza de CO .

Comprende 32 grupos de bandas situadas entre 3080 Å y 6400 Å teniendo cada grupo cuatro cabezas degradadas hacia el rojo, siendo el primer borde un poco más débil que los otros tres. De las cuatro cabezas, las correspondientes a la rama Q se encuentran espaciadas de 5 a 1.5 Å hacia el rojo de cada cabeza R . Normalmente las cabezas Q son bastante más intensas que las R pero generalmente están enmascaradas por el solapamiento de las líneas de la rama R .

Este sistema es sin duda la impureza más frecuente en las condiciones de excitación este trabajo, alcanzando su máximo entre 4249 Å y 4274 Å , y entre 3997 Å y 4020 Å , esta última de menos intensidad; son también apreciables las bandas situadas en 4539.4 Å - 4565.8 Å y en 3777.8 Å - 3795.8 Å . En resumen pueden decirse que es un sistema bastante identificable tanto por lo estudiado que ha sido como por la gran intensidad que presentan.

d) Sistema  $B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$

Este sistema, llamado Baldet-Johnson, aparece en tubos de descarga conteniendo helio con una traza de  $CO_2$  y en bombardeo electrónico sobre  $CO$  siendo un sistema típico de alta presión. Está bien desarrollado a presiones del orden de 5 mmHg y es menos visible a 10 mmHg, decreciendo su intensidad según disminuya la presión, desapareciendo prácticamente por debajo de 50 micrones aún aumentando el voltaje.

El sistema es una intercombinación entre los niveles iniciales del Primer Sistema Negativo y del *Colale omega*, ambos del  $CO^+$ ; consiste en bandas cada una de las cuales tienen cuatro cabezas con pequeña separación, y degradadas hacia el violeta, y formadas por líneas numerosas y muy próximas.

En los espectros tomados en este trabajo aparece este sistema pero no de forma sistemática, se trabajó fundamentalmente a baja presión, con lo que en cada banda no aparecen todas las cabezas más intensas como podría ser esperado, aunque si se identifican algunas de las bandas más intensas aún considerando el rango de presiones utilizadas lo que podría parecer indicar que el bombardeo de  $CO_2$  por electrones favorece la aparición de este sistema en condiciones desfavorables a su aparición si se trabajase con monóxido de carbono puro.

### III.2.2.- Sistemas espectrales del $CO_2$

Vamos a considerar los sistemas provenientes del  $CO_2$  sin considerar disociación sin ionización.

El sistema menos observable es el correspondiente a la transición  $B^1A_u + \chi^1E_g^+$  en el  $CO_2$ , llamado *espectro de llamas del CO*; fue atribuido al  $CO_2$  por Kondratyev habiéndolo observado primeramente Dixon en el espectro que aparece en la lu

miniscencia diferida del cátodo en un tubo de descarga con  $\text{CO}_2$ . Está compuesto por gran cantidad de bandas estrechas, no claramente degradadas en una dirección, sobre un fondo continuo. El sistema aparece más intensamente entre  $3500 \text{ \AA}$  y  $5000 \text{ \AA}$ , con un máximo a  $4200 \text{ \AA}$ , favoreciendo su aparición las bajas presiones.

Dado que en el primer estado excitado la molécula está fuertemente curvada ( $\theta = 122^\circ \pm 2^\circ$ ), la transición desde el mínimo de este estado involucra a niveles vibracionales del estado fundamental muy altamente excitados lo que da lugar a que sus bandas aparezcan en el ultravioleta cercano y visible, por lo que considerando las características físicas del sistema y la resolución con que se cuenta se han identificado la casi totalidad de las bandas más intensas, de muy baja intensidad en comparación con las pertenecientes a sistemas que detallaremos a continuación, y que serán las tratadas en este trabajo, por lo que la influencia del sistema del  $\text{CO}_2$  es prácticamente despreciable.

### III.2.3.- Sistemas espectrales del $\text{CO}_2^+$

Dado que en este trabajo se han utilizado energías elevadas respecto a los potenciales umbrales de los estados electrónicos del  $\text{CO}_2^+$ , señalados en el primer apartado de este capítulo, es evidente que el aporte fundamental proviene de los sistemas del  $\text{CO}_2^+$ , y realmente el presente trabajo está centrado en ellos. Si recordamos que los dos estados excitados del  $\text{CO}_2^+$  son  $B^2\Sigma_u^+$  y  $A^2\Pi_u$ , y el fundamental,  $X^2\Pi_g$ , tendremos dos posibles sistemas espectrales, aparte del derivado de la transición desde el nivel  $^2\Sigma_g^+$  pero que caería fuera del rango espectral estudiado ( $2500 \text{ \AA} - 5000 \text{ \AA}$ ).

a) Sistema  $B^2\Sigma_u^+ + \chi^2\Pi_g$  .

Este sistema, llamado Doblete, aparece en el rango 2850 Å - 2900 Å , en el ultravioleta cercano (Ref. 32). Tiene una visualización muy clara como dos bandas estrechas muy intensas, semejantes formalmente a líneas atómicas, siendo en realidad cada una de ellas un doblete muy cerrado, situadas en 2881.8 Å - 2884.5 Å y 2895.1 Å - 2897.5 Å . El sistema surge de la transición ya citada con variación nula del número cuántico vibracional simétrico, correspondiendo la cabeza centrada en 2882 Å a la transición  $B^2\Sigma_u^+ + \chi^2\Pi_{3/2g}$  , y la centrada en 2896 Å a la  $B^2\Sigma_u^+ + \chi^2\Pi_{1/2g}$  ; todas las demás cabezas son también progresiones con  $\Delta v_1 = 0$  , apareciendo menos intensamente como una degradación del doblete preponderante hacia el ultravioleta. El hecho de que este sistema sea más intenso, a igualdad de condiciones experimentales, que el otro sistema del  $CO_2^+$  daría pie para que se utilizase como test de comprobación de la existencia de  $CO_2$  pero, en el caso de radiación extraterrestre dada que su presencia ocurre en el ultravioleta es difícil para un observatorio terrestre visualizar el sistema, por lo que se utiliza en realidad el sistema F.D.B.

b) Sistema  $A^2\Pi_u + \chi^2\Pi_g$  .

Este sistema, llamado Fox-Duffendack-Barker (F.D.B.), (Refs. 33, 34, 35 y 36) aparece cuando un gas que contenga  $CO_2$  e incluso  $CO$  , se excita mediante una descarga, observándose en el electrodo negativo. También aparece con una traza de  $CO_2$  en presencia de helio y neón; generalmente surge el sistema junto con bandas pertenecientes al  $CO$  y  $CO^+$  , y al sistema Doblete del  $CO_2^+$  , en la región 2900 Å - 5000 Å , con un tipo de bandas estrechas y degradadas hacia el rojo, estando las bandas individuales fuertemente solapadas debido al hecho de que el desdoblamiento spin-órbita en las bandas individuales es del mismo orden de magnitud que la separación entre miembros cercanos de cada secuencia

vibracional, lo cual dificulta enormemente una adecuada resolución.

El sistema F.D.B. fue observado repetidamente pero siempre existieron dudas acerca de su emisor hasta que los que hoy día dan su nombre al sistema, en 1927 y más tarde, en 1931, Smyth, mostraron que pertenecía a una molécula triatómica,  $\text{CO}_2$  o más probablemente  $\text{CO}_2^+$ . En 1932 Schmid estudió el rango 3200 Å - 3900 Å mostrando que las bandas más intensas poseen únicamente dos ramas, que a su vez son de dos clases: *vacilantes* (Staggering) y *novacilantes* (non-staggering), no mostrando ambos tipos un efecto Zeeman apreciable hasta 2800 gauss. El adjetivo *vacilante* Schmid lo adjudica a bandas con dobletes de niveles similares a los producidos por la duplicación- $\Lambda$ , junto a una ausencia de niveles alternados debido a la simetría de la molécula, manifestándose como un desplazamiento apreciable de las líneas rotacionales de su posición media. La estructura simple de las bandas mostraba hasta ese momento que el emisor triatómico era lineal, tanto en un estado excitado como en el fundamental. En 1933 Schmid operando en el mismo rango espectral que anteriormente, concluyó que probablemente todas las bandas muestran *vacilación* si las obtenemos con buena resolución. En el mismo año Roy y Duffendack estudiando los potenciales de ionización en el sistema Doblete, anteriormente citado, demostraron que el  $\text{CO}_2^+$  era la molécula emisora del sistema F.D.B.

Mulliken estudió las estructuras del  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}_2^+$  (Ref. 25), demostrando que el estado fundamental del  $\text{CO}_2^+$  era el  $^2\Pi_g$ , y el primer estado excitado  $^2\Pi_u$ , estando el  $^2\Sigma_u^+$  un poco más elevado. En 1941 Mrozowski, en colaboración con Bueso-Sanhellí, estudió detenidamente el sistema F.D.B. mostrando que surge de la transmisión  $^2\Pi_u \rightarrow ^2\Pi_g$ , correspondiendo las bandas a dos tipos de transiciones,  $(v_1, 0, 0) \rightarrow (v_1', 0, 0)$  y  $(v_1, 0, 0) \rightarrow (v_1', 0, 2)$ , donde los tres números vibracionales corresponden a los tres modos fundamentales de vibración, siendo el segundo tipo de bandas mucho menos intenso que las del segundo tipo, y quizás por eso menos abundante experimentalmente. Otros tipos de transiciones tienen una contribución totalmente despreciable (Refs. 34 y 37).

Si se considera además el tipo de transición,  $2\Pi+2\Pi$ , y que el emisor es triatómico lineal y simétrica, se puede asemejar la transición al caso en que el emisor sea diatómico, por lo que si se considera la regla de selección  $\Delta\Omega = 0$ , donde  $\Omega$  es la proyección del momento angular total de la molécula sobre un eje, las transiciones  $2\Pi_{3/2}^{++} \rightarrow 2\Pi_{1/2}$  están prohibidas, Ref. (27); en principio no existe diferencia entre una banda de rotación-vibración y una electrónica, observándose un doblete de líneas que aumenta con grandes números cuánticos debido a la superposición de bandas correspondientes a las transiciones  $2\Pi_{1/2u} \rightarrow 2\Pi_{1/2g}$  y  $2\Pi_{3/2u} \rightarrow 2\Pi_{3/2g}$ .

Un análisis pormenorizado de las distintas transiciones vibracionales, y de las bandas a que dan lugar, puede encontrarse en los artículos de Mrozowski ya citados, que fueron la aportación básica sobre el tema, aunque únicamente fiables en las transiciones  $(v'00) \rightarrow (v''00)$ . Estudios posteriores respecto a la asignación de la transición correspondiente a cada banda pueden encontrarse en las refs. 30, 31, 38, 39, 40, 41, 42 y 43. Si utilizamos la notación  $2\Pi_{\Omega}(v'v'')$  como indicadora de la transición  $2\Pi_{\Omega u}(v'00) \rightarrow 2\Pi_{\Omega g}(v''00)$ , y con asterisco,  $2\Pi_{\Omega}^*(v'v'')$ , para la transición  $2\Pi_{\Omega u}(v'00) \rightarrow 2\Pi_{\Omega g}(v''02)$ , se pueden señalar como bandas más intensas 2962 Å,  $2\Pi_{1/2}(7,2)$ , 3049 Å  $2\Pi_{1/2}(5,1)$ , 3133 Å  $2\Pi_{3/2}(3,0)$ , 3254 Å  $2\Pi_{1/2}(2,0)$ , 3370 Å  $2\Pi_{3/2}(1,0)$ , 3378 Å  $2\Pi_{1/2}(1,0)$ , 3545 Å  $2\Pi_{1/2}(2,2)$ , 3674 Å  $2\Pi_{1/2}(0,1)$ , 3852 Å  $2\Pi_{1/2}(0,2)$ , 4122 Å  $2\Pi_{1/2}^*(2,3)$  y 4140 Å  $2\Pi_{3/2}^*(3,4)$ .

Globalmente considerado el espectro de emisión del  $\text{CO}_2^+$  en la zona del visible está compuesto por grupos de bandas perfectamente identificables, con una característica común a todas las bandas que forman cada grupo, y que consiste en que aún correspondiendo algunas de ellas a transiciones involucrando niveles vibracionales diferentes de los estados  $\Lambda^2\Pi_u$  y  $\chi^2\Pi_g$  sin embargo la diferencia,  $\Delta v = (v' - v'')$ , es constante para todas las bandas de cada grupo. En la zona de 2900 Å aparece el primer grupo, con bandas con  $\Delta v = 5$ , y sucesivamente según se pro-

gresa hacia el visible van apareciendo grupos con diferencias sucesivas de  $\Delta v = 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4, -5, -6$ . A partir del grupo con  $\Delta v = -1$ , en un rango del orden de  $3650 \text{ \AA}$ , empiezan a aparecer de forma nítida bandas correspondientes a transiciones involucrando el número cuántico vibracional asimétrico,  $(v'00) \rightarrow (v''02)$ , con una característica común también, y es que aparecen a su vez agrupadas las bandas con idéntico  $\Delta v^* = v_1' - v_1''$ , e incluidos estos grupos en los correspondientes a transiciones  $(v_1'00) \rightarrow (v_1''00)$ , estando estas últimas, dentro del grupo conjunto, en la zona de longitudes de onda más cortas, y mostrando una intensidad paulatinamente decreciente de grupo a grupo, mientras que la intensidad de las bandas correspondientes a transiciones  $(v_1'00) \rightarrow (v_1''02)$  van creciendo en intensidad comparativamente a las bandas correspondientes a transiciones  $(v_1'00) \rightarrow (v_1''00)$ . Además, en cada grupo conjunto se verifica el hecho de que  $\Delta v|_{\text{simét}} - \Delta v^*|_{\text{antisimét.}} = -2$ , relacionado con el hecho del valor fijo que toma en las transiciones *antisimétricas* el número cuántico vibracional antisimétrico en el estado fundamental,  $\chi^2 \pi_g$ . La extrapolación de este hecho posibilita la predicción de la existencia de bandas correspondientes a transiciones *antisimétricas* en los grupos con  $\Delta v = 5, 4, 3, 2, 1$ , en la zona del ultravioleta cercano, con una intensidad muy débil lo que ha hecho de que hasta ahora no hayan sido detectadas, pero que sí contribuyen con un solapamiento adicional a la buena resolución de estos grupos. En las Figs. 21, 22 y 23 se muestran tres espectros diferentes de excitación del  $\text{CO}_2^+$  tomados en condiciones experimentales distintas en los que se detalla lo anteriormente expuesto y sobre los que se volverá en el próximo capítulo a la hora de explicar la medida de intensidades relativas y secciones eficaces.

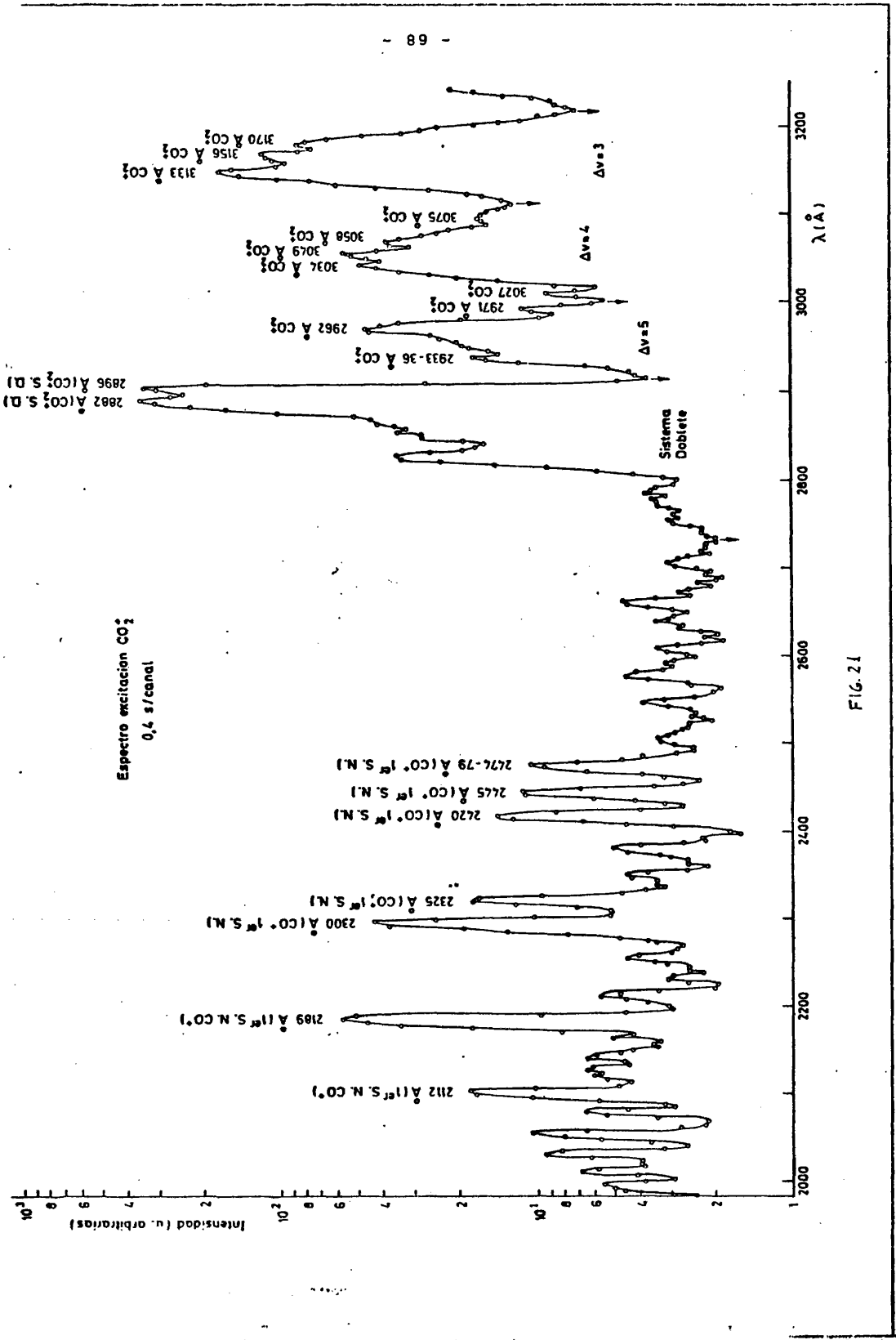


FIG. 2.1

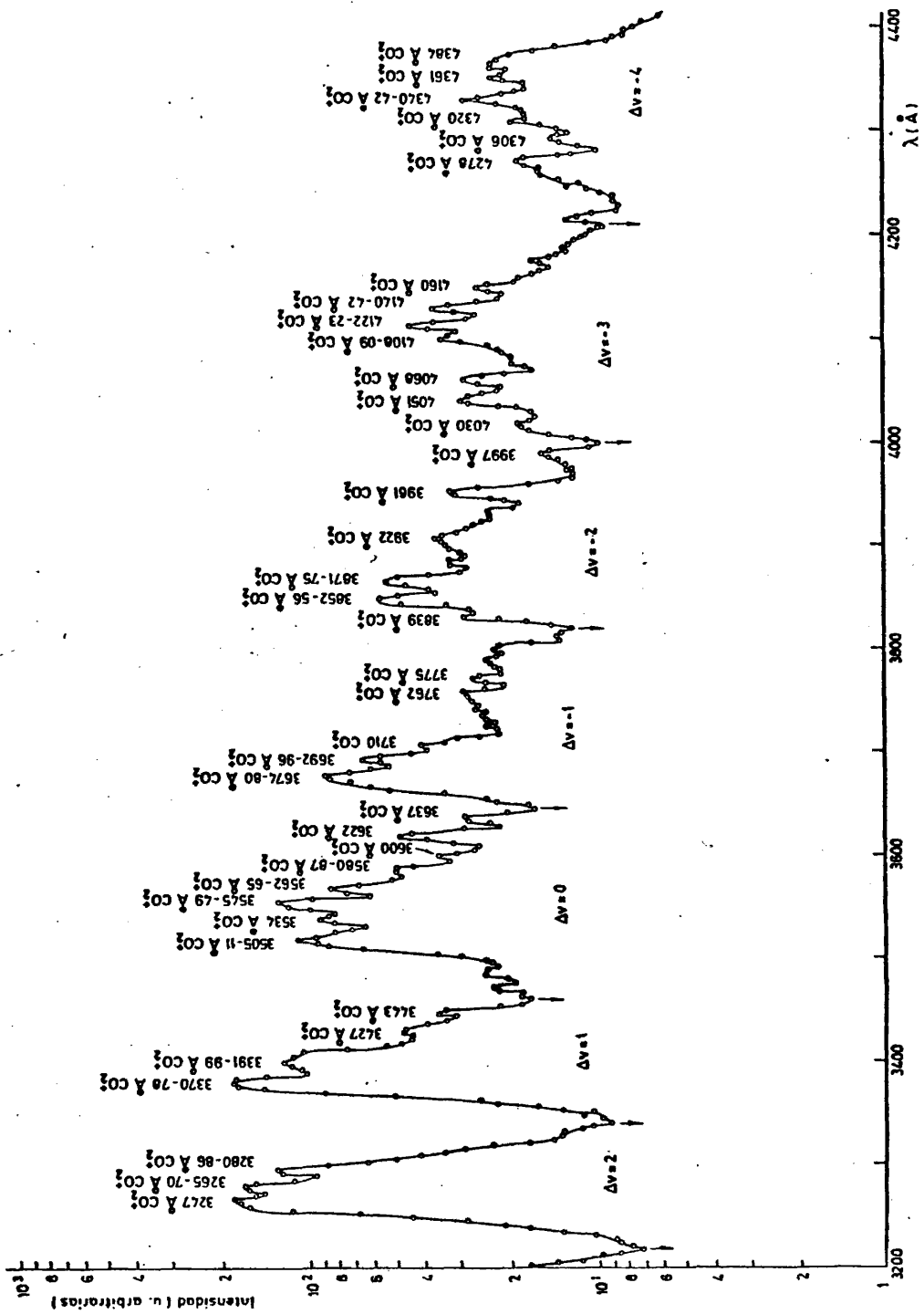


Fig. 2.1



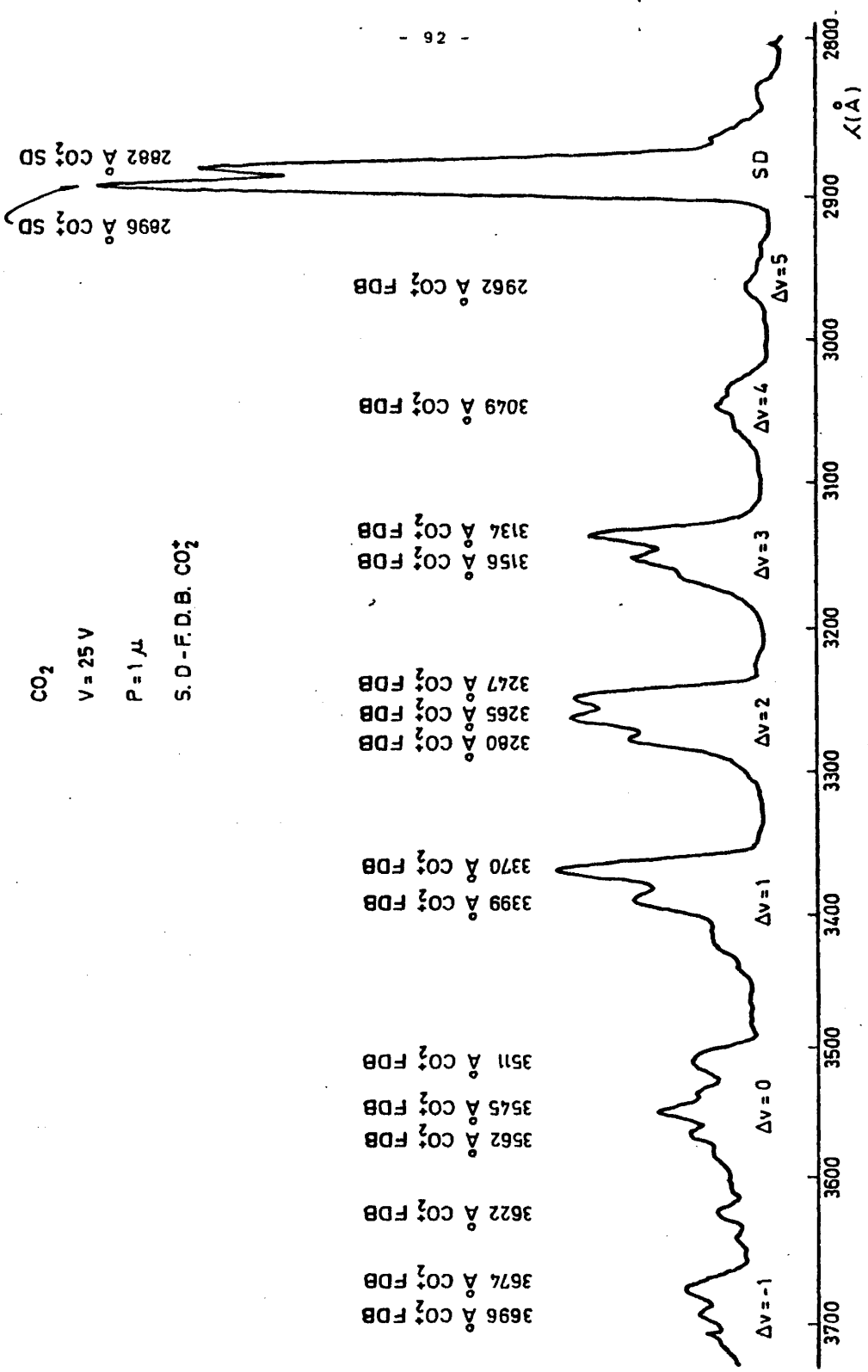


FIG. 22

CO<sub>2</sub>  
14 eV  
P > 1 μ  
3<sup>rd</sup> S.P. CO

- 93 -

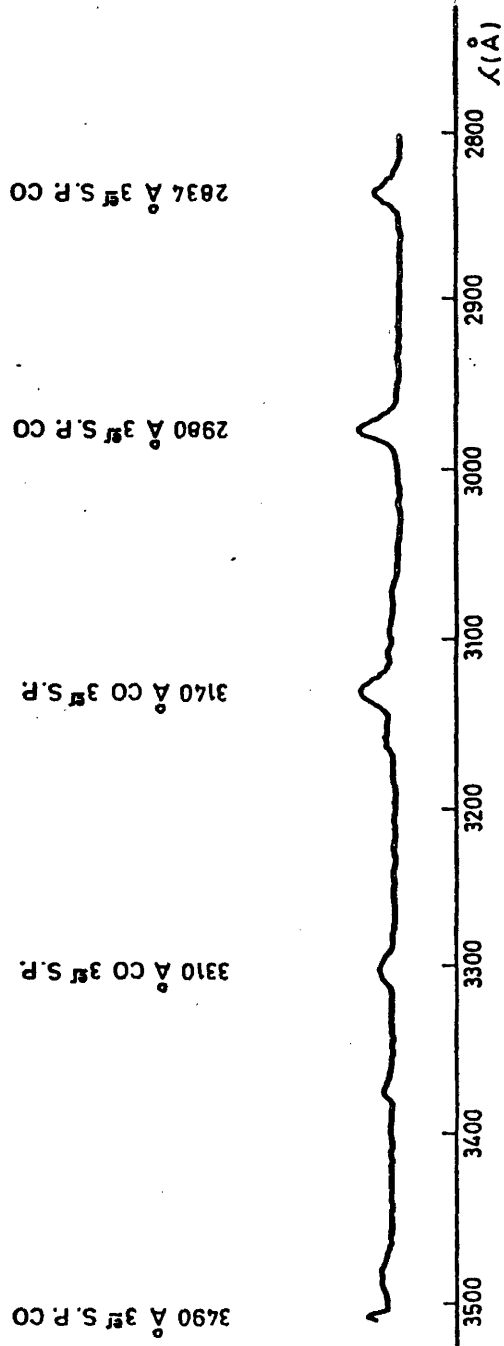


FIG. 23

## CAPITULO IV

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este último capítulo se van a abordar los resultados experimentales obtenidos en las medidas realizadas, siguiendo la pauta marcada por la propia racionalización de las medidas a realizar: en primer lugar se tratará de la medida de vidas medias de los estados electrónicos del  $\text{CO}_2^+$  y su posible variación con las condiciones experimentales de excitación, junto con la posible dependencia con el número cuántico vibracional de los niveles, datos de importancia fundamental para abordar en segundo lugar el estudio del espectro de excitación del  $\text{CO}_2^+$ , con un estudio de intensidades relativas, a fin de encarar finalmente la medida de funciones de excitación, paso previo a la medida de secciones eficaces absolutas de excitación. Junto con las medidas realizadas y resultados obtenidos en la última fase citada se mostrará el método utilizado, que dada su novedad se ha preferido enmarcar en este último capítulo dentro del cuadro general de la experiencia completa.

#### IV.1.- VIDAS MEDIAS DE LOS ESTADOS $2\Sigma_u^+$ Y $2\Pi_u$ DEL $\text{CO}_2^+$ .

En el presente apartado se tratarán los resultados obtenidos en la medida de vidas medias de niveles vibracionales de los estados excitados del  $\text{CO}_2^+$ , habiéndose utilizado tal como se explicó en capítulos anteriores, el método de coincidencias retardadas; junto con la exposición de los resultados obtenidos se hará un estudio de estas en relación a las obtenidas en los trabajos más recientemente publicados.

En primer lugar se tratará el estado  $A^2\Pi_u$ , más complejo, estudiando las posibles variaciones de la vida media con la presión, número cuántico vibracional, y número cuántico de momento angular total. Posteriormente se tratará de forma análoga lo refe

rente al estado  $B^2 \sum_u^+$  .

#### IV.1.1.- Sistema F.D.B. (estado $A^2 \Pi_u$ ) .

En las medidas a describir en el presente apartado se ha seguido la siguiente sistemática: se han realizado en 20 bandas (Tabla IV-1) elegidas tanto en virtud de su intensidad, a fin de tener una buena relación señal/ruido, como del número cuántico vibracional del nivel excitado desde el que tiene lugar la transición correspondiente. En las medidas de cada banda se han utilizado distintas condiciones de excitación, de presión y energía, en vistas a observar posibles variaciones de la vida media; en concreto, se ha medido en un rango de presiones de 1 mTorr a 10 mTorr y a energías de excitación de 85 y 150 eV . En la medida se ha tenido un especial cuidado en la evaluación del fondo, de gran importancia en este tipo de experiencias, y en la determinación correcta de las posibles variaciones de la población del nivel bajo estudio no debidas a excitación directa que puedan falsear las medidas a la hora de ajustar las curvas de desexcitación del nivel. En el caso de que existan bandas muy próximas, como ocurre en un total de 15 bandas, se ha medido en el máximo de la más intensa asignando la vida media a esta última, que correspondería a las marcadas por una coma en la tabla IV-1. A continuación se van a ir mostrando separadamente los distintos niveles vibracionales medidos en el estado  $A^2 \Pi_u$  y las correspondientes conclusiones.

TABLA IV-1

Bandas del sistema F.D.B. en las que se midió la vida media.

2959/62	Å	${}^2\Pi_{3/2}$	, 1/2	(7,2)
3034	Å	${}^2\Pi_{1/2}$	(4,0)	
3044/49	Å	${}^2\Pi_{3/2}$	, 1/2	(5,1)
3058/63	Å	${}^2\Pi_{3/2}$	, 1/2	(6,2)
3133/40	Å	${}^2\Pi_{3/2}$	, 1/2	(3,0)
3165	Å	${}^2\Pi_{3/2}$	(5,2)	
3247/54	Å	${}^2\Pi_{3/2}$	, 1/2	(2,0)
3280/86	Å	${}^2\Pi_{3/2}$	, 1/2	(4,2)
3370/78	Å	${}^2\Pi_{3/2}$	, 1/2	(1,0)
3400/13	Å	${}^2\Pi_{3/2}$	, 1/2	(3,2)
3505/11	Å	${}^2\Pi_{3/2}$	, 1/2	(0,0)
3528/34	Å	${}^2\Pi_{1/2}$ (1,1), ${}^2\Pi_{3/2}$ (2,2)		
3545/49	Å	${}^2\Pi_{1/2}$ (2,2), ${}^2\Pi_{3/2}$ (3,3)		
3669/74	Å	${}^2\Pi_{3/2}$	, 1/2	(0,1)
3696	Å	${}^2\Pi_{3/2}$	(2,3)	
3871/75	Å	${}^2\Pi_{1/2}$ (1,3), ${}^2\Pi_{3/2}$ (2,4)		
3961	Å	${}^2\Pi_{1/2}^*$	(3,3)	
4108/09	Å	${}^2\Pi_{3/2}^*$ (1,2), ${}^2\Pi_{1/2}^*$ (0,1)		
4122	Å	${}^2\Pi_{3/2}^*$	(2,3)	
4140/42	Å	${}^2\Pi_{3/2}^*$ (3,4), ${}^2\Pi_{1/2}^*$ (2,3)		

NOTA: a) Por  ${}^2\Pi_{k/2}$  (n,m) se entiende una transición:

$$A^2\Pi_{k/2} u \rightarrow X^2\Pi_{k/2} , (n,0,0) \rightarrow (m,0,0) , k = 1,2$$

b) Por  ${}^2\Pi_{k/2}^*$  (n,m) se entiende una transición:

$$A^2\Pi_{k/2} u \rightarrow X^2\Pi_{k/2} , (n,0,0) \rightarrow (m,0,2) , k = 1,2$$

c) En aquellas bandas no resueltas se asigna el valor a la banda señalada con una coma, presumiblemente la más intensa

Nivel  $v' = 0$ .

Se ha medido en las bandas con longitud de onda,  $3669/74 \text{ \AA}$ ,  $2\pi_{3/2, 1/2} (0,1)$  y  $3505/11 \text{ \AA}$ ,  $2\pi_{3/2, 1/2} (0,0)$ .

En la banda  $3505/11 \text{ \AA}$  se ha medido a 5 mtorr y 1 mtorr con energías de 85 eV y 140 eV. Los valores medios obtenidos son:

5 mtorr :  $(116,2 \pm 2,9)$  ns

Fig. 24

1 mtorr :  $(106,3 \pm 3,1)$  ns

En la banda  $3669/74 \text{ \AA}$ ,  $2\pi_{3/2, 1/2} (0,1)$  se ha medido en 10 mtorr, 5 mtorr y 1 mtorr, a energías de 85 eV y 140 eV. Los valores medios obtenidos son:

10 mtorr :  $(122,0 \pm 2,3)$  ns

5 mtorr :  $(121,2 \pm 2,2)$  ns

Fig. 25

1 mtorr :  $(110,4 \pm 2,7)$  ns

3511 Å CO<sub>2</sub>

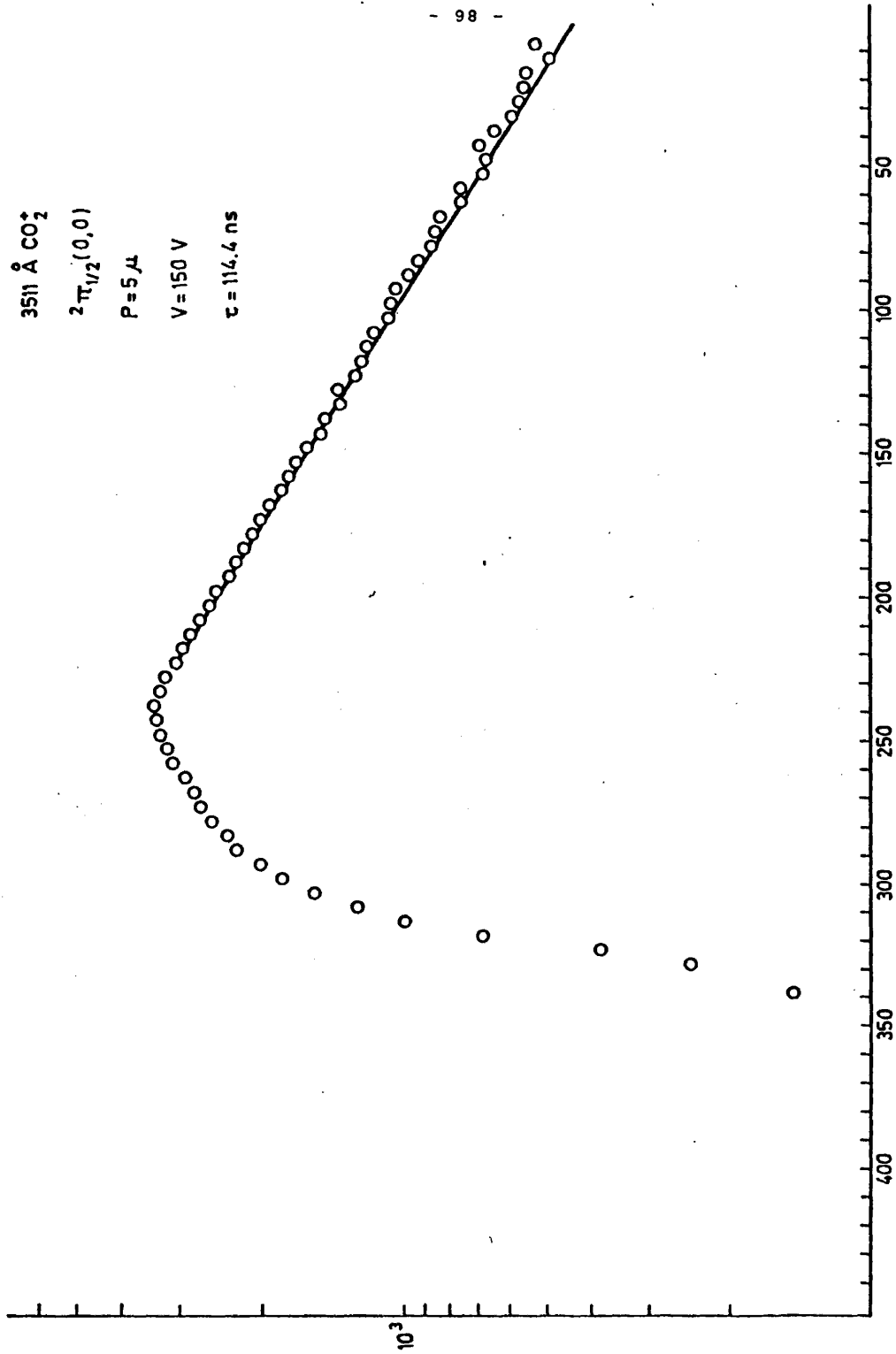
$2\pi_{1/2}(0,0)$

P = 5 μ

V = 150 V

$\tau = 114.4$  ns

- 98 -



3674 Å Co<sup>2+</sup>  
2π<sub>1/2</sub> (0,1)  
P = 1μ  
V = 140 V  
τ = 113.3 ns

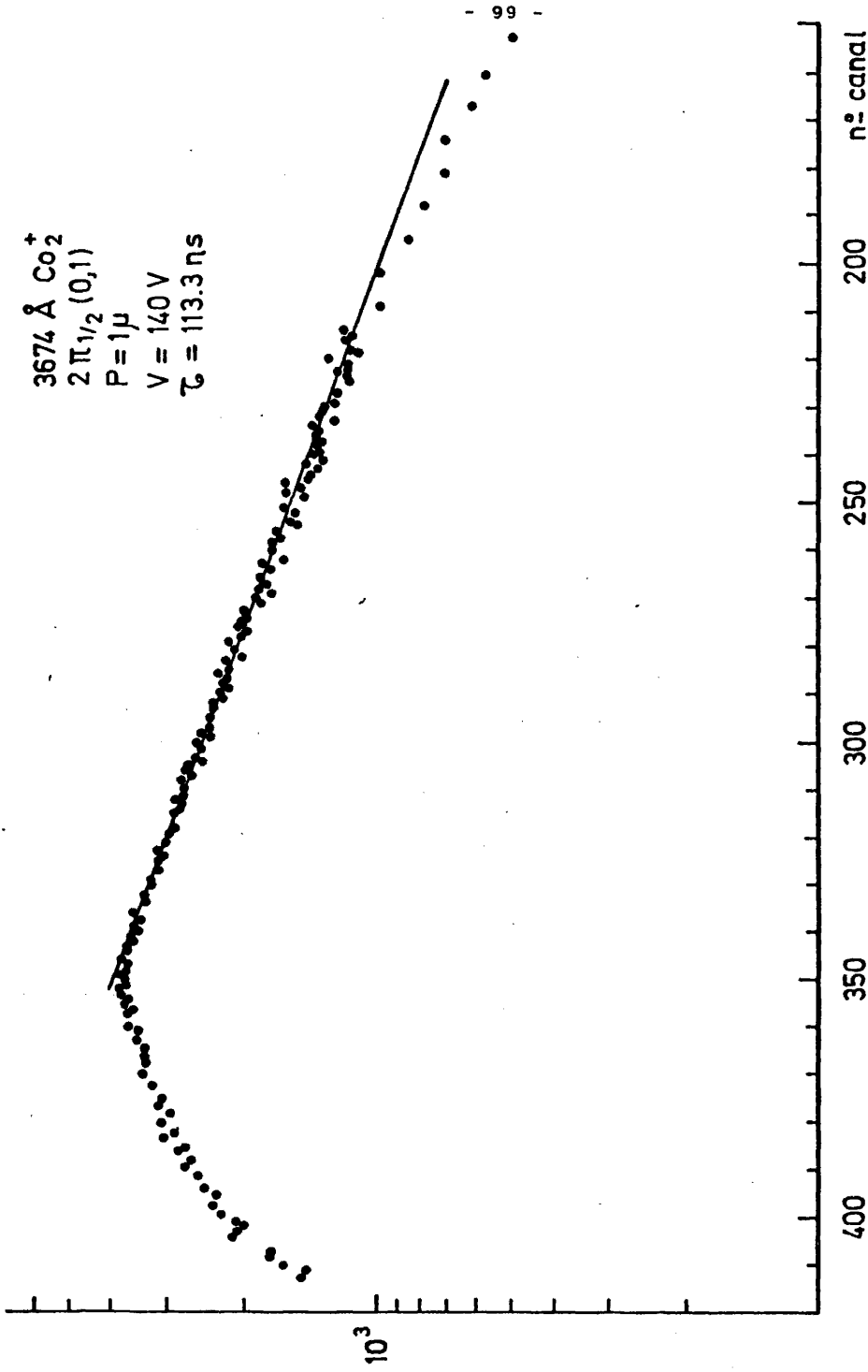


FIG. 25

Nivel  $v' = 1$

Se ha medido en las bandas  $3871/75 \text{ \AA}$ ,  ${}^2\Pi_{1/2} (1,3)$ ,  ${}^2\Pi_{3/2} (2,4)$ ;  $4108/09 \text{ \AA}$ ,  ${}^2\Pi_{3/2}^* (1,2)$ ,  ${}^2\Pi_{1/2}^* (0,1)$ ;  $3370/78 \text{ \AA}$ ,  ${}^2\Pi_{3/2} (1,0)$ , y  $3528/34 \text{ \AA}$ ,  ${}^2\Pi_{1/2} (1,1)$ ,  ${}^2\Pi_{3/2} (2,2)$ .

En la banda  $3370/78 \text{ \AA}$  se midió a 10,5 y 1 mtorr, con energías de 85 y 150 eV. Los valores medios obtenidos son:

10 mtorr :  $(111,4 \pm 5,6)$  ns  
5 mtorr :  $(110,8 \pm 3,3)$  ns                      Fig. 26  
1 mtorr :  $(110,7 \pm 3,8)$  ns

En la banda  $3528/34 \text{ \AA}$  se midió a 5 mtorr y 1 mtorr, obteniéndose:

5 mtorr :  $(108,6 \pm 4,1)$  ns                      Fig. 27  
1 mtorr :  $(111,0 \pm 3,5)$  ns

En la banda  $3871/75 \text{ \AA}$ , con condiciones análogas a las anteriores, se obtuvo:

5 mtorr :  $(106,4 \pm 1,1)$  ns                      Fig. 28  
1 mtorr :  $(100,0 \pm 4,3)$  ns

En la banda  $4108/09 \text{ \AA}$  se obtuvo:

5 mtorr :  $(109,3 \pm 3,6)$  ns                      Fig. 29  
1 mtorr :  $(110,6 \pm 4,1)$  ns

$2\pi_{1/2}(1,0)$

$P = 5 \mu$

$V = 85 \text{ V}$

$\tau = 111.6 \text{ ns}$

- 101 -

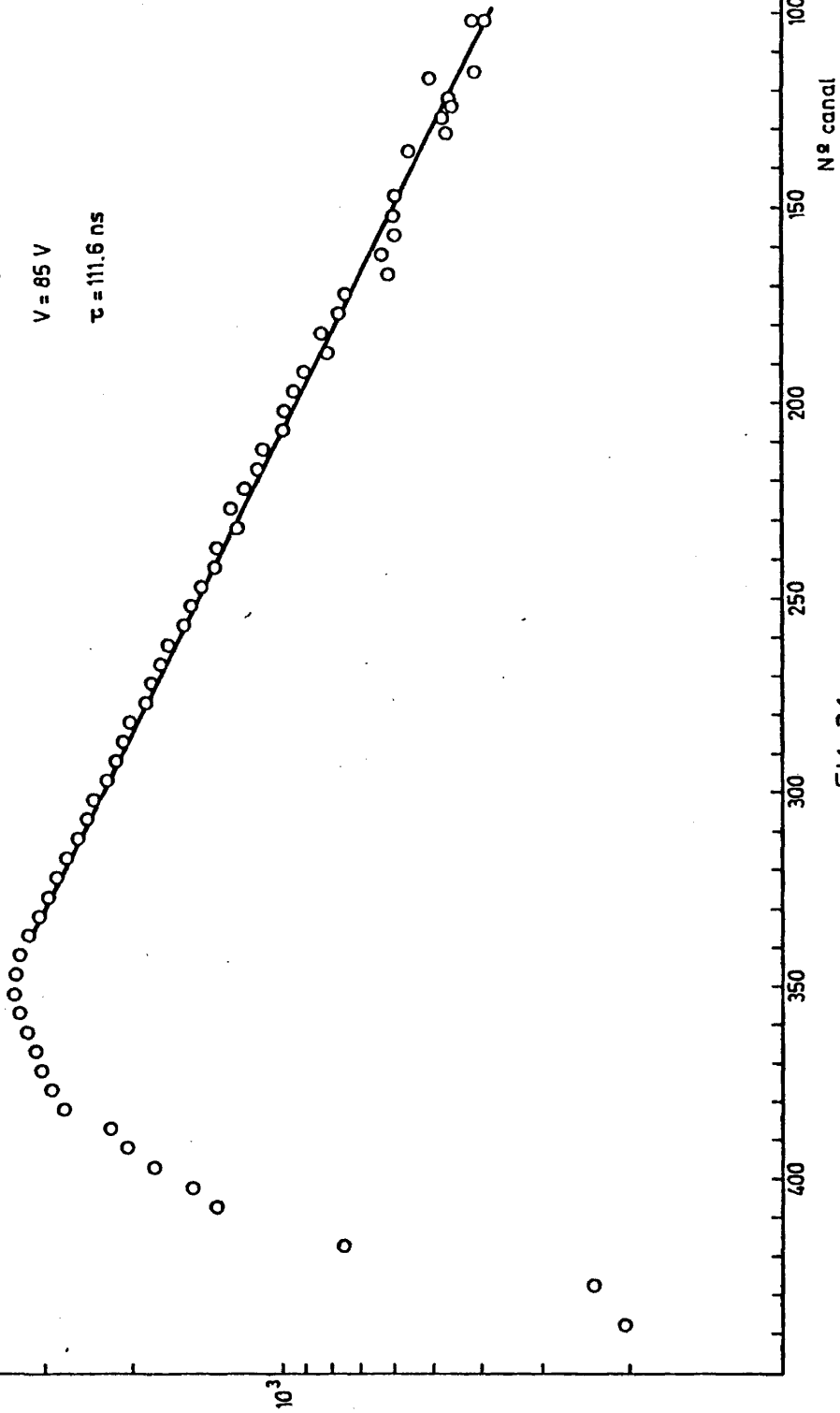


FIG. 26

3528 Å CO<sub>2</sub><sup>+</sup>

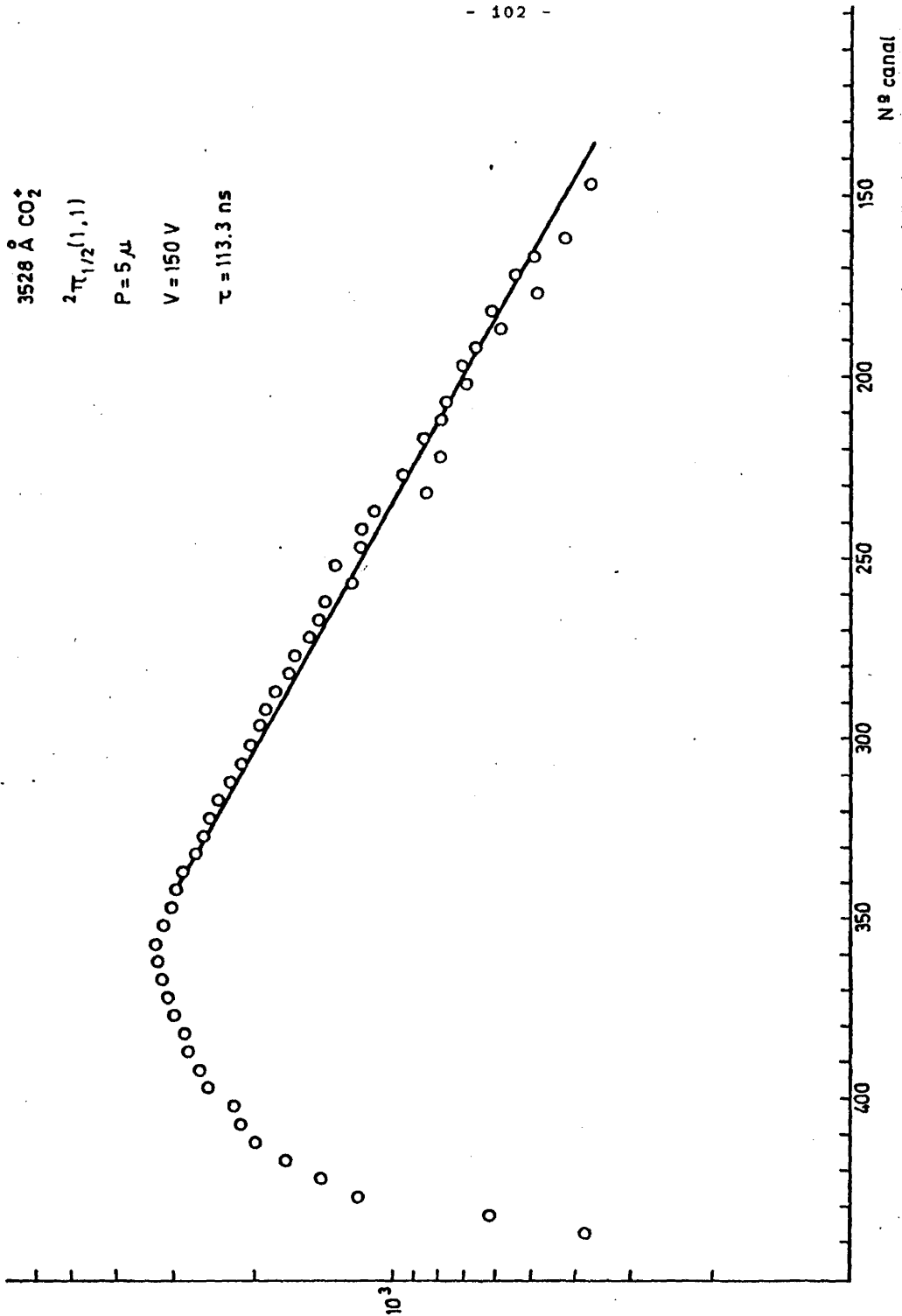
$2\pi_{1/2}(1,1)$

P = 5 μ

V = 150 V

$\tau = 113.3$  ns

- 102 -



3871 CO<sub>2</sub>  
 $^2\Pi_{1/2}(1,3)$   
P = 5  $\mu$   
V = 150 V  
 $\tau = 107.8$  ns

- 103 -

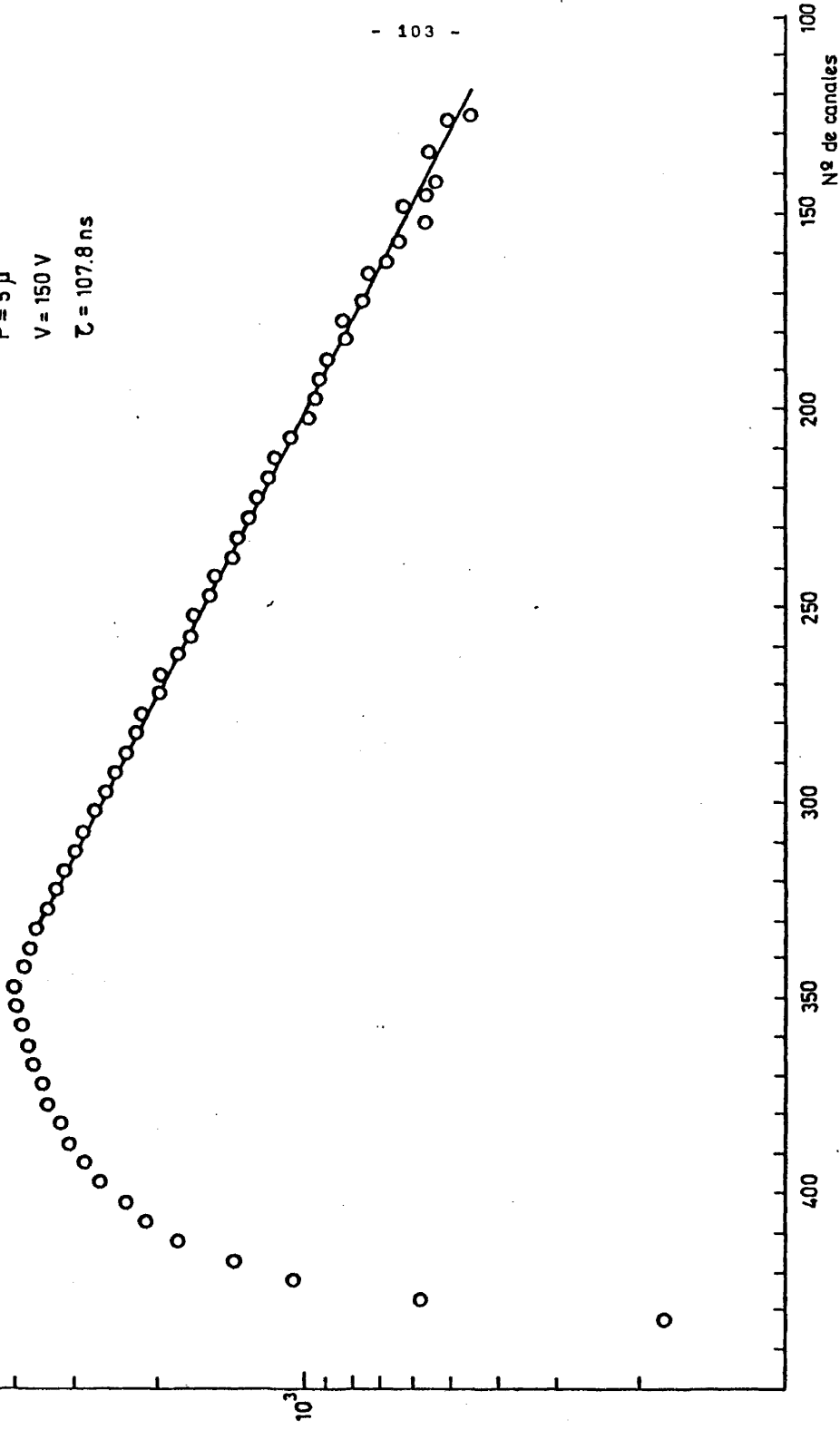


FIG. 28

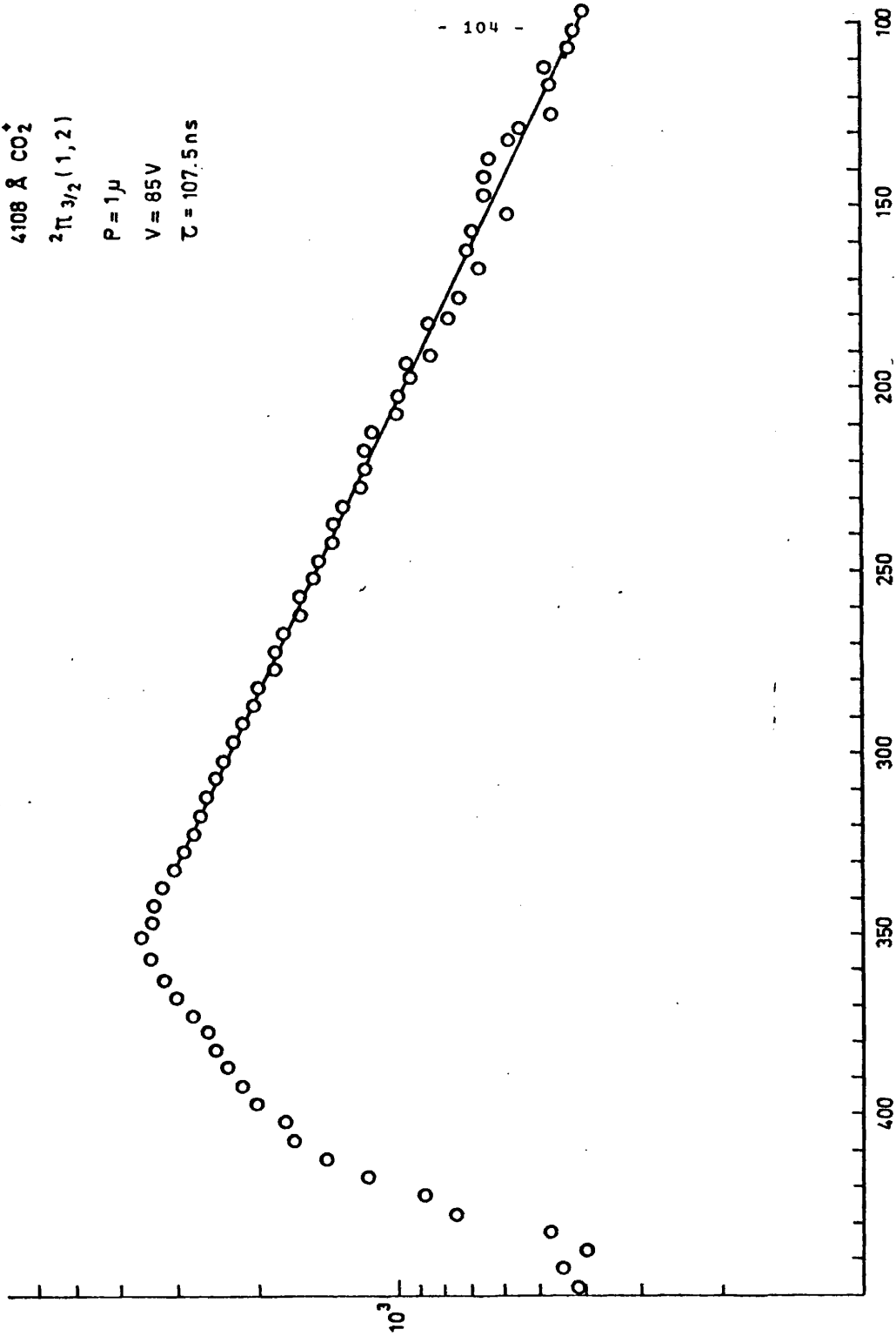
4108 Å CO<sub>2</sub><sup>+</sup>

<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> (1, 2)

P = 1 μ

V = 85 V

τ = 107.5 ns



Nivel  $v' = 2$

Se ha medido en las bandas  $3247/54 \text{ \AA}$ ,  $^2\Pi_{3/2}$ ,  $1/2 (2,0)$ ,  $3545/49 \text{ \AA}$ ,  $^2\Pi_{1/2} (2,2)$ ,  $^2\Pi_{3/2} (3,3)$ ;  $3696 \text{ \AA}$ ,  $^2\Pi_{3/2} (2,3)$ , y  $4122 \text{ \AA}$ ,  $^2\Pi_{3/2}^*(2,3)$ , en condiciones de excitación análogas a las ya adscritas anteriormente. Se obtiene:

$3247/54 \text{ \AA}$  : 10 mtorr :  $(115,9 \pm 1,8) \text{ ns}$   
                  5 mtorr :  $(115,9 \pm 2,9) \text{ ns}$   
                  1 mtorr :  $(113,9 \pm 1,8) \text{ ns}$       Fig. 30

$3545/49 \text{ \AA}$  : 10 mtorr :  $(118,4 \pm 1,5) \text{ ns}$   
                  5 mtorr :  $(113,4 \pm 1,7) \text{ ns}$   
                  1 mtorr :  $(109,6 \pm 3,7) \text{ ns}$       Fig. 31

$3696 \text{ \AA}$  : 5 mtorr :  $(112,8 \pm 0,1) \text{ ns}$   
                  1 mtorr :  $(108,2 \pm 4,0) \text{ ns}$       Fig. 32

$4122 \text{ \AA}$  : 10 mtorr :  $(106,3 \pm 2,1) \text{ ns}$   
                  5 mtorr :  $(113,1 \pm 1,0) \text{ ns}$   
                  1 mtorr :  $(102,6 \pm 9,2) \text{ ns}$       Fig. 33

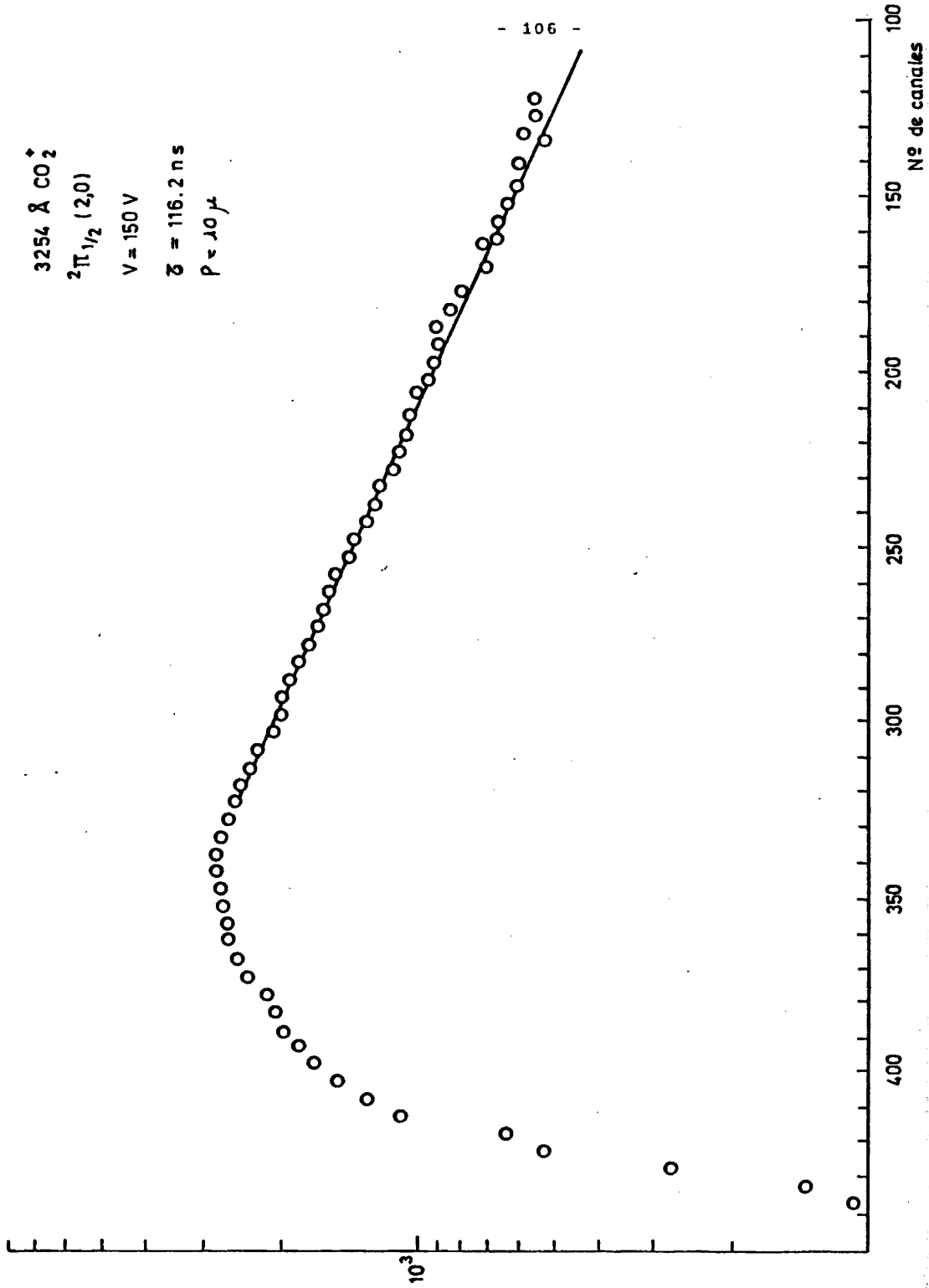
3254 Å CO<sub>2</sub><sup>+</sup>

$2\Pi_{1/2} (2,0)$

V = 150 V

$\bar{z} = 116.2 \text{ ns}$

P = 10  $\mu$



3545 A CO<sub>2</sub>

$2\tau_{1/2} (2,2)$

P = 5  $\mu$

V = 150 V

$\tau = 113.3$  ns

- 107 -

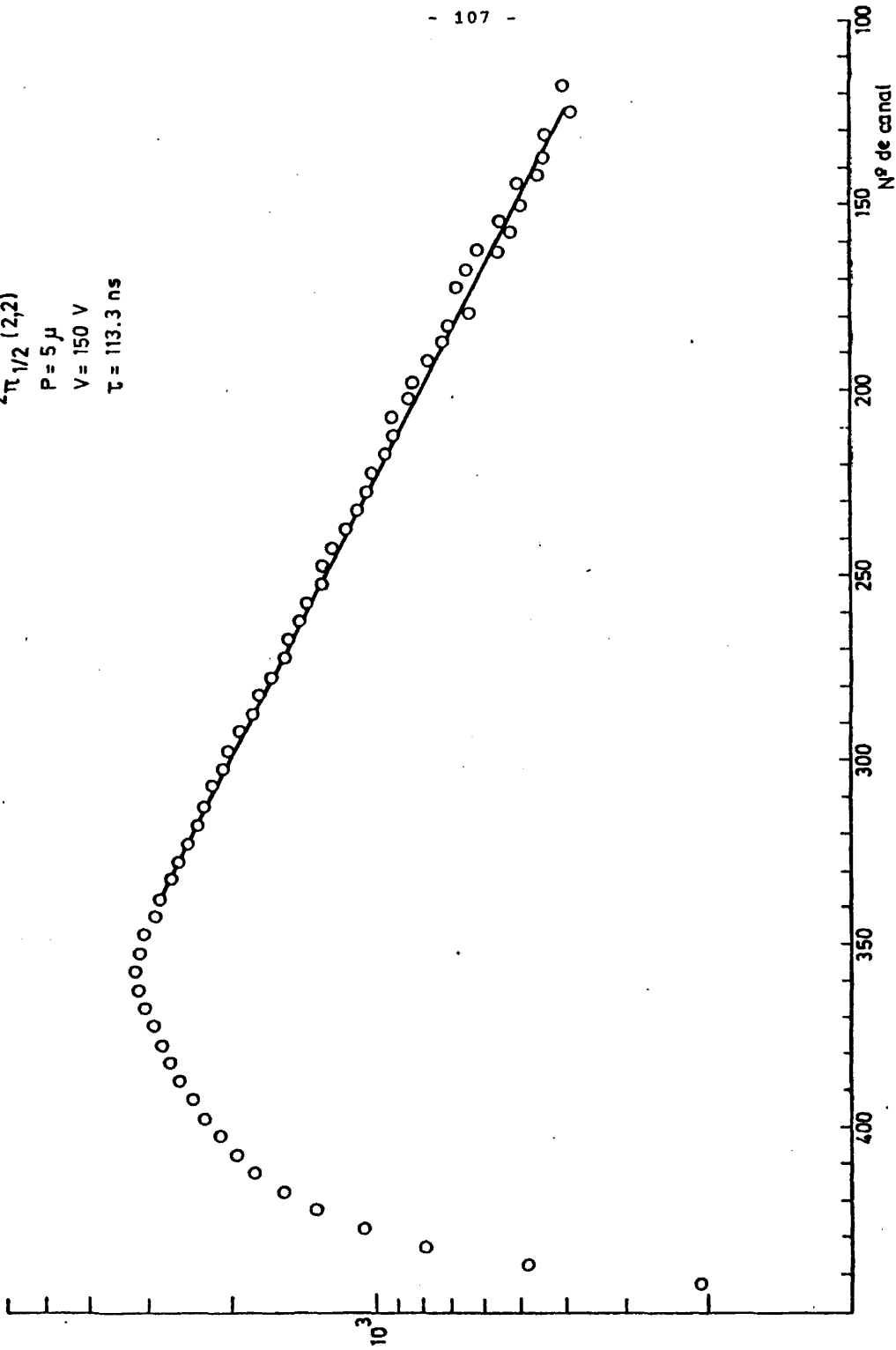


Fig. 31

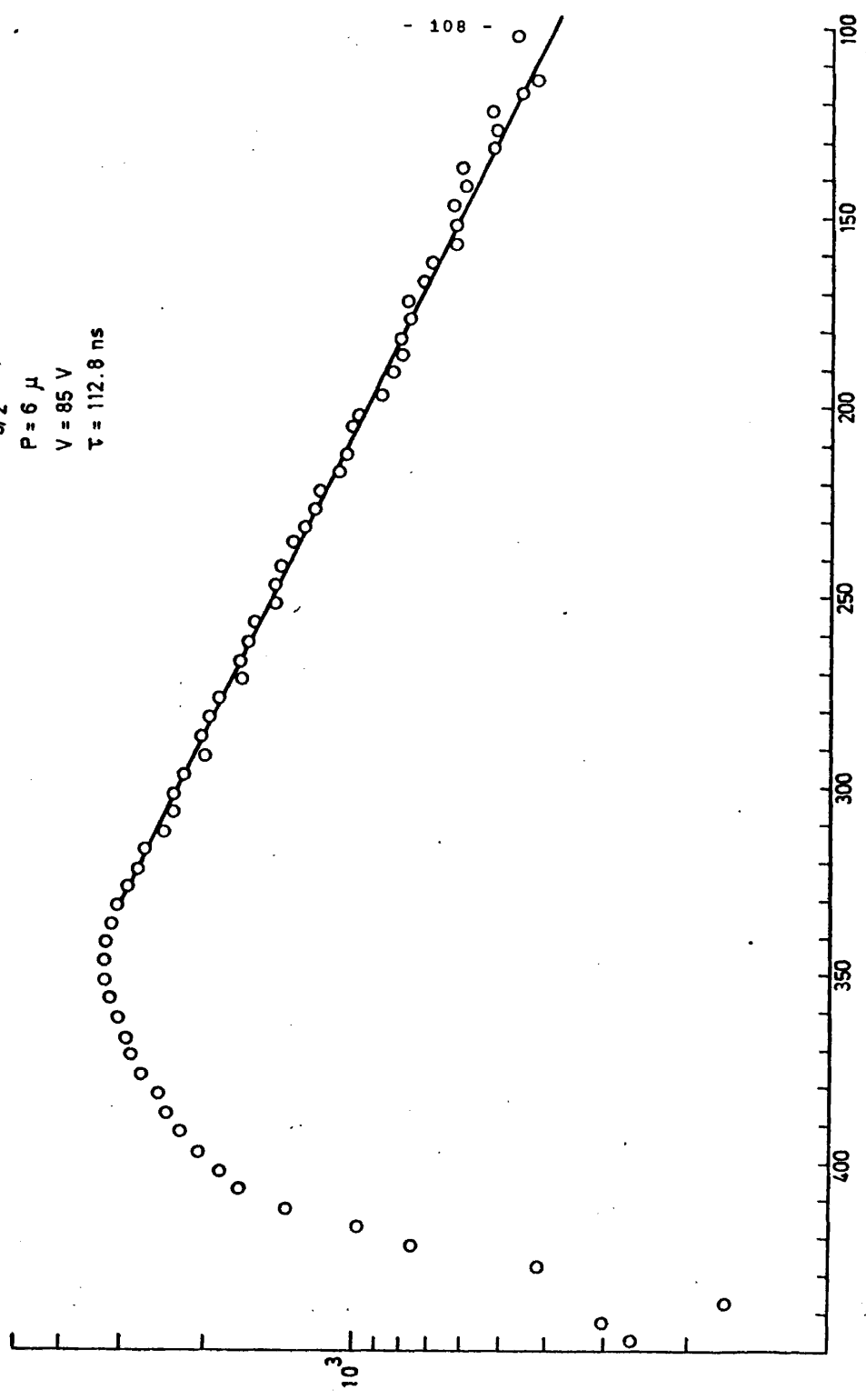
3696 Å CO<sub>2</sub>

$2\pi_{3/2} (2,3)$

P = 6 μ

V = 85 V

τ = 112.8 ns



2

$2\pi^* / 2 (2,3)$

$P = 10 \mu$

$V = 150 V$

$\tau = 105.1 ns$

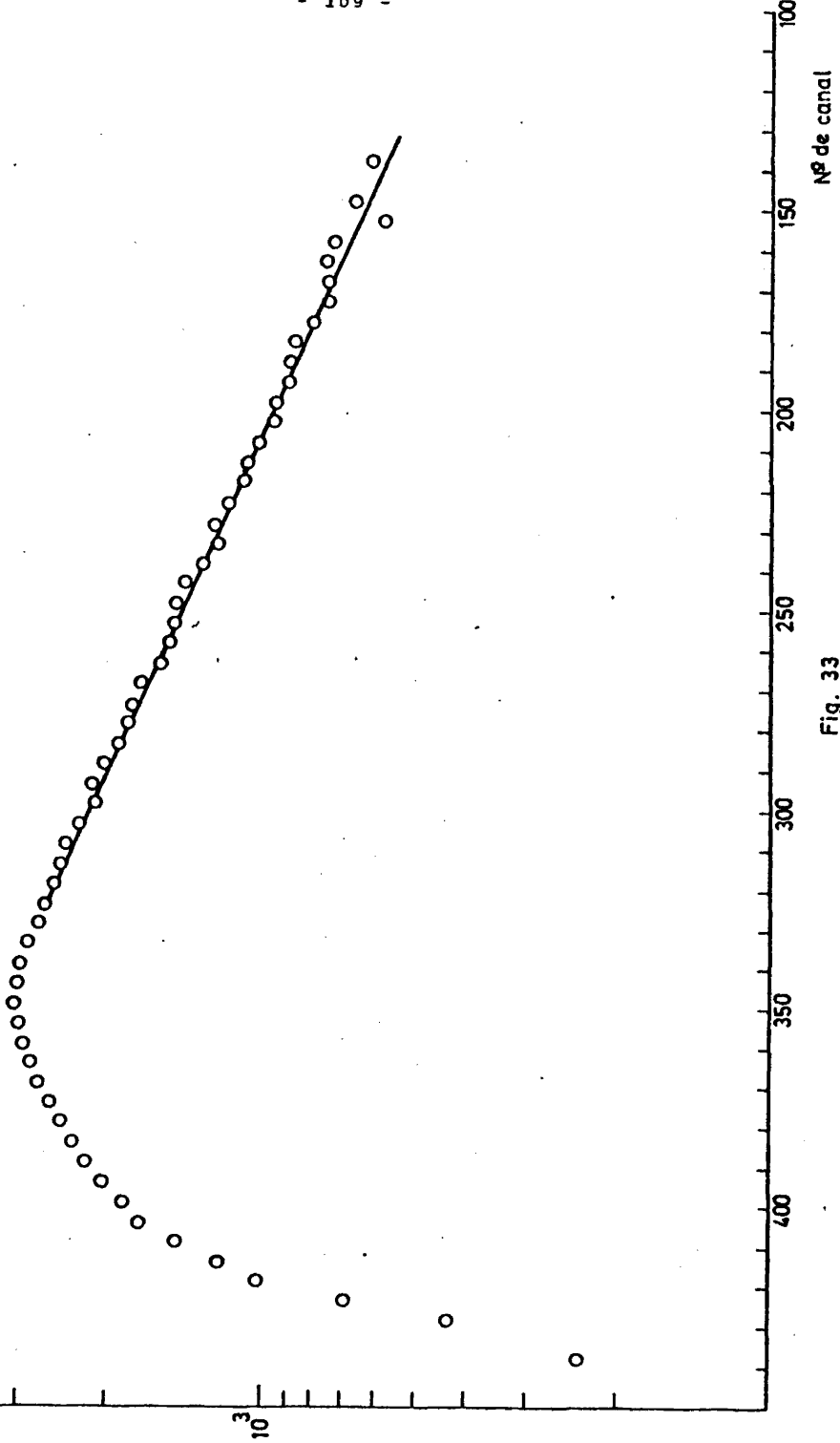


Fig. 33

Nivel  $v' = 3$

Se ha medido en las bandas  $3133/40 \text{ \AA}$ ,  $^2\Pi_{3/2}, 1/2 (3,0)$ ;  $3400/13 \text{ \AA}$ ,  $^2\Pi_{3/2}, 1/2 (3,2)$ ;  $4140/42 \text{ \AA}$ ,  $^2\Pi_{3/2}^* (3,4)$ ,  $^2\Pi_{1/2}^* (2,3)$ ; y  $3961 \text{ \AA}$ ,  $^2\Pi_{1/2}^* (3,3)$ , en condiciones de excitación análogas a las descritas en niveles anteriores:

$3133/40 \text{ \AA}$  : 10 mtorr :  $(127,2 \pm 2,5) \text{ ns}$   
5 mtorr :  $(127,3 \pm 2,8) \text{ ns}$   
1 mtorr :  $(126,4 \pm 4,0) \text{ ns}$  Fig. 34

$3400/13 \text{ \AA}$  : 5 mtorr :  $(118,1 \pm 2,0) \text{ ns}$   
1 mtorr :  $(108,4 \pm 5,8) \text{ ns}$  Fig. 35

$3961 \text{ \AA}$  : 5 mtorr :  $(116,7 \pm 4,4) \text{ ns}$   
1 mtorr :  $(112,9 \pm 5,0) \text{ ns}$  Fig. 36

$4140/42 \text{ \AA}$  : 5 mtorr :  $(114,8 \pm 1,2) \text{ ns}$   
1 mtorr :  $(112,5 \pm 2,2) \text{ ns}$  Fig. 37

3133 A CO<sub>2</sub>

$2\Pi_{3/2}(3,0)$

P = 1,4

V = 150 V

$\tau = 127.5$  ns

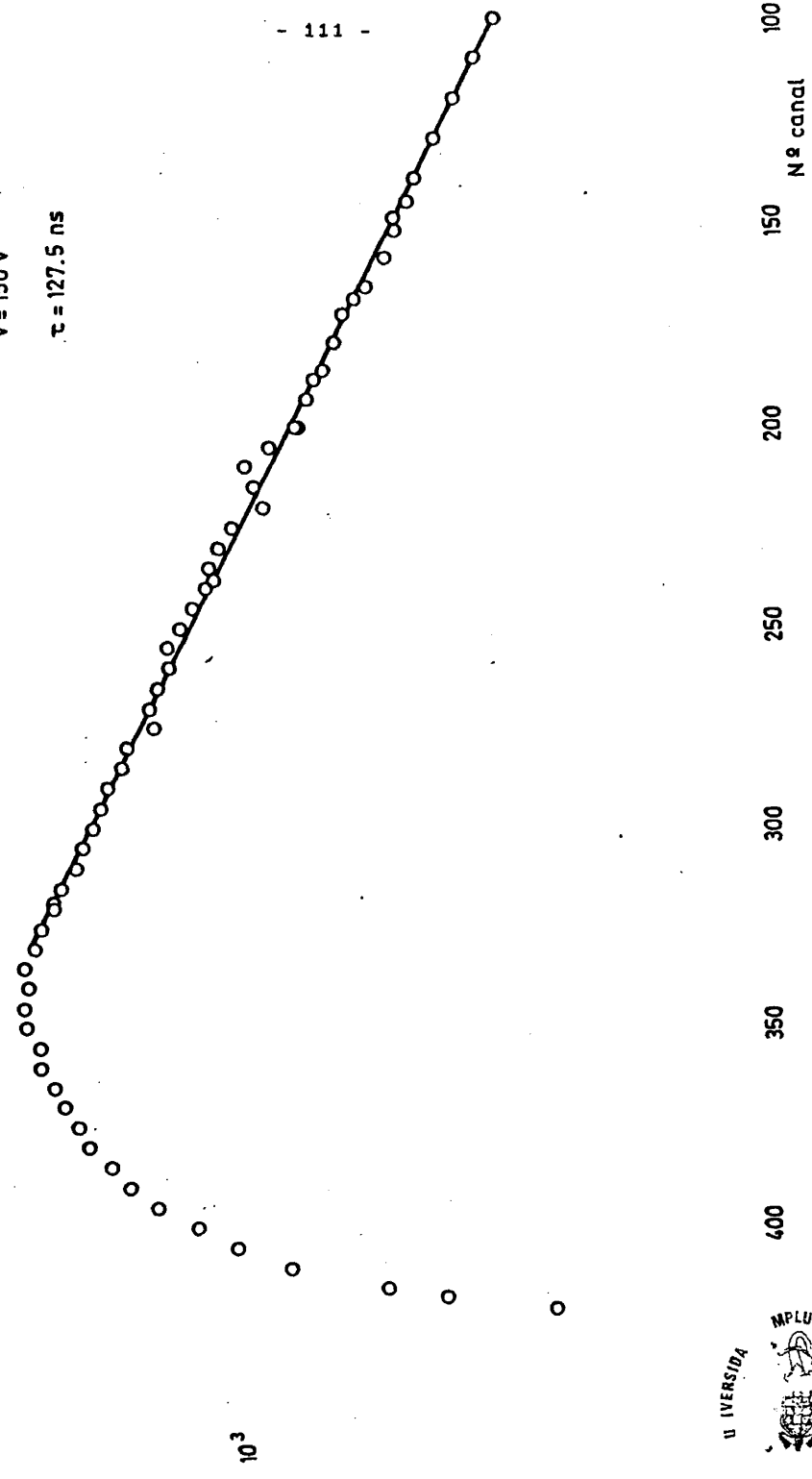


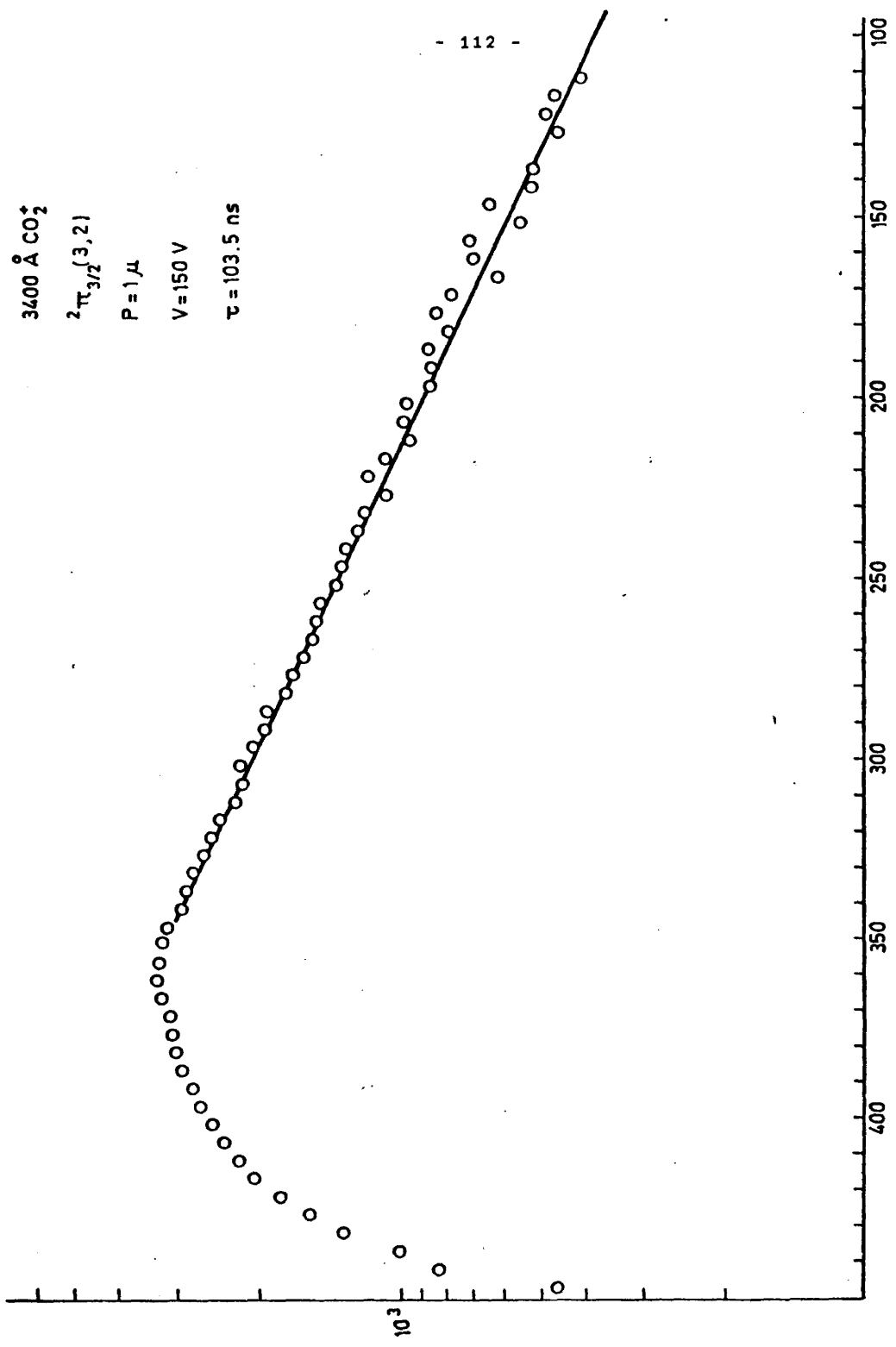
FIG.34



BIBLIOTECA

3400 Å CO<sub>2</sub><sup>+</sup>  
2π<sub>3/2</sub>(3,2)  
P = 1 μ  
V = 150 V  
τ = 103.5 ns

- 112 -



3961 Å CO<sub>2</sub><sup>+</sup>

$^2\Pi_{1/2}(3,3)$

P = 5 μ

V = 150 V

$\tau = 119.8 \text{ ns}$

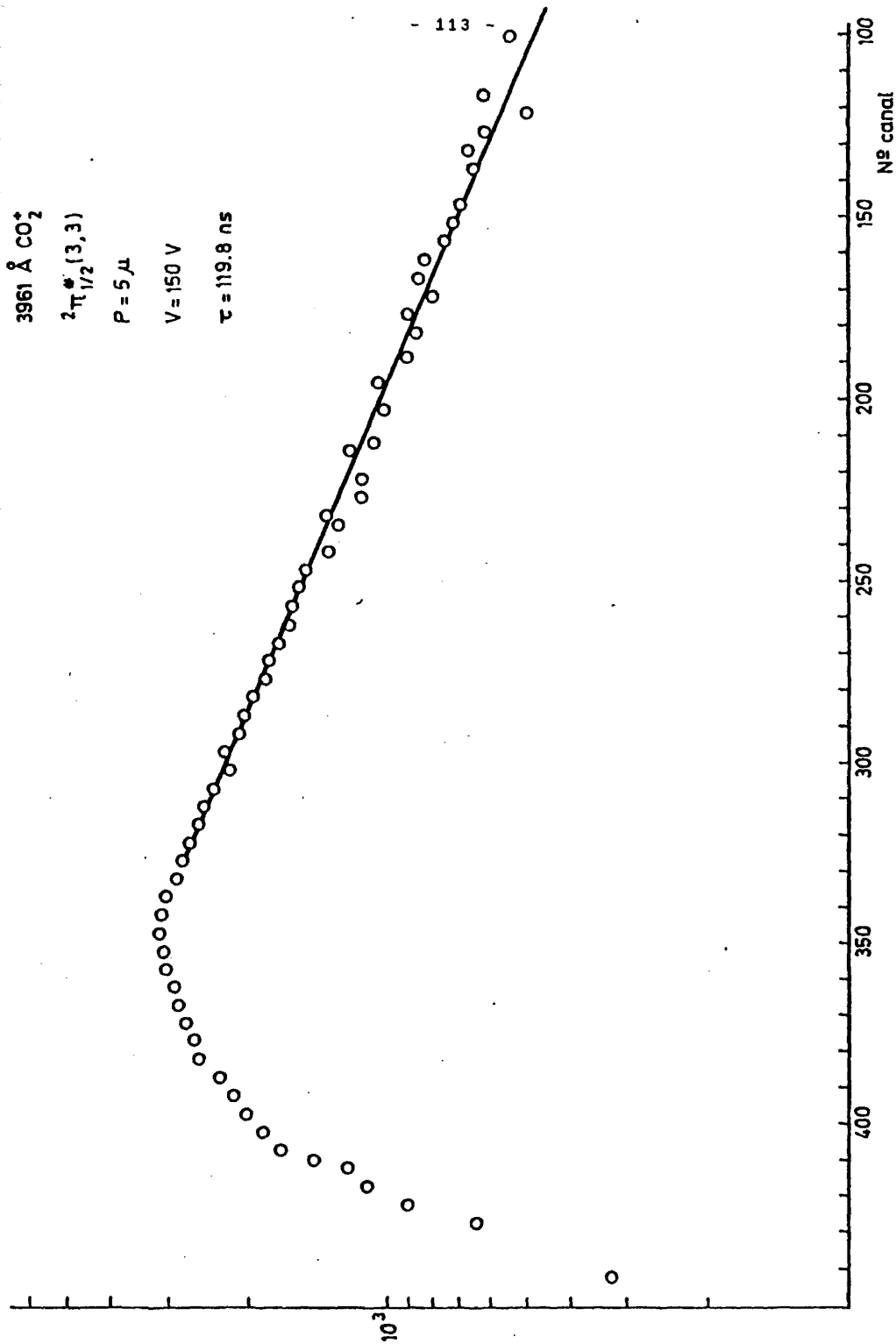


FIG.36

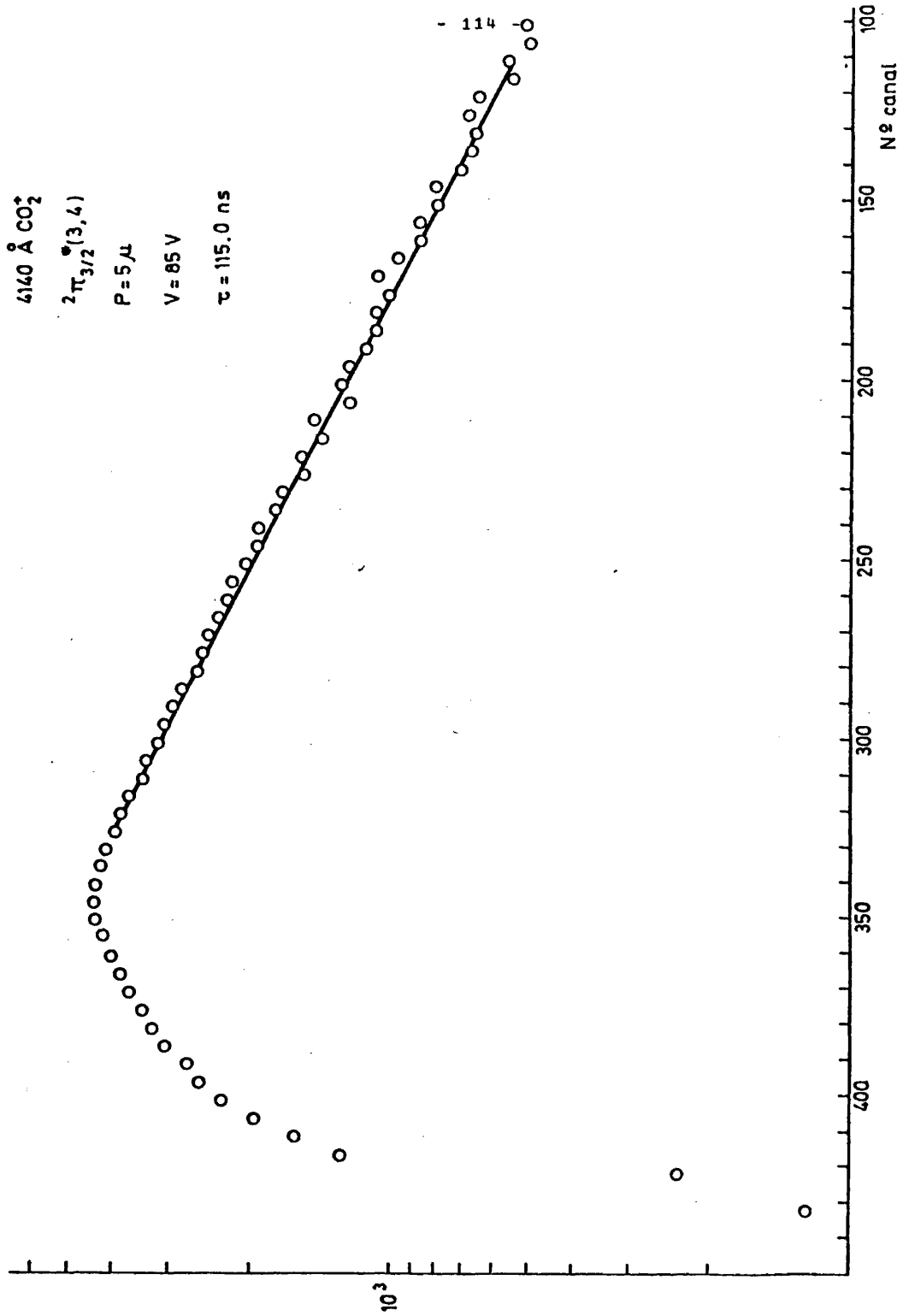
6140 Å CO<sub>2</sub>

$2\pi_{3/2}(3,4)$

P = 5 μ

V = 85 V

$\tau = 115.0$  ns



Nivel  $v' = 4$

Se ha medido en las bandas  $3280/86 \text{ \AA}$ ,  $^2\Pi_{3/2, 1/2} (4,2)$ ,  
y  $3034 \text{ \AA}$ ,  $^2\Pi_{1/2} (4,0)$ , en condiciones de excitación análogas a  
las descritas en niveles anteriores:

$3034 \text{ \AA}$  : 10 mtorr :  $(128,8 \pm 4,0)$  ns  
          5 mtorr :  $(128,0 \pm 2,1)$  ns  
          1 mtorr :  $(108,8 \pm 4,3)$  ns      Fig. 38

$3280/86 \text{ \AA}$  : 10 mtorr :  $(126,9 \pm 2,7)$  ns  
              5 mtorr :  $(125,4 \pm 3,0)$  ns  
              1 mtorr :  $(125,8 \pm 3,3)$  ns      Fig. 39

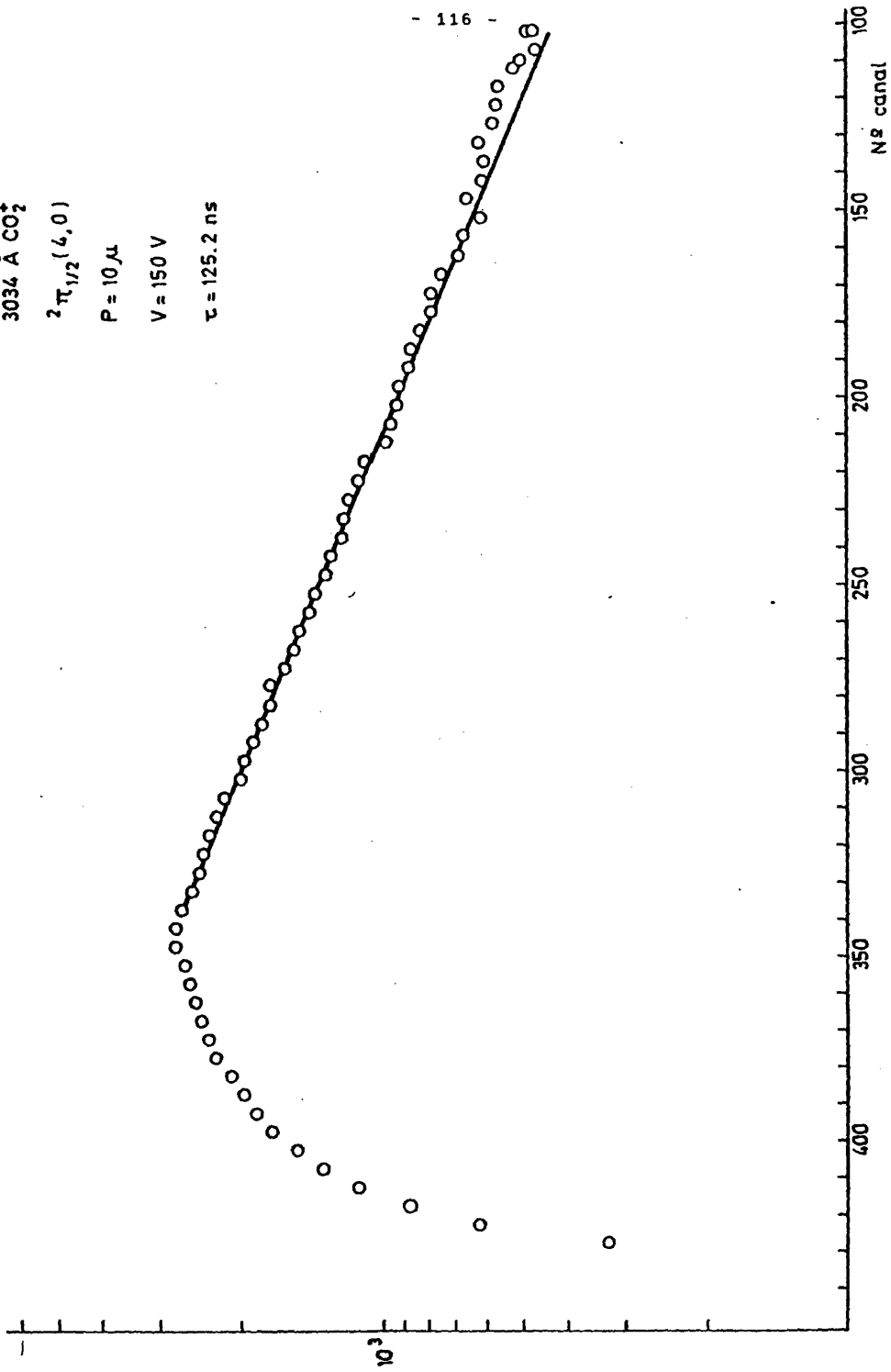
3034 Å CO<sub>2</sub><sup>+</sup>

$2\pi_{1/2} (4,0)$

P = 10 μA

V = 150 V

$\tau = 125.2$  ns



3280 Å CO<sub>2</sub><sup>+</sup>  
2π<sub>3/2</sub> (4,2)  
P = 1 μ  
V = 85 V  
τ = 129.6 ns

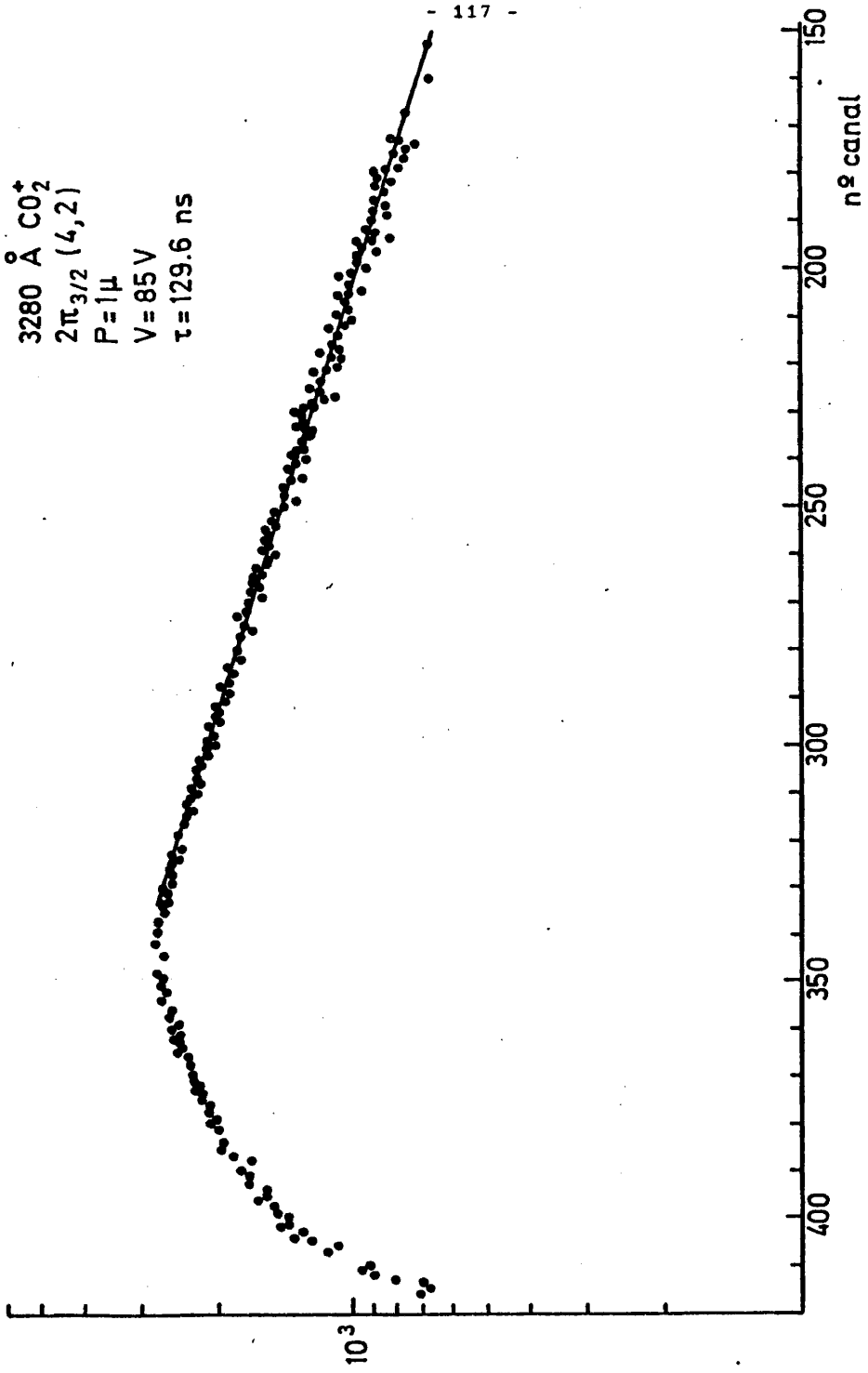


FIG. 39

Nivel  $v' = 5$

Se ha medido en las bandas  $3044/49 \text{ \AA}$ ,  $^2\Pi_{3/2}, 1/2(5,1)$  y  $3165 \text{ \AA}$ ,  $^2\Pi_{3/2}(5,2)$ , en condiciones de excitación análogas a las descritas en niveles anteriores:

$3044/49 \text{ \AA}$  : 10 mtorr :  $(129,2 \pm 2,1) \text{ ns}$   
5 mtorr :  $(130,8 \pm 2,4) \text{ ns}$   
1 mtorr :  $(117,2 \pm 5,6) \text{ ns}$  Fig. 40

$3165 \text{ \AA}$  : 10 mtorr :  $(116,3 \pm 5,7) \text{ ns}$   
5 mtorr :  $(119,2 \pm 2,1) \text{ ns}$   
1 mtorr :  $(114,2 \pm 2,6) \text{ ns}$  Fig. 41

3049 A CO<sub>2</sub>

$2\pi_{1/2}(5,1)$

P = 10  $\mu$

V = 85 V

$\tau = 129.5$  ns

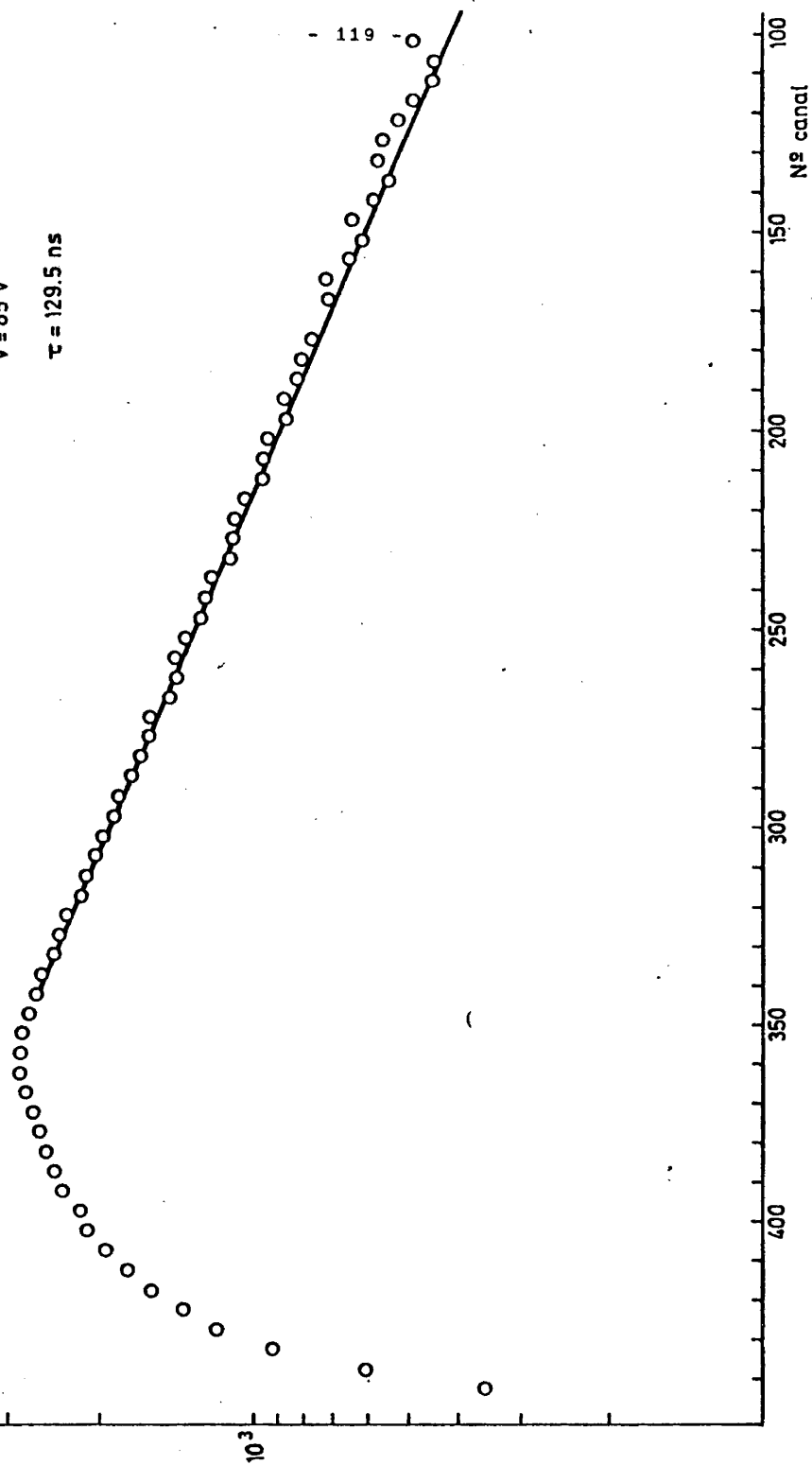


FIG. 40

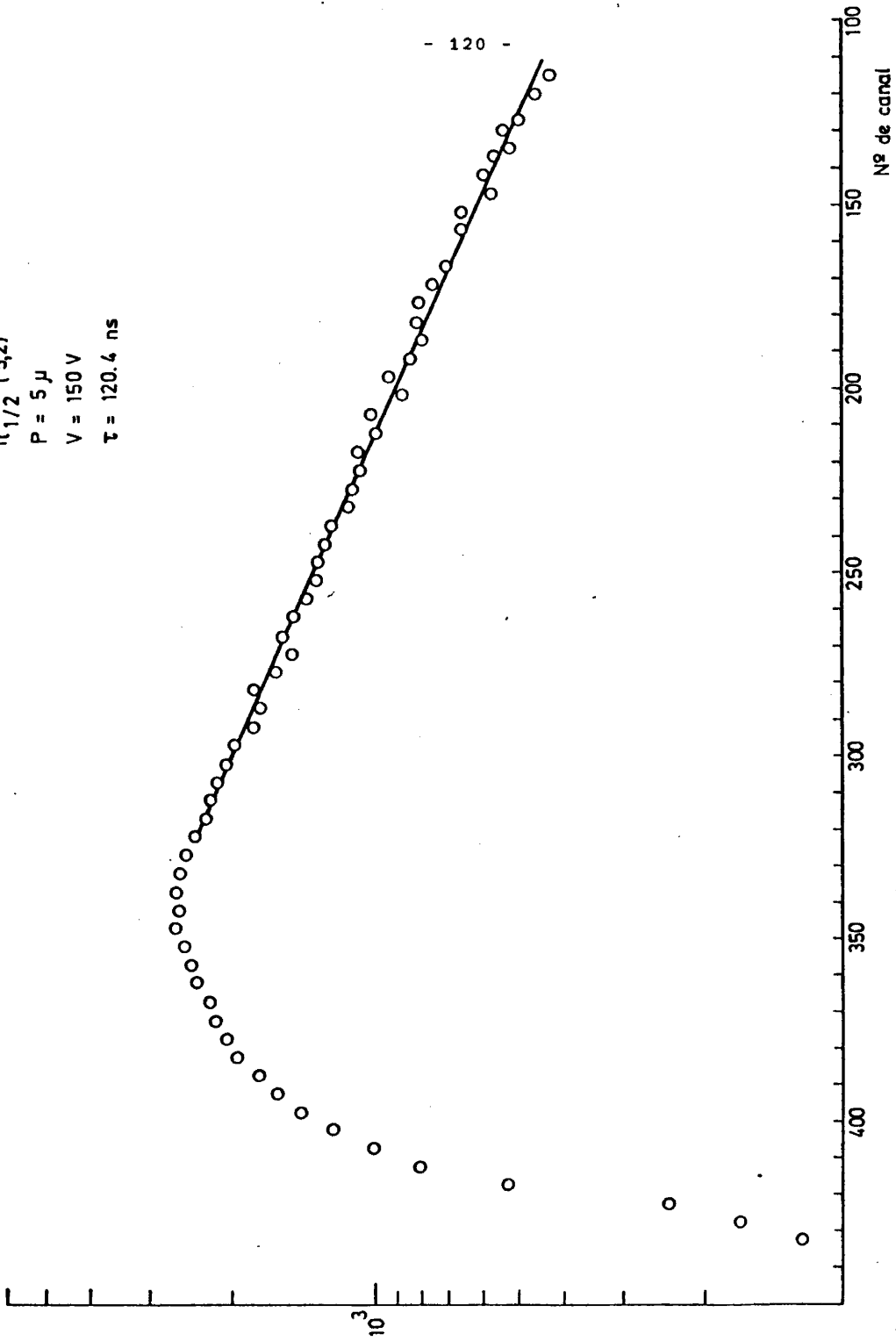
3156 Å CO<sub>2</sub><sup>+</sup>

$2\pi_{1/2}$  (5,2)

P = 5 μ

V = 150 V

τ = 120.4 ns



Nivel  $v' = 6$

Se ha medido únicamente en la banda  $3058/63 \text{ \AA}$ ,  
 $^2\Pi_{3/2}, 1/2 (6,2)$ , en condiciones de excitación análogas a las  
descritas en niveles anteriores:

$3058/63 \text{ \AA}$ : 10 mtorr	: (125,5 ± 5,6) ns	
5 mtorr	: (124,2 ± 3,7) ns	
1 mtorr	: (110,5 ± 6,5) ns	Fig. 42

3058 Å CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>

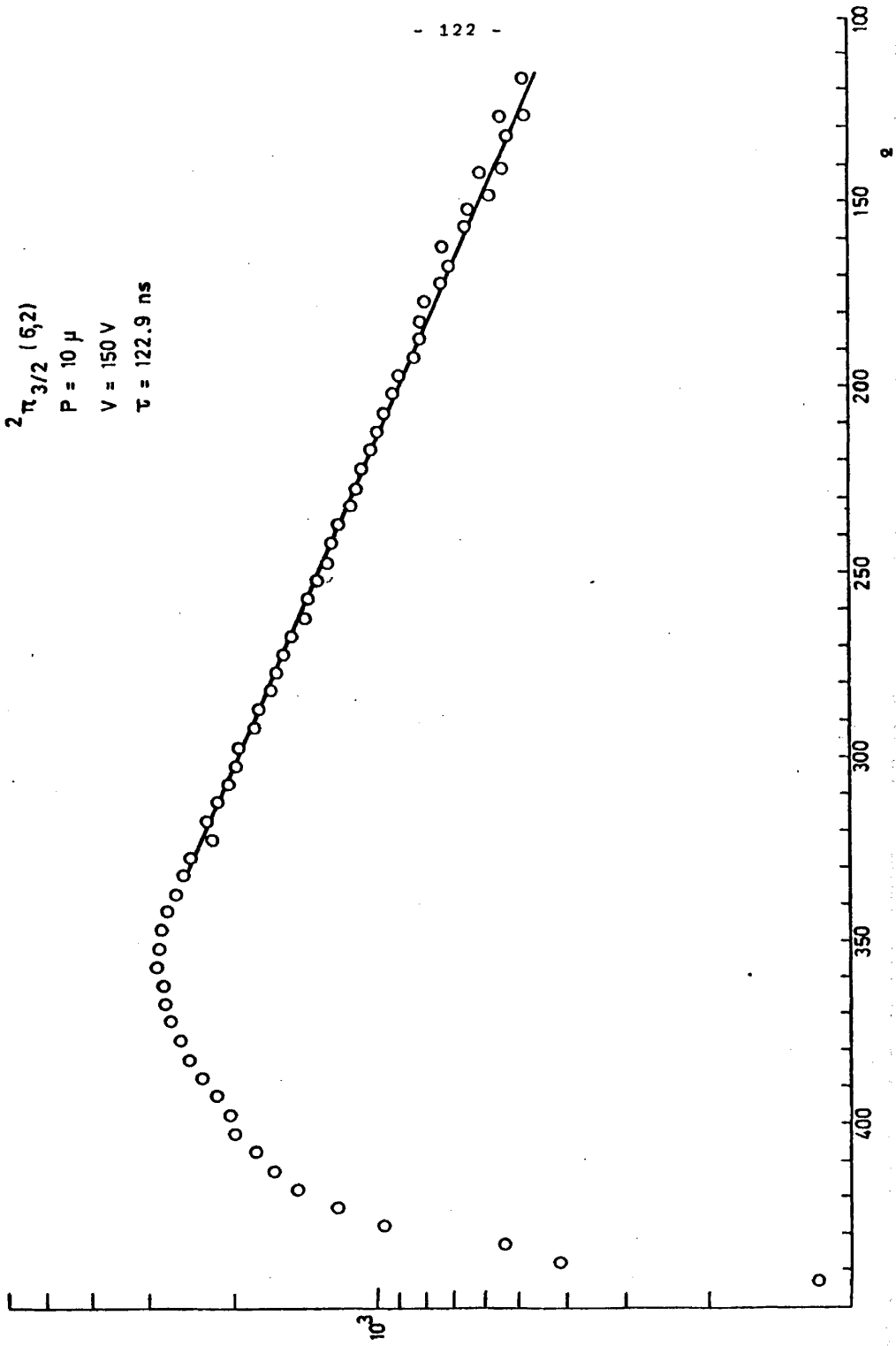
$2\pi_{3/2} (6,2)$

P = 10 μ

V = 150 V

τ = 122.9 ns

- 122 -



Nivel  $v' = 7$

Se ha medido únicamente en la banda  $2959/62 \text{ \AA}$ ,  
 $2\Pi_{3/2}, 1/2 (7,2)$ , en condiciones de excitación análogas a las  
descritas en niveles anteriores:

$2959/62 \text{ \AA}$	:	10 mtorr	:	$(124,7 \pm 6,9)$ ns	
		5 mtorr	:	$(126,8 \pm 6,4)$ ns	
		1 mtorr	:	$(108,8 \pm 15,5)$ ns	Fig. 43

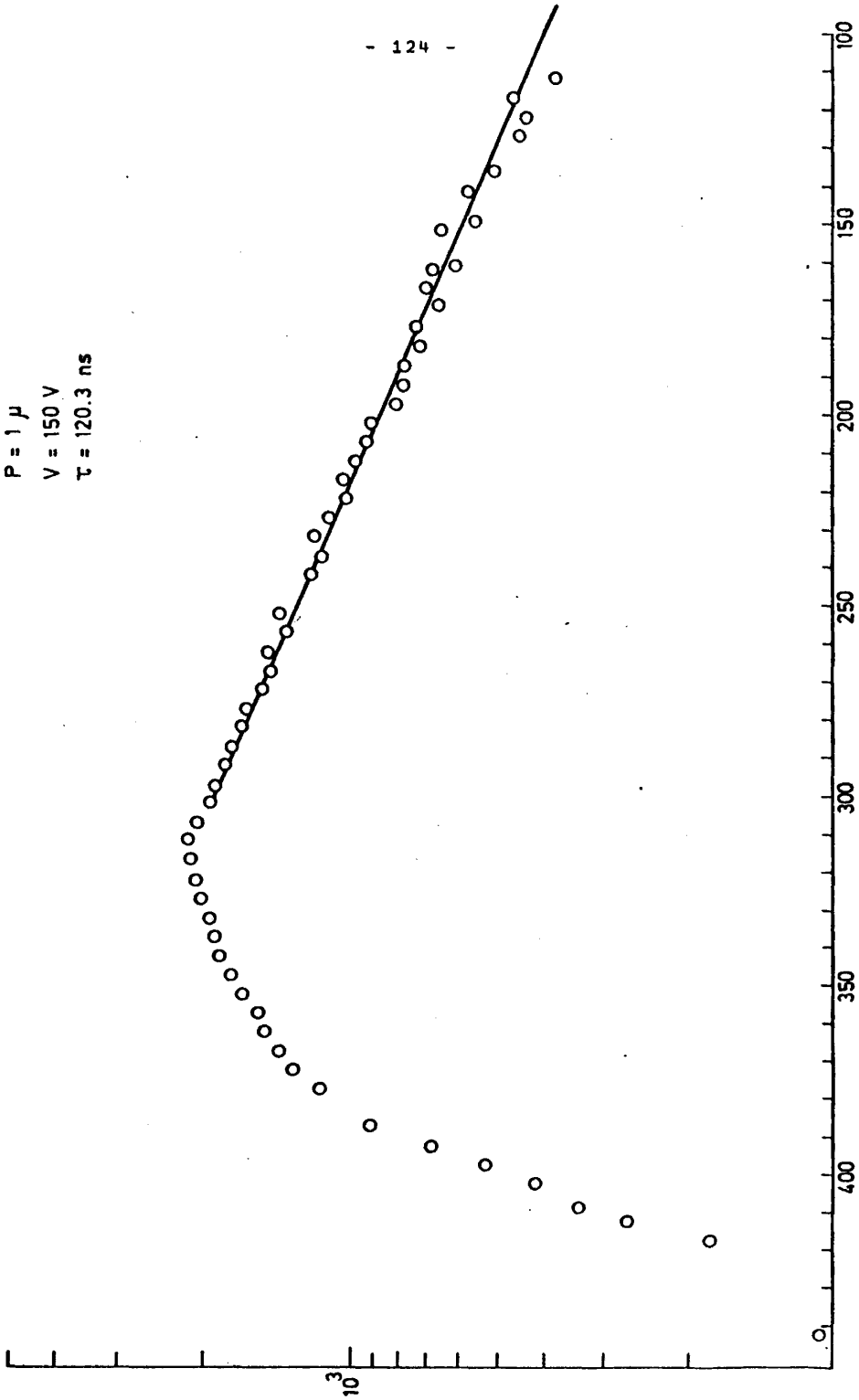
2962 Å CO<sub>2</sub><sup>+</sup>

$2\pi_{1/2}$  (7,2)

P = 1 μ

V = 150 V

τ = 120.3 ns



Se ha medido también en la banda  $3562/65 \text{ \AA}$ ,  $2\Pi_{1/2} (3,3)$ ,  $2\Pi_{3/2} (4,4)$ , de intensidad semejante por lo que no ha sido asignado a ningún nivel vibracional concreto. Los valores obtenidos son:

5 mtorr :  $(112,7 \pm 3,4)$  ns  
1 mtorr :  $(117,2 \pm 7,3)$  ns      Fig. 44

Todos los valores anteriores reseñados son el resultado de promediar las medidas obtenidas a una presión determinada, independientemente de la energía de excitación, con lo que no se encontró variación tal como era de esperar. Otra circunstancia general es que no se encontró en ningún caso la presencia de cascadas radiativas desde niveles superiores, lo cual implica que en cualquier caso el estado  $A^2\Pi_u$  se puebla por excitación directa lo que tiene una gran importancia en la medida de secciones eficaces absolutas de excitación; tampoco se encontró variación con el número cuántico de momento angular total. Sin embargo si deben hacerse dos consideraciones respecto a la posible dependencia de los valores medidas con la presión y con el número cuántico vibracional.

Haciendo abstracción de la posible variación con  $v'$ , que será considerado más adelante, se puede observar en los valores anteriormente reseñados que en ciertas bandas, no en todas, existe un descenso apreciable, aún considerando el error estadístico asociado, en las medidas a baja presión. Evidentemente la única explicación posible es la existencia del efecto secundario denominado *atrape radiativo* por lo que si se recuerda lo dicho al respecto en el capítulo II, y considerando que no afecta a la generalidad de las medidas, sino a una serie de estas localizadas en bandas generalmente poco intensas, con lo que la relación señal/ruido es baja a presiones débiles, sin embargo hay que esperar que el efecto citado tome un papel apreciable a presiones elevadas, el criterio a seguir es simplemente promediar los valores obtenidos a 1 mTorr y 5 mTorr, excluyendo los valores medidos

3565 Å CO<sub>2</sub><sup>+</sup>

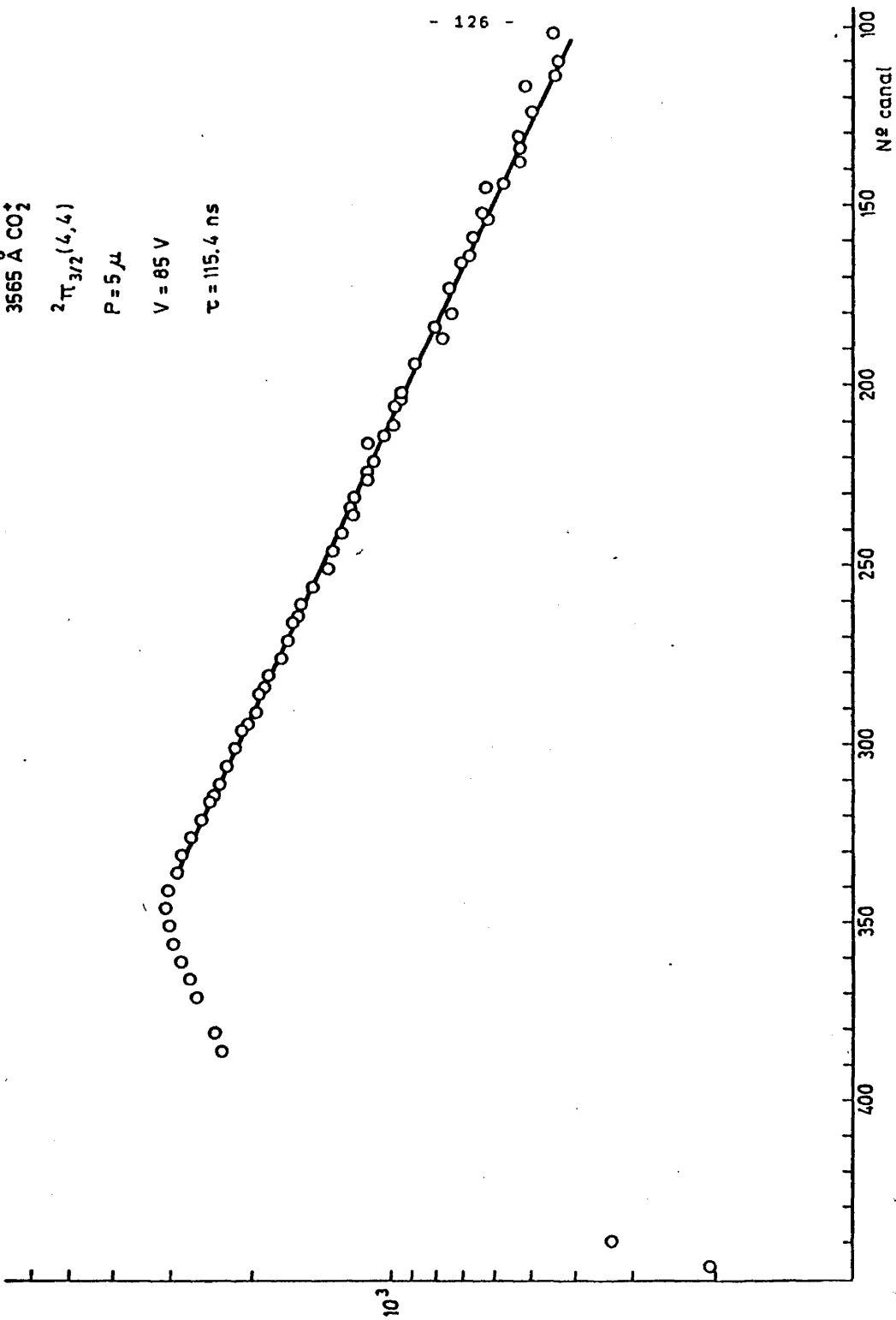
2π<sub>3/2</sub>(4,4)

P = 5 μ

V = 85 V

τ = 115.4 ns

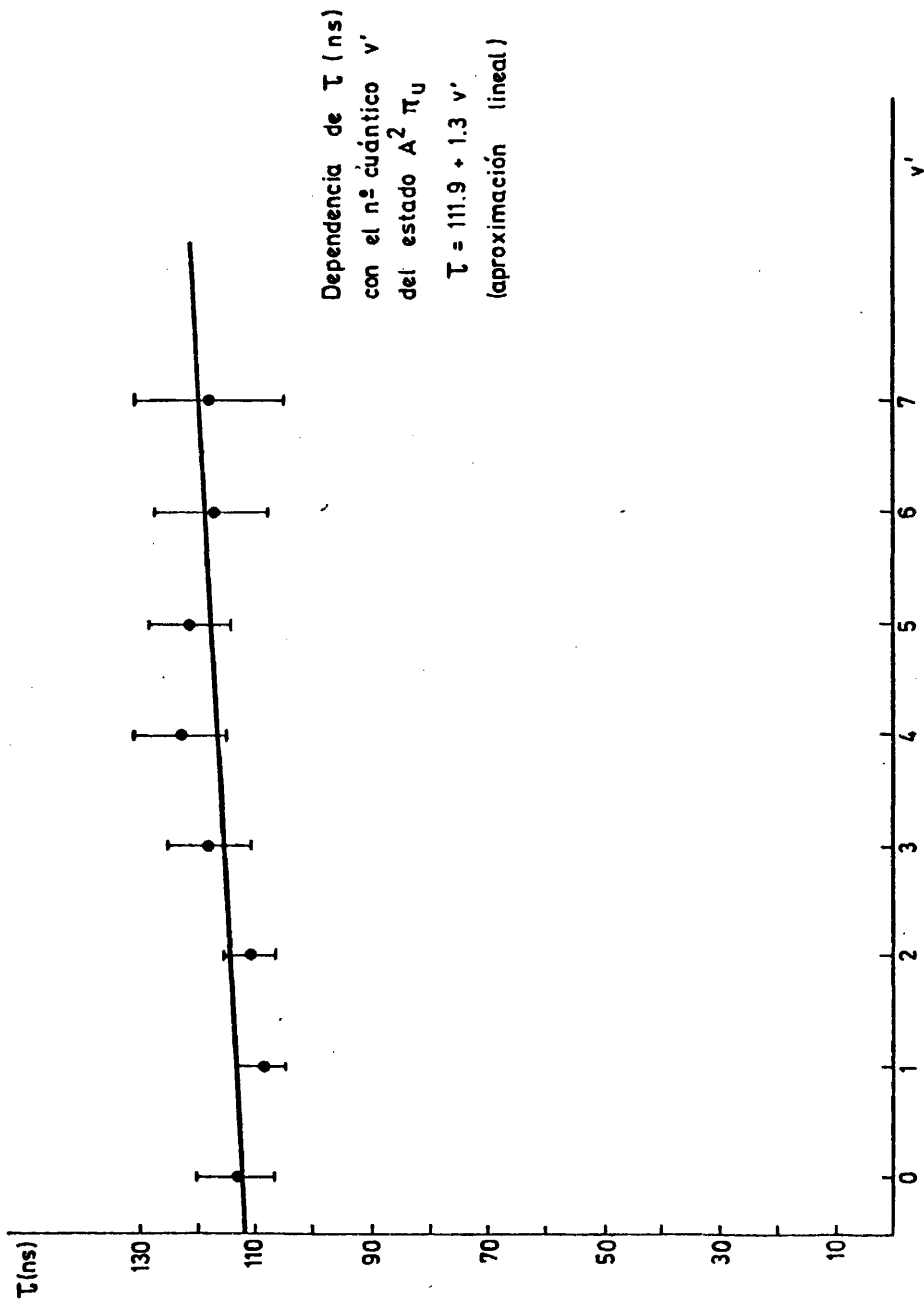
- 126 -



a presiones de 10 mT en aquellos casos en que sea palpable la existencia del efecto citado, con lo que se tendría finalmente la tabla expuesta a continuación (tabla IV-2), en donde aparecen en dos columnas, por un lado los niveles vibracionales donde ha sido posible medir en bandas cuya transición asociada parta del nivel vibracional correspondiente del estado excitado  $A^2\Pi_u$ , y por otro la vida media del nivel, resultado de promediar las diferentes medidas, independientemente de la presión, considerando el matiz expuesto en este mismo párrafo. Aún teniendo presente las consideraciones realizadas no se puede deshechar la influencia negativa de los solapamientos existentes con la falta de resolución consiguiente. Considerando la tabla IV-2, y su representación gráfica (Fig. 45), se puede observar una cierta variación de la vida media con el número cuántico vibracional  $v'$ , pudiéndole sintetizar en un ligero crecimiento de aquella con el número cuántico  $v'$  en sus valores medios, pero no es posible formalizar con entera seguridad esta variación dado que las posibles fluctuaciones del valor de la vida media queda enmascaradas en los errores propios de este tipo de medidas, del orden del 10%, coincidiendo todos los valores hallados dentro del error experimental.

La dependencia más sencilla de establecer sería la línea, de tal forma que mediante un ajuste de mínimos cuadrados se podría llegar a  $\tau(ns) = 111,9 + 1,3 v'$ , ecuación *meramente indicativa* de la posible dependencia dadas las fluctuaciones existentes; si se realizase un ajuste más severo se podría llegar hasta un polinomio de grado cinco (5),  $\tau(ns) : 113,6 - 9,9 v' + 4,9 v'^2 + 0,2 v'^3 - 0,3 v'^4 + 0,02 v'^5$ , que daría prácticamente un ajuste perfecto, pero se ha de tener en cuenta que el valor de  $v'$  únicamente toma valores discretos y no continuos lo cual quiere decir que la ecuación anterior únicamente tiene un valor predictivos en el rango de valores  $v'$  de 0 a 7 y no establecer, si existiese, una dependencia con significado físico de  $\tau$  con  $v'$ .

A continuación vamos a realizar un análisis de los traba-



Fi. 45

Tabla IV-2

Vidas medias de los niveles vibracionales del estado  $A^2 \Pi_u$

$v'$	$\tau(\text{ns})$
0	113.5 $\pm$ 6.5
1	108.8 $\pm$ 3.7
2	111.2 $\pm$ 4.4
3	118.3 $\pm$ 7.1
4	123.0 $\pm$ 8.0
5	121.2 $\pm$ 7.1
6	117.4 $\pm$ 9.7
7	117.8 $\pm$ 12.7

jos últimamente publicados sobre el tema, exponiendo finalmente una tabla comparativa. J.E.Hesser y col. (refs. 49 y 50) utiliza un sistema de excitación electrónica (200 eV) modulado por radiofrecuencia, midiendo con el método de los defasajes. No aprecia la presencia de cascadas radiativas desde niveles superiores, ni variación de la vida media con la longitud de onda o con la presión. Mide en 12 bandas, con  $v'$  desde 0 hasta 4, apreciando un error del orden del 7% debido a la insuficiente resolución de los solapamientos existentes. J.Desesquelles y col. (ref. 46) utilizan un sistema de excitación por un haz de iones moleculares monocinéticos sobre un blanco gaseoso (beam-gas); miden únicamente en la banda centrada en  $3670 \text{ \AA}$ . R.P.Schwanker (ref. 51) utiliza un haz pulsado de electrones, no encontrando cascadas pero sí una relación de la vida media con la longitud de onda,  $\lambda^2/\tau = \text{cte}$ , atribuible a los solapamientos en opinión del autor, mide en la banda de  $3300 \text{ \AA}$ . J. le Calvé y col. (Ref. 53) utilizan el método de las coincidencias retardadas, con electrones de 600 KeV; no observan efectos de cascadas, y sí variación con la presión, extrapolando sus medidas a presión nula (mide en la  $4341 \text{ \AA}$ ); P. Erman y col. (ref. 48) utilizan el método de coincidencias retardadas, con haces electrónicas pulsados a altas frecuencias; no encuentran variación con la presión, midiendo en 21 bandas. H. Anton (ref. 54) utiliza el método de coincidencias retardadas. P.C.Poulizac y col. (ref. 52) utilizan el método de beam-gas, no encontrando variación sistemática ni con la longitud de onda ni con el número cuántico vibracional, aún sí registrando la influencia de solapamientos. A.J.Smith y col. (ref. 44) utilizan el método de coincidencias retardadas, encontrando una variación no significativa con el número cuántico vibracional, y sí una influencia de los solapamientos.

En la tabla IV-3 se exponen los resultados de los diversos autores junto con el promedio de las medidas de este trabajo, promedio realizado haciendo abstracción de la posible dependencia de la vida media con el número cuántico vibracional.

Tabla IV-3

Vida media del estado  $A^2 \Pi_u$  del  $CO_2^+$

$\tau$ (ns)	autor/res
116.4 $\pm$ 7.4	este trabajo
113 $\pm$ 12	J.E.Hesser(ref.49)
139 $\pm$ 10(3300 A)	R.P.Schwenker(ref.51)
147 $\pm$ 10(4341 A)	J.Le Calvé y col.(ref.53)
115.8 $\pm$ 1.3	P.Erman y col.(ref.48)
108.3 $\pm$ 1.4	A.J.Smith y col.(ref.44)
100 $\pm$ 50	H.Anton(ref.54)
149 $\pm$ 4(3676 A)	J.Desesquelles y col.(ref.46)
154	M.C.Poulizac y col.(ref.52)

A la vista de la tabla IV-3, y con el análisis realizado de los trabajos publicados, se puede exponer una conclusión de principio: el sistema F.D.B, que se da en un amplio rango de longitudes de onda ( $\sim 3000 \text{ \AA} - 4500 \text{ \AA}$ ), está afectado de solapamientos que dificultan una buena resolución en las medidas a realizar, lo que lleva consigo la necesidad de llevar a cabo un gran número de ellas en una amplia gama de bandas a fin de obtener una buena estadística de valores, por lo que solo aquellas experiencias que contemplan un amplio abanico de transiciones son realmente fiables aún contando con los errores inevitables derivados de las características espectroscópicas del sistema; en cualquier caso creemos que se puede generalizar la no dependencia de la vida media con el número cuántico de momento angular total, y la no presencia de cascadas, esto último de gran importancia para la medida de secciones eficaces como se verá más adelante en este mismo capítulo al asegurar la población de los niveles por excitación directa.

#### IV.1.2.- Sistema Doblete (estado $B^2\Sigma_u^+$ )

En las medidas llevadas a cabo en el Sistema Doblete se ha seguido una sistemática análoga a la tenida en cuenta en el sistema F.D.B., restringiéndose a las dos bandas intensas que caracterizan el sistema,  $2883 \text{ \AA}$  ( $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow 2\Pi_{3/2} g$ ) y  $2896 \text{ \AA}$  ( $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow 2\Pi_{1/2} g$ ), ambas involucrando el nivel  $v' = 0$  del nivel superior, lo que simplifica la elaboración de los resultados.

Análogamente que en las medidas del sistema F.D.B. no se han detectado cascadas radiativas desde niveles superiores, pero si una dependencia con la presión en las medidas en ambas bandas (Figs. 46 a 51), materializándose esta dependencia en que medidas realizadas a diferentes presiones dan sistemáticamente valores diferentes, siendo estos mayores a presiones menores, lo que lleva consigo la existencia de desexcitaciones colisionales. Los resul-

$2 \Sigma u \rightarrow 2 \Pi g^{3/2}$   
P = 10  $\mu$   
V = 85 V  
 $\tau = 120.7$  ns

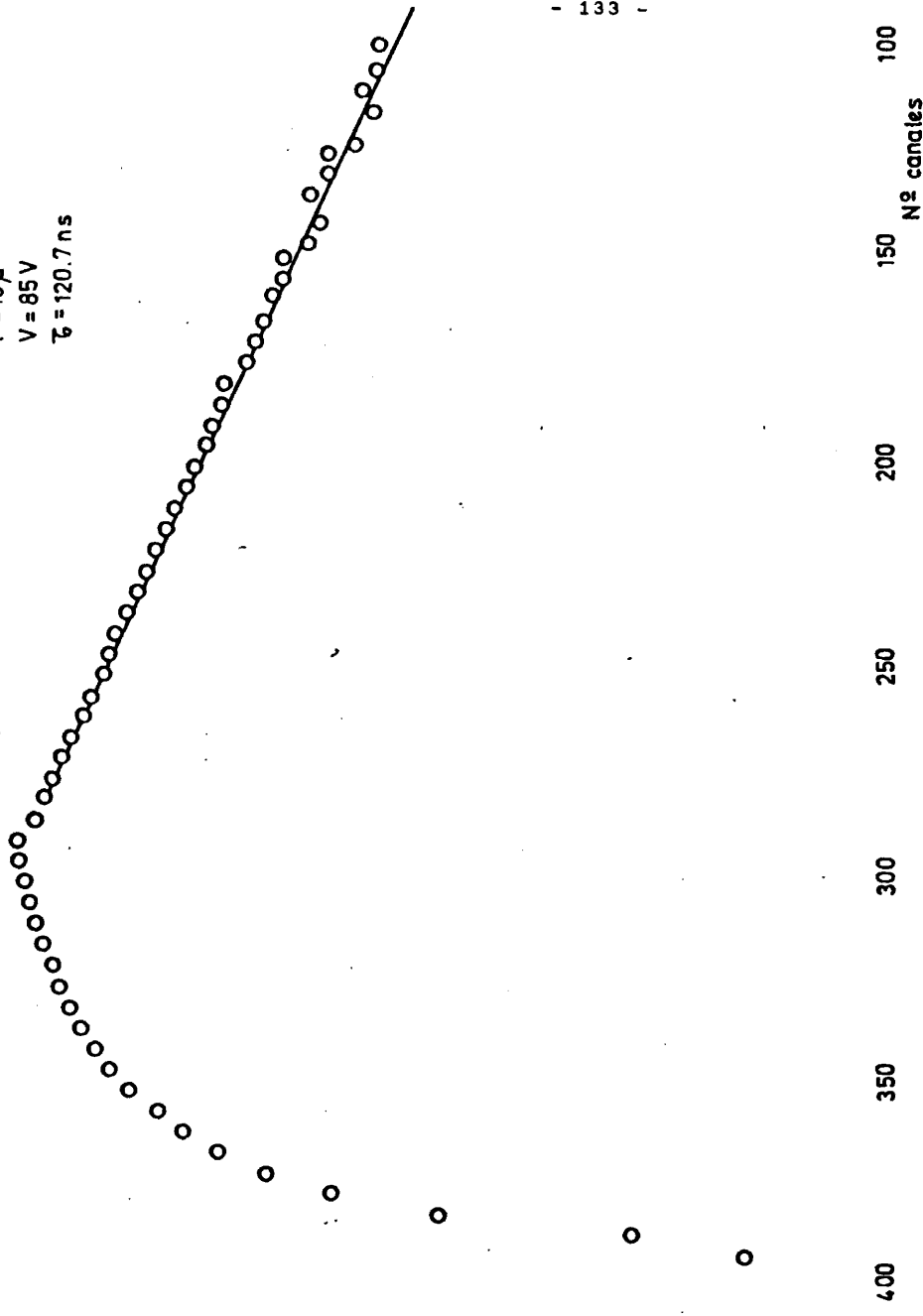


FIG. 46

2883 Å CO<sub>2</sub><sup>+</sup>  
2  $\Sigma$  U  $\rightarrow$  2  $\Pi$  g 3/2  
P = 10  $\mu$   
V = 150 V  
 $\tau$  = 124.0 ns

- 134 -

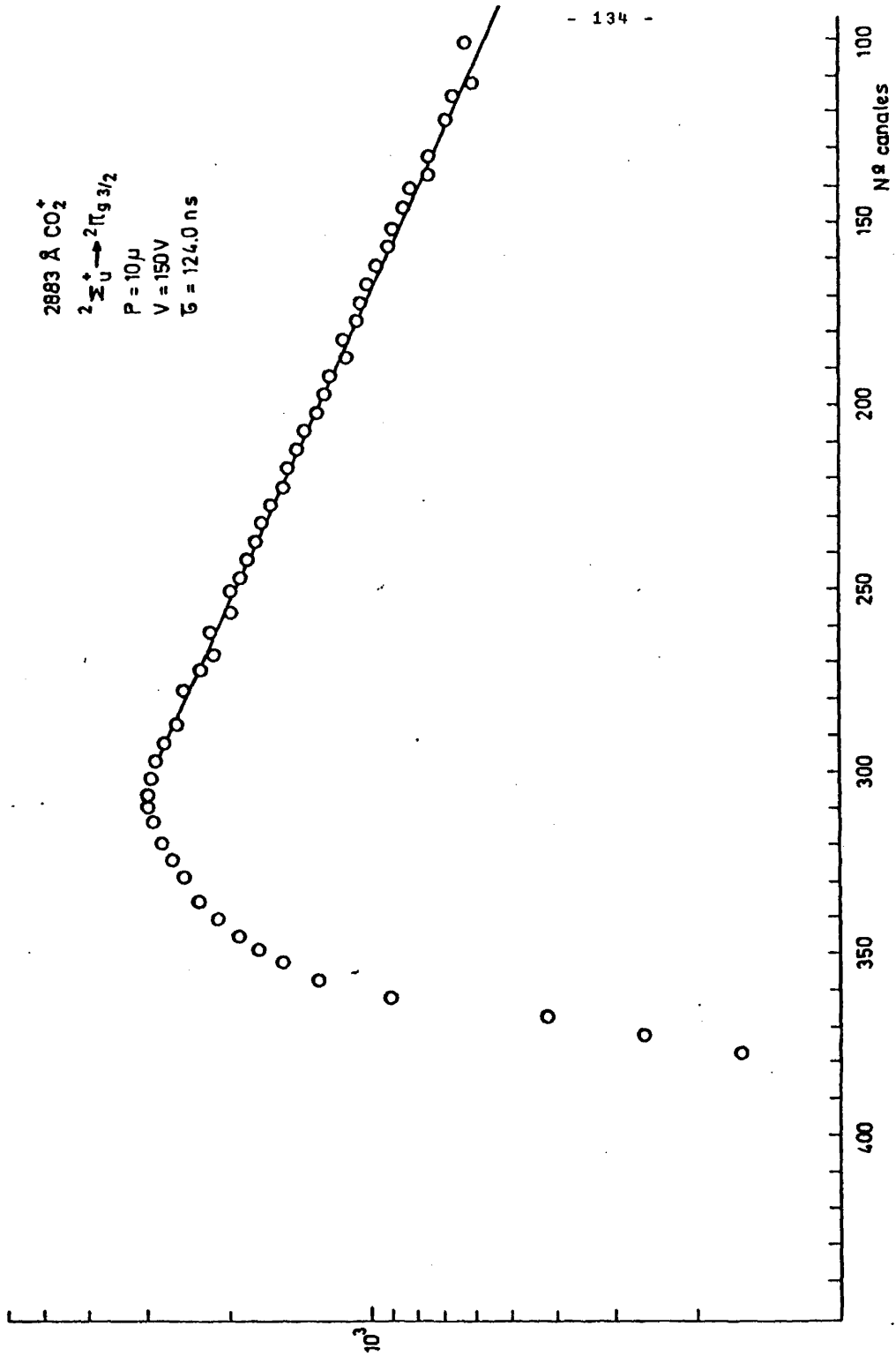


Fig. 47

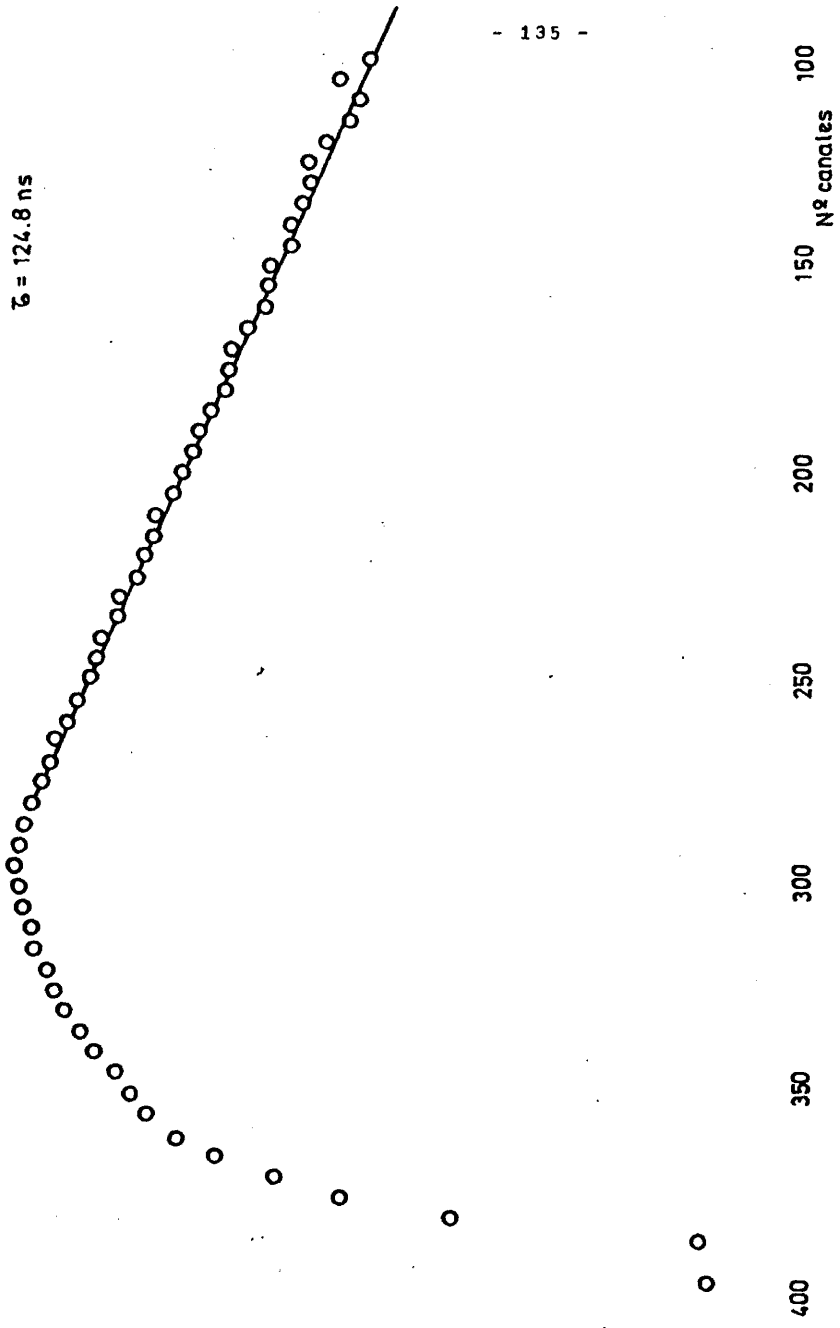
2882 Å CO<sub>2</sub><sup>+</sup>

$2 \Sigma_u^+ \rightarrow 2 \Pi_g^{3/2}$

P = 1 μ

V = 150 V

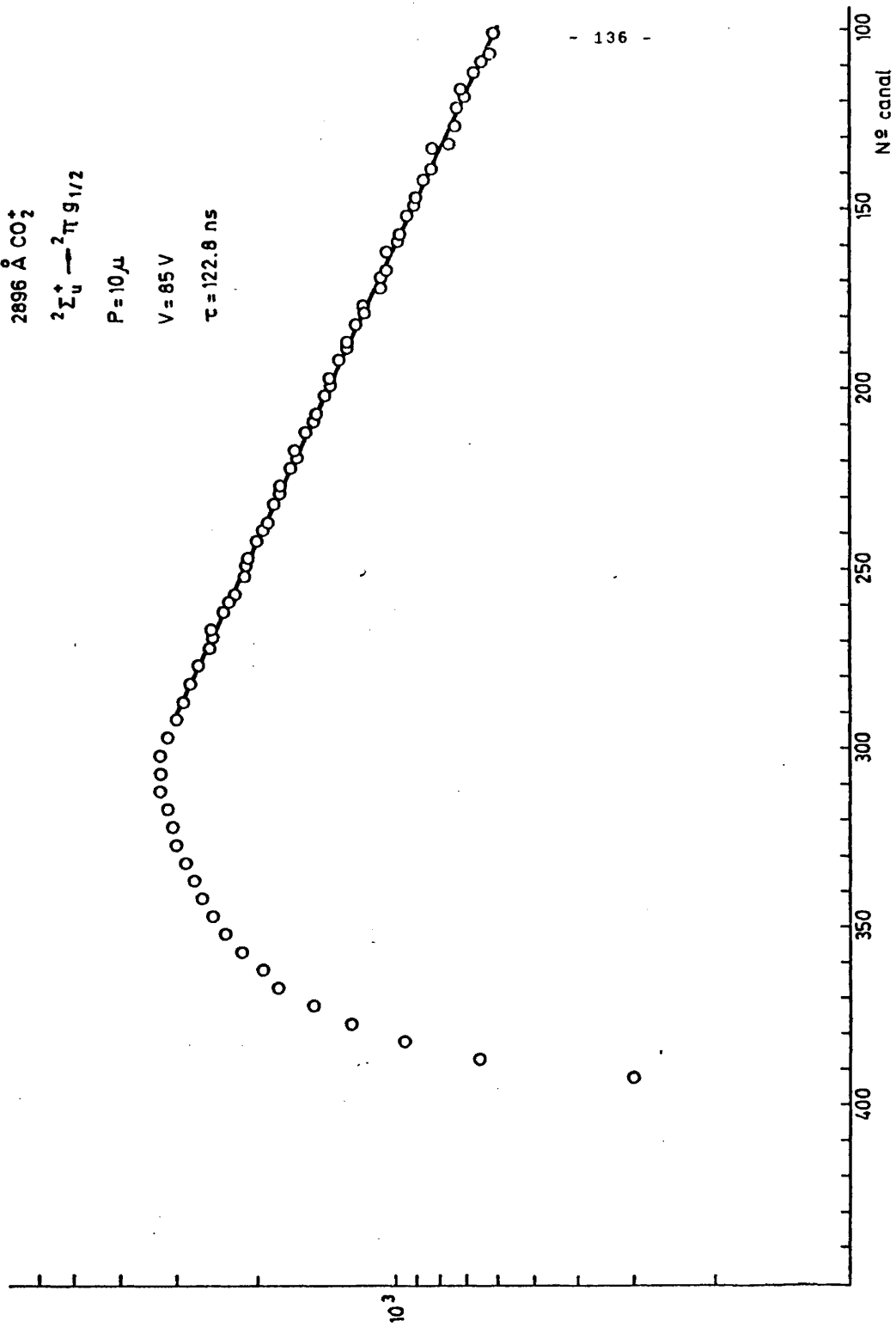
$\tau = 124.8$  ns



- 135 -

FIG. 48

2896 Å CO<sub>2</sub><sup>+</sup>  
 ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g 1/2$   
P = 10 μA  
V = 85 V  
τ = 122.6 ns



2896 Å CO<sub>2</sub>

$^2\Sigma_u^+$   $\rightarrow$   $^2\Pi_{g,1/2}$

P = 5 μ

V = 85 V

$\tau = 124.5$  ns

- 137 -

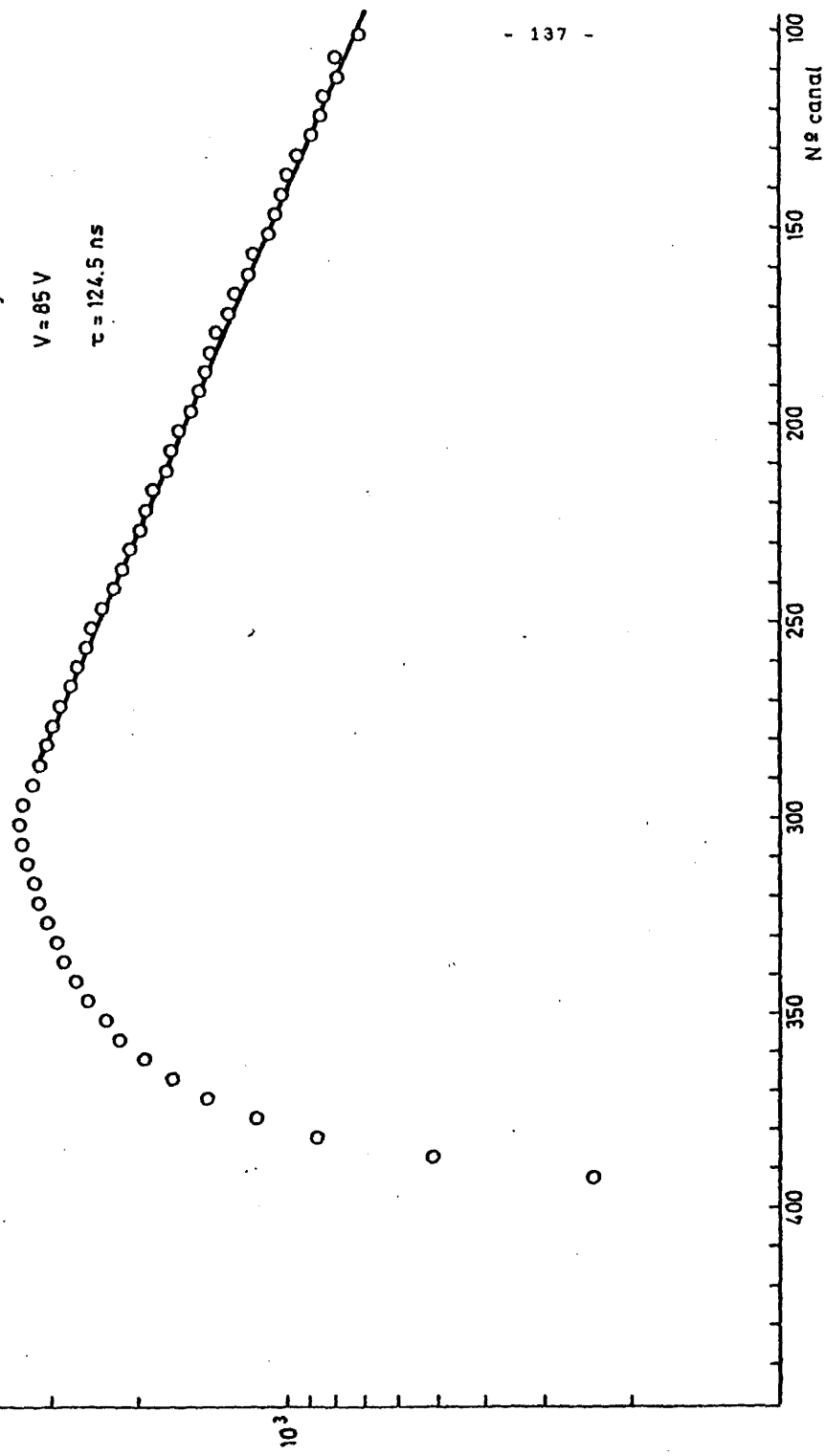


FIG. 50

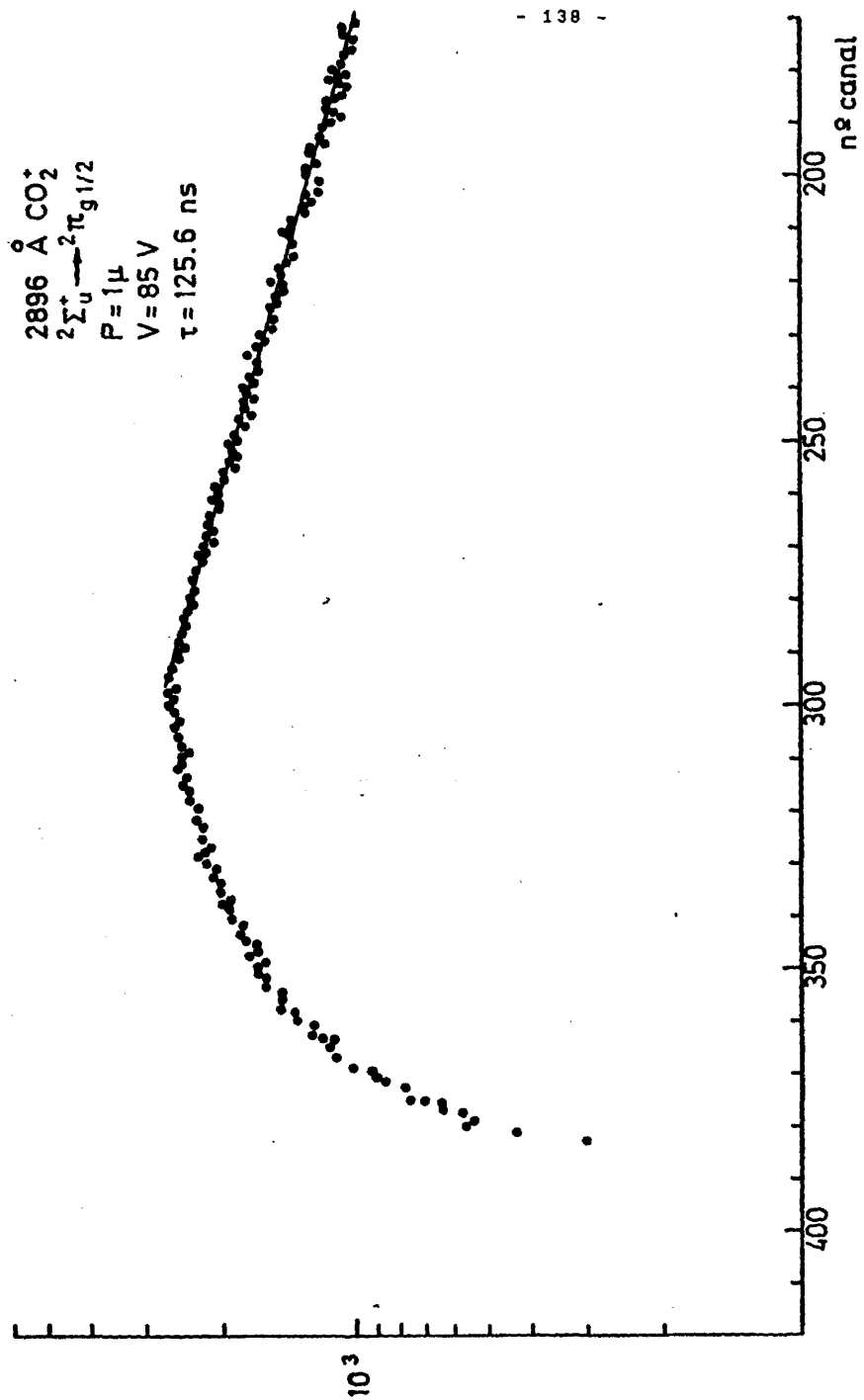


FIG. 51

tados obtenidos son:

2883 Å :  ${}^2\Sigma_u^+ + {}^2\Pi_{3/2}$  g ,  $v' = 0$  10 mTorr :  $(121,9 \pm 1,8)$  ns  
5 mTorr :  $(124,7 \pm 1,3)$  ns  
1 mTorr :  $(124,8 \pm 0,9)$  ns

2896 Å :  ${}^2\Sigma_u^+ + {}^2\Pi_{1/2}$  g ,  $v' = 0$  10 mTorr :  $(122,8 \pm 1,4)$  ns  
5 mTorr :  $(124,7 \pm 1,3)$  ns  
1 mTorr :  $(125,3 \pm 1,8)$  ns

Si admitimos por tanto una dependencia con la presión, y se realiza la corrección consecuente de extrapolar a presión nula, una vez representado  $1/\tau$  en función de la presión, tal como se explicó anteriormente, se obtiene:

2883 Å :  $\tau = (125,6 \pm 1,4)$  ns

2896 Å :  $\tau = (125,7 \pm 2,1)$  ns

Los resultados anteriores conllevan una consecuencia obvia: no existe diferencia en la vida media para el nivel  ${}^2\Sigma_u^+$  ( $v' = 0$ ) medida por una banda o por otra, como era lógico de esperar. En otros niveles vibracionales del estado  ${}^2\Sigma_u^+$  no ha sido posible la medida debido a la baja intensidad de las bandas involucradas en las transiciones correspondientes, junto con el solapamiento totalmente dominante por parte de las bandas medidas en este trabajo. En vista de lo anterior se puede dar como valor para la vida media del nivel  ${}^2\Pi_u^+$  ( $v' = 0$ ),  $\tau = (125,7 \pm 2,1)$  ns, el valor con mayor error de los dos disponibles.

A continuación vamos a hacer una comparación de los resultados de otros autores que han medido específicamente el nivel  ${}^2\Sigma_u^+$  ( $v' = 0$ ). S.W.Jørgensen y col. (ref. 45) utilizan el método del beam-gas con iones moleculares de 5-50 KeV, apreciando variaciones con la presión; no resuelven el doblete, y miden en la banda centrada en 2837 Å; debe recordarse que variaciones con la presión también fueron observados por J. Le Calvé y col. (ref.

Tabla IV-4

Vida media del nivel  $B^2 \Sigma_u^+(v'=0)$  del  $CO_2^+$

$\tau$ (ns)	autor/res
125.7 $\pm$ 2.1	este trabajo
118 $\pm$ 12	J.E.Hesser(ref.49)
140 $\pm$ 4 (2890 A)	J.Desesquelles y col.(ref.46)
155	M.C.Poulizac y col.(ref.52)
135 $\pm$ 10 (2896 A)	J.Le Calvé y col.(ref.53)
118 $\pm$ 4	P.Erman y col.(ref.48)
112 $\pm$ 12(2837 A)	S.W.Jørgensen y col.(ref.45)
117.4 $\pm$ 2.1	A.J.Smith y col.(ref.44)
108 $\pm$ 11(2883 A)	T.T.Basiev y col.(ref.47)
114 $\pm$ 12(2896 A)	

53). T.T. Basiev y col. (ref. 47) utilizan coincidencias retardadas, resolviendo el doblete y no encontrando variaciones con la presión ni con la energía de excitación, pero sí, y apreciable, una diferencia entre los valores medidos en ambas bandas. Finalmente, en la tabla IV-4 se incluyen los resultados de los autores anteriores citados y los de autores ya mencionados al tratar de las vidas medias del estado  $A^2\Pi_u$ .

Considerando la tabla IV-4 se observa la concordancia, dentro del error asociado a este tipo de medidas, en los valores hallados por los diversos autores, y quizás anomalías en los valores de J.Desesquelles y col. (ref. 46) y M.C.Poulizac y col. (ref. 52), quizás debido a la falta de resolución, juicio quizás fundado en la longitud de onda que dan los primeros, 2890 Å, banda *extraña* con una longitud de onda promedio de las correspondientes a las dos bandas provenientes del sistema, 2883 Å y 2896 Å; por otro lado, T.T.Basiev y col. (ref. 47) muestran valores diferentes para las dos bandas, lo que no parece tener sentido en cuanto ambas parten del mismo nivel, aunque son coincidentes dentro de los errores estadísticos que dan, y que pueden ser debido a un ajuste erróneo en el sistema experimental utilizado.

A continuación se va a pasar al siguiente apartado, donde se tratará lo referente a las medidas de intensidades relativas de los sistemas F.D.B. y Doblete del  $CO_2^+$ .

#### IV.2.- EL ESPECTRO ULTRAVIOLETA CERCAÑO-VISIBLE. INTENSIDADES RELATIVAS.

La obtención de los espectros de excitación en las condiciones en las que se miden vidas medias y secciones eficaces de excitación es importante con objeto de determinar, una vez identificadas las transiciones presentes, intensidades relativas, relación señal/ruido y detectar la presencia de posibles impurezas.

En general, este tipo de medidas se realizan por medio de la excitación del gas en forma continua y barriendo el rango espectral por un sistema espectrométrico. En la figura 21 se muestra un espectro obtenido por excitación por descarga de 3000 V, y por un sistema de barrido que permitió recoger todo el rango espectral (2000 Å) en pocos minutos, lo que evita toda posible corrección derivada de un cambio en las condiciones experimentales, en concreto de la presión, lo cual es muy importante a la hora de una evaluación de las intensidades relativas dado que al depender la intensidad absoluta de cada transición de la población del nivel involucrado, cualquier variación no controlada de estas poblaciones llevaría a una medida errónea de las intensidades.

En las figs. 21, 22 y 23 se muestran espectros registrados con el sistema usual de excitación electrónica (Cap. I) en diferentes condiciones de excitación: energía menor que el umbral de excitación de los niveles involucrados (17,3 eV), a energías cercanas a este umbral, y a energías claramente superiores. El estudio del espectro en las cercanías del umbral es importante dado que la presencia de sistemas espectrales de moléculas presentes en el gas excitado, o producidas por la excitación tales como CO, CO<sup>+</sup>, trae consigo posibles distorsiones en la función de excitación y en el propio cálculo de intensidades relativas; en concreto, tal como se muestra, a 10 eV aparece el tercer Sistema Positivo del CO, que como se verá en el siguiente apartado no tiene prácticamente importancia ni involucra errores apreciables. En este mismo capítulo, más adelante se muestran espectros de zonas muy concretas obtenidos por excitación electrónica pero con un sistema de barrido en multiescala, y que serán los utilizados en el cálculo de secciones eficaces absolutas.

Circunstancias importantes a reseñar en este apartado son dos: a) Los espectros obtenidos por excitación electrónica llevan consigo la posibilidad de una variación no controlada de las condiciones de excitación dada la larga duración del registro

(una o dos horas), lo que hace necesario un cuidado especial en el control de tales parámetros incrementando la dificultad propia de este tipo de medidas, y b) en el caso concreto del  $\text{CO}_2^+$  no ha sido posible realizar un registro completo donde todos los sistemas del ión dado el rango del espectro electromagnético afectado, no accesible por completo al sistema experimental de excitación por electrones. En base a las dos consideraciones anteriores las medidas que se presentan no se refieren a los espectros obtenidos por registro gráfico, sino al obtenido por excitación por descarga, y a los obtenidos por excitación electrónica pero con el sistema de barrido en multiescala; estos últimos contemplan y refrendan, los datos obtenidos por el espectro con descarga.

Una consideración previa, y a la vez una explicación de los resultados que se mostrarán a continuación, y que para el caso concreto del  $\text{CO}_2^+$  es fundamental, es la siguiente: por intensidad luminosa de una banda (o línea) espectral se entiende la potencia que emite la unidad de volumen del manantial en el intervalo de longitudes de onda que corresponda a la anchura total de la banda espectral dada,

$$I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_{\lambda} d\lambda,$$

siendo  $i_{\lambda}$  la potencia espectral de emisión; simplídicamente el término intensidad se utiliza en un sentido más amplio para denominar cualquiera de las magnitudes proporcionales al cuadrado de la amplitud de la onda luminosa. Independientemente de los problemas asociados al ensanchamiento de las líneas (o bandas), que se analizará más adelante, el problema que se plantea es como evaluar la intensidad, en unidades arbitrarias cuando menos, en un espectro dado. En abstracto la respuesta es sencilla a partir de la propia definición de intensidad, y que se ceñiría al hecho de que la intensidad es proporcional al área encerrada por el perfil de la banda (o línea) espectral; en base a esto último, la altura de los picos de las bandas podría tomarse como indicación de las intensidades siempre y cuando la fracción de la banda localizada

en la longitud de onda de la cabeza de banda no varíe de una banda a otra. En el caso concreto del  $\text{CO}_2^+$  se ha comprobado (ref. 30) que las transiciones del tipo  $(v_1'00) + (v_1''00)$  tienen, las bandas asociadas, distinta forma que las asociadas a transiciones  $(v_1'00) + (v_1''02)$ , lo cual hace necesario un análisis por separado.

Sin embargo, un problema que supera las consideraciones hechas es la presencia de solapamientos entre bandas adyacentes, solapamientos que se dan en gran cantidad y con gran intensidad, esencialmente a partir de  $3500 \text{ \AA}$ , lo que hace que las consideraciones realizadas en el párrafo anterior dejen paso a una realidad evidente, y es el hecho de que hay que tomar un sistema de medida de intensidades relativas dado que no es posible, en la mayoría de las bandas, un aislamiento de los elementos presentes en cada espectro. Una posibilidad a priori sería tomar un perfil hipotético para las bandas y a partir de la separación de las cabezas de banda estudiar como sería la interrelación para llegar al espectro observado, aunque el perfil a considerar ni es conocido ni sencillo, aparte de los tremendos problemas de cálculo asociados que llevaría asociado.

La solución al problema aquí planteado es la más sencilla considerando las características del espectro del  $\text{CO}_2^+$  señaladas en el capítulo anterior; dado que el espectro se puede agrupar en conjuntos bien definidos de bandas con características espectroscópicas muy significativas y diferenciadoras, se mide no la intensidad de bandas concretas sino la de grupos de bandas mediante una medida global, esto es, se mide el área que subtiende cada grupo perfectamente diferenciado, y libre de solapamiento adyacentes en grado elevado, medidas que posteriormente permitirán determinar las secciones eficaces absolutas. En segundo lugar se miden las intensidades de las bandas individuales a título indicativo, y por el método de las alturas, y que están mayormente afectadas que las intensidades de grupos por la determinación del fondo en los registros donde se mide, aparte de los problemas ya mencionados de los solapamientos con las bandas adyacentes.

Las tablas que siguen muestran pues las intensidades por grupos (tabla IV-5), y de bandas individuales (tabla IV-6); la nomenclatura que aparece en las tablas es la que sigue: las intensidades medidas en este trabajo aparecen en las columnas encabezadas por Descarga y por Impacto electrónico, según sea el método utilizado (descarga, excitación electrónica) para obtener el registro espectral, y por  $\langle I \rangle$  el valor medio de los valores precedentes. Las restantes columnas se refieren a las intensidades dadas por los diversos autores, la cual es una intensidad *forzada* obtenida como consecuencia de la suma de las intensidades dadas por ellos para las bandas individuales que componen cada grupo, dado que no todos han medido explícitamente por grupos de bandas. Respecto a la tabla de bandas individuales, aparecen únicamente las medidas obtenidas a partir únicamente de los registros por descarga, que son los que tienen suficiente resolución y extensión espectral para poder realizar las medidas.

En la tabla IV-5 cada grupo viene dado por las diferencias entre los números cuánticos vibracionales simétricos involucrados en las transiciones  $(v_1'00) + (v_1''00)$  presentes en el grupo,  $\Delta v = v_1' - v_1''$ . En la tabla IV-6 cada banda, o bandas no resueltas, lleva asociada su identificación según la transición correspondiente, con la nomenclatura  ${}^2\Pi_{k/2}(n,m)$  ó  ${}^2\Pi_{k/2}^+(n,m)$  para transiciones bien del tipo  $(n,0,0) \rightarrow (n,0,0)$  ó  $(n,0,0) \rightarrow (m,0,2)$ .

Referente al Sistema Doblete, compuesto básicamente de dos bandas centradas en  $2883 \text{ \AA}$ ,  ${}^2\Sigma_u^+ + {}^2\Pi_{g3/2}$ , y  $2896 \text{ \AA}$ ,  ${}^2\Sigma_u^+ + {}^2\Pi_{g1/2}$ , baste decir que dada la gran intensidad de cada una de las dos bandas dominantes, las cuales tienen características formales de líneas atómicas, si ha sido posible medir la contribución de cada una de ellas, con un error del orden del 8%, y así para cada una de las transiciones las razones de ramificación serían prácticamente:

Tabla IV-5

Intensidades de grupos de bandas (u.arbitrarias) del sistema F.D.B. del CO<sub>2</sub><sup>+</sup>

Av	Descar.	I.electr.	<I>	ref(39)	ref(30)	ref(40)	ref(41)
5	15.7	15.0	15.3	-	-	3.5	-
4	28.3	29.4	28.3	17.5	15.3	44.9	4.0
3	76.2	81.7	79.0	95.5	41.9	81.4	58.0
2	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1	93.5	92.2	92.8	93.3	118.8	85.4	82.0
0	101.4	76.9	89.2	55.0	103.3	75.7	48.0
-1	59.3	55.3	57.3	20.0	88.5	46.6	36.0
-2	47.2	54.2	50.7	22.0	52.7	31.5	42.0
-3	41.0	45.8	43.4	24.5	35.1	27.4	38.0
-4	25.5	-	25.5	9.8	8.9	15.1	12.0
-5	20.7	-	20.7	-	-	-	-
-6	6.9	-	6.9	-	-	-	-
S.Dobl.	241.5	241.5	241.5	241.5	241.5	241.5	241.5

Tabla IV-6

Intensidades relativas del sistema F.D.B.

Transición	$\lambda(\text{Å})$	Este trab.	ref(40)	ref(41)	ref(30)	ref(39)
$2\pi_{3/2,1/2} (5,0)$	2933-36	8,55	9,36	-	-	-
$2\pi_{3/2} (6,2)$	2945	-	2,98	-	-	-
$2\pi_{1/2} (6,2)$	2949	-	5,70	-	-	-
$2\pi_{3/2} (7,2)$	2959	25,37	5,83	-	-	-
$2\pi_{1/2} (7,2)$	2962		11,67	-	-	-
$2\pi_{3/2} (4,0)$	3027	3,26	6,78	-	8,28	10,04
$2\pi_{1/2} (4,0)$	3034	27,54	13,84	-	16,15	19,94
$2\pi_{3/2} (5,1)$	3044	31,75	13,30	19,94	11,67	19,94
$2\pi_{1/2} (5,1)$	3049		19,40		18,72	19,94
$2\pi_{3/2} (6,2)$	3058	20,08	12,07	-	10,72	-
$2\pi_{1/2} (6,2)$	3063		9,50		15,87	-
$2\pi_{3/2} (7,3)$	3072	6,78	4,21	-	8,82	-
$2\pi_{1/2} (7,3)$	3075		5,29		10,58	-
$2\pi_{3/2,1/2} (3,0)$	3133-40	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
$2\pi_{3/2,1/2} (4,1)$	3150-56	66,62	30,26 39,62	49,93 59,97	43,42 71,37	49,93 49,93
$2\pi_{3/2} (5,2)$	3165		19,81	40,03	18,32	19,94
$2\pi_{1/2} (5,2)$	3170	66,62	21,17	40,03	22,93	29,98
$2\pi_{3/2} (6,3)$	3179		3,80		12,07	-
$2\pi_{1/2} (6,3)$	3185	-	3,12	-	7,6	-
$2\pi_{3/2} (2,0)$	3247	109,90	53,60	89,96	186,57	100,00
$2\pi_{1/2} (2,0)$	3254		67,57	100,00	216,69	
$2\pi_{3/2} (3,1)$	3265	100,95	48,71	100,00	99,32	-
$2\pi_{1/2} (3,1)$	3270		55,09	89,96	124,15	70,01
$2\pi_{3/2} (4,2)$	3280	76,12	42,47	70,01	-	-
$2\pi_{1/2} (4,2)$	3286			49,93		59,97

Transición	$\lambda(\text{\AA})$	Este trab.	ref(40)	ref(41)	ref(30)	ref(39)
$2\Pi_{3/2}$ (1,0)	3370		57,26	89,96	268,79	100,00
$2\Pi_{1/2}$ (1,0)	3378	110,85	68,66	110,04	242,74	100,00
$2\Pi_{3/2}$ (2,1)	3389		21,44	40,03	52,10	29,99
$2\Pi_{1/2}$ (2,1)	3394	70,15	26,19	59,97	62,28	40,03
$2\Pi_{3/2}$ (3,2)	3399		28,76	49,93	73,27	49,93
$2\Pi_{1/2}$ (3,2)	3413	-	8,55	19,94	24,29	10,04
$2\Pi_{3/2}$ (4,3)						
$2\Pi_{1/2}$ (4,3)	3427	24,83	10,31	29,99	24,97	19,94
$2\Pi_{1/2}$ (5,4)	3443	14,65	7,19	10,04	18,59	19,94
$2\Pi_{3/2}$ (0,0)	3505		17,10	40,03	100,68	29,99
$2\Pi_{1/2}$ (0,0)	3511	64,18	21,30		100,40	29,99
$2\Pi_{3/2}$ (1,1)	3517		10,18	19,95	37,99	10,04
$2\Pi_{1/2}$ (1,1)	3528	52,64	12,35	40,03	39,21	10,04
$2\Pi_{3/2}$ (2,2)	3534		20,08		70,56	29,99
$2\Pi_{1/2}$ (2,2)	3545	76,93	28,90	70,01	100,95	29,99
$2\Pi_{3/2}$ (3,3)	3549		24,42		22,52	29,99
$2\Pi_{1/2}$ (3,3)	3562	47,49	18,32	40,03	69,20	19,94
$2\Pi_{3/2}$ (4,4)	3565		13,84		19,00	19,94
$2\Pi_{1/2}$ (4,4)	3580	25,64	9,63	30,00	10,72	10,04
$2\Pi_{3/2}^*$ (2,0)	3587		6,65	-	-	-
$2\Pi_{1/2}^*$ (2,0)	3600	16,15	4,34	-	13,43	-
$2\Pi_{3/2}^*$ (4,2)	3622	25,78	10,31	19,94	28,77	-
$2\Pi_{1/2}^*$ (5,3)	3637	12,35	5,16	-	18,45	-
$2\Pi_{1/2}$ (0,1)	3663		9,90		74,08	19,94
$2\Pi_{3/2}$ (0,1)	3669	50,61	12,35	49,93	44,50	19,94
$2\Pi_{1/2}$ (0,1)	3674		21,84		104,34	19,94
$2\Pi_{3/2}$ (1,2)	3680	-	12,62	40,03	33,79	19,94

Transición	$\lambda(\text{Å})$	Este trab.	ref(40)	ref(41)	ref(30)	ref(39)
$2\pi_{1/2} (1,2)$	3692	36,50	15,33	19,94	64,18	19,94
$2\pi_{3/2} (2,3)$	3696					
$2\pi_{1/2} (2,3)$	3710	19,54	5,56	-	27,68	-
$2\pi_{3/2} (3,4)$	3720	-	5,60	-	-	-
$2\pi_{3/2}^* (1,0)$	3741	9,23	5,60	19,94	22,93	-
$2\pi_{1/2}^* (1,0)$	3749	9,77	6,92		32,56	-
$2\pi_{3/2}^* (2,1)$	3757	10,85	3,66	19,94	13,03	-
$2\pi_{3/2}^* (2,1)$	3762	11,80	7,87		43,42	-
$2\pi_{1/2,3/2}^* (3,2)$	3775	11,13	6,51	19,94	36,77	-
$2\pi_{1/2}^* (4,3)$	3790	9,23	5,83	10,45	19,54	-
$2\pi_{1/2}^* (5,4)$	3809	7,87	4,88	-	9,50	-
$2\pi_{3/2} (0,2)$	3839	12,75	6,92	19,94	44,23	10,04
$2\pi_{1/2} (0,2)$	3852	31,48	16,82	49,93	47,76	10,04
$2\pi_{3/2} (1,3)$	3856				69,20	19,94
$2\pi_{1/2} (1,3)$	3871	29,85	16,28	59,60	66,08	19,94
$2\pi_{3/2} (2,4)$	3875				25,91	19,94
$2\pi_{1/2} (2,4)$	3891	16,69	4,88	-	-	8,00
$2\pi_{3/2}^* (0,0)$	3905		5,43	19,94	37,31	-
$2\pi_{1/2}^* (0,0)$	3915		7,73		-	-
$2\pi_{3/2}^* (1,1)$	3922	18,18	4,61	19,94	19,13	-
$2\pi_{1/2}^* (1,1)$	3928		4,48		12,35	-
$2\pi_{1/2}^* (2,2)$	3942	-	3,26	-	20,62	-
$2\pi_{3/2}^* (3,3)$						
$2\pi_{1/2}^* (3,3)$	3961	15,74	10,18	40,03	9,90	-
$2\pi_{1/2}^* (5,5)$	3997	4,88	3,66	-	6,65	-
$2\pi_{3/2} (0,3)$	4030	6,78	3,12	-		0,95

Transición	$\lambda(\text{Å})$	Este trab.	ref(40)	ref(41)	ref(30)	ref(39)
$2\Pi_{1/2}^*(0,3)$	4047	14,38	6,92	29,99	25,10	2,98
$2\Pi_{3/2}^*(1,4)$	4051		4,48		20,89	5,97
$2\Pi_{1/2}^*(1,4)$	4068	14,25	8,00	29,99	17,63	10,04
$2\Pi_{3/2}^*(0,1)$	4095	-	2,17	-	18,18	2,03
$2\Pi_{3/2}^*(1,2)$	4108	18,18	10,31	29,99	23,34	8,01
$2\Pi_{1/2}^*(0,1)$	4109				42,47	8,01
$2\Pi_{3/2}^*(2,3)$	4122	25,24	16,01	40,03	-	10,04
$2\Pi_{1/2}^*(1,2)$	4123					19,94
$2\Pi_{3/2}^*(3,4)$	4140	20,62	12,07	40,03	16,55	19,94
$2\Pi_{1/2}^*(2,3)$	4142					
$2\Pi_{1/2}^*(3,4)$	4160	12,35	7,33	19,94	19,54	10,04
$2\Pi_{1/2}^*(4,5)$	4182	6,65	2,98	-	10,31	-
$2\Pi_{3/2}^*(1,5)$	4250	4,34	3,26	-	1,63	-
$2\Pi_{1/2}^*(1,5)$	4278	8,41	6,51	-	-	-
$2\Pi_{3/2}^*(0,2)$	4306	5,70	2,44	-	11,40	2,98
$2\Pi_{3/2}^*(1,3)$	4320	9,36	4,75	30,00	8,55	2,98
$2\Pi_{1/2}^*(0,2)$	4322				11,26	2,98
$2\Pi_{3/2}^*(2,4)$	4340	15,87	9,77	-	16,28	19,95
$2\Pi_{1/2}^*(1,3)$	4342		4,10	30,00	9,77	
$2\Pi_{1/2}^*(2,4)$	4361	12,21	6,51	-	-	10,04
$2\Pi_{1/2}^*(3,5)$	4384	12,75	2,98	-	-	-

$$2883 \text{ \AA} : 2\Sigma_u^+ + 2\Pi_{3/2} \text{ g} : 46'5\%$$

$$2896 \text{ \AA} : 2\Sigma_u^+ + 2\Pi_{1/2} \text{ g} : 53'5\%$$

valores que están de acuerdo con los de otros autores (refs. 40 y 57).

De acuerdo con las tablas IV-5 es necesario hacer notar a la vista de las intensidades de grupos de bandas obtenidas en este trabajo, el acuerdo obtenido en dos registros tomados separadamente en el tiempo, y en condiciones de excitación muy diferentes, lo cual muestra la coherencia del método utilizado; la discrepancia existente en el grupo designado por  $\Delta v = 0$  se debe a que es precisamente este grupo el presente en la zona donde el fondo de referencia se delimita peor debido a los solapamientos interbandas e intergrupos. En base a lo anterior es importante hacer un análisis contrastado de los diversos trabajos publicados: J.W.McConkey y col. (ref. 41) utilizan excitación por electrones colimados magnéticamente; reconocen la magnitud de los solapamientos y parece que siguen un método intermedio, evalúan bandas aisladas, en base a los picos, donde sea posible, y grupos de bandas allí donde la resolución no lo permita aún así no consiguen identificar gran número de bandas por lo que los valores que se muestran deben considerarse con tacto. J.M.Ajello (ref 40) utiliza también excitación por electrones, midiendo la intensidad en casi 100 bandas, y no dando intensidades por grupos, con lo que los valores mostrados en la tabla IV-5 son el resultado de sumar estas intensidades de bandas individuales. J.C. McCallum y col. (ref. 30) utilizan como método de excitación un cátodo hueco en un tubo en forma de u con mezcla de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ ; es el trabajo donde se realiza un estudio más completo del problema de los solapamientos y de las condiciones que deben cumplirse para realizar un estudio correcto de bandas individuales; sus valores están dados con errores del orden del 35-50%, mostrando en la tabla los resultados de sumar las intensidades de bandas individuales, al igual que los dados para el trabajo de H.Nishimura (ref. 39) que analiza también bandas individuales de

resultas de excitación electrónica. En resumen, la comparación a realizar en la tabla IV-5 es con carácter indicativo dado que la metodología es distinta, en general, que en el presente trabajo.

En la tabla IV-6 la comparación ya sí tiene sentido al comparar con intensidades de bandas individuales, y se puede sacar una conclusión evidente: existe un acuerdo general, cualitativo, las bandas más intensas lo son en todos los casos y las menos intensas igualmente, pero no en cuanto intensidades particulares para bandas concretas quizás debido a la dificultad tantas veces reseñada, esto es, en la derivada de la determinación del fondo, producto de los solapamientos; de los autores citados es de resaltar el gran acuerdo con los valores medidos, con una gran resolución, por J.M.Ajello (ref. 40), último trabajo con valores de intensidades relativas previo al presente trabajo. En cualquier caso lo que sí hay que notar es que la extensa tabla IV-6, 67 bandas o parejas de bandas no resueltas, es la única que se puede considerar como significativa en contraposición a la tabla IV-5, intensidades de grupos de bandas, que lo es únicamente a modo indicativo por los motivos ya explicados anteriormente.

A continuación vamos a pasar ya al último apartado, el núcleo definitivo del presente trabajo, el referente a la medida de secciones eficaces absolutas, donde nos extenderemos no solo en cuanto a las medidas concretas realizadas sino en la presentación, y justificación, del método utilizado, y la novedad que representa.

#### IV.3.- MEDIDA DE SECCIONES EFICACES ABSOLUTAS DE EXCITACION EN LOS ESTADOS $A^2\Pi_u$ Y $B^2\Sigma_u^+$ DEL $CO_2^+$ .

El presente apartado va a ser dividido en dos, división en orden de una coherencia en la pauta experimental; en primer lugar se tratará lo referente a la medida de funciones de excitación, y en segundo lugar se abordará ya propiamente la medida de secciones eficaces absolutas.

#### IV.3.1.- Funciones de excitación de los estados $A^2\Pi_u$ y $B^2\Sigma_u^+$

Como ya se expuso en el capítulo II de este trabajo, se entiende por función de excitación la variación de la intensidad luminosa de una cierta banda con la energía de los electrones excitadores, y dado que la intensidad luminosa emitida es proporcional a la población del nivel involucrado en la transición, y ésta a su vez proporcional a la sección eficaz de excitación de ese nivel a una energía dada siempre que la población sea directa, se tiene que, por tanto, al medir la función de excitación estamos obteniendo como varía, salvo una constante, la sección eficaz de excitación con la energía, lo cual en última instancia es nuestro propósito. El dispositivo experimental ya se describió anteriormente (capítulo I) por lo que se va a pasar directamente a los resultados obtenidos comentando únicamente los pasos dados para llegar al resultado expuesto, y no la circunstancia general relativa a la medida que ya fue expuesto en el capítulo II.

El primer paso, previo a la medida de funciones de excitación en los sistemas F.D.B. y Doblete del  $CO_2^+$ , fue la puesta a punto y calibración del sistema para lo que se tomó como referencia la función de excitación de la banda correspondiente a la transición  $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$  (0,0) de la molécula de  $N_2^+$ , perteneciente al llamado Primer Sistema Negativo (ref. 1). La razón de esta elección es clara, es una banda muy intensa y estudiada lo que permite una rápida identificación y comparación, con lo que fue utilizada como patrón de buen funcionamiento del Sistema. Una representación de los valores obtenidos en relación a los hallados en trabajos ya publicados (refs. 39, 40, 55 y 56) se muestra en la figura 52.

Ya centrándonos en la molécula de  $CO_2^+$  la primera etapa fue la relativa a la medida en el sistema F.D.B. donde se midió en las bandas centradas en 3133 Å, 3215 Å, 3254 Å, 3370 Å, 3511 Å, 3545 Å, 3562 Å, 3674 Å, 3871 Å, 4123 Å y 4340 Å, cubriendo un rango de presiones desde  $\leq 1$  mtorr hasta 10 mtorr

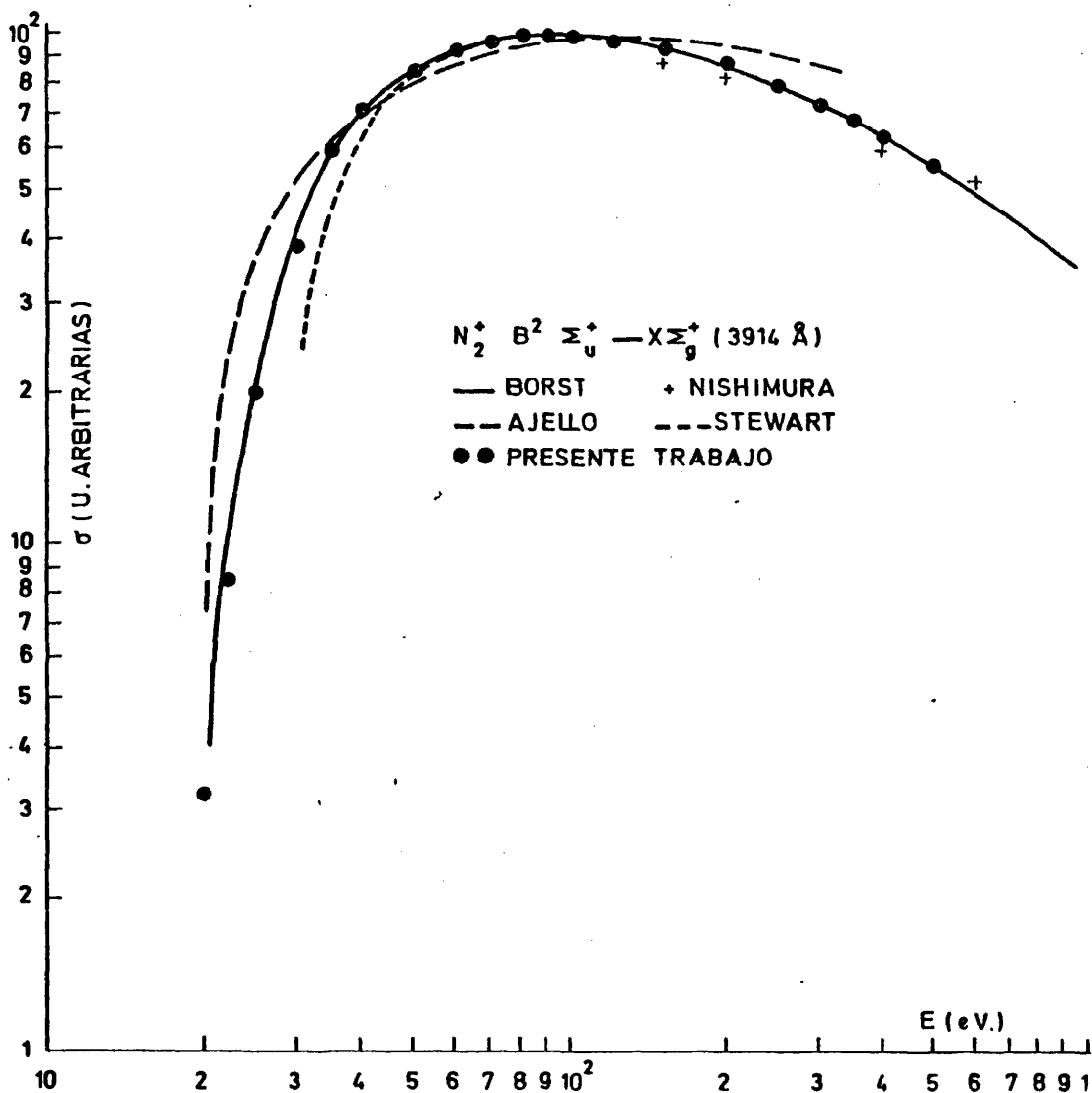


FIG. 52

y un rango de energías que cubre desde el umbral ( $\sim 18$  eV) hasta 500 eV, con una resolución del orden de 2,5 eV. Periódicamente se realizaron calibraciones del sistema experimental tales como verificaciones del ajuste de las puertas lógicas, linealidad del integrador, así como la influencia de las distorsiones provocadas por las deformaciones del haz de electrones con las variaciones de la tensión de aceleración. El parámetro fundamental de este tipo de medidas es la presión, la no constancia de la cual a lo largo de la medida lleva a fuertes distorsiones en la función de excitación debido a la alteración anómala de la población del nivel involucrado.

En las medidas realizadas se observó la no dependencia con el número cuántico vibracional del nivel excitado, ni del momento angular total del estado excitado. Los valores finales, resultado del promedio de todas las medidas, en las que se observó asimismo la no dependencia de la función de excitación con la presión del gas, se muestran en la tabla IV.7, donde los valores, en unidades arbitrarias, indican secciones eficaces relativas.

En la fig. 53 se muestra la función de excitación obtenida en este trabajo en comparación con las obtenidas en otros publicados previamente, refs. 40, 41 y 57. Se observan diferencias apreciables, entre los diversos autores entre sí y con la función de excitación obtenida en este trabajo, en las cercanías del umbral, donde tienen importancia los efectos derivados de la polarización de la radiación, así como las más leves variaciones de la presión o del perfil del haz excitador, diferencias que se atenúan a partir de 70 eV. En la zona del máximo, 120 - 150 eV, existe una discrepancia del orden del 1-2% con los diversos autores, discrepancia perfectamente asumida por los errores experimentales.

Respecto al Sistema Doblete las medidas se realizaron en las bandas centradas en 2893 Å y 2896 Å, cubriendo así mismo un rango de presiones de la función de excitación; se tuvo un especial cuidado en resolver perfectamente la zona del máximo pa-

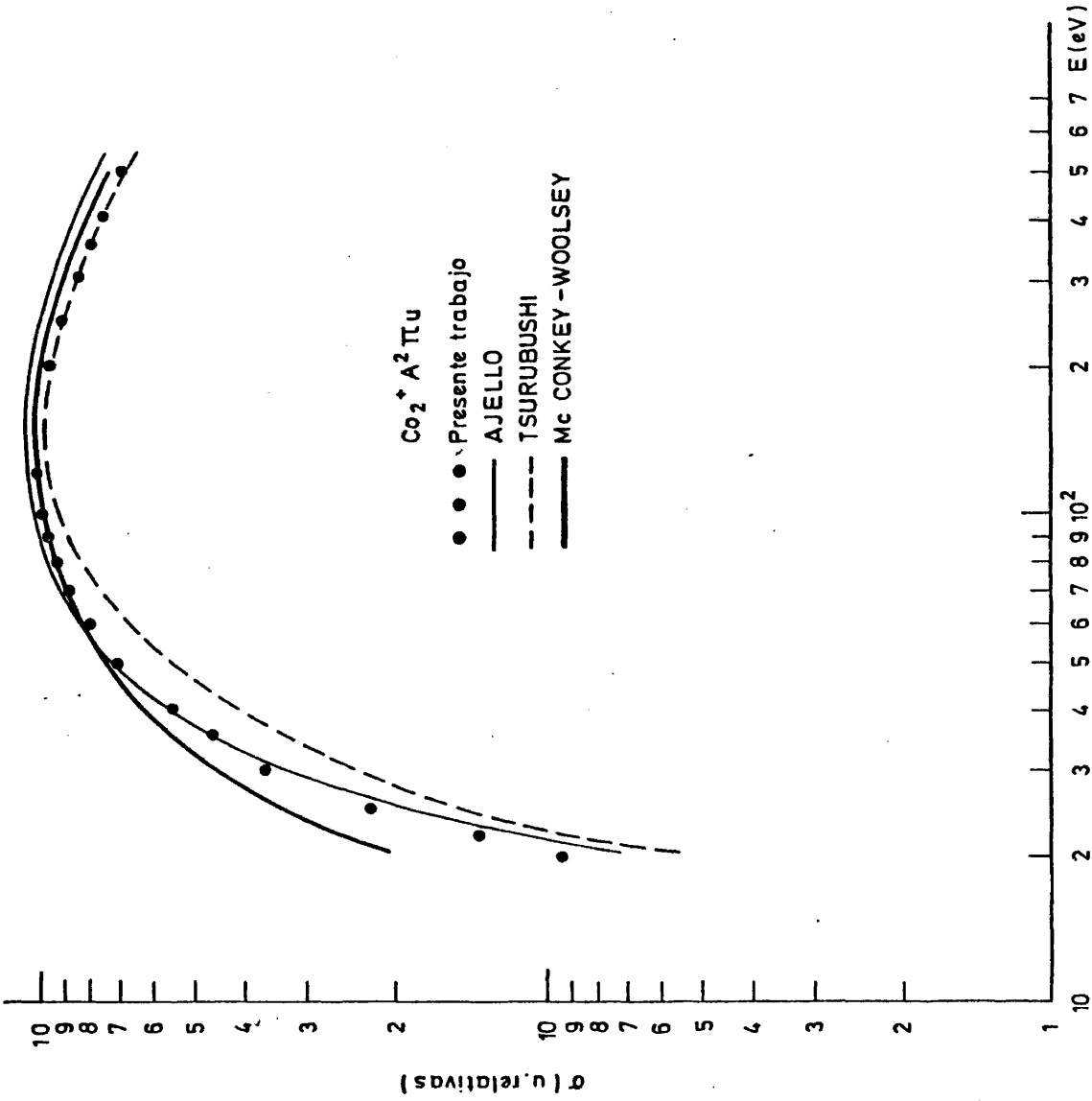


Tabla IV-7

Función de excitación del estado  $A^2 \Pi_u$  del  $CO_2^+$

E(eV)	$\sigma_r$ (u.arbitrarias)
20	9.4
22	13.8
25	22.0
30	36.0
35	45.5
40	55.0
50	71.0
60	79.0
70	88.0
80	92.0
90	95.0
100	98.0
120	100.0
150	99.0
200	95.0
250	91.0
300	85.0
350	80.0
400	76.0
500	79.0

ra lo que se necesitó una precisión estadística elevada. Los valores obtenidos se muestran en la tabla IV-8.

En la Fig. 54 se muestra una representación de la función de excitación medida junto con la de otros autores, refs. 40, 41 y 57, mostrándose un comportamiento comparado análogo al observado respecto al sistema F.D.B.

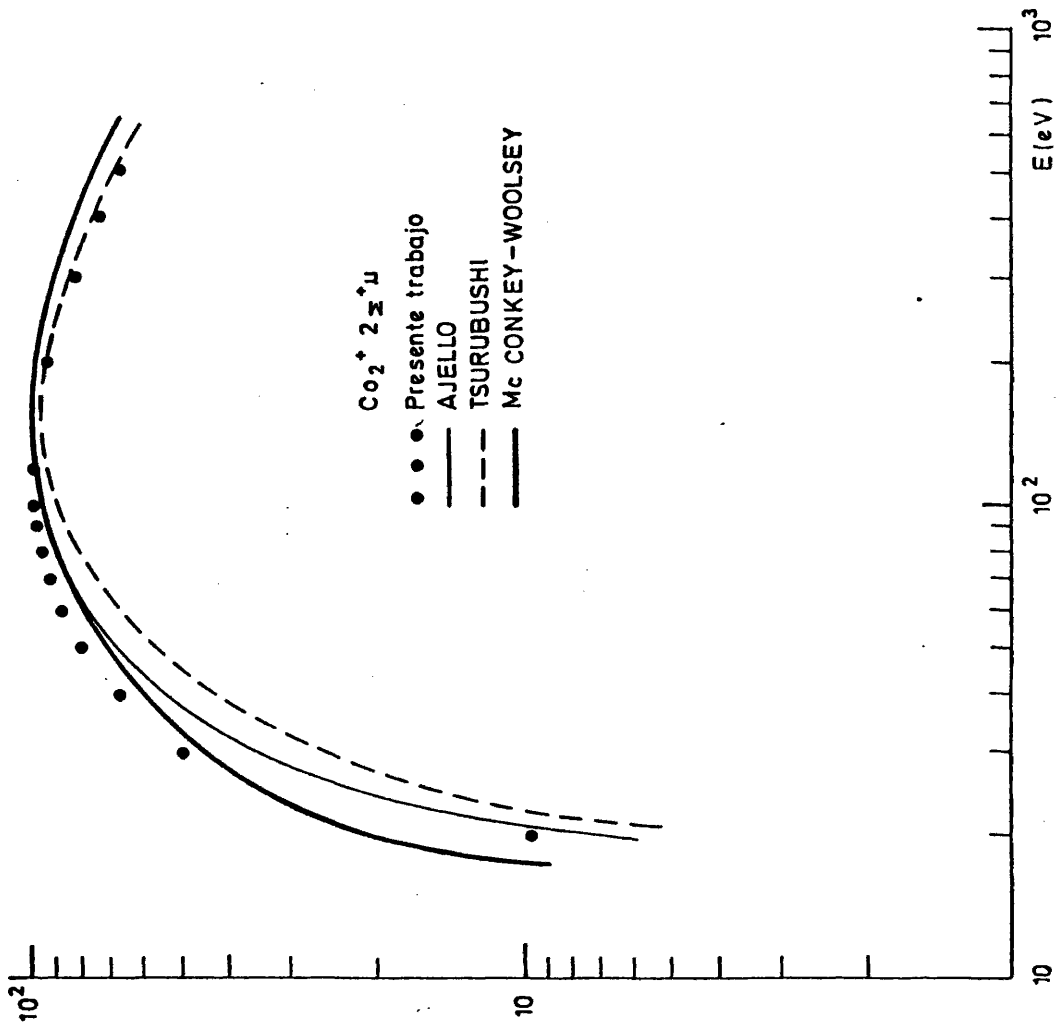
Formalmente las funciones de excitación de los estados  $A^2\Pi_u$  y  $B^2\Sigma_u^+$  del  $CO_2^+$  son casi idénticas, existiendo una leve diferencia en la zona de acceso al máximo (120 - 150 eV), diferencia que se encuentra sistemáticamente y que pese a poder ser asumida por el error instrumental presente en la experiencia no debe llevar forzosamente a una única función de excitación para ambos estados electrónicos dado que, como se verá en el siguiente apartado, estas diferencias tienen importancia en la medida de secciones eficaces absolutas.

Un hecho que se consideró junto con las medidas anteriormente citadas fue la existencia de un posible fondo sobre el que aparecen las funciones de excitación dado que en las medidas en algunas bandas la intensidad luminosa no decrecía como era de esperar a energías por debajo de 20 eV; a tal fin se obtuvieron espectros a energías en el rango de 10 a 17 eV, encontrándose, como se puede observar en los registros de las figuras 23, 55 y 56, espectros que aún con baja resolución muestran nítidamente unas bandas cuya identificación es unívoca, pertenecen al tercer Sistema Positivo del CO ( $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ ), cuyo umbral de excitación es del orden de 10,5 eV con el máximo de la función de excitación centrado en 13 eV, apareciendo en procesos de excitación análogas al utilizado en este trabajo. El sistema consta de bandas discretas centradas en 2883,1 Å, 2977,4 Å, 3134,4 Å, 3305,7 Å, 3493,3 Å, 3699,5 Å y otras que o bien ya están en una zona del ultravioleta ajena a los sistemas estudiados en este trabajo o bien son de muy baja intensidad. Es evidente pues, que la presencia de este sistema hace que las medidas en el um-

Tabla IV-8

Función de excitación del estado  $B^2 \Sigma_u^+$  del  $CO_2^+$

E(eV)	$\sigma_r$ (u.arbitrarias)
20	9.7
30	50.6
40	66.9
50	80.6
60	87.7
70	92.1
80	95.3
90	97.4
100	99.6
120	100.0
200	94.0
300	83.4
400	74.1
500	66.9



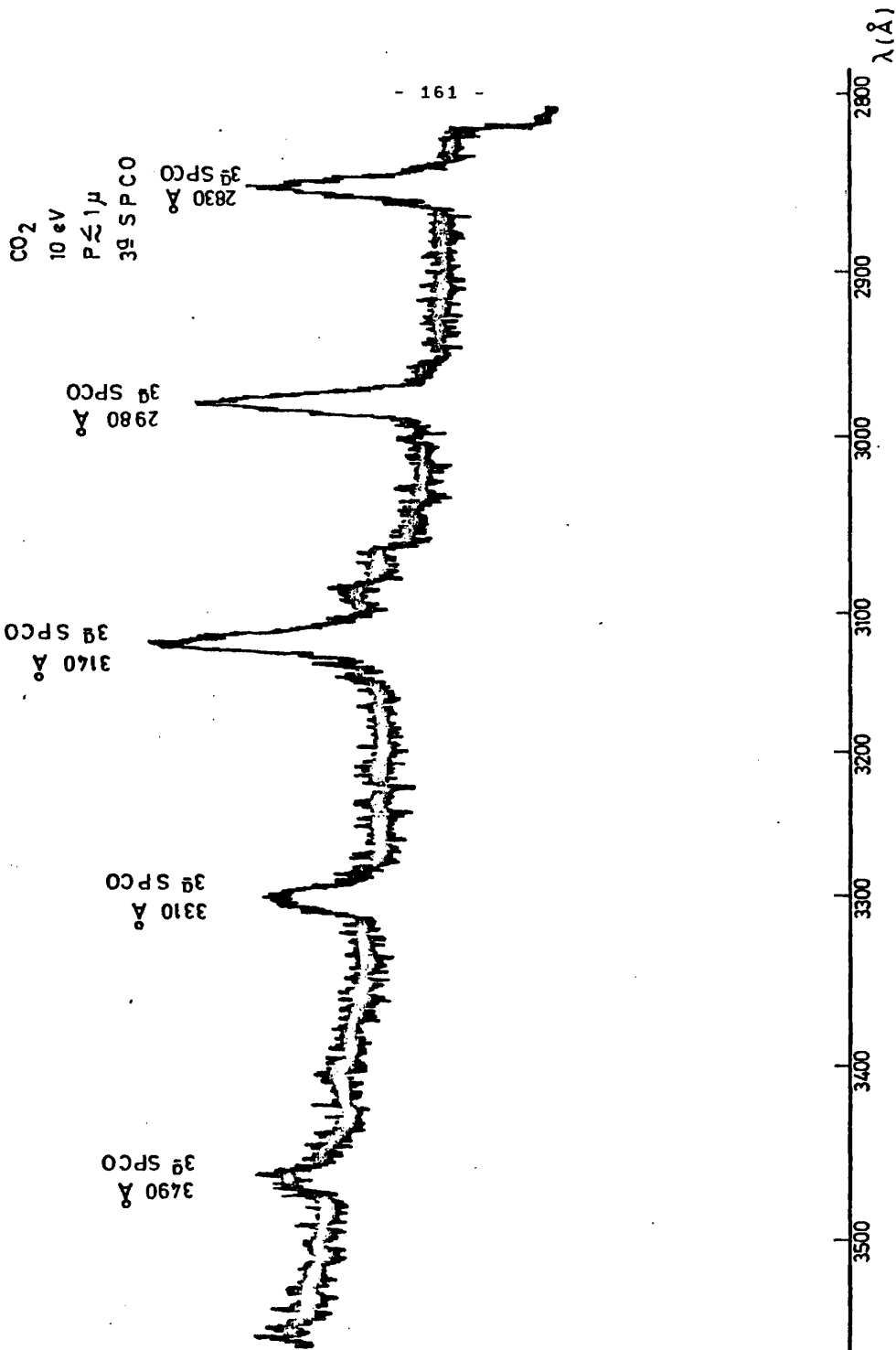


FIG- 55

CO<sub>2</sub>  
14eV  
P ≈ 1μ  
35 S.P.CO

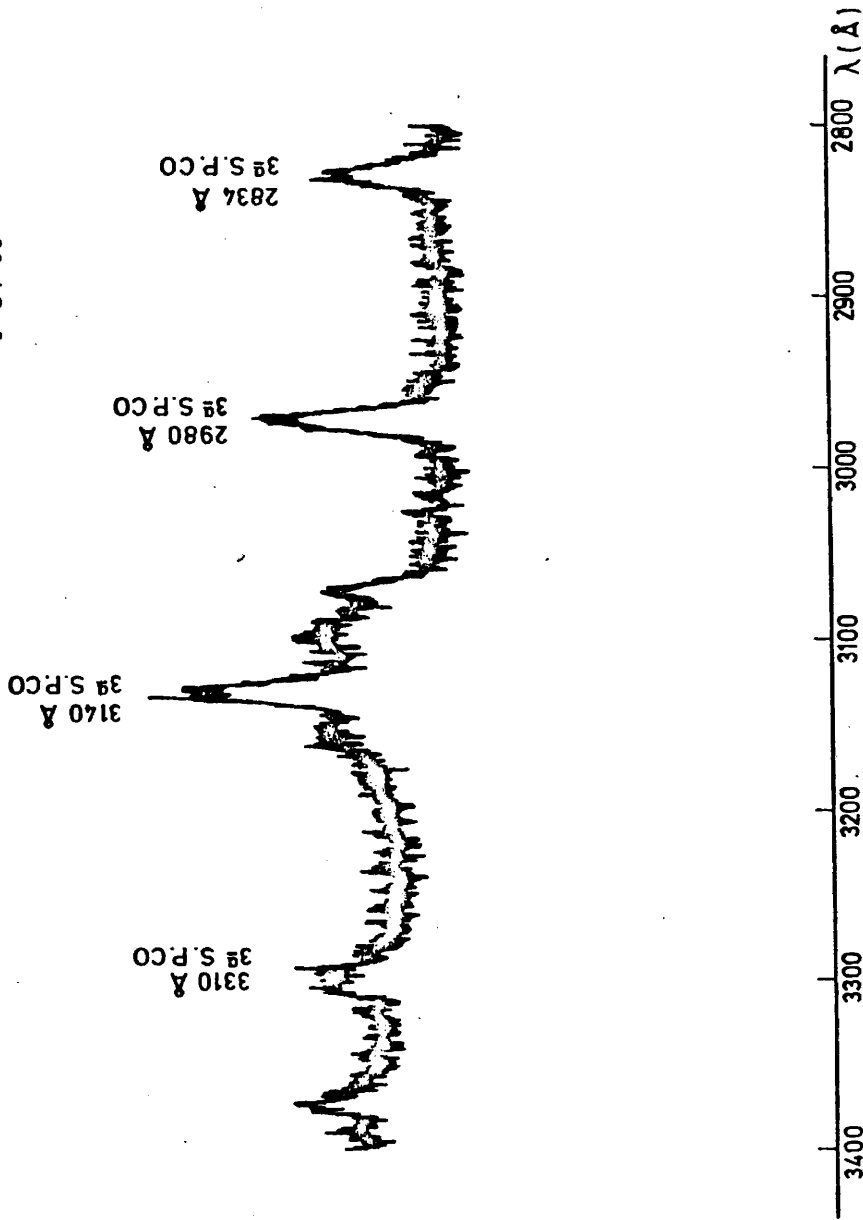


FIG.- 56

bral en los sistemas del  $\text{CO}_2^+$  sean perturbadas cuando se mide en determinadas bandas (2882 Å , 3133 Å , etc...) y que no aparezca esta perturbación en otras medidas. En cualquier caso la influencia de este sistema es prácticamente despreciable, al que dar asumido por el fondo de solapamiento, en medidas con energías del orden de 100 eV que son las que se van a llevar a cabo en la evaluación de secciones eficaces absolutas, tema que se va a considerar seguidamente.

#### IV.3.2.- *Medida de secciones eficaces absolutas*

En este último apartado no solo nos vamos a restringir a mostrar las medidas realizadas y los resultados obtenidos sino que se va a considerar también el método instrumental dada su novedad respecto a la literatura existente sobre el tema; una circunstancia previa a señalar es que instrumentalmente no se introduce ninguna novedad sustancial respecto a lo ya referido respecto a la medida de funciones de excitación aunque se irán señalando aquellos aspectos importantes a considerar según se vaya describiendo pormenorizadamente el método utilizado.

Básicamente dicho método ha consistido en comparar la intensidad luminosa emitida en una transición dada, al ser excitado el gas por electrones, con la emitida en una transición del helio en idénticas condiciones experimentales. En la comparación a realizar se ha de considerar una serie de factores que hacen que estas medidas gocen de gran complejidad como se verá seguidamente.

En el transcurso de la medida hay que determinar: a) la sección eficaz de excitación del nivel del helio origen de la transición considerada, teniendo en cuenta que es necesario conocer la razón de ramificación de la transición origen de la línea que se mide, b) las funciones de excitación de los niveles considerados, tanto del  $\text{CO}_2^+$  como del He , a fin de corregir desde

la energía de medida a la energía donde se encuentra el máximo de la sección eficaz que se intenta medir, c) la razón de ramificación de la banda considerada del  $\text{CO}_2^+$  a fin de llegar a la sección eficaz absoluta del nivel estudiado, d) la relación entre las intensidades luminosas de las bandas del  $\text{CO}_2^+$  y de la línea del He que nuestro sistema detector registre; este factor es importante a fin de corregir de la distinta anchura asociada a las bandas y a la línea y e) finalmente hay que considerar la relación entre ambas intensidades a igualdad de presión, para lo cual se mide la pendiente de la representación intensidad luminosa-presión del gas, que debe ser lineal. Los dos últimos factores considerados son los que dan la relación de intensidades reales entre la línea medida del He y la banda medida del  $\text{CO}_2^+$ .

La justificación del método es la siguiente: consideremos una población de  $n_1$  moléculas/cm<sup>3</sup> y una densidad de corriente de excitación de  $J$  elect./cm<sup>2</sup>.s; el número de moléculas excitadas al nivel 2 por cm<sup>3</sup> y por segundo será  $n_1\sigma_{12}J$ , donde  $\sigma_{12}$  es la sección eficaz de excitación; la ecuación asociada a la variación de población del nivel 2 será:

$$\frac{d n_2}{dt} = n_1\sigma_{12}J - n_2 \sum_j A_j + n_2(t) = n_1\sigma_{12}J\tau (1 - e^{-t/\tau})$$

donde  $\tau = 1/\sum_j A_j$  es la vida media del nivel. Obviamente en el equilibrio:

$$n_2|_{\text{eq. } t \gg \tau} = n_1\sigma_{12}J\tau$$

y en todo el volumen, a lo largo del haz,  $n_1\sigma_{12}I l \tau$ , donde  $I$  sería la intensidad de corriente (elect/s), y  $l$  la longitud del haz de electrones.

El número de fotones por segundo emitidos será  $n_1\sigma_{12}lI\tau \sum_j A_j = n_1\sigma_{12}I l$ , y por tanto la intensidad de luz detectada por nuestro sistema en un tiempo  $t$ :

$$L(\lambda) = G \epsilon(\lambda) n_1 \sigma_{12} I(t)$$

donde  $G$  es un factor geométrico asociado al sistema, constante para un sistema instrumental dado, y  $\epsilon(\lambda)$  la eficiencia del sistema detector. En un intervalo temporal  $T$ , será detectada:

$$L(\lambda) = G \epsilon(\lambda) n_1 \sigma_{12} \int_0^T I(t) dt = G \epsilon(\lambda) n_1 \sigma_{12} Q$$

donde  $Q$  es la carga total que ha atravesado el sistema en el tiempo  $T$ , y que será proporcional a la tensión de corte del integrador,  $Q = \alpha V$ , y, por otro lado, la población  $n_1$ , será proporcional a la presión,  $n_1 = \beta P$ , con lo que si se mide en dos bandas diferentes,  $x$  e  $y$ , la relación de secciones eficaces de excitación será:

$$\sigma_{ijx} = \sigma_{kly} \cdot \frac{\epsilon(\lambda_y)}{\epsilon(\lambda_x)} \cdot \frac{P_y}{P_x} \cdot \frac{V_y}{V_x} \cdot \frac{L_x}{L_y}$$

Una variación de lo anterior, más simplificada, reside en el hecho de que para un valor fijo de  $V$ , tensión de corte del integrador, si medimos para cada banda la intensidad de la luz en función de la presión,  $L = L(P)$ , se tendrá que la pendiente de estas rectas será proporcional a la sección eficaz de excitación y a la eficiencia,  $m = \sigma \epsilon(\lambda)$ , de tal forma que:

$$\sigma_{ijx} = \sigma_{kly} \frac{m_x}{m_y} \cdot \frac{\epsilon(\lambda_y)}{\epsilon(\lambda_x)}$$

Obviamente es necesario corregir a la fórmula anterior en base a la distinta anchura de las bandas, y como resultado la distinta fracción del total que el sistema detector registra en cada caso; posteriormente a través de la medida de las funciones de excitación y razones de ramificación pasaríamos a la energía que interesase.

A continuación, una vez esbozado el método de medida, vamos a pasar a un tratamiento detallado de cada uno de los factores considerados.

#### IV.3.2.1.- Sección eficaz de la transición $5'S + 2^1P$ del helio

Vamos a considerar en este subapartado las razones de la elección de una transición determinada del helio; lo relativo al  $CO_2^+$ , la medida de la función de excitación correspondiente, ya fue tratado dentro de este mismo capítulo.

En primer lugar es necesario especificar la razón de la elección del helio, y de la transición  $5'S + 2^1P$  en concreto. El helio al igual que el nitrógeno que se utilizó para ajustar el sistema son gases que han sido, y son muy estudiados, pero a diferencia del nitrógeno con el helio no se da el peligro de interferencia con nuestro sistema en el caso de la existencia de fugas en este. Por otro lado, ref. 5, los niveles  $n^1P$  son resonantes y por tanto adolecen del problema de la existencia de autoabsorción, y los  $n^1D$  presentan la existencia de cascadas desde los niveles  $n^1F$  y por otro lado las secciones eficaces de los niveles tripletes presentan más problemas de cálculo, teniendo además fuertes efectos asociados a variaciones de la presión; sin embargo los niveles  $n^1S$  no presentan los problemas señalados, aunque las líneas asociadas a las transiciones con origen en estos niveles tengan poca intensidad, por lo que se hace aconsejable su utilización como líneas standard, mejorándose la calibración conforme aumente el número cuántico  $n$  ya que disminuyen apreciablemente los procesos secundarios. Estas son las razones generales de la elección de la transición  $5'S + 2^1P$  con longitud de onda asociada de  $4438 \text{ \AA}$ ; transiciones asociadas a niveles con  $n > 5$  salen fuera del rango del espectro electromagnético que nos concierne con lo que se podrían tener graves dificultades a la hora de realizar una calibración fiable.

Una vez elegida la transición asociada a la línea a utilizar es necesario conocer la razón de ramificación de aquella junto a la función de excitación correspondiente y, por otro lado, la sección eficaz de excitación absoluta del nivel conside-

rado. La función de excitación del nivel se midió con el sistema experimental ya descrito anteriormente, y en el rango de energías que interesa en el proceso, de 100 a 500 eV ; la tabla de valores correspondientes es:

E(eV)	100	150	200	250	300	350	400	450	500
$\sigma_r$ (u.arb.)	525	423	362	315	291	266	246	232	214

El comportamiento de la función de excitación se comparó con el dado por los trabajos correspondientes a las refs. 58, 59 y 60 estando de acuerdo como era de esperar. Por otro lado, la razón de ramificación se calcula a partir de los datos suministrados por un cálculo utilizando la aproximación de Coulomb, ref. 5; los valores encontrados para las probabilidades de transición desde el nivel 5'S son, en unidades  $10^8 \text{ s}^{-1}$  :

2'P	3'P	4'P
3,12	2,01	1,49

con lo que  $B_{5'S \rightarrow 2'P} = 0,47$  .

Es en lo relativo a la sección eficaz absoluta de excitación del nivel 5'S donde se da de hecho la mayor complejidad debido a que existen una diversidad de trabajos, refs. 20, 58, 59 y 60, que han medido este parámetro, y otros que han realizado cálculos numéricos. El problema surge pues en la elección del valor a considerar como *patrón* para los propósitos de este trabajo. Los resultados experimentales muestran una notoria dispersión, considerando además que todos los trabajos señalados anteriormente son a priori igualmente fiables; ahora bien, a energías bastante alejadas del umbral la aproximación de Born es bastante acertada y aunque se ha intentado progresivamente mejorar, y de hecho ha sido así en otros casos, en el helio la aplicación de la primera aproximación de Born da resultados aceptables. Los trabajos citados en las referencias 61, 62 y 63 son, pese a su relativa antigüedad, los más fiables hoy día K.L.Bell y col. utilizan

para el cálculo, en el estado fundamental funciones de onda hexa-paramétricas, y para los estados excitados funciones de onda Hartree-Fock.

Evidentemente el procedimiento seguido para poder partir de una sección eficaz conocida debe conjugar por un lado la calidad de la aproximación elegida y por otro lado las posibilidades instrumentales del sistema experimental, lo que ha hecho que el valor escogido sea la sección eficaz de excitación a 500 eV, que es una energía suficientemente elevada para garantizar la primera aproximación de Born, teniendo en cuenta que el máximo de la función de excitación se encuentra a una energía del orden de 35 eV; considerando lo anterior se toma como sección eficaz absoluta para la excitación del nivel 5'S a 500 eV,  $1,795 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  (ref. 63); este valor difiere en un 12,5% del único valor experimental existente en la literatura,  $1,59 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  (ref. 58), lo que garantiza la validez de nuestra elección.

Una vez que se tiene la sección eficaz absoluta para 500 eV del nivel 5'S del helio, y considerando también la razón de ramificación para la transición 5'S + 2'P, la sección eficaz absoluta a 500 eV asociada a la transición citada será  $0,47 \times 1,795 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ; la longitud de onda de la línea del helio es 4437 Å con lo que para evitar errores apreciables en la comparación con las bandas del  $\text{CO}_2^+$  estas deben elegirse en un rango del espectro cuyas longitudes de onda sean próximas a 4437 Å, lo que hace necesario que las bandas del  $\text{CO}_2^+$  elegidas sean las pertenecientes a los grupos designados por  $\Delta v = -4, -3$ , de baja intensidad en el conjunto del espectro del  $\text{CO}_2^+$  lo que haría necesario, para mejorar la resolución, trabajar en un rango de energías cercano al máximo de la función de excitación por lo que se eligió la energía de 200 eV, con lo que sería necesario finalmente transformar la sección eficaz absoluta a 500 eV asociada a la transición 5'S + 2'P en el helio, al valor correspondiente a 200 eV; dado que según la función de excitación medida en el helio,

$$\frac{\sigma(500 \text{ eV})}{\sigma(200 \text{ eV})} = \frac{214}{362} = \frac{1}{1,69}$$

esta sería la corrección a realizar para la transformación anterior.

Analogamente para las medidas en el  $\text{CO}_2^+$  también es necesario transformar los valores a obtener a 200 eV hasta los valores correspondientes al máximo en la función de excitación con lo que a la vista de la tabla IV-7 la corrección a realizar para la medida en el estado  $A^2\Pi_u$  sería 95/100. Para la medida en el estado  $B^2\Sigma_u^+$  teniendo en cuenta la zona donde aparecen las bandas con origen en este nivel ( $\sim 2900 \text{ \AA}$ ) la comparación con la línea  $4437 \text{ \AA}$  del helio no es factible sin riesgo de cometer grandes errores, lo que se subsanará comparando con bandas del sistema F.D.B. en un rango cercano a la zona del S. Doblete para la cual ya partiremos de la sección eficaz absoluta del estado  $A^2\Pi_u$  medida por comparación con el helio. Los pasos a dar formalmente son idénticos a los vistos hasta ahora con el sistema F.D.B. pero se abordarán con detalle más adelante.

#### IV.3.2.2.- Medida de las pendientes.

La medida se realiza mediante la obtención de la relación intensidad luminosa-presión del gas. y es de una gran importancia a fin de verificar la linealidad del sistema respecto a la ausencia de procesos secundarios que puedan alterar la población de los distintos estados excitados.

Instrumentalmente la medida de la pendiente es sencilla a priori; es necesario evaluar el número neto de cuentas que suministran los equipos de recuento en función de la presión para la cual son necesarias dos calibraciones, una referente al integrador, tanto respecto a su linealidad como a la presencia de una posible corriente de deriva, calibración ya comentada en el capítulo I; la otra calibración a realizar es la de los manómetros conectados al Sistema experimental.

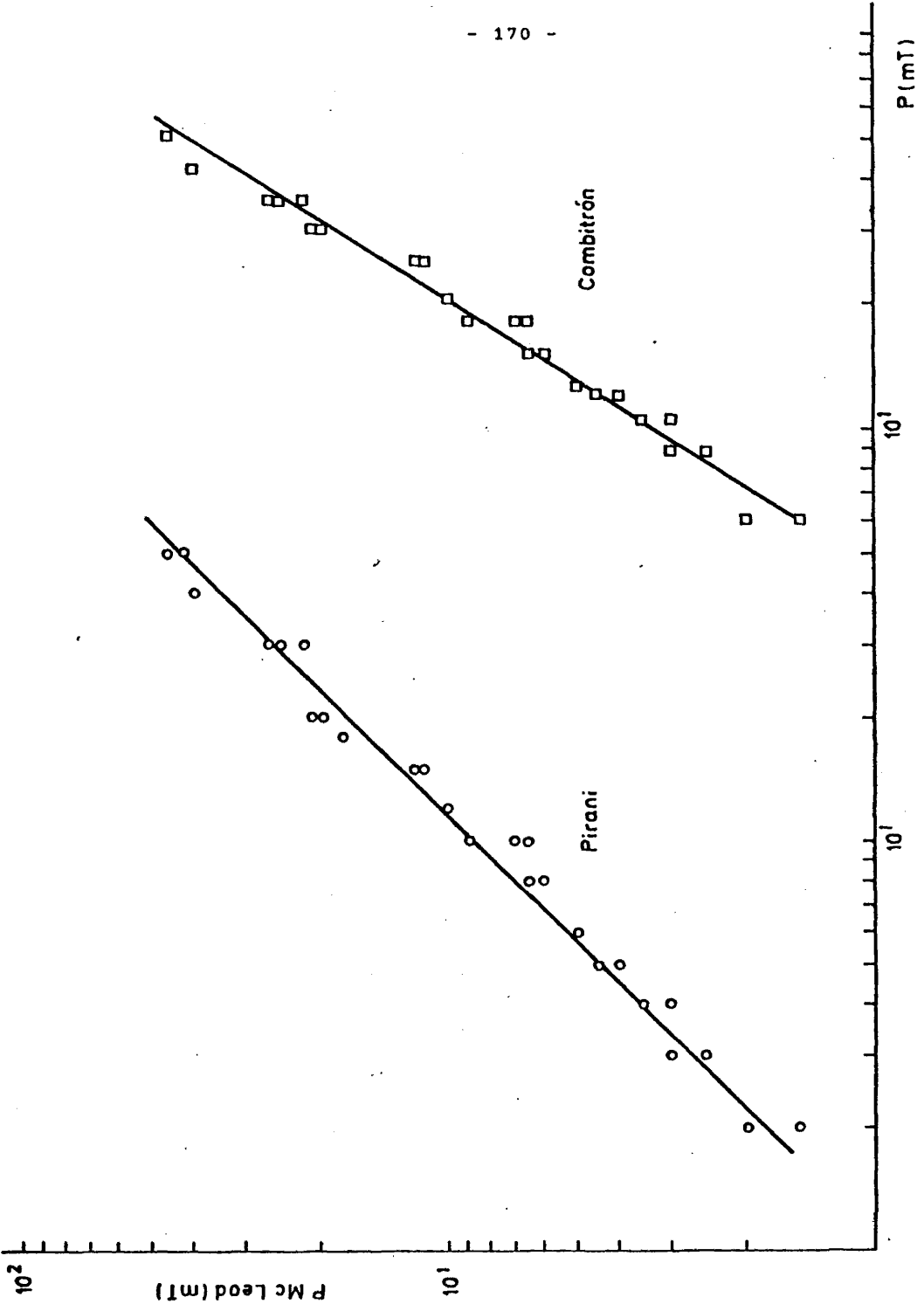


FIG. 37

La calibración de los manómetros se ha llevado a cabo con un manómetro McLeod, habiéndose utilizado en la línea dos manómetros, un Pirani, de Alto Vacío Mod. Av-64-01, y un Combitrón CM30 de Leybold Heraeus, los cuales se han calibrado conjuntamente. En la Fig. 57 se muestra una de las gráficas obtenidas en una calibración. las cuales se llevaron a cabo periódicamente.

En la medida de las pendientes se barrió un rango de presiones desde 1 mtorr hasta 20 mtorr ; se realizaron seguidamente, sin variar las condiciones de excitación. las medidas en el  $\text{CO}_2^+$  y en el helio, dado que no interesa tanto el valor de la pendiente sino la relación entre las pendientes obtenidas de las rectas correspondientes a cada una de las dos medidas; de esta forma se atenúa el error experimental el cual puede ser elevado dada la dispersión existente entre dos medidas sucesivas de una misma línea del helio. o banda del  $\text{CO}_2^+$ . lo cual exige la realización de varios barridos consecutivos. La regla de oro en el cálculo de las pendientes reside en el hecho de que la nube de puntos resultantes de la medida, o una vez promediados, es significativa, respecto a los procesos de excitación directa, en la zona correspondiente a baja presión donde se excluyen casi totalmente los procesos secundarios de excitación o desexcitación. En las Figs. 58 y 59 se muestran dos ejemplos, uno correspondientes a la pareja 3133 Å - 2883 Å , ambas del  $\text{CO}_2^+$  , la primera del sistema F.D.B. y la segunda del sistema Doblete; el segundo ejemplo corresponde a la pareja 4340 Å ,  $\text{CO}_2^+$  , y 4437 Å , He , en ambos casos, las pendientes han sido normalizadas respecto a la carga que atravesó el integrador de corriente.

#### IV.3.2.3.- Corrección por áreas de intensidades

Como ya se ha referido anteriormente dado que el método de medida de las secciones eficaces supone una comparación entre las intensidades reales de dos elementos de sistemas espectroscópicos diferentes hay que considerar no solo la relación de intensidades aparentes, con su posterior corrección en función

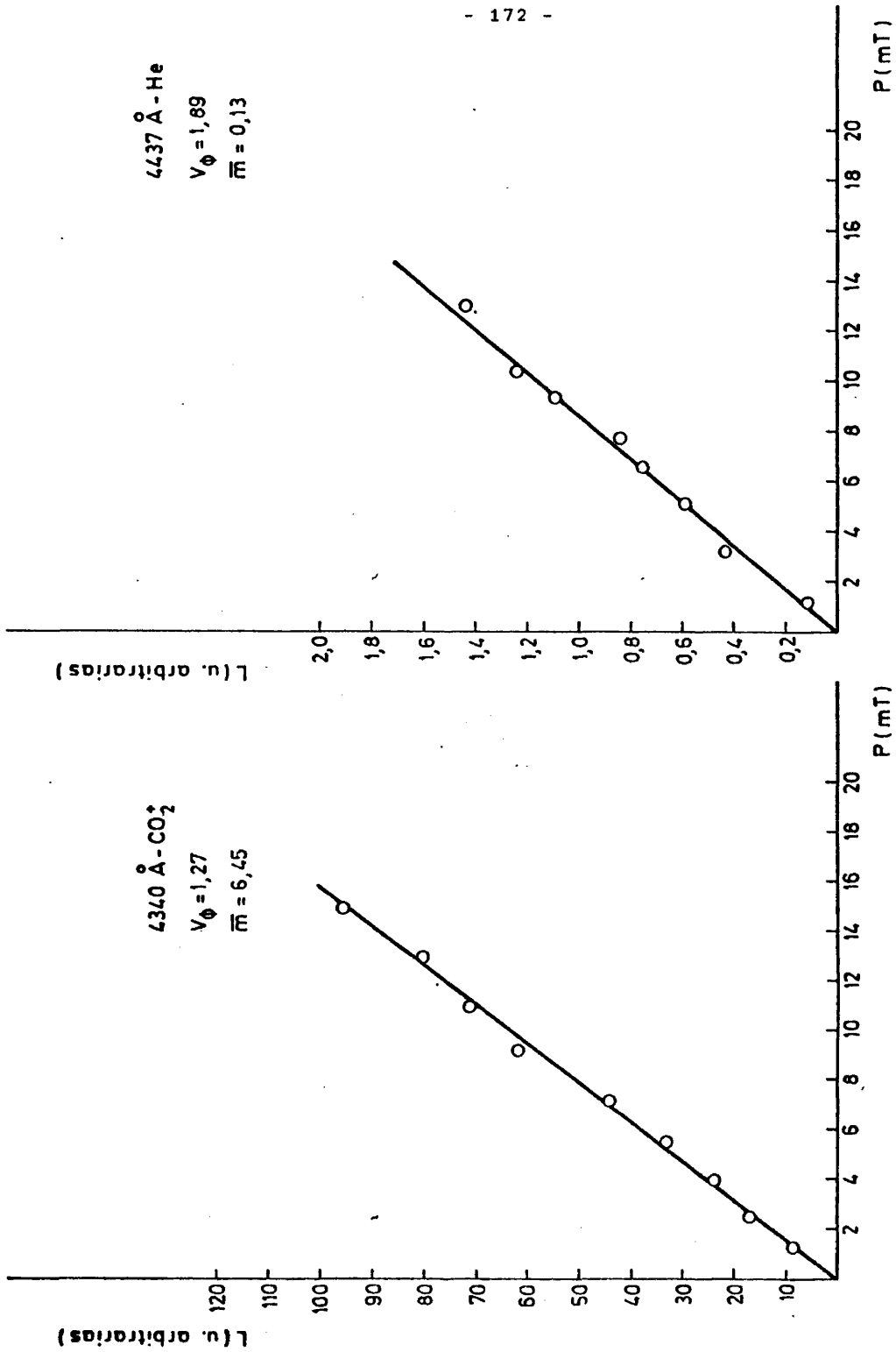


FIG. 58

2883 Å - CO<sub>2</sub><sup>+</sup>  
 $V_{\phi} = 0,47$   
 $\bar{m} = 5,53$

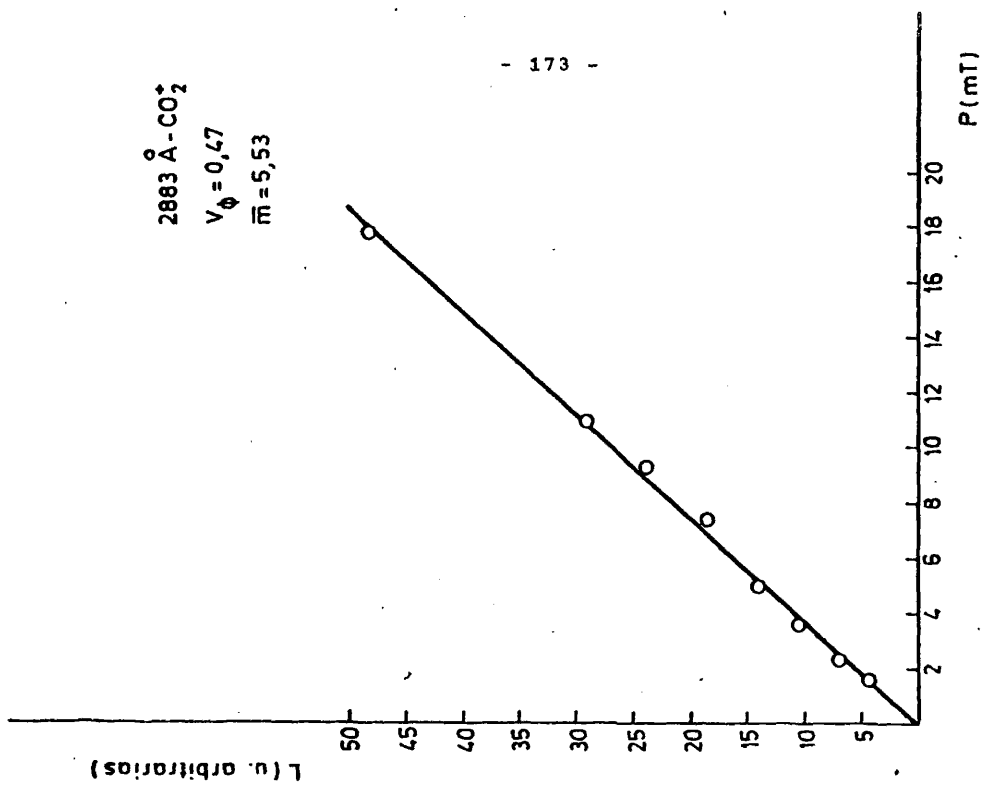
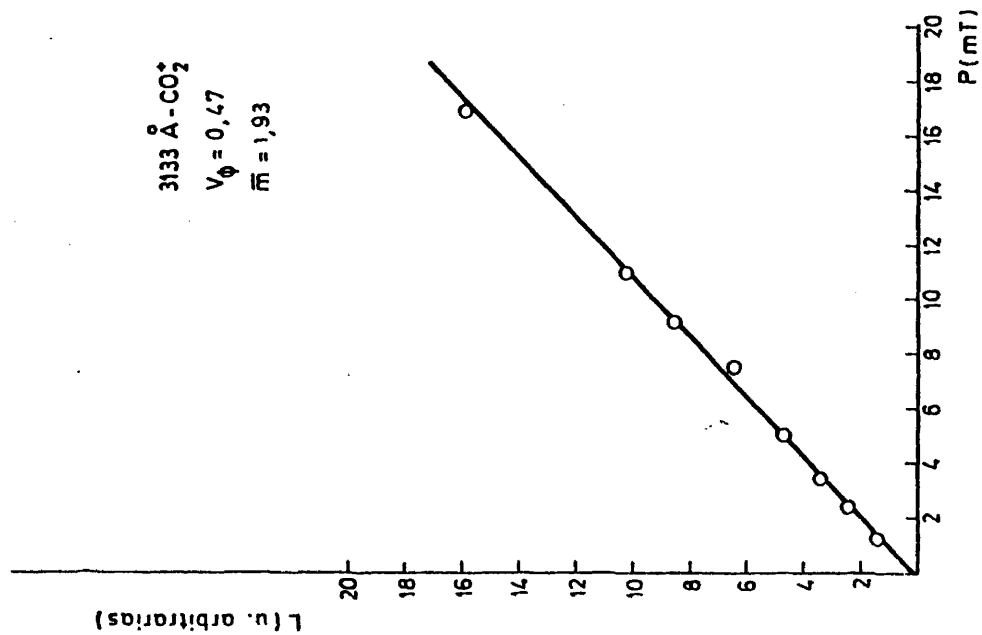


Fig. 59

3133 Å - CO<sub>2</sub><sup>+</sup>  
 $V_{\phi} = 0,47$   
 $\bar{m} = 1,93$

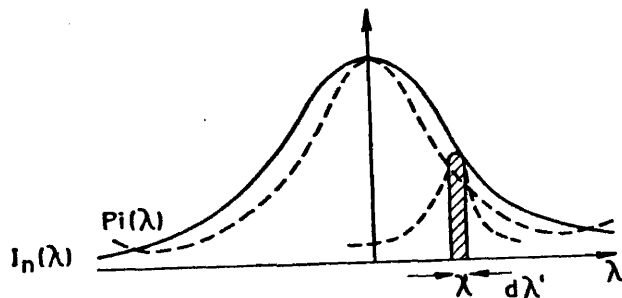


de la eficiencia óptica del sistema, sino también la corrección derivada del hecho de que el sistema observa, independientemente de su eficiencia óptica, una fracción distinta de la banda, o línea, si la anchura de ambas es diferente. La corrección va a ir ligada a la relación entre los cocientes área/ordenada máxima de cada elemento, lo cual vamos a justificarlo seguidamente.

Sea  $I_n(\lambda)$  el perfil natural de la banda, o línea, y  $P_i(\lambda)$  el perfil instrumental. La intensidad que detecta el fotomultiplicador en una longitud de onda  $\lambda$  es:

$$I_F(\lambda) = \int_0^{\infty} P_i(\lambda - \lambda') I_n(\lambda') d\lambda'$$

resultado de la convolución de ambos perfiles, esto es, en cada



longitud de onda  $\lambda'$  se pondera  $I_n(\lambda')$  con  $P_i(\lambda - \lambda')$ , y se integra a todo el perfil. Si se extiende a la banda completa:

$$\begin{aligned} I_F &= \int_{\text{banda}} I_F(\lambda) d\lambda = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} P_i(\lambda - \lambda') I_n(\lambda') d\lambda' d\lambda \\ &= \int_0^{\infty} I_n(\lambda') \left\{ \int_0^{\infty} P_i(\lambda - \lambda') d\lambda \right\} d\lambda' \end{aligned}$$

Si se verifica que  $\int_0^{\infty} P_i(\lambda - \lambda') d\lambda$  es la unidad tendríamos que

$$\int_{\text{banda}} I_F(\lambda) d\lambda = \int_0^{\infty} I_n(\lambda') d\lambda'$$

esto es, la misma área es la observada que la realmente emitida, independientemente del perfil instrumental, al que únicamente hay que exigir que dependa explícitamente de  $(\lambda - \lambda')$ , esto es, en un rango arbitrario de  $\lambda$ ,  $P_i(\lambda - \lambda')$  no varíe formalmente aun que si esté normalizado.

Supongamos ahora que se mide en dos líneas, o bandas, de distinta anchura.  $I_n(\lambda)$ ,  $I_n(\lambda)$ ; en el máximo se tendría, me dido en el sistema:

$$I_1(\lambda_1) = \int_0^{\infty} P_i(\lambda_1 - \lambda') I_{n_1}(\lambda') d\lambda'$$

$$I_2(\lambda_2) = \int_0^{\infty} P_i(\lambda_2 - \lambda') I_{n_2}(\lambda') d\lambda'$$

El área total medida por el sistema detector será:

$$A_1 = I_{t_1} = \int_0^{\infty} I_1(\lambda) d\lambda = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} P_i(\lambda - \lambda') I_{n_1}(\lambda') d\lambda' d\lambda$$

$$A_2 = I_{t_2} = \int_0^{\infty} I_2(\lambda) d\lambda = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} P_i(\lambda - \lambda') I_{n_2}(\lambda') d\lambda' d\lambda$$

Ahora bien, dado que el sistema detector tiene unas características dadas, la fracción de la luz total detectada no tiene porqué ser la misma para los dos elementos comparados, por lo que se pue de establecer la relación:

$$\frac{I_1(\lambda_1)}{I_{t_1}} = K \frac{I_2(\lambda_2)}{I_{t_2}}$$

o bien,

$$\frac{I_{t_2}}{I_{t_1}} = K \frac{I_2(\lambda_2)}{I_1(\lambda_1)}$$

siendo  $K$  por tanto el factor de corrección correspondiente. Se puede escribir:

$$\frac{I_{t_2}}{I_{t_1}} = \frac{I_1(\lambda_1)/A_1}{I_2(\lambda_2)/A_2} \cdot \frac{I_2(\lambda_2)}{I_1(\lambda_1)} = \frac{A_2/I_2(\lambda_2)}{A_1/I_1(\lambda_1)} \cdot \frac{I_2(\lambda_2)}{I_1(\lambda_1)}$$

Por tanto, la corrección a realizar para pasar de la relación intensidades medidas a la relación de intensidades reales es la relación entre los cocientes área/ordenador máxima, o en su caso si es un grupo de bandas, ordenada máxima de la banda donde se mide la intensidad.

La realización práctica de lo anterior se lleva a cabo mediante un barrido por el monocromador del rango de longitudes de onda del espectro donde se encuentra la banda, o grupo de bandas, acumulándose los impulsos dados por el fotomultiplicador en el analizador multicanal utilizado en multiescala, esto es, se acumulan en todos los canales de la memoria los impulsos que lleguen en un tiempo determinado según la escala utilizada. En el caso concreto de este trabajo, dado los problemas de resolución existentes en el espectro del  $\text{CO}_2^+$  se ha optado por realizar los barridos no en una banda concreta sino en un grupo de bandas con características bien determinadas, y por tanto se comparan intensidades de grupos de bandas, lo cual facilita la extensión al resto del sistema; así, en el caso del  $\text{CO}_2^+$ , y en relación al estado  $A^2\Pi_u$ , se han barrido los grupos designados como  $\Delta v = -4$ ,  $\Delta v = -3$ , con bandas prominentes centradas en  $4340 \text{ \AA}$  y  $4122 \text{ \AA}$  (Figs. 60 y 61); respecto al helio, se tomó como ya es sabido la línea de  $4437 \text{ \AA}$  (Fig. 62).

Respecto al sistema Doblete la comparación se llevó a cabo entre el grupo formado por el propio sistema Doblete, referido unas veces a la banda de  $2882 \text{ \AA}$  y otras a la banda de  $2896 \text{ \AA}$ , y el grupo  $\Delta v = 3$  del sistema F.D.B., referido unas veces a la banda de  $3133 \text{ \AA}$  y otras referido a la banda de  $3156 \text{ \AA}$ . En la fig. 63 se muestra un barrido donde coexisten tanto el Sistema Doblete como el grupo  $\Delta v = 3$  dada la proximidad en longitudes de onda, razón por la que se eligió tal grupo de bandas, añadido al hecho de que tiene cierta intensidad en comparación con los grupos  $\Delta v = 5$ ,  $4$ , más próximos al Sistema Do-



$\Delta V = -3, \text{CO}_2^+$

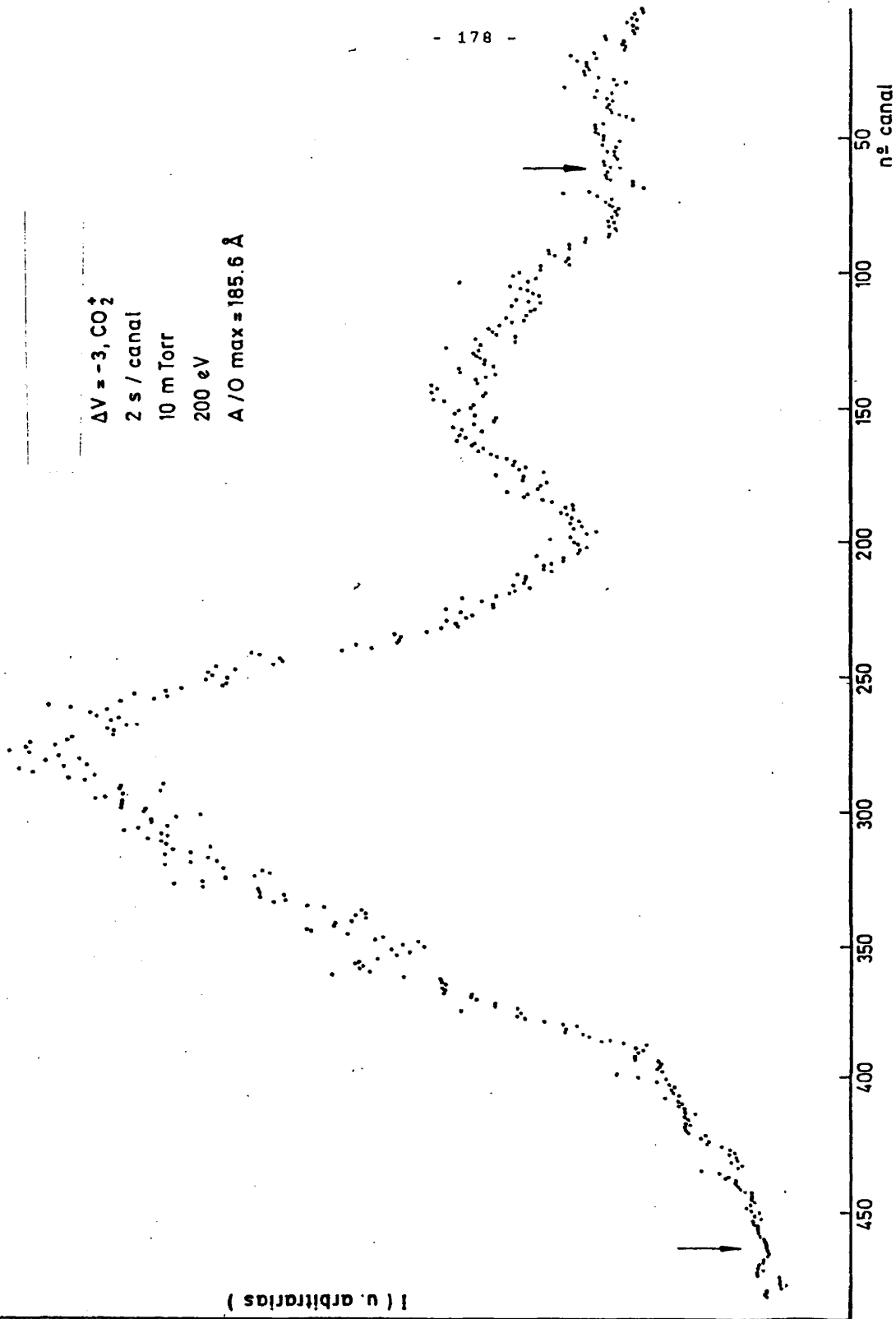
2 s / canal

10 m Torr

200 eV

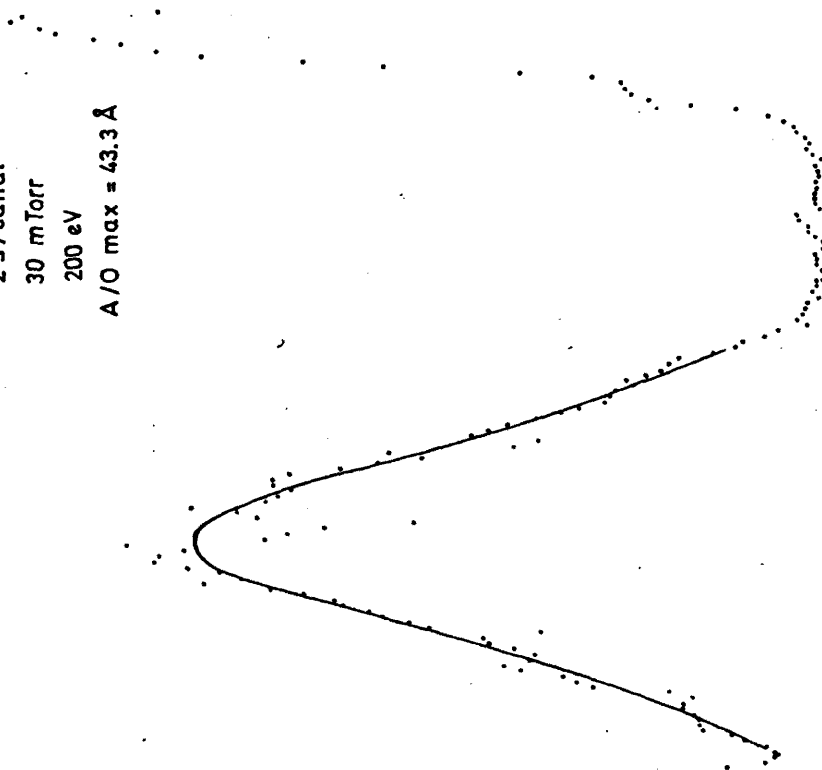
A/O max = 185.6 Å

- 178 -



4437 Å He  
2 s/canal  
30 mTorr  
200 eV  
A/O max = 43.3 Å

I (u. arbitarias)



nº canal

50

100

150

FIG. 62

$\Delta V = 5, 4, 3, 2$   
Sistema doblote  
2800 Å - 3300 Å CO<sub>2</sub><sup>+</sup>  
2 s / canal  
20 m Torr  
100 eV

I ( u. arbitrarias )

- 180 -

S. D.

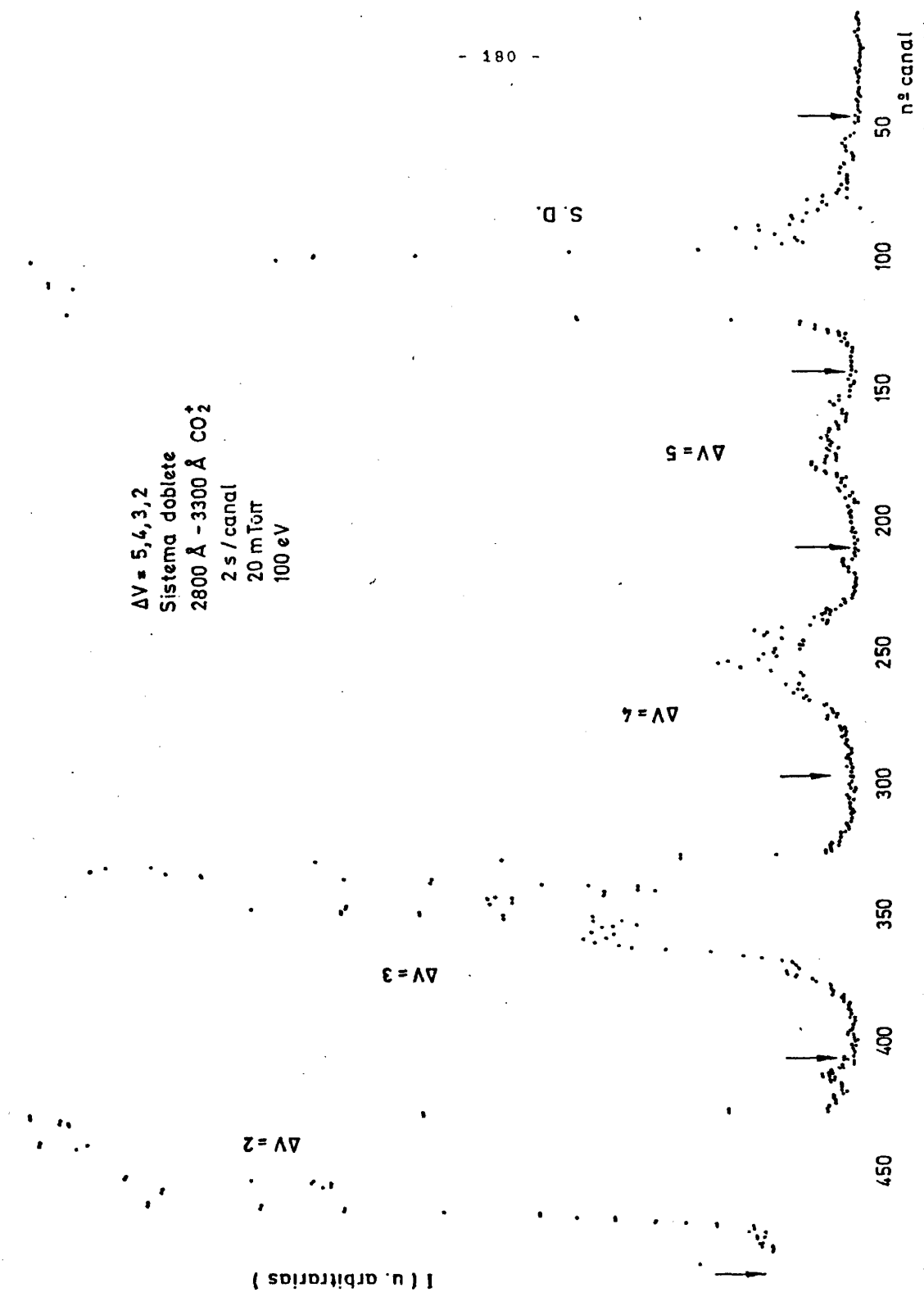
$\Delta V = 5$

$\Delta V = 4$

$\Delta V = 3$

$\Delta V = 2$

450 400 350 300 250 200 150 100 50 n° canal

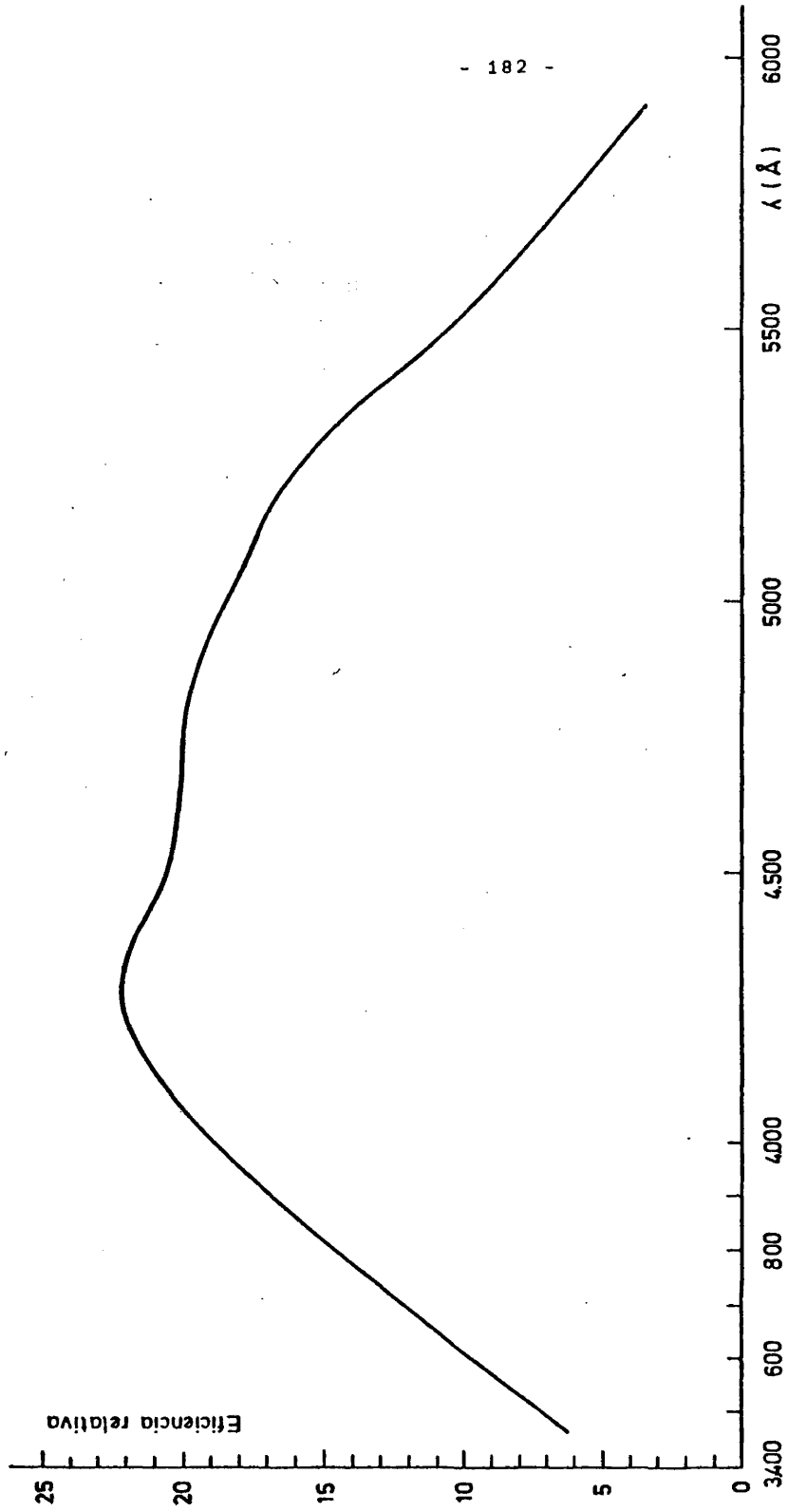


blete. La saturación que muestra el registro de la figura para el Sistema Doblete se debe a la escala elegida en la representación a fin de hacer resaltar más los grupos del Sistema F.D.B.

#### IV.3.2.4.- Corrección de eficiencias

La corrección de eficiencias es usual en todas las medidas espectroscópicas de comparación de magnitudes asociadas a elementos existentes en zonas diferentes del rango espectral. El método instrumental de medir la eficiencia relativa del sistema ya fue explicado anteriormente y, en este caso concreto se llevó a cabo en dos etapas dado que para las medidas en el sistema F.D.B. se utiliza el sistema descrito para las medidas de las funciones de excitación con la ventana de la cámara, de vidrio y la lente colimadora, de cuarzo, mientras que para las medidas en el Sistema Doblete ambos elementos son de cuarzo.

En la calibración del sistema adaptado para el rango del visible se utilizó una lámpara de tungsteno montada en un monocromador de calibración Bausch-lomb, mientras que para el sistema adaptado al ultravioleta se utilizó una lámpara de deuterio con una red adecuada. Como elemento comparador con el sistema se utilizó una termopila Sensor L66, de ventana de KBr, acoplada a un microvoltímetro digital H.Packard 3465 A o, en su lugar un fotomultiplicador EMI 9781 B de ventana lateral con tensión de 900 V y preamplificador de 12 V. Las representaciones gráficas de la eficiencia relativa en función de la longitud de onda se muestran en las Figs. 64 y 65; en ambos casos presenta dificultades reducir la intensidad luminosa emitida por las fuentes de calibración a fin de adecuarla a los ritmos de conteo, con buena relación señal/ruido, dado que en otro caso la respuesta puede resultar notablemente distorsionada; lo anterior se consigue mediante el intercalamiento en el sistema, previo a la lente colimadora y entre la lámpara y el monocromador de comparación, de láminas de vidrio o de cuarzo deslustradas de forma uniforme para lograr una atenuación no selectiva en el rango espectral donde se traba-



- 182 -

FIG. 64

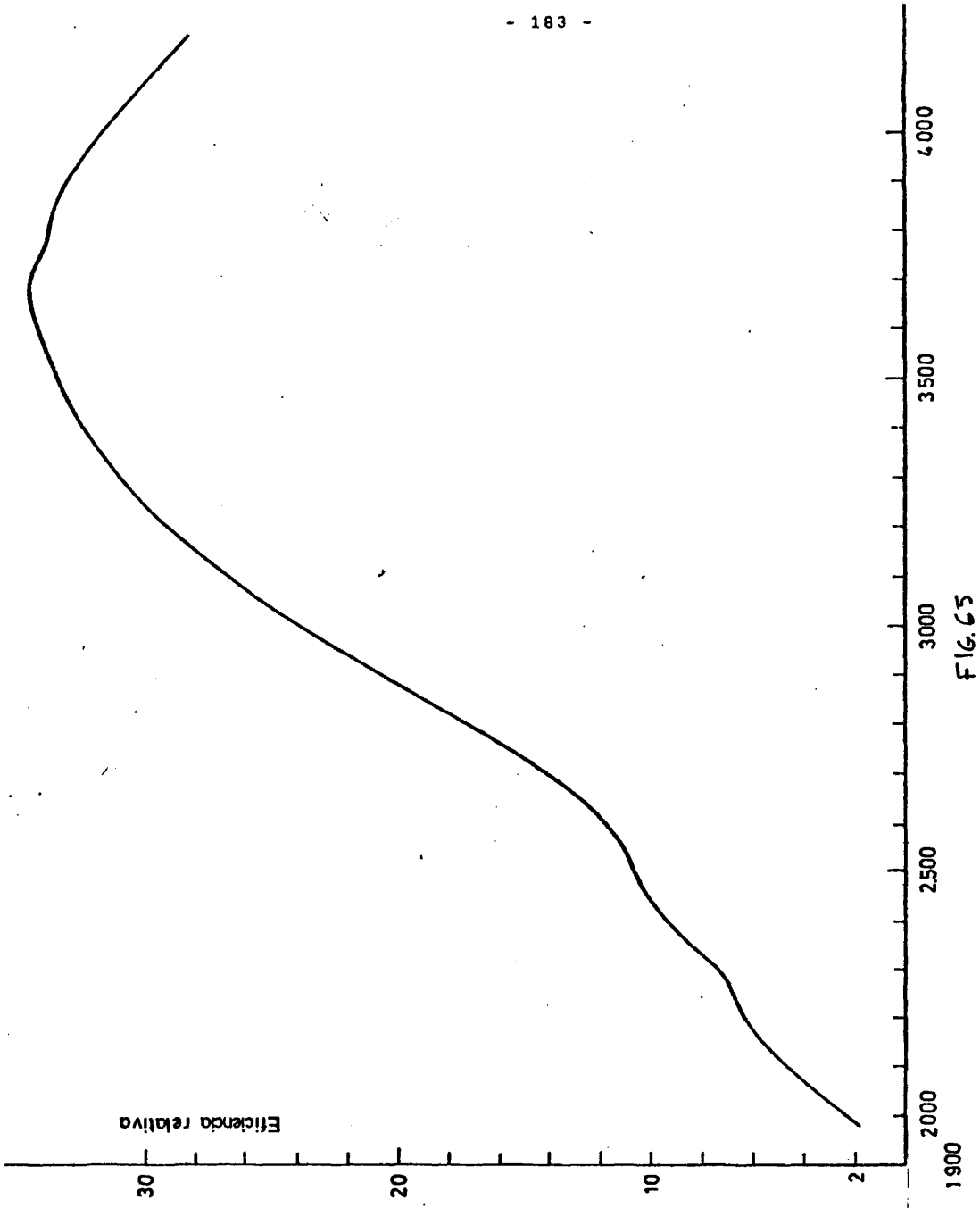


FIG. 65

ja. Por otro lado a fin de soslayar las diferentes resoluciones o errores sistemáticos del monocromador Bausch-Lomb con respecto al monocromador del sistema instrumental en cada longitud de onda fijada en el monocromador Bausch-Lomb se hace un barrido por parte del monocromador del sistema obteniéndose un registro gráfico de la intensidad detectada en cada longitud de onda fijada con lo que se afina perfectamente la respuesta del sistema detector.

#### IV.3.2.5.- Resultados y discusión

En este último subapartado van a ser mostrado los resultados a que se han llegado a lo largo de las medidas, comenzando por el estado  $A^2\Pi_u$  pasando seguidamente al estado  $B^2\Sigma_u^+$ ; finalmente se compararán los resultados obtenidos en este trabajo con los reseñados en los últimos artículos publicados sobre el mismo tema.

##### IV.3.2.5.1.- Estado $A^2\Pi_u$

Teniendo en cuenta lo visto anteriormente al descrito el método de medida (IV.3.2), la expresión general para la sección eficaz parcial de un grupo de bandas del sistema F.D.B. caracterizado por  $\Delta v$  es:

$$\sigma(\Delta v ; \text{F.D.B.}) \Big|_{\text{máximo}} = \frac{I(\Delta v ; \text{F.D.B.})}{I(\Delta v_0 ; \text{F.D.B.})} \cdot \frac{\sigma(\text{F.D.B.} ; \text{máx.})}{\sigma(\text{F.D.B.} ; 200 \text{ eV})} \cdot \frac{\sigma(\text{He} ; 200 \text{ eV})}{\sigma(\text{He} ; 500 \text{ eV})} \cdot \sigma_{5,S} (\text{Barn}) \cdot B_{51S}^{\text{He}} + 21p \cdot \frac{\epsilon_{4437 \text{ \AA}}}{\epsilon_{\Delta v_0}} \cdot \frac{m(\Delta v_0 ; \text{F.D.B.})}{m(4437 \text{ \AA} ; \text{He})} \cdot \frac{A/OM \Delta v_0 (\text{F.D.B.})}{A/OM 4437 \text{ \AA} (\text{He})}$$

Los factores presentes en la expresión son: 1°) el cociente de intensidades entre el grupo  $\Delta v$  y el grupo  $\Delta v_0$ , donde se mide, am

bos del Sistema F.D.B. del  $\text{CO}_2^+$ ; 2°) la relación dada por la función de excitación en el  $\text{CO}_2^+$  entre la sección eficaz máxima y a 200 eV; 3°) la relación análoga en el helio; 4°) la sección eficaz de excitación del nivel  $5^1S$  dada por la primera aproximación de Born; 5°) la razón de ramificación para la transición correspondiente a la línea  $4437 \text{ \AA}$ ; 6°) el cociente de eficiencias en  $4437 \text{ \AA}$  y en el máximo de la banda del  $\text{CO}_2^+$  utilizada en la comparación de pendientes. Los dos últimos factores se detallarán más adelante.

Los factores reseñados que no dependen del grupo  $\Delta v_0$  del sistema F.D.B. donde se mide son:

$$\frac{\sigma(\text{F.D.B. ; máx.})}{\sigma(\text{F.D.B. ; 200eV})} = \frac{100}{95} \qquad \frac{\sigma(\text{He ; 200 eV})}{\sigma(\text{He ; 500 eV})} = 1,69$$

$$\sigma_{5^1S}(\text{Born}) = 1,795 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \qquad B_{5^1S \rightarrow 2^1P}(\text{He}) = 0,47$$

Tenemos pues:

$$\begin{aligned} \sigma(\Delta v ; \text{F.D.B.}) \Big|_{\text{máximo}} &= 1,5008 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \frac{\epsilon_{4437 \text{ \AA}}}{\epsilon_{\Delta v_0}} \cdot \\ &\cdot \frac{m(\Delta v_0 ; \text{F.D.B.})}{m(4437 \text{ \AA} ; \text{He})} \cdot \frac{A/\text{OH}_{\Delta v_0 \text{ F.D.B.}}}{A/\text{OH}_{4437 \text{ \AA} \text{ He}}} \cdot \\ &\cdot \frac{I(\Delta v ; \text{F.D.B.})}{I(\Delta v_0 ; \text{F.D.B.})} \end{aligned}$$

A continuación se va a pasar a detallar los resultados obtenidos en los factores restantes, teniendo en cuenta que se midió en los grupos  $\Delta v = -3$  ( $= 4010 \text{ \AA} - 4190 \text{ \AA}$ ), con base en la banda de  $4122 \text{ \AA}$ , y  $\Delta v = -4$  ( $4230 \text{ \AA} - 4390 \text{ \AA}$ ), con base en la banda de  $4340 \text{ \AA}$ , ambos del sistema FDB.

Respecto a las medidas utilizando el grupo  $\Delta v = -3$  (banda  $4122 \text{ \AA}$ ), la corrección de eficiencias, considerando la fig. 64, será

$$\frac{\epsilon_{4437 \text{ \AA}}}{\epsilon_{4122 \text{ \AA}}} = 1,04$$

Análogamente, para el grupo  $\Delta v = -4$  (banda 4340 Å),

$$\frac{e_{4437 \text{ Å}}}{e_{4340 \text{ Å}}} = 0,99$$

valores que como se ve suponen una pequeña corrección, esperable dada la proximidad en longitudes de onda de las bandas elegidas.

Respecto al grupo de bandas  $\Delta v = -3$  se han realizado medidas de pendientes obteniéndose como valor medio de  $m_{\text{CO}_2} / m_{\text{He}} = 63,67$

Respecto al factor área/ordenada máxima, se realizaron una serie de espectros, a 2 s/canal, tanto de la línea del helio como del grupo del sistema F.D.B.; en este último caso se tomó el mismo rango del espectro para realizar la integración en todos los casos; se obtuvo finalmente en valor medio:

$$A/OM \Big|_{\Delta v = -3} = 213,00 \text{ Å}$$

$$A/OM \Big|_{4437 \text{ Å}} = 42,40 \text{ Å}$$

Si consideramos por tanto lo inmediatamente anterior se tendría sustituyendo en la expresión para  $\sigma(\Delta v ; \text{F.D.B.}) \Big|_{\text{máx.}}$ :

$$\sigma(\Delta v ; \text{F.D.B.}) \Big|_{\text{máximo}} = \frac{I(\Delta v ; \text{F.D.B.})}{I(\Delta v = -3; \text{F.D.B.})} 4,99 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \quad (\text{IV.1})$$

con un error asociado que se puede evaluar en un 22% desglosado en un 10% para las medidas en pendientes y áreas, y el resto en eficiencia y en funciones de excitación.

Si consideramos el grupo  $\Delta v = -4$  (banda 4340 Å) se han realizado medidas de áreas de forma análoga al caso de  $\Delta v = -3$ , obteniéndose un valor medio de 232,54 Å; la medida de las pendientes se ha llevado a cabo igualmente obteniéndose el valor medio para  $m_{\text{CO}_2} / m_{\text{He}}$  de 50,39; si sustituimos estos últimos resultados en la expresión de  $\sigma(\Delta v ; \text{F.D.B.})$  se obtiene:

$$\sigma(\Delta v ; \text{F.D.B.})_{\text{máximo}} = \frac{I(\Delta v ; \text{F.D.B.})}{I(\Delta v = -3; \text{F.D.B.})} \quad 4,11 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \quad (\text{IV.2})$$

con un error del 22% desglosado de forma semejante al caso anterior.

Se tiene pues dos formas posibles de calcular las secciones eficaces parciales, y en última instancia la sección eficaz absoluta del estado  $A^2\Pi_u$ ; a tal fin únicamente es necesario considerar la tabla de intensidades de grupos de bandas (tabla IV-5). En la tabla IV-9 se dan las intensidades relativas junto con el valor obtenido por las dos formas posibles para las secciones eficaces parciales, dándose también el promedio de estos últimos valores. Se muestran también los resultados de otros autores; las consideraciones a tener en cuenta son idénticas a las ya hechas cuando se analizaron los resultados obtenidos en la medida de intensidades de grupos de bandas, en este caso con excepción de los valores dados por J.W.McConkey y col. (ref. 41) los cuales dan explícitamente secciones eficaces parciales por grupos.

Los comentarios a realizar de la tabla IV-9 se centran en las dos vías de cálculos de las secciones eficaces parciales, bien utilizando el grupo  $\Delta v = -4$  o el  $\Delta v = -3$  del sistema F.D.B., elegidos ambos por su cercanía a la línea patrón del helio; existen algunas discrepancias entre los valores obtenidos por una u otra vía, del orden del 30%, lo cual está dentro del error experimental por lo que se ha tomado como valor la media aritmética asignándole un error del 25%. Finalmente, sumando los dos valores anteriores se obtiene la sección eficaz absoluta para excitación por electrones del estado  $A^2\Pi_u$ ,  $\sigma(A^2\Pi_u) = 84 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ .

#### IV.3.2.5.2.- Estado $B^2\Sigma_u^+$

Respecto al estado  $B^2\Sigma_u^+$  se utilizó un método de me

Tabla IV-9

Secciones eficaces parciales ( $\times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ) de grupos de bandas  
(Sistema F.D.B. del  $\text{CO}_2^+$ )

$\Delta v$	$I_{\Delta v}$	Obten. por $\Delta v = -3$	Obten. por $v = -4$	$\langle \sigma \rangle$	ref(40)	ref(39)	ref(41)
5	15.3	1.76	2.46	2.11	2.04	-	-
4	28.3	3.25	4.56	3.90	4.65	2.9	3.0
3	79.0	9.08	12.73	10.90	12.01	15.6	8.3
2	100.0	11.50	16.12	13.81	14.75	16.5	11.1
1	92.8	10.67	14.96	12.80	12.59	15.4	9.8
0	89.2	10.26	14.38	12.32	11.17	9.1	} 42.2 {
-1	57.3	6.59	9.23	7.91	6.88	3.3	
-2	50.7	5.83	8.17	7.00	4.65	3.6	
-3	43.4	4.99	6.99	5.99	4.05	4.0	
-4	25.5	2.93	4.11	3.52	2.22	1.6	
-5	20.7	2.38	3.34	2.86	-	-	-
-6	6.9	0.79	1.11	0.95	-	-	-

dida análogo al usado para la medida en el estado  $A^2\Pi_u$ , considerando como grupos de bandas a comparar el propio Sistema Doblete, con cabezas de banda dominantes en  $2883 \text{ \AA}$  y  $2896 \text{ \AA}$ , y el grupo  $\Delta v = 3$  del sistema F.D.B. con cabezas de banda intensas en  $3133 \text{ \AA}$  y  $3156 \text{ \AA}$ .

Además del método señalado anteriormente, que será detallado más adelante, se pueden utilizar tres posibles vías complementarias que pasamos a describir seguidamente; radican, por un lado, en aprovechar las expresiones utilizadas anteriormente por medio de los grupos  $\Delta v = -3$  y  $\Delta v = -4$  para el cálculo de secciones eficaces parciales en el sistema F.D.B. y comparar la intensidad relativa del S.Doblete con la de los grupos ultimamente citados, o bien alternativamente, comparar directamente la intensidad global de los sistemas F.D.B. y Doblete conociendo la sección eficaz absoluta de excitación por electrones del estado  $A^2\Pi_u$ , origen del sistema F.D.B.

Tal como muestra la tabla IV-5 la intensidad relativa medida para el S.Doblete es de 241,5 con lo que si sustituimos en las expresiones (IV.1) y (IV.2) del subapartado anterior:

$$\sigma(B^2\Sigma_u^+ \text{ comparado con } \Delta v = -3) = 27,77 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

$$\sigma(B^2\Sigma_u^+ \text{ comparado con } \Delta v = -4) = 38,92 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

con una dispersión del 30% análoga a la existente entre los valores parciales del sistema F.D.B. Por comparación de intensidades globales de los sistemas Doblete y F.D.B. se obtiene:

$$\sigma(B^2\Sigma_u^+): \frac{I(\text{S.Doblete})}{I(\text{S.F.D.B.})} \cdot \sigma(A^2\Pi_u) = 33,33 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

valor que esta de acuerdo con los dos anteriormente obtenidos.

En el método de medida análogo al utilizado en la medida del estado  $A^2\Pi_u$  se utiliza, tal como ya ha sido comentado, por

parte del estado  $B^2\Sigma_u^+$  el sistema Doblete considerado globalmente, con dos posibles bandas de referencia, las centradas en 2883 Å y 2896 Å, y por parte del estado  $A^2\Pi_u$  el grupo  $\Delta v = 3$  del sistema F.D.B., con dos posibles elementos de referencias en 3133 Å y 3156 Å. Existe una pequeña diferencia respecto al método utilizado anteriormente y es el hecho de que se mide a 100 eV, tensión más cómoda que 500 eV, dado que en este caso al comparar con resultados experimentales no se tiene que partir de ninguna aproximación teórica. La expresión a utilizar sería:

$$\sigma(B^2\Sigma_u^+)_{\text{máx.}} = \frac{m(\lambda_0; \text{S.D.})}{m(\lambda; \Delta v = 3)} \cdot \frac{\epsilon_\lambda}{\epsilon_{\lambda_0}} \cdot \frac{A|OM|_{SD}}{A|OM|_{\Delta v=3}} \cdot \frac{\sigma(\text{S.D.}; \text{máx.})}{\sigma(\text{S.D.}; 100 \text{ eV})} \cdot \frac{\sigma(\text{F.D.B.}; \text{máx.})}{\sigma(\text{F.D.B.}; 100 \text{ eV})} \cdot (\text{F.D.B.}; \Delta v = 3)$$

En la expresión anterior son conocidos a priori dos factores:

$$\frac{\sigma(\text{S.D.}; \text{máx.})}{\sigma(\text{S.D.}; 100 \text{ eV})} = \frac{100/99,6}{100/98} = \frac{98}{99,6} \quad (\text{tablas IV-7 y IV-8})$$

y

$$\sigma(\text{F.D.B.}; \Delta v = 3) = 10,90 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \quad (\text{tabla IV-9})$$

con lo anterior tendríamos:

$$\sigma(B^2\Sigma_u^+)_{\text{máx.}} = \frac{m(\lambda_0; \text{S.D.})}{m(\lambda; \Delta v = 3)} \cdot \frac{\epsilon_\lambda}{\epsilon_{\lambda_0}} \cdot \frac{A|OM|_{SD}}{A|OM|_{\Delta v=3}} \cdot 10,72 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \quad (\text{IV.3})$$

Por tanto, para obtener  $\sigma(B^2\Sigma_u^+)_{\text{máx.}}$  es necesaria la medida de los factores primero y tercero de la expresión anterior, y parti

cularizar los valores de las eficiencias según las bandas utilizadas en la medida concreta. Obteniendo lo anterior se asignarían los valores parciales a las transiciones  $B^2\Sigma_u^+ + \chi^2\Pi_{g3/2}$  (2882 Å) y  $B^2\Sigma_u^+ + \chi^2\Pi_{g1/2}$  (2896 Å) teniendo en cuenta que sus razones de ramificación son del 46,5% y 53,5% respectivamente; estos valores han sido medidos en los espectros registrados en los que da da la intensidad de estas dos bandas la contribución de las restantes del sistema queda prácticamente anulada. Estas razones de ramificación resultaron independientes de la energía de excitación como era de esperar.

A lo visto de lo anteriormente expuesto existen cuatro posibilidades de medida combinando las cuatro bandas de referencia; a continuación se van a exponer los resultados medios alcanzados dentro de cada medida.

$$\frac{3133 \text{ Å} - 2883 \text{ Å}}{\epsilon_{3133 \text{ Å}}} = 27,5$$

$$\epsilon_{2883 \text{ Å}} = 19,5$$

$$\frac{A/OM_{2883 \text{ Å}}}{A/OM_{3133 \text{ Å}}} = 0,55$$

$$\frac{m_{2883 \text{ Å}}}{m_{3133 \text{ Å}}} = 2,87$$

$$\frac{3133 \text{ Å} - 2896 \text{ Å}}{\epsilon_{3133 \text{ Å}}} = 27,5$$

$$\epsilon_{2896 \text{ Å}} = 20,2$$

$$\frac{A/OM_{2896 \text{ Å}}}{A/OM_{3133 \text{ Å}}} = 0,45$$

$$\frac{m_{2896 \text{ Å}}}{m_{3133 \text{ Å}}} = 8,95$$

$$\frac{3156 \text{ Å} - 2883 \text{ Å}}{\epsilon_{3156 \text{ Å}}} = 27,9$$

$$\epsilon_{2883 \text{ Å}} = 19,5$$

$$\frac{A/OM_{2883 \text{ Å}}}{A/OM_{3156 \text{ Å}}} = 0,40$$

$$\frac{m_{2883 \text{ Å}}}{m_{3156 \text{ Å}}} = 5,20$$

$$\frac{3156 \text{ Å} - 2896 \text{ Å}}{\epsilon_{3156 \text{ Å}}} = 27,9$$

$$\epsilon_{2896 \text{ Å}} = 20,2$$

$$\frac{A/OM_{2896 \text{ Å}}}{A/OM_{3156 \text{ Å}}} = 0,32$$

$$\frac{m_{2896 \text{ Å}}}{m_{3156 \text{ Å}}} = 8,38$$

La discusión, en cuanto a errores experimentales, de los valores anteriores es análoga a la ya expuesta con ocasión de la medida

en el estado  $A^2\Pi_u$  por lo que la aproximación se puede valcrar del orden del 25% de error experimental. Con los valores expuestos anteriormente se obtiene, sustituyendo previamente en IV.3, un valor medio de  $38,57 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>, que como se puede apreciar es del mismo orden que los obtenidos previamente.

Considerando todos los valores anteriores obtenidos se asigna para la sección eficaz absoluta de excitación por electro<sup>nes</sup> del estado  $B^2\Sigma_u^+$  el valor de  $(37 \pm 10) \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>, y para las transiciones asociadas a las bandas 2883 Å y 2896 Å los valores parciales:

$$\begin{aligned} 2883 \text{ \AA} &: B^2\Sigma_u^+ \rightarrow 2\Pi_g_{3/2} : 17,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \\ 2896 \text{ \AA} &: B^2\Sigma_u^+ \rightarrow 2\Pi_g_{1/2} : 19,8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

A continuación vamos a realizar una discusión de los resultados alcanzados en este trabajo y en los publicados anteriormente, mostrándose en la tabla IV-10 un cuadro resumen de estos valores. Es importante señalar que el valor dado para el estado  $A^2\Pi_u$  en este trabajo,  $(84 \pm 21) \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>, está hallado considerando todos los grupos que aparecen en el sistema F.D.B., incluidos los grupos denominados  $\Delta v = 5, -6$  que ningún autor mide, salvo quizás S.Tsurubushi y col. (ref. 57) aunque no lo mencione expresamente, probablemente debido a su muy baja intensidad.

En los trabajos reseñados en la tabla IV-10 lo que existe básicamente de común es el tipo de excitación de los niveles  $CO_2^+$ , que lo han sido por electrones. J.M.Ajello (ref. 40), en espectros de alta resolución identificó alrededor de 100 bandas barriendo el espectro por secuencias con un valor de  $\Delta v$  determinado; como prueba de la calibración, realizada por medio de una lámpara de tungsteno, utilizó el valor de la sección eficaz parcial de la banda de 3914 Å del  $N_2^+$ , estando sus valores afectados de una incertidumbre experimental del 20% en el rango 2900 Å - 5000 Å, y del 35% en el comprendido entre 2000 Å y 2900 Å. H.Nishimura (ref. 39) mide también mediante la compara-

Tabla IV-10

Secciones eficaces absolutas de los estados  $B^2 \Sigma_u^+$  y  $A^2 \Pi_u$  del  $CO_2^+$  (excitación por electrones)

$(10^{-18} \text{ cm}^2)$	$\sigma_{A^2 \Pi_u}$	$B^2 \Sigma_u^+$	$\sigma_{A^2 \Pi_u} / B^2 \Sigma_u^+$
este trabajo	84 $\pm$ 21	37 $\pm$ 10	2.27
Ajello(ref.40)	75 $\pm$ 15	53 $\pm$ 19	1.41
Tsurubushi(ref.57)	80 $\pm$ 20	47 $\pm$ 12	1.70
Nishimura(ref.39)	72	35(ren.)	2.06
Mc Conkey(ref.41)	74.4	44.8(ren.)	1.66
Mentall(ref.2)	--	50 $\pm$ 9	--

ción con la banda de  $3914 \text{ \AA}$  del  $N_2^+$  la cual se evalúa a través de los distintos parámetros (población, intensidad del haz, etc...) que intervienen en la expresión de la sección eficaz; no da errores globales. J.W.McConkey y col. (ref. 41) utilizan el método de haces cruzados (cross-beam) en un sistema calibrado a través de la banda de  $3914 \text{ \AA}$  del  $N_2^+$ , realizando así mismo calibraciones de linealidad, intensidad luminosa-presión e intensidad luminosa-intensidad de corriente, análogas a las realizadas en este trabajo; es el único que explícitamente mide en grupos diferenciados por  $\Delta v$  aunque no resuelve ninguno a partir del correspondiente a  $\Delta v = 0$ . El valor de  $44,8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  para el estado  $B^2\Sigma_u^+$  es producto de una renormalización posterior de los autores comunicada privadamente a J.E.Mentall; éste último y col. (ref. 2) compara también con la banda  $3914 \text{ \AA}$  del  $N_2^+$ , manejando errores del orden del 30%; corrige el valor dado por H.Nishimura para el estado  $A^2\Pi_u$  de  $27$  a  $72 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  que es el que aparece en la tabla IV-10. S.Tsurubushi y col. (ref. 57) muestran especial atención a la problemática de la forma de la banda, y su influencia en la medida, utilizando un método de haces cruzados barriendo el sistema F.D.B. también por grupos secuenciales de  $\Delta v$ ; estiman errores del orden del 25%.

En resumen, una característica común a todos los trabajos en cuanto a la medida es el hecho de dar errores instrumentales relativamente grandes, lo que prueba la dificultad de este tipo de medidas y, por otro lado, la gran disparidad de valores existente para la sección eficaz del estado  $B^2\Sigma_u^+$  que quizás pueda atribuirse a la gran dificultad de calibrar ópticamente el sistema en la zona de transición desde el ultravioleta próximo al visible.

La tabla IV-10 se puede completar con los datos provenientes de las medidas por fotoexcitación. T.S.Wauchop y col. (64) dan para el estado  $A^2\Pi_u$ ,  $25 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  y para el estado  $B^2\Sigma_u^+$ ,  $17 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ , con un cociente de 1,47, L.C.Lee y Col. (ref. 66) dan análogamente  $8,3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  y  $12,1 \times 10^{-18}$

cm<sup>2</sup> , con cociente 0,69 . Los valores anteriores que no tienen ninguna relación con los medidos en este trabajo y otros ya comentados, el método de excitación es totalmente distinto, reafirman sin embargo lo ya comentado respecto a las medidas con excitación electrónica, la gran disparidad de resultados, que muestran sin duda la gran dificultad de realizar medidas absolutas de intensidades luminosas.

### CONCLUSIONES

- 1.- Se han medido, por el método de coincidencias retardadas, las vidas medias de ocho niveles vibracionales, desde  $v' = 9$  hasta  $v' = 7$ , del estado  $A^2\Pi_u$  y la del nivel  $v' = 0$  del estado  $B^2\Sigma_u^+$ , ambos del  $CO_2^+$ , con errores comprendidos entre el 3,5% y el 10,5%.
- 2.- Respecto a la vida media correspondiente al estado  $A^2\Pi_u$  se ha estudiado la influencia de la presión y de la energía de excitación, así como la variación de la vida media con el número cuántico vibracional simétrico, encontrándose que aquella aumenta del orden del 1% por unidad de variación del número cuántico en una aproximación lineal y dentro de los errores experimentales; no se encontró presencia de cascadas radiativas lo que implica que la excitación es directa. El valor medio obtenido es de  $(116,4 \pm 7,4)$  ns.
- 3.- Respecto a la vida media correspondiente al nivel  $v' = 0$  del estado  $B^2\Sigma_u^+$  se corrigió, en las medidas, la influencia de procesos secundarios extrapolando a presión nula. Análogamente a las medidas en el estado  $A^2\Pi_u$  no se encontraron cascadas radiativas, lo que implica que la excitación es directa. El valor medio obtenido es de  $(125,7 \pm 2,1)$  ns.
- 4.- Se han medido las intensidades relativas de 59 bandas del Sistema F.D.B. así como las razones de ramificación en el Sistema Doblete; ambos sistemas forman el espectro de emisión del  $CO_2^+$ .
- 5.- Se han medido las intensidades de todos los grupos de bandas del Sistema F.D.B., para los que la variación del número cuántico vibracional simétrico es constante y comprendida entre +5 y -6, evitando así posibles errores de solapamiento presentes en medidas en bandas individuales.

- 6.- Se ha puesto a punto un sistema experimental que permite llevar a cabo la medida de la intensidad luminosa, emitida por un gas excitado, realizando la corrección automática de posibles variaciones de la intensidad de corriente, normalizando a una carga fija, junto con la evaluación de la contribución del fondo en la medida.
- 7.- Se han medido las funciones de excitación por electrones de los estados  $A^2\Pi_u$  y  $B^2\Sigma_u^+$  del  $CO_2^+$  con el sistema experimental citado anteriormente; las experiencias se llevaron a cabo en un rango de energías que cubre desde el umbral ( $\approx 18$  eV) hasta 500 eV, utilizando una gama de bandas tal que se cubren todos los números cuánticos vibracionales de los niveles excitados.
- 8.- Se han medido las secciones eficaces absolutas de excitación por electrones de los estados  $A^2\Pi_u$  y  $B^2\Sigma_u^+$  del  $CO_2^+$  por un método experimental que soslaya la necesidad de una calibración absoluta del sistema; a tal fin se comparan las intensidades reales de un grupo de bandas bien caracterizado del Sistema F.D.B. con una línea escogida del helio, para cuya transición asociada se conoce la sección eficaz de excitación dada por la primera aproximación de Born, no dependiendo el resultado de la medida una vez realizada sino del valor últimamente citado.
- 9.- Los valores obtenidos de las secciones eficaces absolutas de excitación son, para el estado  $A^2\Pi_u$ ,  $(84 \pm 21) \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> y para el estado  $B^2\Sigma_u^+$ ,  $(37 \pm 10) \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>, que, considerando el error experimental, están plenamente acordes a los valores obtenidos en otros trabajos previos por métodos muy distintos, lo que prueba la bondad del método utilizado en este trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- F.ARQUEROS, C.HERRAN, J.MARQUEZ, J.CAMPOS, *An.Fís.* 73, 124 (1977).
- 2.- J.E.HENTALL, M.A.COPLAN, R.J.KUSHLIS, *J.Chem.Phys.(Lett)* 59 3867 (1973).
- 3.- R.J.ANDERSON, R.H.HUGHES, J.H.TUNG and S.T.CHEN, *Phys.Rev.A* 8, 810 (1973).
- 4.- J.CAMPOS, *An.Fís.* 67, 439 (1971).
- 5.- J.CAMPOS, Tesis Doctoral, Madrid (1970).
- 6.- A.P.THORNE, "Spectrophysics", Chapman & Hall, London (1974).
- 7.- R.W.B.PEARSE and A.G.GAYDON, "The identification of molecular spectra", Chapman & Hall, 3<sup>th</sup> Edition, London (1965)
- 8.- C.LANCZOS, "Applied Analysis", Prentice Hall, New York (1956).
- 9.- A.H.GABRIEL, D.W.O.HEDDLE, *Proc.Roy.Soc.A* 258, 124 (1960)
- 10.- W.R.BENNET Jr, P.J.KINDLMANN, *Phys.Rev.* 141, 181 (1966)
- 11.- W.R.BENNET Jr, P.J.KINDLMANN, *Bull.Am.Phys.Soc.* 8, 87 (1963)
- 12.- T.HOLSTEIN, *Phys.Rev.* 72, 1212 (1947).
- 13.- T.HOLSTEIN, *Phys.Rev.* 83, 1159 (1951).
- 14.- M.I.DYAKONOV, V.I.PEZEL, *Soviet Phys. JETP* 20, 997 (1965)
- 15.- A.V.PHELPS, *Phys.Rev.* 110, 1362 (1958)
- 16.- P.N.STANTON, R.M.S<sup>t</sup> JOHN, *J.O.S.A.* 59, 252 (1969)
- 17.- R.J.ANDERSON, R.H.HUGHES, J.G.NORTON, *Phys.Rev.* 181, 181 (1969)
- 18.- R.J.ANDERSON, R.H.HUGHES, *Phys.Rev.A* 5, 1194 (1972)
- 19.- R.B.KAY, R.H.HUGHES, *Phys.Rev.* 154, 61 (1967)
- 20.- R.M.S<sup>t</sup> JOHN, F.L.MILLER, C.C.LIN, *Phys.Rev.* 134, A888 (1964)
- 21.- E.WOLF, W.MAURER, *Z.Phys.* 115, 410 (1940)
- 22.- C.SMIT, H.G.M.HEIDEMAN, J.A.SMIT, *Physica* 29, 245 (1963)
- 23.- M.S.W.MASSEY, *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Vols. 1, 2, Oxford at the Clarendon Press, London (1969).
- 24.- R.I.IMHOF and F.M.READ, *The measurement of lifetimes in atoms, molecules and ions. Rep.Prof.Phys.* 40, 1 (1977)
- 25.- R.S.MULLIKEN, *J.Chem.Phys.* 3, 720 (1935).
- 26.- V.KONDRATYEV, *The Structure of Atoms and Molecules*, Dover New York (1965)

- 27.- G.HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*  
*Vol. I: Spectra of diatomic molecules*  
*Vol. II: Spectra of polyatomic molecules*  
Van Nostrand, New York (1950).
- 28.- P.W.ATKINS, *Molecular Quantum Mechanics*, Clarendon Press,  
Oxford (1970).
- 29.- M.VUČELIĆ, Y.OHRN, J.R.SABIN, *J.Chem.Phys.* 59, 3003 (1973)
- 30.- J.C.McCALLUM, R.W.NICHOLLS, *J.Phys.B: Atom. Molec. Phys.*  
5, 1417 (1972)
- 31.- M.B.PETROPOULOS, *C.R.A.Sc.Paris B*, 266, 276 (1968)
- 32.- F.BUESO-SANLLEHI, *Phys. Rev.* 60, 556 (1941)
- 33.- S.MROZOWSKI, *Phys. Rev.* 60, 730 (1941)
- 34.- S.MROZOWSKI, *Phys. Rev.* 62, 270 (1942)
- 35.- S.MROZOWSKI, *Phys. Rev.* 72, 682 (1947)
- 36.- S.MROZOWSKI, *Phys. Rev.* 72, 691 (1947)
- 37.- D.L.JUDGE, G.S.BLOOM, A.L.MORSE, *Can.J.Phys.* 47, 489 (1969)
- 38.- D.L.JUDGE, L.C.LEE, *J.Phys.B: Atomic Molec.Phys.* 6, 251  
(1973).
- 39.- H.NISHIMURA, *J.Phys.Soc.Japan* 24, 130 (1968)
- 40.- J.M.AJELLO, *J.Chem.Phys.* 55, 3169 (1971)
- 41.- J.W.McCONKEY, D.J.BURNS, J.M.WOOLSEY, *J.Phys.B (Proc.Phys.  
Soc.)* 1, 71 (1968)
- 42.- M.HORANI, S.LEACH, *C.R.Acad.Sci.Paris*, 248, 2196 (1959)
- 43.- J.C.McCALLUM, R.W.NICHOLLS, *J.Phys.B: Atom.Molec.Phys.* 4,  
1096 (1971).
- 44.- A.J.SMITH, F.H.READ and R.E.IMHOF, *J.Phys.B: Atom.Molec.Phys.*  
8, 2869 (1975)
- 45.- S.W.JØRGENSEN, G.SØRENSEN, *J.Chem.Phys.* 62, 2550 (1975)
- 46.- J.DESEQUELLES, M.DUFAY, M.C.POULIZAC, *Phys.Lett.* 27A, 96  
(1968)
- 47.- T.T.BASIEV, Yu.J.MALAKHOV, S.N.TSYS, *Opt.Spectrosc.* 30, 232  
(1971)
- 48.- P.ERMAN, J.BRZOWSKI, B.SIGFRIDSSON, *Nucl.Ins.Met.* 110, 471  
(1973)
- 49.- J.E.HESSER, *J.Chem.Phys.* 48, 2518 (1968)
- 50.- J.HESSER, K.DRESSLER, *J.Chem.Phys.* 45, 3149 (1966)
- 51.- R.P.SCHWENKER, *J.Chem.Phys.* 42, 2618 (1965)

- 52.- M.C.POULIZAC, C.R.Ac.Sci.Paris (B), 269, 114 (1969)
- 53.- J.le CALVE, M.BOURONE, M.SCHMIDT, M.CLERC, J.Phys.(Paris) 30, 807 (1969)
- 54.- H.ANTON, Am.Physik 18, 178 (1966)
- 55.- W.BORTS, E.C.ZIPF, Phys.Rev. A1, 834 (1970)
- 56.- D.T.STEWART, E.GABATHULER, Proc.Phys.Soc. 72, 287 (1958)
- 57.- S.TSURUBUSHI, T.IWAI, J.Phys.Soc.Japan, 37, 1077 (1974)
- 58.- H.R.M.MOUSSA, F.J.de HEER, J.SCHUTTEN, Physica 40, 517 (1969)
- 59.- A.F.J.van RAAN, J.P.DE JOUGH, J.vanECK, H.G.M.HEIDEMAN, Physica 53, 45 (1971)
- 60.- J.G.SHOWALTER, R.B.KAY, Phys.Rev. A 11, 1899 (1975)
- 61.- K.L.BELL, D.J.KENNEDY, A.E.KINGSTON, J.Phys.B (Proc.Phys.Soc.) 1, 204 (1968)
- 62.- K.L.BELL, D.J.KENNEDY, A.E.KINGSTON, J.Phys.B (Proc.Phys.Soc.) 1, 1028 (1968)
- 63.- K.L.BELL, D.J.KENNEDY, A.E.KINGSTON, J.Phys.B (Proc.Phys.Soc.) 2, 26 (1969)
- 64.- T.S.WAUCHOP, H.P.BROIDA, J.Geophys.Res. 76, 21 (1971)
- 65.- L.C.LEE, D.L.JUDGE, J.Chem.Phys. 57, 4443 (1972)
- 66.- J.A.R.SAMSON, J.L.GARDNER, J.E.MENTALL, J.Geophys.Res. 77, 5560 (1972)

*Carla Henríquez*

