

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Caracterización espectroscópica de la  
configuración  $3p^54s$  en un plasma de  
argón generado por microondas a  
presión atmosférica.**

**Isabel Santiago Chiquero**

**Caracterización espectroscópica de la configuración  
 $3p^54s$  en un plasma de argón generado por microondas  
a presión atmosférica.**

Memoria presentada por Isabel Santiago Chiquero para optar al grado de  
DOCTOR por la UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA.

Fdo. Isabel Santiago Chiquero.

V°B° La Directora de la Tesis.

Fdo. M. Dolores Calzada Canalejo.

Córdoba, Diciembre 2003.

M. DOLORES CAZADA CANALEJO, PROFESORA TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA.

INFORMA: que el presente trabajo de investigación titulado “CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LA CONFIGURACIÓN  $3p^54s$  EN UN PLASMA DE ARGÓN GENERADO POR MICROONDAS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA” que constituye la memoria presentada por Isabel Santiago Chiquero para aspirar al título de Doctor, ha sido realizado bajo la dirección de M. Dolores Calzada Canalejo en el Departamento de Física de la Universidad de Córdoba.

Y para que conste, expide y firma el presente informe en

Córdoba, Diciembre de 2003.

M. Dolores Calzada.

El trabajo que se presenta en esta memoria ha sido realizado íntegramente en los Laboratorios del Departamento de Física de la Universidad de Córdoba, financiado parcialmente por el VI y VII Programa Propio de Fomento a la Investigación de la Universidad de Córdoba, y por el Ministerio de Ciencia y Tecnología en el marco del proyecto de I+D FTN2002-02595.

A mis padres y hermanos.  
A David.

*-“Mamá, ¿allá atrás se acaba el mundo?  
-No, no se acaba.  
-Demuéstramelo.  
-Te voy a llevar más lejos de lo que se ve  
a simple vista”.*

*“A pesar de todas las incertidumbres del  
universo, nuestras propias vidas  
responden a un orden desconocido, y  
nosotros somos los responsables de  
encontrarle sentido”*

*Elena Poniatowska.  
La piel del cielo.*

## **Agradecimientos.**

En primer lugar quiero dar las gracias a M. Dolores Calzada Canalejo, profesora Titular del Departamento de Física de la Universidad de Córdoba y Directora de este Proyecto, ante todo, por hacer de este trabajo una amistad. Agradecer la posibilidad que me brindó de pertenecer a este Grupo de Investigación y de poder llevar a cabo este trabajo. Quiero valorar su continuo esfuerzo y apoyo, su valentía y dedicación. Muchas gracias por saber transmitir una vocación.

Agradecer fundamentalmente a D. Michel Moisan, responsable del Groupe de Physique des Plasmas de la Universidad de Montreal (Québec), en primer lugar su confianza por acogerme en su Departamento durante el verano de 1998, y por toda la ayuda prestada a nuestro Grupo de Investigación, sin la cuál todo el trabajo de Laboratorio de este proyecto no hubiese podido realizarse.

Agradecer al profesor Néstor Armesto, Titular del Departamento de Física de la Universidad de Córdoba, su inestimable ayuda e importantes sugerencias para poder llevar a cabo gran parte de este trabajo.

A la profesora M. Carmen García, Titular del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Córdoba, por toda la ayuda prestada. Destacar todo el trabajo ya realizado en investigación por ella, la profesora M. D. Calzada, el profesor D. M. Moisan, y un innumerable grupo de personas que llegaron al punto de partida de este trabajo (“*me subí a hombros de gigantes*”).

A Pablo Leo, por su inestimable ayuda con el mundo de las nuevas tecnologías.

Y agradecer fundamentalmente a mis padres, la posibilidad de haber podido realizar este trabajo, y a mis hermanos, su constante apoyo. Y a David, uno de los pilares básicos de esta memoria, por sus sugerencias y ayuda, y ante todo, por haber sido el soporte informático de todo este trabajo. Gracias por vuestra comprensión en todo momento y por haber sido un estímulo constante para poder finalizar este proyecto.

## **Introducción.**

Las descargas creadas y mantenidas por una onda de superficie (SWDs) son un tipo de descargas de alta frecuencia (HF) que en la actualidad presenta importantes aplicaciones industriales y tecnológicas, en campos tales como la microelectrónica, el tratamiento de superficies o incluso la esterilización de material quirúrgico. Concretamente, dentro de este grupo de descargas, nosotros hemos trabajado con un plasma mantenido por la propagación de una onda de superficie de 2.45 GHz de frecuencia (microondas), extendiéndose la descarga fuera del dispositivo acoplador de energía. Características de este tipo de descargas tales como su alta estabilidad y reproducibilidad en un amplio margen de condiciones experimentales, la utilización de potencias relativamente bajas para su producción o la ausencia de electrodos para el acoplo de energía a la descarga, han permitido que este tipo de plasmas haya sido extensamente estudiado y se utilice en múltiples aplicaciones de interés científico tecnológico.

En gran parte de las aplicaciones de este tipo de plasmas participan activamente los átomos metaestables, que son aquellos átomos que no están conectados radiativamente con los niveles inferiores de energía. Estas partículas presentan una energía y un elevado tiempo de vida media que les permite constituirse en una reserva de energía en la descarga, produciendo reacciones de excitación, ionización y disociación de otros átomos y moléculas. Dependiendo de las condiciones experimentales, la contribución de la ionización desde los niveles metaestables a la ionización total puede ser muy importante, ya que constituyen un estado intermedio eficiente para la ionización por etapas del átomo en el estado fundamental, influyendo pues en la distribución de población de los estados excitados de los átomos del plasma, y por tanto, en el grado de equilibrio termodinámico. Además esta ionización por etapas puede permitir un decrecimiento de la energía necesaria para mantener la descarga.

De esta forma los niveles metaestables pueden participar activamente en procesos tales como el tratamiento de superficies (por ejemplo en la formación y deposición de delgadas capas de material en la fabricación de dispositivos electrónicos), emisión de radiación láser o análisis espectroquímico de determinadas sustancias. A



esto hay que añadir que estas mismas características que permiten la participación de estos niveles metaestables, también pueden dar lugar a que su presencia sea perjudicial en determinados procesos industriales, por lo que es de suma importancia controlar las poblaciones de estas especies.

Por otro lado, desde el punto de vista del estudio y caracterización de la descarga, determinar la densidad de estos niveles metaestables es especialmente útil para conocer el grado de equilibrio termodinámico del plasma y los balances microscópicos que permiten controlar su cinética de excitación. Por ejemplo, en un plasma en Equilibrio Termodinámico local parcial (ETLp) la concentración de los átomos metaestables nos permite concretar su carácter ionizante o recombinante.

Los objetivos de este trabajo son fundamentalmente dos:

- Por una parte se ha determinado experimentalmente las poblaciones de los niveles metaestables,  $^3P_2 (1s_5)$  y  $^3P_0 (1s_3)$ , y resonantes,  $^3P_1 (1s_4)$  y  $^1P_1 (1s_2)$ , pertenecientes a la configuración  $3p^54s$  del argón, en el caso de una columna de plasma creada por una onda de superficie a presión atmosférica. Aunque estos últimos niveles se encuentran conectados radiativamente con el estado fundamental, la pequeña diferencia de energía existente entre ellos permite que exista un fuerte acoplamiento, que da lugar a que los cuatro niveles presenten tiempos de vida media elevados y características similares.
- Una vez conocida la población de dichos niveles, el siguiente objetivo consiste en completar el estudio del grado de equilibrio termodinámico de la columna de plasma, ya iniciado por otros autores, y llegar a conocer cuáles son los mecanismos fundamentales de población y depoblación de los niveles de dicha configuración.

A lo largo de la bibliografía hemos encontrado numerosos autores que utilizan métodos de absorción para determinar la población de estos niveles, basándose en la interacción de la radiación con los átomos que la absorben. Gran parte de estos autores utilizan fuentes externas de radiación, lo que lleva asociado una serie de problemas que pueden eliminarse utilizando técnicas de autoabsorción, en las que la descarga es simultáneamente la fuente de radiación y el medio que la absorbe. La luz que es emitida por la descarga tiene que atravesar el interior de la misma, y en esta trayectoria

la radiación puede ser reabsorbida por átomos de la misma naturaleza que aquellos que causan la emisión, debilitando pues la radiación detectada en el exterior. Si logramos determinar en qué grado la radiación aparece debilitada podremos conocer las densidades de los átomos que han ocasionado este fenómeno y que son aquellas que queremos determinar.

Un estudio similar fue llevado a cabo a bajas presiones por Jolly y Touzeau (1975). En este estado de bajas presiones las líneas espectrales pueden ser aproximadas mediante una función Gaussiana y el coeficiente de autoabsorción, que no depende del coeficiente de amortiguamiento o parámetro  $a$ , tiene una expresión analítica exacta. Sin embargo, en nuestras condiciones experimentales de presión atmosférica, cobran importancia los efectos Stark y van der Waals, que unidos al efecto Doppler dan lugar a que las líneas espectrales puedan aproximarse mediante un perfil Voigt. En este caso el coeficiente de autoabsorción, que ahora sí depende del parámetro  $a$ , no presenta una expresión analítica exacta, lo que tiene como consecuencia el aumento de complejidad del método. Esta es pues la novedad de este trabajo, que consiste en determinar las poblaciones de los niveles metaestables y resonantes del argón en una descarga generada a presión atmosférica, llevando a cabo un estudio del perfil de las líneas y de todos los parámetros que intervienen en estas condiciones experimentales.

Esta memoria va a estar dividida en seis capítulos. En el Capítulo 1 vamos a obtener detalladamente los distintos niveles de energía de los átomos multielectrónicos, en concreto del argón, presentando cada una de las notaciones de estos niveles en función del tipo de acoplamiento estudiado. La obtención correcta de estos niveles de energía nos va a permitir estudiar el carácter de los niveles que ocupan nuestro estudio, e identificar con exactitud cada una de las líneas espectrales del espectro del argón con las que posteriormente vamos a trabajar en el laboratorio.

En el Capítulo 2 vamos a estudiar las distintas reglas de selección que nos van a permitir comprobar qué transiciones entre niveles de energía están permitidas y cuáles no. Estas reglas de selección nos permitirán identificar aquellos niveles del argón que hemos calificado como metaestables, presentando pues cuáles son las características intrínsecas de los mismos. En la parte final de este capítulo se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica que pone de manifiesto cuál es el papel que llevan a cabo los

metaestables en la cinética interna y en diversas aplicaciones de varios tipos de descargas, poniendo así de manifiesto la importancia de estos niveles.

A lo largo del Capítulo 3 se ha llevado a cabo un estudio del perfil de las líneas espectrales que posteriormente van a ser recogidas en el laboratorio. Estudiaremos también la interacción de la radiación con las partículas de la descarga, y la aplicación de este hecho a la hora de determinar poblaciones mediante el denominado método de absorción. Tras realizar una revisión de varios autores que han aplicado este estudio, se ponen de manifiesto las dificultades implícitas al hecho de que tengamos una fuente de radiación externa, problemas que van a ser resueltos haciendo uso del método de autoabsorción, que será expuesto detalladamente.

En el Capítulo 4 se lleva a cabo una descripción de los dispositivos que han sido utilizados en el laboratorio, tanto para la producción del plasma como para su posterior diagnóstico. Especificaremos las características especiales de la descarga con la que hemos trabajado, y expondremos detalladamente cómo han sido recogidas las diferentes líneas espectrales en el laboratorio, y cómo el estudio y el análisis de esta radiación nos permite conocer diferentes parámetros de la descarga, imprescindibles para llevar a cabo nuestro estudio.

En el Capítulo 5 se presentan detalladamente todos los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio. Estudiaremos el comportamiento de todas las magnitudes implicadas en el proceso, y se presentará de forma detallada la puesta a punto del método de autoabsorción utilizado, verificando en cada momento la validez del mismo. Veremos pues que la correcta aplicación de este método nos lleva a conocer las poblaciones de los niveles metaestables y resonantes del argón para las condiciones experimentales de nuestra descarga.

Y finalmente en el Capítulo 6, y una vez que son conocidas las poblaciones de estos niveles, vamos a estudiar la participación de los mismos en la cinética de la descarga, y vamos a ver cómo conocer el valor estas poblaciones nos permite completar el estudio del Equilibrio Termodinámico de estos tipos de descargas que había sido llevado a cabo por otros autores. Estudiaremos también cuáles van a ser los diferentes mecanismos que van a permitir la población y la despoblación de estos niveles

## Introducción.

---

metaestables y, a partir de la aplicación del modelo colisional-radiativo de Fujimoto, veremos qué mecanismos colisionales o radiativos van a ser los predominantes para las condiciones experimentales de nuestra descarga.

Finalizaremos con las conclusiones obtenidas a lo largo de la memoria, y la exposición de varios apéndices que completan esta presentación.

## Índice.

	Página
<b>Capítulo 1. Espectro de los átomos multielectrónicos.....</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción.....	1
1.2. Aproximación de campo central.....	1
1.2.1. Paridad de la función de onda en la aproximación de campo central.....	11
1.2.2. Estados electrónicos en la aproximación de campo central. Distribución en capas y subcapas.....	12
1.2.3. Propiedades de los gases nobles determinadas por su configuración electrónica.....	15
1.3. Correcciones a la aproximación de campo central: acoplamiento L-S, acoplamiento $j-j$ y acoplamiento intermedio $j-l$ .....	17
1.3.1. Acoplamiento L-S.....	19
1.3.1.1. Determinación de los posibles niveles de una configuración multielectrónica en acoplamiento L-S.....	21
1.3.1.2. Niveles de estructura fina en acoplamiento L-S: separación de niveles en un multiplete.....	27
1.3.1.3. Reglas de Hund.....	31
1.3.1.4. Conclusión: acoplamiento L-S.....	32
1.3.2. Acoplamiento $j-j$ .....	33
1.3.2.1. Términos de estructura fina en acoplamiento $j-j$ .....	36
1.3.2.2. Conclusión: acoplamiento $j-j$ .....	40
1.3.3. Acoplamiento intermedio (“ <i>pair coupling</i> ”).....	41
1.3.3.1. Conclusión: acoplamiento intermedio.....	46
1.3.4. Otros esquemas de acoplamiento.....	46
1.4. Espectro del argón.....	47
Bibliografía Capítulo 1.....	52
<b>Capítulo 2. Transiciones entre los niveles de energía. Reglas de selección. Niveles metaestables.....</b>	<b>53</b>
2.1. Introducción.....	53

2.2. Transiciones entre niveles de energía.....	54
2.2.1. Emisión espontánea.....	56
2.2.2. Emisión estimulada y absorción.....	59
2.2.3. Relación entre los <i>coeficientes de Einstein</i> .....	60
2.3. Reglas de selección para las transiciones radiativas en un átomo multieletrónico.....	62
2.3.1. Partículas cargadas en un campo eletromagnético.....	63
2.3.2. Probabilidades de transición.....	65
2.3.2.1. Absorción.....	68
2.3.2.2. Emisión estimulada.....	70
2.3.2.3. Emisión espontánea.....	72
2.3.3. Aproximación dipolar eléctrica.....	75
2.3.4. Reglas de selección.....	78
2.3.4.1. Reglas de selección para el acoplamiento L-S.....	82
2.3.4.2. Reglas de selección para el acoplamiento $j-j$ .....	83
2.3.4.3. Reglas de selección para el acoplamiento intermedio o $j-l$ .....	84
2.3.5. Transiciones cuadrupolares eléctricas y dipolares magnéticas.....	86
2.4. Niveles metaestables.....	88
2.5. El papel de los estados metaestables en la cinética del plasma.....	93
Bibliografía Capítulo 2.....	117

**Capítulo 3. Uso de los procesos de absorción y de autoabsorción en la medida de la densidad de metaestables.....121**

3.1. Introducción.....	121
3.2. Perfil de las líneas espectrales.....	122
3.2.1. Introducción.....	122
3.2.2. Tipos de ensanchamientos de las líneas espectrales.....	123
3.2.2.1. Mecanismos de ensanchamiento relacionados con las propiedades de los átomos.....	124
3.2.2.2. Ensanchamiento debido al aparato dispersivo: ensanchamiento instrumental.....	135
3.2.2.3. Ensanchamiento total de una línea espectral. Perfil Voigt. Parámetro de amortiguamiento.....	136

3.3. Absorción atómica de radiación. Coeficiente de absorción.....	142
3.3.1. Introducción.....	142
3.3.2. Coeficiente de absorción.....	143
3.3.2.1. Relación entre el coeficiente de absorción espectral $k(\nu)$ y los <i>coeficientes de Einstein</i> .....	145
3.3.2.2. Relación entre el coeficiente de absorción espectral $k(\nu)$ y la fuerza de oscilador.....	148
3.3.2.3. Expresiones del coeficiente de absorción $k(\nu)$ para los distintos tipos de perfiles de las líneas espectrales.....	149
3.3.3. Medida de la densidad de átomos excitados en un nivel dado mediante absorción óptica.....	151
3.4. Medida de la densidad de metaestables mediante técnicas de autoabsorción.....	157
3.4.1. Introducción. ....	157
3.4.2. Autoabsorción: consideraciones fundamentales.....	159
3.4.3. Método de autoabsorción basado en el cociente de dos líneas espectrales.....	164
Bibliografía Capítulo 3.....	170

## **Capítulo 4. Dispositivos experimentales y métodos de medida.....175**

4.1. Introducción.....	175
4.2. Descargas de HF. Plasmas de Onda de Superficie.....	176
4.3. Dispositivos experimentales.....	180
4.3.1. Dispositivos de producción del plasma.....	180
4.3.2. Dispositivos para la diagnosis espectroscópica.....	188
4.4. Medida de los valores de la intensidad de las líneas.....	191
4.5. Obtención de las curvas que representan el cociente de la intensidad del par de líneas frente al coeficiente de autoabsorción.....	198
4.6. Determinación del valor del coeficiente de amortiguamiento o parámetro $a$ .....	203
4.7. Medida de la temperatura del gas en la descarga.....	205
4.8. Comparación entre las poblaciones de equilibrio de Saha-Boltzmann y las poblaciones relativas medidas experimentalmente.....	208

4.9. Medida de la densidad electrónica.....	210
Bibliografía Capítulo 4.....	213

**Capítulo 5. Resultados experimentales de la aplicación del método de autoabsorción.....215**

5.1. Introducción.....	215
5.2. Relación entre la absorción de radiación y el coeficiente de autoabsorción. Series de curvas.....	216
5.3. Valores experimentales del <i>coeficiente de amortiguamiento</i> (parámetro <i>a</i> ).....	224
5.4. Intensidades de las líneas espectrales medidas experimentalmente .....	233
5.5. Autoabsorción de la intensidad de las líneas espectrales.....	243
5.6. Valores experimentales del coeficiente de absorción.....	254
5.7. Valores experimentales de los niveles de la configuración $3p^54s$ .....	268
5.8. Perfiles axiales de la densidad de los estados.....	281
5.9. Fuentes de error del método.....	292
Bibliografía Capítulo 5.....	299

**Capítulo 6. Estudio del estado de equilibrio.....303**

6.1. Introducción.....	303
6.2. Mecanismos de creación y de destrucción de los niveles metaestables y resonantes.....	305
6.2.1. Creación y destrucción de metaestables mediante colisiones electrónicas.....	307
6.2.1.1. Mecanismos de creación de metaestables mediante colisiones electrónicas.....	307
6.2.1.2. Mecanismos de destrucción de metaestables mediante colisiones electrónicas.....	310
6.2.2. Creación y destrucción de metaestables mediante colisiones entre partículas pesadas.....	311



6.2.3. Pérdidas de metaestables por difusión.....	313
6.3. Equilibrio Termodinámico de la descarga.....	314
6.3.1. Equilibrio Termodinámico completo (ET).....	314
6.3.2. Equilibrio Termodinámico Local (ETL).....	318
6.3.3. Desviaciones respecto del ETL.....	319
6.3.3.1. Plasma de dos Temperaturas (2- $T$ ).....	319
6.3.3.2. Equilibrio Termodinámico Local parcial (ETLp).....	320
6.4. Modelo colisional-radiativo.....	322
6.5. Resultados experimentales.....	328
Bibliografía Capítulo 6.....	339
<b>Conclusiones.....</b>	<b>341</b>
<b>Apéndice I. Obtención de la corrección <math>H_2</math> del Hamiltoniano para el acoplamiento espín-órbita.....</b>	<b>347</b>
<b>Apéndice II. Ecuaciones que definen el campo electromagnético.....</b>	<b>352</b>
<b>Apéndice III. Serie de curvas correspondientes al cociente de de intensidades <math>r</math> para distintos valores de los parámetros <math>a_1</math>, <math>a_2</math> y <math>k_{01}/k_{02}</math>.....</b>	<b>357</b>

## **Capítulo 1.**

### **Espectro de los átomos multielectrónicos.**

#### **1.1. Introducción.**

En este primer capítulo vamos a exponer de forma detallada el proceso a seguir para la obtención de los distintos niveles de energía de átomos e iones multielectrónicos, es decir, aquellos que poseen un número elevado de electrones. Para estos átomos la ecuación de Schrödinger no puede resolverse de forma analítica exacta. La obtención correcta de dichos niveles de energía nos permitirá identificar con exactitud cada una de las líneas del espectro de los elementos correspondientes, identificación que será la base para el posterior y correcto desarrollo de nuestro trabajo. Comenzaremos con un tratamiento general para todos los átomos, y posteriormente nos centraremos en el elemento que nos ocupa, el argón.

#### **1.2. Aproximación de campo central.**

El punto de partida para el estudio del espectro de los átomos de muchos electrones es la aproximación de *campo central* [1]. La idea básica de esta aproximación

es que cada uno de los electrones atómicos se mueve en un potencial efectivo esféricamente simétrico  $V(r)$  creado por el núcleo y por todos los electrones restantes. De este modo el hamiltoniano se divide en una serie de hamiltonianos hidrogenóides para cada electrón (*modelo de partículas independientes*).

Discutiremos primeramente algunas características generales de dicho potencial central y mostraremos cómo un determinado número de características cualitativas de este tipo de átomos pueden ser comprendidas sin un conocimiento detallado de la forma de dicho campo central. La determinación del potencial puede llevarse a cabo mediante el método semiclásico estadístico y más simple de *Thomas-Fermi*, o mediante el método más preciso de *Hartree-Fock*, también llamado método de aproximación de campo autoconsistente. Utilizando estos potenciales obtendremos una serie de niveles de energía del espectro del átomo, cuyo número irá aumentando a medida que van siendo aplicadas correcciones a la aproximación de campo central.

Si consideramos un átomo o ión que contiene un núcleo de carga  $Ze$  y  $N$  electrones, un tratamiento detallado de este sistema debe tener en cuenta:

1. La energía cinética de los electrones y su energía potencial en el campo electrostático atractivo de Coulomb creado por el núcleo, considerando dicho núcleo como puntual e infinitamente masivo.
2. La repulsión coulombiana electrostática entre los electrones.
3. Las interacciones magnéticas de los espines electrónicos con su movimiento orbital (interacciones espín-órbita).
4. Varios efectos de pequeña magnitud tales como las interacciones espín-espín entre los electrones, varios efectos relativistas, correcciones radiativas y correcciones nucleares (debido a la masa finita del núcleo, su extensión finita, el momento dipolar magnético nuclear, etc...).

Un estudio tan detallado de un átomo de muchos electrones es una tarea bastante difícil, por lo que tendremos que llevar a cabo ciertas simplificaciones. En lo que sigue despreciaremos los efectos mencionados en el punto cuarto de la clasificación anterior, debido a su menor tamaño; y las interacciones espín-órbita serán discutidas más

adelante considerándolas como correcciones a la aproximación de campo central. Entonces, si por el momento sólo tenemos en cuenta las interacciones de Coulomb atractivas entre los electrones y el núcleo y las repulsiones coulombianas entre los electrones, escribiremos el hamiltoniano del átomo de  $N$ -electrones, en ausencia de campos externos, como:

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}}, \quad (1.1)$$

donde  $\vec{r}_i$  denota la coordenada relativa del electrón  $i$ -ésimo con respecto al núcleo,  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  y el segundo sumatorio es llevado a cabo sobre todos los pares de electrones. Es más conveniente el uso de unidades atómicas, de esta forma el Hamiltoniano vendrá a ser:

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.2)$$

y la ecuación de Schrödinger para la función de onda de un átomo con  $N$ -electrones  $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$  vendrá dada por:

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = E\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N), \quad (1.3)$$

donde  $q_i$  denota el conjunto formado por las coordenadas espaciales  $\vec{r}_i$ , que son continuas, y las coordenadas de espín, en este caso discretas, del electrón  $i$ -ésimo.

Ya que estamos trabajando con un sistema que contiene  $N$  partículas indistinguibles, su hamiltoniano debe ser invariable con respecto a un intercambio de las coordenadas, espaciales y de espín, de dos partículas cualesquiera. Este es el caso de nuestro hamiltoniano (1.2) que es independiente del espín del electrón y es simétrico en sus variables espaciales. Sin embargo, debido a que los electrones son fermiones y por lo tanto tienen espín  $1/2$ , el principio de exclusión de Pauli requiere que la función de

onda total  $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$  sea completamente antisimétrica, es decir, cambie de signo si se intercambian las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones cualesquiera.

Por el momento ignoraremos el espín de los electrones, por lo que para funciones de onda puramente espaciales  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  tendremos que:

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (1.4)$$

o, utilizando la expresión (1.2) de  $H$ :

$$H = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.5)$$

Vemos que ésta es una ecuación diferencial en derivadas parciales de  $3N$  dimensiones en las coordenadas  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$  de los electrones. Debido a la presencia de los términos  $1/r_{ij}$ , que expresan la repulsión mutua de los electrones, esta ecuación no es separable. Además, el término  $\sum_{i < j} 1/r_{ij}$  que aparece en (1.5) es en general demasiado grande para ser tratado mediante teoría de perturbaciones. Incluso para valores de  $Z$  bastante grandes, aunque cualquiera de los términos  $1/r_{ij}$  sea pequeño comparado con  $Z/r_i$ , hay un gran número de términos del tipo  $1/r_{ij}$ , y su efecto total puede llegar a ser del mismo orden de magnitud que el de la interacción entre el electrón  $i$ -ésimo y el núcleo. Entonces, si queremos aplicar en el presente problema teoría de perturbaciones de una forma significativa, debemos definir un nuevo hamiltoniano “no perturbado” que no sea exactamente la suma de hamiltonianos hidrogenoides del tipo  $\sum_i \left( -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - Z/r_i \right)$ , sino que incluya, al menos aproximadamente, las repulsiones mutuas entre los electrones. Sin embargo, este hamiltoniano no perturbado debe ser suficientemente simple de tal forma que la ecuación de Schrödinger resultante sea manejable.

La respuesta a este problema, propuesta por Hartree y por Slater [1], es utilizar como punto de partida la aproximación de *campo central*. Esta aproximación está

basada en el *modelo de partículas independientes*, en el cual cada electrón se mueve en un potencial efectivo que representa la atracción del núcleo y el efecto medio de las interacciones repulsivas entre este electrón y los restantes ( $N-1$ ) electrones. Entonces, ya que el efecto global de los ( $N-1$ ) electrones restantes es apantallar la atracción Coulombiana central entre el núcleo y el electrón correspondiente, el término de repulsión  $\sum_{i \neq j} 1/r_{ij}$  debe contener una componente esféricamente simétrica, que denotaremos por  $\sum_i S(r_i)$ . Una buena aproximación de la energía potencial efectiva de un electrón será dada por un potencial esféricamente simétrico del tipo:

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + S(r). \quad (1.6)$$

La forma de  $V(r)$  puede ser obtenida para grandes y pequeñas distancias con respecto al núcleo. En primer lugar consideraremos un electrón  $i$  cuya distancia  $r_i$  al núcleo sea grande comparada con las distancias  $r_j$  asociada a los restantes ( $N-1$ ) electrones. En este caso tendremos  $r_{ij} \approx r_i$  y  $1/r_{ij} \approx 1/r_i$  tal que el electrón  $i$ -ésimo se mueve en un potencial dado aproximadamente por:

$$-\frac{Z}{r_i} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_i} = -\frac{Z - N + 1}{r_i}, \quad (1.7)$$

que corresponde al campo de Coulomb del núcleo apantallado por los restantes ( $N-1$ ) electrones. Cuando la distancia  $r_i$  disminuye, este efecto de apantallamiento viene a ser menos pronunciado. De hecho, cuando el electrón  $i$ -ésimo está muy cerca del núcleo, tal que  $r_{ij} \approx r_j$ , el potencial que experimenta dicho electrón vendrá dado aproximadamente por:

$$-\frac{Z}{r_i} + \left\langle \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_j} \right\rangle = -\frac{Z}{r_i} + C, \quad (1.8)$$

donde el símbolo  $\langle \rangle$  denota un promedio sobre las distancias de los  $(N-1)$  electrones, y  $C$  es una constante. Entonces podemos ver que en el límite  $r_i \rightarrow 0$  el potencial efectivo que actúa sobre el electrón  $i$ -ésimo es justamente el potencial de Coulomb no apantallado  $(-Z/r_i)$  debido al núcleo. Entonces será necesario que el potencial central efectivo  $V(r)$  sea tal que:

$$V(r) \rightarrow -\frac{Z}{r} \quad \text{para } r \rightarrow 0, \quad (1.9.a)$$

$$V(r) \rightarrow -\frac{Z - N + 1}{r} \quad \text{para } r \rightarrow \infty. \quad (1.9.b)$$

La determinación del potencial efectivo a distancias intermedias es un problema mucho más complicado. Tendremos que tener en cuenta que para valores intermedios de  $r$  el potencial  $V(r)$ , que como ya se ha indicado anteriormente representa la atracción del núcleo más la repulsión media del resto de los electrones, debe depender detalladamente de la distribución de carga electrónica, o lo que es lo mismo, del estado dinámico de los electrones. Entonces no podremos utilizar el mismo potencial efectivo para el espectro completo de un átomo o ion complejo. Sin embargo, si restringimos nuestra atención al estado fundamental y a los primeros estados excitados es razonable considerar como punto de partida un potencial fijo  $V(r)$ , lo que permite conocer ciertas características importantes del espectro de este tipo de átomos.

Si tras lo discutido volvemos al hamiltoniano (1.2) veremos cómo podremos conseguir una separación significativa de  $H$  en una parte no perturbada y un término de perturbación escribiendo:

$$H = H_c + H_1, \quad (1.10)$$

donde:

$$H_c = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) = \sum_{i=1}^N h_i \quad h_i = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i), \quad (1.11)$$

es el hamiltoniano correspondiente a la aproximación de campo central, y donde:

$$H_1 = \sum_{i \langle j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \frac{Z}{r_i} + V(r_i) = \sum_{i \langle j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i S(r_i), \quad (1.12)$$

es la parte restante del hamiltoniano completo (1.2) que contiene el resto del término con simetría esférica, y toda la parte no esférica correspondiente a la repulsión electrónica. Todo lo que se ha hecho se limita a sumar y restar al hamiltoniano (1.2) la expresión  $\sum_i V(r_i)$  de tal forma que la perturbación  $H_1$  definida por (1.12) es ahora mucho más pequeña que el término  $\sum_{i \langle j} 1/r_{ij}$ , que representa la repulsión total mutua de todos los electrones.

Comenzaremos pues por despreciar la perturbación  $H_1$  y concentrar nuestra atención en el Hamiltoniano de campo central  $H_c$  que, como se ha visto en (1.6) y (1.10), contiene la energía cinética, la energía potencial en el campo del núcleo y la energía de repulsión electrónica (esférica) promediada. La correspondiente ecuación de Schorödinger para la parte espacial de la función de onda del campo central de los  $N$ -electrones,  $\psi_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ , vendrá dada por:

$$H_c \psi_c = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) \psi_c = E_c \psi_c, \quad (1.13)$$

ecuación que es separable en  $N$  ecuaciones, una para cada electrón. Una solución de (1.13) puede entonces escribirse como:

$$\psi_c = u_{a_1}(\vec{r}_1) u_{a_2}(\vec{r}_2) \dots u_{a_N}(\vec{r}_N), \quad (1.14)$$

donde los orbitales electrónicos individuales normalizados  $u_{a_1}(\vec{r}_1)$ ,  $u_{a_2}(\vec{r}_2)$ ... son soluciones de una ecuación del tipo:

$$-\frac{1}{2} \nabla_r^2 + V(r) u_{nlm_l}(\vec{r}) = E_{nl} u_{nlm_l}(\vec{r}), \quad (1.15)$$



donde el símbolo  $a_i$  en la ecuación (1.14) hace referencia a los tres números cuánticos  $(n_i, l_i, m_{l_i})$  del electrón  $i$ -ésimo.

Ya que el potencial  $V(r)$  es central, los orbitales correspondientes a un electrón u orbitales del campo central  $u_{nlm_l}(\vec{r})$ , son productos de la función radial por los armónicos esféricos, ya que las ecuaciones que contienen  $\theta$  y  $\phi$  serán idénticas a aquellas del átomo de Hidrógeno, es decir:

$$u_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi), \quad (1.16)$$

donde la función radial satisface la ecuación:

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R_{nl}(r) + V(r)R_{nl}(r) = E_{nl}R_{nl}(r). \quad (1.17)$$

El número cuántico principal  $n$  está definido de tal forma que  $n = n_r + l + 1$ , donde  $n_r$  es el número de nodos de la función radial. Los números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m_l$  pueden tomar los valores:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m_l &= -l, -l+1, \dots, +l. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Debido a que el potencial  $V(r)$  es esféricamente simétrico, los autovalores de energía  $E_{nl}$  no dependen del número cuántico  $m_l$ , sino que sólo dependen de los números cuánticos  $n$  y  $l$ . La energía total en la aproximación de campo central  $E_c$  será la suma de las energías individuales de los electrones:

$$E_c = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i}. \quad (1.19)$$

Tendremos pues la denominada degeneración de intercambio, ya que cualquier función de onda espacial obtenida a partir de (1.14) por una permutación de las coordenadas electrónicas será una solución de la ecuación (1.13) correspondiente a la misma energía (1.19).

Hasta ahora, no hemos introducido el espín de los electrones en nuestro modelo de campo central. Esto se llevará a cabo multiplicando los orbitales espaciales de un electrón  $u_{nlm_l}(\vec{r})$  por una autofunción de espín-1/2 denotada por  $\chi_{1/2, m_s}$ , dando lugar a los orbitales de espín normalizados:

$$u_{nlm_l m_s}(q) = u_{nlm_l}(\vec{r})\chi_{1/2, m_s} = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)\chi_{1/2, m_s}, \quad (1.20)$$

caracterizado por los cuatro números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  y  $m_s$ . Los tres números cuánticos “espaciales”  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  podrán tomar los valores dados anteriormente, mientras que el número cuántico de espín  $m_s$  podrá venir dado por los dos valores  $\pm 1/2$ . Los orbitales de espín dados por la expresión (1.20) satisfacen pues la ecuación:

$$-\frac{1}{2}\bar{\nabla}_r^2 + V(r) u_{nlm_l m_s} = E_{nl} u_{nlm_l m_s}. \quad (1.21)$$

Ya que la energía  $E_{nl}$  no depende de los números cuánticos  $m_l$  y  $m_s$ , vemos que cada nivel de energía individual estará  $2(2l+1)$  veces degenerado.

Nuestra próxima tarea es construir, a partir de los orbitales de espín de un sólo electrón, una función de onda para los  $N$ -electrones  $\Psi_c(q_1, q_2, \dots, q_N)$  que sea antisimétrica en las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones cualesquiera, de tal forma que se verifiquen los requerimientos del principio de exclusión de Pauli. Para llevarlo a cabo de una forma bastante simple designaremos los cuatro números cuánticos ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  y  $m_s$ ), correspondientes a un estado de partícula independiente en el átomo, mediante las letras  $\alpha$ ,  $\beta$ , ...,  $\nu$ . La función de onda total  $\Psi_c$  que describe un

electrón en el estado  $\alpha$ , otro en el estado  $\beta$ , y así sucesivamente con el resto de los electrones del átomo, podrá ser escrita mediante un determinante  $N \times N$  de la forma:

$$\Psi_c(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \cdots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \cdots & u_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \cdots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix}, \quad (1.22)$$

que es denominado determinante de Slater [1]. Esta función de onda es obviamente antisimétrica, ya que si se intercambian las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones (por ejemplo  $q_1$  y  $q_2$ ) ésto será equivalente a intercambiar dos filas, y el signo del determinante cambia. El autovalor  $E_c$  del hamiltoniano del campo central  $H_c$  correspondiente a un determinante de Slater dado, vendrá dado por la suma (1.19) de las energías de los  $N$  estados individuales que están presentes en el determinante. Observaremos que, debido a que un determinante se anula cuando dos columnas o dos filas son iguales, el determinante de Slater (1.22) se anulará si dos electrones tienen los mismos valores para los cuatro números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  y  $m_s$ . Podremos pues establecer el principio de exclusión en su forma original descubierta por Pauli en 1925, que nos dice que dos electrones en un mismo átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales.

El factor  $(N!)^{-1/2}$  que aparece en la expresión del determinante de Slater (1.22) es un factor de normalización que aparece del hecho de que hay  $N!$  permutaciones de las coordenadas  $q_1, q_2, \dots, q_N$  de los electrones. Si denotamos por  $P$  una permutación de las coordenadas de los electrones podremos reescribir el determinante de Slater como:

$$\Psi_c(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_\nu(q_N), \quad (1.23)$$

donde el símbolo  $(-1)^P$  será igual a +1 cuando  $P$  es una permutación par e igual a -1 cuando  $P$  es una permutación impar, entendiendo por permutación par o impar aquella en la que el número de trasposiciones sea par o impar.

Si volvemos al hamiltoniano, tendremos que el correspondiente al campo central  $H_c$  conmuta con el operador momento angular orbital total  $\vec{L}$  y con el operador momento angular de espín total  $\vec{S}$ , donde  $\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i$  y  $\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i$ , con  $\vec{l}_i$  y  $\vec{s}_i$  denotando respectivamente el operador momento angular orbital y el operador de espín del electrón  $i$ -ésimo. Como consecuencia, es posible obtener autofunciones de  $H_c$  que sean también autofunciones de los operadores  $\vec{L}^2$ ,  $\vec{S}^2$ ,  $L_z$  y  $S_z$ , cuyos autovalores vendrán dados respectivamente por  $L(L+1)\hbar^2$ ,  $S(S+1)\hbar^2$ ,  $M_L\hbar$  y  $M_S\hbar$ , donde  $\hbar=1$  en unidades atómicas. Estas autofunciones estarán pues caracterizadas por los valores de los números cuánticos  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$  y  $M_S$ . Sin embargo, para obtener el determinante de Slater hemos utilizado orbitales de espín tipo  $u_{nlm_l m_s}$ , caracterizados por los números  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  y  $m_s$ . Tendremos entonces que el determinante de Slater dado por (1.22) es una autofunción de los operadores  $L_z$  y  $S_z$ , pero no lo serán necesariamente de los operadores  $\vec{L}^2$  y  $\vec{S}^2$ , por lo que habrá que construir combinaciones lineales de determinantes de Slater para obtener autofunciones de los cuatro operadores señalados.

### 1.2.1. Paridad de la función de onda en la aproximación de campo central.

Si estudiamos el comportamiento del determinante de Slater bajo paridad de coordenadas ( $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$ ) tendremos que, debido a que un orbital de espín del tipo (1.20) tiene una paridad  $(-1)^l$ , el determinante de Slater tendrá la paridad definida mediante la expresión:

$$(-1)^{l_1} (-1)^{l_2} \dots (-1)^{l_N} = (-1)^{\sum_i l_i}, \quad (1.24)$$

de tal forma que dicho determinante será par o impar bajo la inversión de transformación si la suma de los números cuánticos momento angular orbital de los electrones, dada por  $\sum_i l_i$ , es par o impar.

### 1.2.2. Estados electrónicos en la aproximación de campo central. Distribución en capas y subcapas.

Como ya se ha señalado en el marco de trabajo de la aproximación de campo central, los niveles de energía  $E_c$  de un átomo o ión que posee  $N$  electrones vienen dados sumando las energías de los electrones individuales  $E_{nl}$ , mientras que las funciones de onda de los  $N$  electrones  $\Psi_c(q_1, q_2, \dots, q_N)$  serán obtenidas mediante determinantes de Slater o combinaciones lineales de ellos a partir de los orbitales de espín individuales  $u_{nlm_l m_s}$ .

Dado que tanto los armónicos esféricos  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$  como las autofunciones de espín  $\chi_{1/2, m_s}$  son funciones conocidas, para encontrar las autofunciones y los autovalores del hamiltoniano del campo central  $H_c$  nos limitaremos a resolver la ecuación radial (1.17) introduciendo un potencial atractivo  $V(r)$  que satisfaga las condiciones (1.9). El problema de calcular el potencial radial para un electrón, que a su vez depende de las funciones de onda radiales del resto de los electrones, se lleva a cabo, como hemos indicado anteriormente, mediante el método estadístico más clásico de *Thomas-Fermi* o mediante un método de aproximación autoconsistente (*Hartree-Fock*).

El orden de los niveles de energía  $E_{nl}$  no depende de un modo crucial de la forma detallada del potencial  $V(r)$ . Si  $V(r)$  fuese simplemente el campo de Coulomb  $-Z/r$  del núcleo, todos los niveles  $l = 0, 1, \dots, n-1$  correspondientes a un mismo valor dado de  $n$  deberían coincidir. El apantallamiento de la atracción del núcleo debido a la presencia de los demás electrones da lugar a un aumento del valor de la energía de los niveles, siendo este efecto más pronunciado cuando  $n$  y  $l$  aumentan, ya que en este caso los orbitales están concentrados a valores mayores de  $r$ . Entonces tendremos que:

- para un valor fijo de  $l$  la energía  $E_{nl}$  es una función creciente de  $n$ .
- para un valor dado de  $n$  es una función creciente de  $l$  (los orbitales con valores grandes de  $l$  son repelidos por la barrera centrífuga).

Si restringimos nuestra atención al estado fundamental y a los estados excitados más bajos, el orden de sucesión de los niveles de energía individuales  $E_{nl}$  es prácticamente el mismo para todos los átomos, y podría establecerse que dichos niveles de energía se ordenan según la función creciente dada por la suma  $n+l$  (*Regla de Madelung*).

En la aproximación de campo central tendremos pues que la energía total del átomo  $E_c = \sum_{i=1}^N E_{n_i, l_i}$  depende sólo del número de electrones que ocupan cada nivel de energía  $E_{nl}$ . Entonces esta energía estará totalmente determinada por la configuración electrónica, o lo que es lo mismo, por la distribución de los electrones con respecto a los números cuánticos  $n$  y  $l$ , distribución que estará muy relacionada con las distintas propiedades químicas de los diversos elementos. La determinación de la configuración electrónica requiere la enumeración de los valores de  $n$  y  $l$  de todos los electrones del átomo, lo cual se llevará a cabo de la siguiente forma:

- El valor de  $n$  vendrá dado mediante un número.
- El valor de  $l$  vendrá caracterizado por una letra ( $s$  para  $l = 0$ ,  $p$  para  $l = 1$ ,  $d$  para  $l = 2$ ,  $f$  para  $l = 3$ ,  $g$  para  $l = 4$ , etc...).
- El número de electrones que poseen los mismos valores de  $n$  y  $l$  vienen dados mediante un superíndice numérico (por ejemplo,  $2s^2$ , que corresponderá a dos electrones en la subcapa  $2s$ , o  $3p^4$ , que corresponde a cuatro electrones en la subcapa  $3p$ , etc...).

Los electrones que poseen el mismo valor de  $n$  y  $l$  pertenecen a la misma subcapa. Como ya se ha indicado anteriormente existen  $2(2l+1)$  estados con el mismo valor de  $n$  y  $l$  pero distinto valor de  $m_l$  y  $m_s$ . Tales estados son denominados *estados equivalentes* y a los electrones que los ocupan y que por lo tanto pertenecen a la misma subcapa, los denominaremos *electrones equivalentes*. Ya que debido al principio de exclusión de Pauli no podemos encontrar más de un electrón en cada uno de los estados individuales denotados mediante los cuatro números cuánticos  $(n l m_l m_s)$ , el número máximo de electrones en una subcapa será  $2(2l+1)$ , tal que:

Para  $l = 0$  (electrones  $s$ ) tendremos un número máximo de 2 electrones

Para  $l = 1$  (electrones  $p$ ) tendremos 6 electrones

Para  $l = 2$  (electrones  $d$ ) tendremos 10 electrones

Para  $l = 3$  (electrones  $f$ ) tendremos 14 electrones

Para  $l = 4$  (electrones  $g$ ) tendremos 18 electrones, etc...

Vemos pues que cada tipo de subcapa presenta un número máximo de electrones, y cuando tengamos un conjunto de  $2(2l+1)$  electrones equivalentes tendremos lo que denominaremos *subcapa completa*.

Los electrones que presentan el mismo valor del número cuántico principal  $n$  pertenecen a la misma capa. El número máximo de electrones en una capa vendrá dado por  $2n^2$ , en cuyo caso tendremos lo que se denomina una *capa completa*. El valor del número cuántico principal  $n$  vendrá asociado a una letra mayúscula que dará el nombre a las distintas capas atómicas, cuya correspondencia número-letra viene dada por:

$n = 1 \leftrightarrow \text{capa } K$

$n = 2 \leftrightarrow \text{capa } L$

$n = 3 \leftrightarrow \text{capa } M$

$n = 4 \leftrightarrow \text{capa } N$

$n = 5 \leftrightarrow \text{capa } O$

$n = 6 \leftrightarrow \text{capa } P$

Vemos pues como los distintos niveles de energía del átomo están organizados en capas y éstas a su vez en subcapas. Los  $Z$  electrones de un átomo con un número atómico  $Z$  irán ocupando los distintos niveles de energía individuales, o lo que es lo mismo, irán llenando las distintas subcapas, de acuerdo con dos requerimientos fundamentales:

- Principio de exclusión de Pauli.
- Elección de la capa y de la subcapa a ocupar de tal manera que el átomo se encuentre en un estado de mínima energía.

La configuración del estado fundamental de un átomo será pues obtenida distribuyendo los  $Z$  electrones en un cierto número  $i$  de subcapas, de tal forma que las primeras  $i - 1$  subcapas estarán generalmente llenas y la última, correspondiente al valor de energía más elevado no lo estará generalmente, salvo para casos particulares del valor de  $Z$  (2, 4, 10, 12, 18, etc...). Los últimos electrones ligados al átomo, y que se encuentran en la subcapa de mayor energía y en número insuficiente para formar otra subcapa cerrada son denominados *electrones de valencia*, y serán los electrones ópticamente activos en el átomo. Cuando pasamos desde un átomo con un número cuántico  $Z$  a un átomo con un número cuántico  $Z + 1$ , el número de electrones aumenta en uno y los  $Z + 1$  electrones ocuparán los niveles de menor energía permitidos por el principio de exclusión, para ir de esta forma llenando progresivamente las distintas subcapas.

### **1.2.3. Propiedades de los gases nobles determinadas por su configuración electrónica.**

Como ya se ha señalado anteriormente las propiedades químicas de los distintos elementos están ligadas a la configuración electrónica de la subcapa más externa del átomo correspondiente a dichos elementos. Ciertas propiedades físicas serán comunes a los elementos pertenecientes a una misma columna dentro del sistema periódico de los elementos, excepto en el caso de los elementos de transición. En el caso de los gases nobles, grupo dentro del cual se encuentra el argón, gas que ocupa nuestro estudio, encontramos las características principales que señalaremos a continuación.



En estos elementos la configuración electrónica correspondiente al estado fundamental del átomo presenta como subcapa más externa una de tipo  $np^6$ . El siguiente electrón que llegase al átomo tendría que pasar a una subcapa del tipo  $(n+1)s$ . Se sabe que los gases nobles presentan químicamente una gran dificultad para reaccionar, se dice que son químicamente estables, y físicamente será necesario suministrarles una gran cantidad de energía para extraer un electrón del mismo. Esto tendrá lugar fundamentalmente por dos razones:

- a) La subcapa completa más externa presenta simetría esférica, lo cual implica que no existe una orientación espacial particular por la cual pueda penetrar el campo electrostático de un electrón adicional o por donde tal campo pueda emerger del átomo. Por tanto es bastante difícil añadir un electrón a este tipo de átomos, ya que éste iría a una subcapa hasta entonces completamente vacía; del mismo modo que sería bastante complicado, en estas circunstancias, quitar un electrón al átomo. Con esta simetría el átomo no presenta un campo magnético asociado, ya que como veremos posteriormente tendremos que en dicha subcapa cerrada  $L = 0$ .
  
- b) La subcapa siguiente, que será un estado  $s$ , posee un radio medio que la sitúa bastante alejada del estado  $p$  anterior, por lo que se necesitará suministrar una gran cantidad de energía para que el electrón salga de esta región en la que el potencial al que se ve sometido es altamente negativo.

Vemos pues cómo la configuración electrónica de la subcapa exterior del átomo, en este caso de los gases nobles, participa activamente en las propiedades físicas y químicas del elemento correspondiente. Hemos visto pues que sin necesidad de un conocimiento detallado del potencial  $V(r)$  al que son sometidos los electrones en el átomo, es posible determinar cualitativamente ciertas propiedades de los elementos.

### 1.3. Correcciones a la aproximación de campo central: acoplamiento L-S, acoplamiento $j-j$ y acoplamiento intermedio $j-l$ .

Como ya hemos visto, en la aproximación de campo central, el hamiltoniano no relativista (1.2) del átomo o ion de  $N$ -electrones es sustituido por un hamiltoniano constituido por la suma:

$$H_c = \sum_{i=1}^N h_i, \quad (1.25)$$

donde ya indicamos que  $h_i$  es el hamiltoniano individual del electrón  $i$ -ésimo en el campo central  $V(r_i)$ . Cuando se resuelve la ecuación de Schorödinger correspondiente, cálculo que podría denominarse de orden cero, obtenemos, como acabamos de comprobar, una serie de subcapas caracterizadas solamente por la pareja de números cuánticos  $(n, l)$ , donde se van situando los distintos electrones del átomo. Sin embargo este resultado no coincide con los distintos estados de energía reales que se pueden observar experimentalmente, que son, entre otras cosas, bastante más numerosos que los estados de energía degenerados que se obtienen en este cálculo que hemos denominado de orden cero. Entonces, para obtener los niveles de energía reales del átomo tendremos que tener en cuenta todos aquellos efectos que hemos despreciado en este primer cálculo, como pueden ser la energía electrostática (parte no simétrica del potencial repulsivo y que habíamos despreciado), el acoplamiento espín-órbita, las interacciones espín-espín, y en el caso de la estructura hiperfina, el espín nuclear.

Vamos a considerar pues las correcciones a la aproximación de campo central. La primera corrección importante al Hamiltoniano de campo central  $H_c$  es el término  $H_1$  dado por (1.12), que representa la diferencia entre las interacciones reales de Coulomb de los electrones y la repulsión electrónica media contenida en el campo central  $V$ . La segunda corrección importante será aquella producida por las interacciones espín-órbita de los electrones, es decir, la interacción entre el movimiento de espín del

electrón y su propio movimiento orbital. Trabajando en el modelo de partículas independientes el término de corrección espín-órbita vendrá dado por (ver Apéndice I):

$$H_2 = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i, \quad (1.26)$$

donde  $\vec{l}_i = \vec{r}_i \times \vec{p}_i$  es el operador momento angular orbital del electrón  $i$ -ésimo,  $\vec{s}_i$  será su momento angular de espín y la función  $\xi(r_i)$  vendrá dada por:

$$\xi(r_i) = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i}. \quad (1.27)$$

En la expresión (1.26) la suma procedente de una subcapa cerrada se anula, de tal modo que la suma en dicha expresión se llevará a cabo solamente sobre los electrones que se encuentren fuera de una subcapa cerrada y que son los electrones a los que hemos denominado electrones de valencia

Añadiendo las correcciones  $H_1$  y  $H_2$  a la aproximación de campo central obtendremos el hamiltoniano completo:

$$H = H_c + H_1 + H_2 \quad (1.28)$$

Debido a que este hamiltoniano describe a un átomo aislado, la paridad total y el momento angular total son constantes de movimiento. En este caso el momento angular total vendrá dado por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{j}_i, \quad (1.29)$$

donde  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  es el momento angular orbital total de los electrones,  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$  es el momento angular de espín total, y  $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$ .

Para discutir los efectos de los términos  $H_1$  y  $H_2$  utilizaremos teoría de perturbaciones, partiendo de las autofunciones y autoenergías del hamiltoniano  $H_c$  como aproximaciones de orden cero y que corresponden a una configuración electrónica dada. En lo que sigue, consideraremos que los elementos matriciales de la perturbación entre dos configuraciones electrónicas diferentes son pequeños con respecto a los intervalos de energía existentes entre las energías correspondientes a configuraciones electrónicas no perturbadas. Podremos, por tanto, estudiar los efectos de la perturbación de los estados atómicos correspondientes a una sola configuración de electrones.

La forma en la cual serán llevados a cabo los cálculos de perturbación dependerá de las magnitudes relativas de los dos términos de perturbación  $H_1$  y  $H_2$ . El caso en el que ambos términos son del mismo orden de magnitud es conocido como acoplamiento intermedio. Y los dos casos extremos tales que  $|H_1| \gg |H_2|$  y  $|H_2| \gg |H_1|$ , son denominados, respectivamente, acoplamiento L-S o de Russell-Saunders y acoplamiento  $j-j$ . El acoplamiento L-S es bastante frecuente y tiene lugar en átomos con valores de  $Z$  pequeños o intermedios ( $Z < 40$ ), mientras que el caso del acoplamiento  $j-j$  aparece cuando el átomo o ion presenta un valor muy elevado de  $Z$ , condición que nunca se verifica totalmente en la naturaleza. El resto de los átomos presentará el que hemos denominado acoplamiento intermedio [1, 2].

### 1.3.1. Acoplamiento L-S.

Partiremos pues, como ya se ha indicado anteriormente, de los niveles de energía obtenidos mediante la aproximación de campo central y añadiremos al hamiltoniano que utilizamos en dicha aproximación distintos términos de corrección. En este tipo de acoplamiento la corrección al hamiltoniano de campo central  $H_c$ , que corresponde a la parte no simétrica de la repulsión electrostática entre los electrones, a la que hemos denotado por  $H_1$ , presenta un tamaño mayor que el término espín-órbita  $H_2$ . Entonces, el primer paso del cálculo de perturbación consiste en despreciar  $H_2$  y obtener autofunciones y autoenergías del hamiltoniano dado por la suma:

$$H = H_c + H_1. \quad (1.30)$$

Habíamos señalado que teníamos un número de estados degenerados que pertenecían a la misma configuración, y que diferían en los valores de los números cuánticos  $m_l$  y  $m_s$  de los electrones individuales. La perturbación  $H_1$  produce el efecto de romper, al menos parcialmente, esta degeneración. El efecto que introduce es el de acoplar el momento angular orbital de los electrones para definir un momento angular orbital total  $\vec{L}$ , que vendrá a ser una constante de movimiento, y el de acoplar los distintos espines de los electrones para obtener un momento angular de espín total  $\vec{S}$ .

Los niveles de energía de  $H = H_c + H_1$  que aparecerán a partir de un nivel de energía no perturbado  $E_c$  de  $H_c$ , serán obtenidos diagonalizando la perturbación dada por  $H_1$  en el subespacio de los estados degenerados que pertenecen al autovalor  $E_c$ . Esta diagonalización se simplifica enormemente teniendo en cuenta las propiedades de simetría del hamiltoniano  $H = H_c + H_1$ . Ya que dicho hamiltoniano no contiene ningún término de energía espín-órbita, conmutará no sólo con el momento angular total  $\vec{J}$ , sino que lo hará también, separadamente, con el momento angular orbital total  $\vec{L}$  y con el momento angular de espín total  $\vec{S}$ . Entonces, los autovalores de  $H$  pueden ser caracterizados por el número cuántico momento angular orbital total  $L$  y el número cuántico de espín total  $S$ . Sin embargo estos autovalores de energía son independientes de los números cuánticos  $M_L$  y  $M_S$ , tal que cada nivel de energía de  $H$  caracterizado mediante el par de números  $(LS)$  estará  $(2L+1)(2S+1)$  veces degenerado con respecto a  $M_L$  y  $M_S$ .

Los niveles de energía correspondientes a los valores definidos de  $L$  y  $S$  son denominados *términos* y son denotados por  $^{2S+1}L$  donde las letras mayúsculas  $S, P, D, F, \dots$  corresponderán a los valores  $L=0, 1, 2, 3, \dots$ . Los números  $2S+1$  son denominados multiplicidad del término, y representan el número de componentes en los que puede separarse un término con un valor dado de  $L$ . Si la multiplicidad  $2S+1$  es igual a 1 (ésto tendrá lugar cuando  $S=0$ ) el término se denominará *singlete*, si  $2S+1=2, 3, \dots$  tendremos respectivamente un *doblete*, un *triplete*, y así sucesivamente.

### 1.3.1.1. Determinación de los posibles términos de una configuración multielectrónica en acoplamiento L-S.

A la hora de determinar todos los posibles términos correspondientes a una configuración dada, es decir, para todos los posibles valores de  $L$  y  $S$ , debemos utilizar las reglas de la adición del momento angular. Sin embargo, si combinamos el momento angular orbital de los electrones individuales  $\vec{l}_i$  para obtener  $\vec{L}$ , y el momento angular de espín del electrón individual  $\vec{s}_i$  para obtener  $\vec{S}$ , debemos excluir en nuestros resultados los valores de  $L$  y  $S$  que corresponden a estados prohibidos por el principio de exclusión de Pauli.

- Observamos en primer lugar que para una subcapa cerrada, esto es, una configuración que contiene el número máximo  $2(2l+1)$  de electrones equivalentes o lo que es lo mismo, de electrones que presentan el mismo valor de los números cuánticos  $n$  y  $l$ , tendremos un único término posible, que denotaremos por  $^1S$ . Esto es una consecuencia directa del hecho de que para este caso  $M_L = \sum_i m_{l_i} = 0$  y de la misma forma  $M_S = \sum_i m_{s_i} = 0$ . Como consecuencia tendremos que  $L = S = 0$  para una subcapa cerrada.

- Consideraremos ahora el caso de un átomo o ion con una subcapa abierta. Debido a que como acabamos de señalar  $L = S = 0$  para una subcapa cerrada, a la hora de determinar los posibles valores de  $L$  y  $S$  de un átomo dado, sólo tendremos que tener en cuenta aquellos electrones que se encuentren fuera de las subcapas cerradas y que, como ya hemos señalado, son los electrones ópticamente activos.

Entonces, para determinar los posibles niveles de una configuración multielectrónica en el caso de acoplamiento  $L$ - $S$  que nos ocupa, tendremos que considerar tres casos distintos:

**a) Electrones que pertenecen a subcapas distintas (electrones no-equivalentes).**

En este caso, ningún par de electrones ópticamente activos pueden tener iguales sus correspondientes números cuánticos, por lo que el principio de exclusión de Pauli se satisface automáticamente. Por tanto, los valores permitidos de los números cuánticos  $L$  y  $S$  se obtienen, por un lado, sumando los momentos angulares orbitales individuales  $\vec{l}_i$  de los electrones ópticamente activos con el fin de obtener  $\vec{L}$ , y por otro lado, sumando el momento angular de espín  $\vec{s}_i$  de los electrones individuales para obtener  $\vec{S}$ .

Por ejemplo, si sumamos dos momentos angulares orbitales  $\vec{l}_1$  y  $\vec{l}_2$ , cuyos números cuánticos orbitales individuales vienen dados por  $l_1$  y  $l_2$ , los valores permitidos del número cuántico momento angular orbital total  $L$  serán:

$$L = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2. \quad (1.31)$$

De la misma forma, si sumamos  $\vec{s}_1$  y  $\vec{s}_2$  con números cuánticos  $s_1$  y  $s_2$ , los valores permitidos del número cuántico espín total vendrán dados por:

$$S = |s_1 - s_2|, |s_1 - s_2| + 1, \dots, s_1 + s_2. \quad (1.32)$$

Vamos a considerar dos electrones no equivalentes que tienen un número cuántico momento angular orbital  $l_1$  y  $l_2$  respectivamente. Entonces, los valores permitidos de  $L$  vendrán dados según nos indica (1.31). A esto añadimos que dado que  $s_1 = s_2 = 1/2$ , tendremos  $S = 0, 1$ . Ilustraremos estas consideraciones con dos ejemplos:

**Configuración  $np\ n'p$ .**

Si tenemos  $l_1 = l_2 = 1$  y  $s_1 = s_2 = 1/2$ , tal que  $L = 0, 1, 2$  y  $S = 0, 1$ , los posibles términos vendrán dados por:

$${}^1S, {}^1P, {}^1D, {}^3S, {}^3P, {}^3D. \quad (1.33)$$

**Configuración  $np n'd$ .**

En este caso  $l_1 = 1, l_2 = 2$  y  $s_1 = s_2 = 1/2$ . Entonces, en este caso,  $L=1, 2, 3$  y  $S=0,1$ . En este caso los términos vendrán dados por:

$${}^1P, {}^1D, {}^1F, {}^3P, {}^3D, {}^3F. \quad (1.34)$$

Si tenemos más de dos electrones la suma del momento angular orbital y de espín se lleva a cabo, en primer lugar, para dos electrones y posteriormente, las reglas (1.31) y (1.32) serán aplicadas sucesivamente para sumar el valor del momento angular orbital y de espín del tercer electrón, el cuarto electrón, y así sucesivamente. Como un ejemplo consideraremos la configuración  $np n'p n''d$ . Sumaremos en primer lugar el momento angular orbital y de espín de los dos electrones  $np$  y  $n'p$ , por lo que tendremos los términos que fueron dados en (1.33). Ahora tendremos que considerar el electrón  $n''d$ , que estará caracterizado por  $l = 2$  y  $s = 1/2$ . Utilizando (1.31) y (1.32) vemos que si sumamos el electrón  $n''d$  al término  ${}^1S$  obtendremos otro término con  $L=2$  y  $S = 1/2$ , denotado por  ${}^2D$ . De la misma forma, añadiendo el electrón  $n''d$  al término:

$$\begin{aligned} &{}^1P \text{ obtendremos los términos } {}^2P, {}^2D, {}^2F \\ &{}^1D \text{ obtendremos los términos } {}^2S, {}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^2G \\ &{}^3S \text{ obtendremos los términos } {}^2D, {}^4D \\ &{}^3P \text{ obtendremos los términos } {}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^4P, {}^4D, {}^4F \\ &{}^3D \text{ obtendremos los términos } {}^2S, {}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^2G, {}^4S, {}^4P, {}^4D, {}^4F, {}^4G. \end{aligned} \quad (1.35)$$

Estos resultados pueden ser resumidos escribiendo el conjunto de los términos obtenidos:

$$\begin{array}{cccccccc} {}^2S, & {}^2P, & {}^2D, & {}^2F, & {}^2G, & {}^4S, & {}^4P, & {}^4D, & {}^4F, & {}^4G. \\ 2 & 4 & 6 & 4 & 2 & 2 & 3 & 2 \end{array} \quad (1.36)$$



donde el número que aparece bajo el símbolo del término representa el número de términos idénticos que aparecen.

**b) Electrones que pertenecen a la misma subcapa (electrones equivalentes).**

La determinación de los posibles términos correspondientes a electrones equivalentes ópticamente activos es más complicado que en el caso de electrones no equivalentes, ya que en este caso ciertos valores de  $L$  y  $S$  serán determinados atendiendo al principio de exclusión de Pauli para que ningún par de electrones tenga iguales sus cuatro números cuánticos.

El caso más simple es el de dos electrones  $s$  equivalentes correspondientes a la configuración  $ns^2$ . Como ya se vio anteriormente al discutir acerca de las subcapas cerradas, tendremos que  $M_L = M_S = 0$ , lo que implica que el único término posible será  $^1S$ . Puede comprobarse que si ignorásemos el principio de exclusión de Pauli debería aparecer el término adicional  $^3S$ .

Ahora vamos a considerar el caso de electrones  $p$  equivalentes correspondientes a la configuración  $np^2$ , cuya degeneración o peso estadístico viene dado por  $g = 15$ . Los 15 estados asociados a dicha configuración vienen dados en la tabla {1.1} [1, 2], donde están reflejados los posibles valores de los números cuánticos  $m_{l_1}$ ,  $m_{s_1}$ ,  $m_{l_2}$ ,  $m_{s_2}$ . Para obtener dicha tabla, y debido al principio de exclusión de Pauli, deben ser excluidos los estados en los cuales los dos electrones tienen los mismos valores de  $m_l$  y  $m_s$ , por ejemplo, cuando  $m_{l_1} = m_{l_2} = 1$  y  $m_{s_1} = m_{s_2} = 1/2$ . Además, ya que los dos electrones son indistinguibles, dos pares de valores  $(m_{l_1}, m_{s_1})$  y  $(m_{l_2}, m_{s_2})$  que difieran sólo en el subíndice (1 o 2) darán lugar a un solo estado. También se ha señalado en la tabla los valores de los números cuánticos  $M_L$  y  $M_S$ , dados por:

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} \qquad M_S = m_{s_1} + m_{s_2} . \qquad (1.37)$$

Número	$m_{l_1}$	$m_{s_1}$	$m_{l_2}$	$m_{s_2}$	$m_{l_1} + m_{l_2}$	$m_{l_1} + m_{l_2}$
1	1	1/2	1	-1/2	2	0
2	1	-1/2	0	1/2	1	0
3	0	1/2	0	-1/2	0	0
4	0	-1/2	-1	1/2	-1	0
5	-1	1/2	1	-1/2	-2	0
6	1	1/2	0	1/2	1	1
7	1	-1/2	0	-1/2	1	-1
8	0	1/2	-1	1/2	-1	1
9	0	-1/2	-1	-1/2	-1	-1
10	1	1/2	0	-1/2	1	0
11	1	-1/2	-1	1/2	0	0
12	0	1/2	-1	-1/2	-1	0
13	1	1/2	-1	1/2	0	1
14	1	-1/2	-1	-1/2	0	-1
15	1	1/2	-1	-1/2	0	0

**Tabla {1.1}.** Posibles números cuánticos de la configuración  $np^2$ .

Ahora vamos a identificar los posibles términos correspondientes a los 15 estados que se indican en la tabla. Para la configuración  $np^2$  los pares  $(M_L, M_S)$  que aparecen en las dos últimas columnas son sólo compatibles con un restringido número de términos. En primer lugar observamos que el par  $(M_L=2, M_S=1)$  no aparece, por lo que el término  ${}^3D$  no estará presente. Por otra parte la presencia de los pares  $(M_L=2, M_S=0)$  y  $(M_L=-2, M_S=0)$  nos indica que debe existir un término con  $L=2$ . Ya que el término  ${}^3D$  no aparece, el término correspondiente a  $L=2$  será  ${}^1D$  y vendrá dado a partir de los cinco primeros estados de la tabla. Por otra parte tendremos que los estados 6-14 de la tabla corresponden al término  ${}^3P$ . Finalmente el último estado de la tabla, donde  $M_L=M_S=0$ , corresponde al término  ${}^1S$ . Por lo tanto, correspondientes a la configuración  $np^2$  tendremos solamente tres posibles términos que vienen a ser:

$${}^1S, {}^1D, {}^3P, \tag{1.38}$$

en lugar de los seis términos encontrados anteriormente para la configuración  $npn'p$ .

Se puede llevar a cabo un análisis similar para otras configuraciones que posean electrones equivalentes. En la tabla {1.2} son dados posibles términos para las configuraciones del tipo  $(nl)^k$ , con  $l = 0, 1, 2$ . En particular, puede observarse en esta tabla que las configuraciones del tipo  $(nl)^k$  y  $(nl)^{2(2l+1)-k}$  dan lugar a los mismos términos, o lo que es lo mismo, los posibles términos correspondientes a una configuración en la cual hay  $k$  electrones en una subcapa son los mismos que corresponden a aquella configuración en la que nos faltan  $k$  electrones para completar dicha subcapa (esto es, una subcapa con  $k$  huecos) [2].

Configuración					
$ns$			$^2S$		
$ns^2$	$^1S$				
$np$	$np^5$		$^2P$		
$np^2$	$np^4$	$^1S, ^1D$		$^3P$	
	$np^3$		$^2P, ^2D$		$^4S$
	$np^6$	$^1S$			
$nd$	$nd^9$		$^2D$		
$nd^2$	$nd^8$	$^1S, ^1D, ^1G$		$^3P, ^3F$	
$nd^3$	$nd^7$		$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H$		$^4P, ^4F$
			2		
$nd^4$	$nd^6$	$^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1I$		$^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H$	$^5D$
		2 2 2		4 2	
$nd^5$			$^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2I$		$^4P, ^4D, ^4F, ^6S$
			3 2 2		$^4G$
$nd^{10}$	$^1S$				

**Tabla {1.2}.** Posibles términos para las configuraciones electrónicas  $(nl)^k$ , con  $l = 0, 1, 2$ .

### c) Electrones equivalentes y no-equivalentes

Ahora nos ocupa el caso en el que en una determinada configuración tenemos electrones equivalentes y electrones no equivalentes. En este caso hay que comenzar determinando cuáles serán los términos correspondientes al grupo de electrones equivalentes. Los términos posibles correspondientes a dicha configuración serán

obtenidos añadiendo a los términos anteriores los electrones no equivalentes, utilizando las reglas usuales de adición del momento angular. De forma similar, si una configuración contiene dos o más grupos de electrones equivalentes en primer lugar determinaremos los posibles términos de cada uno de dichos grupos determinando posteriormente los posibles términos globales, utilizando de nuevo las reglas de adición del momento angular.

### 1.3.1.2. Niveles de estructura fina en acoplamiento L-S: separación de niveles en un multiplete.

Una vez que se obtienen los niveles de energía correspondientes al hamiltoniano (1.30), en el que sólo se tenía en cuenta la corrección correspondiente a la repulsión electrostática, el segundo paso en el cálculo de perturbación consiste en tener en cuenta el término espín-órbita  $H_2$  dado por la expresión (1.26), y vamos a ver cómo esta perturbación adicional va a eliminar aún más la degeneración existente en los niveles de energía. La función de este término será la de acoplar el momento de espín total  $\vec{S}$  y el momento orbital total  $\vec{L}$  del átomo, ya que en este caso este tipo de acoplamiento es más fuerte que el acoplamiento espín-órbita de cada electrón individual, y en este orden de aproximación tendremos que sólo el momento angular total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  será una constante del movimiento.

El Hamiltoniano total  $\hat{H} = H_c + H_1 + H_2$  no conmuta con  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$ , pero conmuta con  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Como consecuencia, la degeneración  $(2L+1)(2S+1)$  asociada con el término  $^{2S+1}L$ , correspondiente a dos valores dados de  $L$  y  $S$ , se romperá parcialmente debido a la perturbación  $H_2$ . El término  $^{2S+1}L$  se desdobra en un número de niveles de estructura fina caracterizados por el valor del número cuántico momento angular total  $J$  y que escribiremos en la notación Russell-Saunders como  $^{2S+1}L_J$ .

Debido a que en el acoplamiento L-S tenemos que  $|H_2| \ll |H_1|$ , la separación de energía de los componentes de estructura fina  $^{2S+1}L_J$  del término  $^{2S+1}L$  es pequeña con

respecto a la separación de energía entre los distintos términos. Entonces, los distintos componentes de estructura fina se dice que forman un multiplete.

Por otra parte, la energía de un átomo aislado no puede depender de la orientación del momento angular total  $\vec{J}$ . Por tanto, cada término correspondiente a la estructura fina aún está  $(2J + 1)$  veces degenerado con respecto a  $M_J$  (donde  $M_J \hbar$  son los valores propios o autovalores de  $J_z$ ), siendo los valores posibles de  $M_J$  para un valor dado de  $J$  los siguientes:

$$M_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J. \quad (1.39)$$

La degeneración de  $M_J$  sólo podrá romperse si se introduce una dirección “privilegiada” en el espacio, por ejemplo si aplicamos un campo magnético externo, como sucede en el denominado efecto Zeeman.

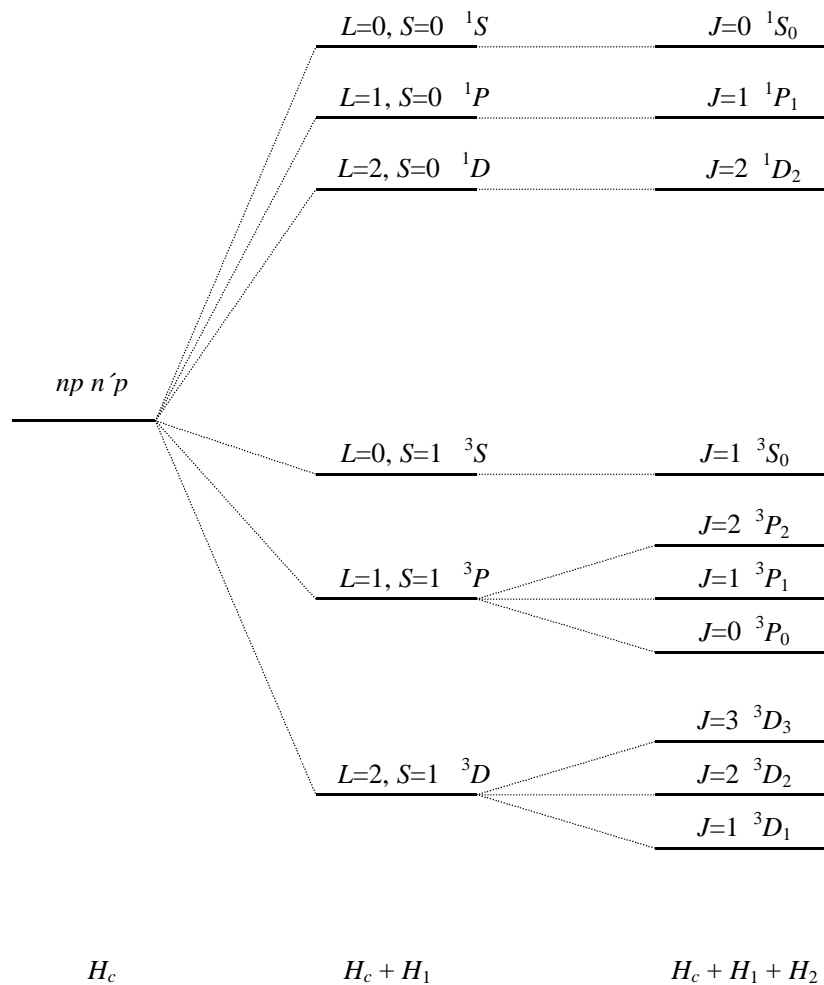
Utilizando las reglas de adición del momento angular los valores posibles de  $J$  que corresponden a unos valores dados de  $L$  y  $S$  serán:

$$|L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S. \quad (1.40)$$

Entonces tendremos que el número de posibles valores de  $J$  será igual a la multiplicidad  $2S + 1$  si  $L \geq S$ , o igual a  $2L + 1$  si  $L < S$ . Sin embargo la palabra “multiplicidad” siempre va a denotar al número  $2S + 1$  incluso en el caso  $L < S$  donde el término  ${}^{2S+1}L$  se desdobra en sólo  $2L + 1$  componentes de estructura fina. También tendremos que:

$$\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J + 1) = (2L + 1)(2S + 1), \quad (1.41)$$

de tal forma que si contamos todos los términos de estructura fina, incluyendo su multiplicidad, encontramos que la degeneración asignada al término  ${}^{2S+1}L$  vendrá dada por  $(2L + 1)(2S + 1)$ .



**Figura {1.1}.** Desdoblamiento de la configuración  $np\ n'p$  por la perturbación electrostática  $H_1$  y la perturbación espín-órbita  $H_2$  [1].

Como ejemplo, mostramos en la figura {1.1} como se rompe parcialmente la degeneración debido a las sucesivas perturbaciones dadas por  $H_1$  y  $H_2$ , para una configuración que contiene dos electrones no equivalentes ópticamente activos  $np\ n'p$ . En este caso los valores posibles de  $L$ ,  $S$  y  $J$  vienen dados por:

$$\begin{aligned}
 L &= 0, 1, 2 \\
 S &= 0, 1 \\
 J &= 0, 1, 2, 3.
 \end{aligned}
 \tag{1.42}$$

En la ausencia de perturbación espín-órbita  $H_2$ , los posibles términos de  $^{2S+1}L$  vienen dados por los términos que aparecen en (1.33). Cuando se incluye el efecto de  $H_2$  aparecen los términos de estructura fina  $^{2S+1}L_J$  por lo que tendremos:

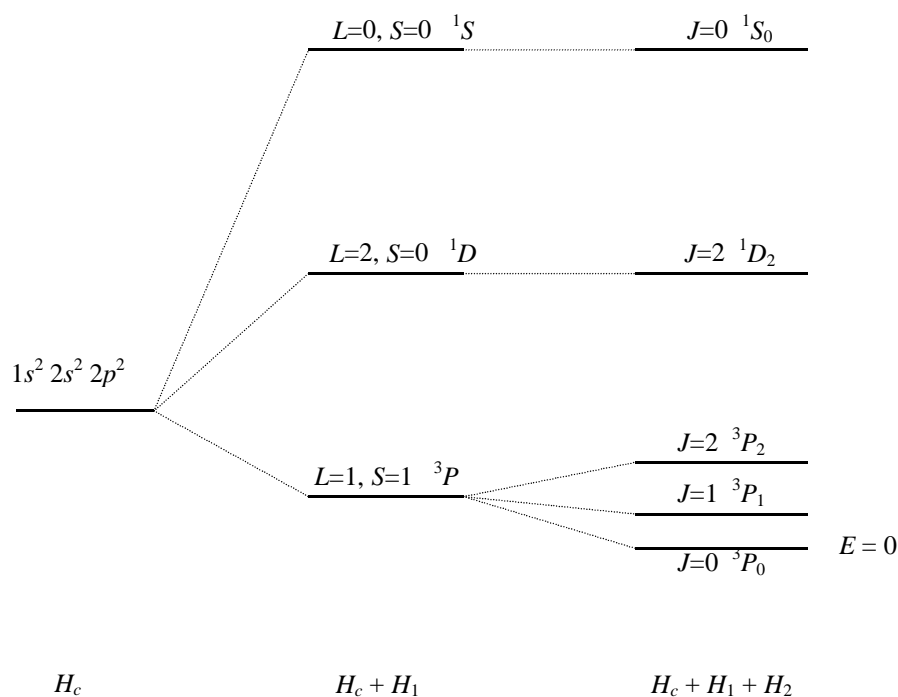
$$^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^3S_1, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^3D_1, ^3D_2, ^3D_3. \quad (1.43)$$

Un segundo ejemplo lo tenemos en la figura {1.2} donde aparece el caso de una configuración que contiene dos electrones equivalentes  $np^2$ . Este caso es relevante para el estudio particular del estado fundamental del átomo de carbono, que presenta la configuración  $1s^2 2s^2 2p^2$ , siendo los dos electrones  $2p$  aquellos denominados ópticamente activos. Cuando tenemos en cuenta la perturbación  $H_2$  los tres términos obtenidos en (1.38) dan lugar a los siguientes términos de estructura fina:

$$^1S_0, ^1D_2, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, \quad (1.44)$$

que aparecen en la figura {1.2}. Observando esta figura podemos comprobar como el verdadero estado fundamental del átomo de carbono será aquel denotado por  $1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_0$ .

Ambos ejemplos ilustran el orden de los niveles de energía establecidos por las denominadas reglas de Hund, que se presentan a continuación.



**Figura {1.2}.** Desdoblamiento de la configuración del estado fundamental del carbono [1].

### 1.3.1.3. Reglas de Hund

En un intento de determinar la estructura de los niveles de energía correspondientes a una determinada configuración electrónica y ante la falta de información proporcionada por los argumentos teóricos, Hund estableció empíricamente las siguientes relaciones, aplicables al caso en el que se verifiquen las condiciones de acoplamiento L-S.

#### Primera regla de Hund

En una configuración dada, y para todos aquellos términos L-S, aquel que presente el mayor valor posible de  $S$  tiene el menor valor de energía, de tal forma que la energía de los otros términos aumenta cuando decrece el valor de  $S$ .



### **Segunda regla de Hund**

Para un valor dado de  $S$  el término con el valor máximo de  $L$  será aquel que tenga la energía más baja.

Además se tiene que si la configuración posee una subcapa que está completa más de la mitad, el nivel con el valor mayor de  $J$  presenta la menor energía y diremos que se trata de un multiplete inverso. Cuando la subcapa no tiene completa la mitad de su población el multiplete se llama normal y el valor más bajo de  $J$  será aquel de menor energía. La separación de energía de los distintos niveles del multiplete viene dada por la *regla de Landé* (veremos posteriormente que la misma regla será aplicada al caso del acoplamiento  $j-j$ ) [1].

Debido a la limitada evidencia experimental de aquella época, Hund consideró que estas relaciones tenían un carácter bastante general. Sin embargo, y aún a pesar de que en la actualidad es conocido el elevado porcentaje de fallo de las mismas, estas reglas siguen siendo utilizadas fundamentalmente para determinar cuál será el nivel de menor energía o estado fundamental en una configuración compleja dada.

#### **1.3.1.4. Conclusión: acoplamiento L-S.**

Hemos estado discutiendo cómo aparece la estructura de los niveles de energía de una determinada configuración a partir de las distintas interacciones existentes en el átomo, y hemos señalado cómo dicha estructura depende de las magnitudes relativas de los diferentes tipos de interacción, por ejemplo, de las condiciones de acoplamiento en el átomo.

En los átomos ligeros, con un valor pequeño de  $Z$ , las interacciones espín-órbita, es decir, las interacciones entre el espín de un electrón y su movimiento orbital, son débiles comparadas con las interacciones electrostáticas entre los distintos electrones, condición para la cual se verificará el denominado acoplamiento L-S o de Russell-Saunders. En este caso los diferentes momentos angulares orbitales de los distintos electrones  $\vec{l}_i$  no son independientes, de tal forma que sólo la magnitud momento angular

total  $\vec{L}$  va a caracterizar a los autovalores del hamiltoniano correspondiente, o lo que es lo mismo, a los distintos niveles de energía. También bajo la acción de la fuerza electrostática, los diferentes espines  $\vec{s}_i$  se acoplan para dar un valor del momento angular de espín total  $\vec{S}$ . Y finalmente, las magnitudes  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  se acoplan para dar lugar al momento angular total  $\vec{J}$ . Entonces tendremos que un determinado término espectroscópico, denotado mediante  $^{2S+1}L_J$ , vendrá caracterizado por unos determinados valores de los números cuánticos  $L$ ,  $S$  y  $J$ .

Se ha señalado también cómo los valores del número cuántico  $n$  de los distintos electrones de la configuración no intervienen en el cálculo de los distintos términos mientras se verifique que los valores de los números cuánticos  $l_i$  de los distintos electrones sean distintos. En el caso en el que dos electrones tengan los mismos valores de  $n_i$  y  $l_i$  éstos se denominarán electrones equivalentes y el número de términos de la configuración correspondiente estará limitado por el principio de exclusión de Pauli.

### 1.3.2. Acoplamiento $j-j$

Pasamos ahora a considerar un aumento en el valor de la carga  $Z$  del núcleo del átomo considerado. Como consecuencia del aumento de la carga del núcleo, el campo ejercido por el mismo aumenta, de tal forma que los electrones ya no estarán fuertemente acoplados entre sí y las interacciones espín-órbita de cada electrón pasarán a ser cada vez más importantes, llegando a un caso límite en el que dichas interacciones vienen a ser mucho más fuertes que las interacciones electrostáticas entre los electrones. Cuando tiene lugar este hecho nos encontraremos en el caso del denominado acoplamiento  $j-j$ .

Entonces, como hemos señalado, en este tipo de acoplamiento el término de corrección espín-órbita  $H_2$  será grande con respecto al término de corrección electrostática dado por  $H_1$ . Puede demostrarse [1] que la energía de las interacciones espín-órbita es proporcional a  $Z^4$ , al igual que puede demostrarse que la corrección electrostática de primer orden  $\langle 1/r_{12} \rangle$  es proporcional a  $Z$ . Se espera entonces que la importancia del término espín-órbita  $H_2$  con respecto al término de corrección electrostática crezca a medida que aumenta el valor de  $Z$ , por lo que, como ya se ha señalado anteriormente, el acoplamiento  $j-j$  tendrá lugar para átomos o iones con un valor elevado de  $Z$ .

Sin embargo, este tipo de acoplamiento se encuentra difícilmente de forma pura, a pesar de que el espectro atómico de los átomos pesados presenta una estructura que se asemeja a aquella que predice dicho esquema. Los mejores ejemplos de uso de este tipo de acoplamiento son aquellos en los que se estudian iones múltiplemente cargados cuyos núcleos poseen grandes valores de  $Z$ , ya que en estos casos la importancia relativa del término de corrección electrostática  $H_1$  es reducida debido a la disminución del número de electrones.

Ya que  $|H_2| \gg |H_1|$ , en el caso del acoplamiento  $j-j$  el primer paso del cálculo de perturbación consiste en despreciar  $H_1$  y resolver de forma aproximada el problema asociado al hamiltoniano dado por:

$$\tilde{H} = H_c + H_2. \quad (1.45)$$

A partir de (1.11) y (1.26) vemos que  $\tilde{H}$  viene dado por la suma de hamiltonianos individuales, tal que:

$$\tilde{H} = \sum_{i=1}^N \tilde{h}_i, \quad (1.46)$$

donde:

$$\tilde{h}_i = h_i + \xi(r_i)\vec{L}_i \cdot \vec{S}_i = -\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2 + V(r_i) + \xi(r_i)\vec{L}_i \cdot \vec{S}_i. \quad (1.46)$$

El término espín-órbita  $\xi(r_i)\vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$  tiene el efecto de romper parcialmente la degeneración de los niveles de energía de los electrones individuales  $E_{nl}$  (correspondientes a los hamiltonianos  $h_i$ ) desdoblado cada nivel individual  $E_{nl}$  con  $l \neq 0$  en dos componentes  $E_{nlj}$ , donde el número cuántico momento angular total (individual) viene dado por  $j = l \pm 1/2$ . Las funciones de onda individuales correspondientes son orbitales de espín  $u_{nljm_j}$  caracterizados mediante los números cuánticos  $(nljm_j)$ , donde  $m_j$  es el número cuántico magnético asociado con la componente  $z$  del operador momento angular total de un electrón. Ya que  $m_j$  puede tomar los valores  $m_j = -j, -j+1, \dots, j$  y los niveles de energía  $E_{nlj}$  no dependen de  $m_j$ , tendremos que cada nivel de energía individual  $E_{nlj}$  está  $(2j+1)$  veces degenerado. Cuando  $j = l+1/2$  esta degeneración es igual a  $2l+2$ , y cuando  $j = l-1/2$ , será igual a  $2l$ .

Los niveles de energía  $\tilde{E}$  asociados al hamiltoniano  $\tilde{H}$  son obtenidos sumando las energías individuales de los electrones:

$$\tilde{E} = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i j_i}, \quad (1.48)$$

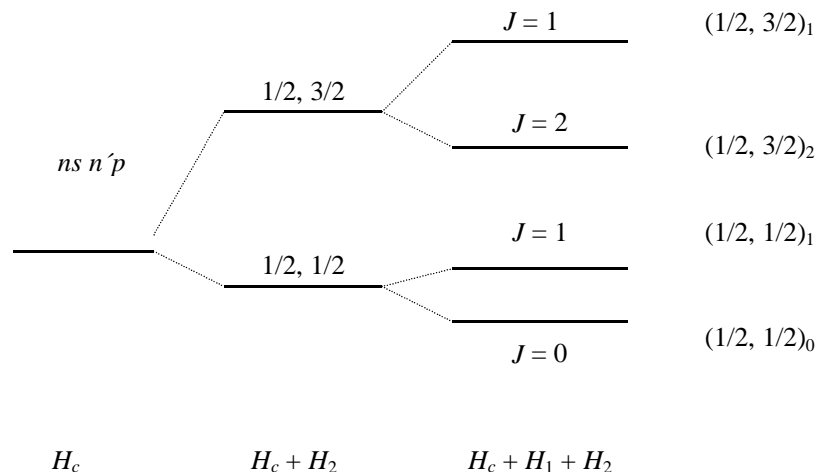
y las correspondientes funciones de onda serán productos antisimétricos (determinantes de Slater) formados a partir de los orbitales de espín  $u_{n_i l_i j_i m_{j_i}}$ . Cada configuración de  $H_c$  nos dará entonces un cierto número de configuraciones de  $\tilde{H}$ , caracterizadas por los valores de los números cuánticos de los electrones  $(n_i l_i j_i)$ , de tal forma que el nivel de orden cero (campo central) es desdoblado en tantos subniveles como combinaciones  $(j_1, j_2, \dots, j_N)$  puedan formarse con los electrones ópticos de la configuración (cuando se trate de electrones equivalentes tendremos que tener en cuenta el principio de exclusión de Pauli).

### 1.3.2.1. Niveles de estructura fina en acoplamiento $j$ - $j$ .

En el segundo paso del cálculo de perturbación tendremos que tener en cuenta el término de corrección electrostático  $H_1$ . Cada uno de los niveles  $\tilde{E}$  de  $\tilde{H}$ , caracterizado por el conjunto de números cuánticos de los electrones  $(n_i l_i j_i)$  dado por la combinación  $(j_1, j_2, \dots, j_N)$ , será desdoblado ahora por la perturbación adicional  $H_1$  en un cierto número de niveles caracterizados por los valores del número cuántico momento angular total del sistema  $J$ , obtenido acoplando los valores de los distintos  $j_i$  (por ejemplo, para el caso de dos electrones, el valor de  $J$  vendrá dado por todos los números comprendidos en el intervalo  $|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2$ ). De hecho, y como en el caso del acoplamiento L-S, cada uno de estos niveles está  $(2J+1)$  veces degenerado con respecto a  $M_J$ . Un ejemplo simple de desdoblamiento de los niveles en acoplamiento  $j$ - $j$  viene mostrado en la figura {1.3}.

Tendremos pues que en el caso de acoplamiento  $j$ - $j$ , la notación de los términos espectrales debe especificar los números cuánticos de cada electrón  $(n_i l_i j_i)$  y el número cuántico momento angular orbital total  $J$ . Como hemos visto los valores de los  $j_i$  individuales se escribirán entre paréntesis, mientras que el número  $J$  se escribe como subíndice.

Con respecto al orden de energía creciente de los distintos niveles resultantes tendremos que el nivel de menor energía corresponderá a aquella combinación de valores de  $j_i$  más pequeños. Y como sucedía en el caso del acoplamiento L-S el nivel de menor energía de un multiplete normal será aquel correspondiente al valor menor de  $J$ .



**Figura {1.3}.** Desdoblamiento de los niveles en el acoplamiento  $j-j$  [1].

Consideraremos como ejemplo de acoplamiento  $j-j$  la configuración  $ns n'p$ , que hemos visto representada en la figura {1.3}. En este caso no puede hablarse de electrones equivalentes. Para un electrón  $s$  se tiene que  $j = 1/2$ , mientras que para un electrón  $p$  tendremos  $j = 1/2, 3/2$ . Ahora si  $j_1 = 1/2$  y  $j_2 = 1/2$ , los valores posibles de  $J$  serán 0 y 1, mientras que para  $j_1 = 1/2$  y  $j_2 = 3/2$  los valores posibles de  $J$  serán 1 y 2. Entonces tendremos que los posibles términos vendrán dados por:

$$(1/2, 1/2)_0 \quad (1/2, 1/2)_1 \quad (1/2, 3/2)_1 \quad (1/2, 3/2)_2 . \quad (1.49)$$

Sin embargo, cuando se trata de electrones equivalentes, y como en el caso del acoplamiento L-S, será necesario tener en cuenta el principio de exclusión de Pauli, que en este caso de acoplamiento  $j-j$  nos dice que dos electrones no pueden tener iguales los cuatro números cuánticos  $n_i l_i j_i m_{j_i}$ . Para electrones cuyos valores de  $j_i$  son iguales el principio de exclusión de Pauli, que limita los valores de  $m_{j_i}$ , prohíbe algunos valores de  $J$ , tal que los valores permitidos de dicho número podrán ser encontrados

examinando los valores permitidos de  $M_J$ . Por ejemplo, en el caso de dos electrones  $np^2$  tendremos las posibilidades que se reflejan en la tabla {1.3}. Los estados  $(j_1, j_2)_J$  permitidos serán aquellos dados por  $(1/2, 1/2)_0$ ,  $(1/2, 3/2)_{1,2}$ ,  $(3/2, 3/2)_{0,2}$ ; mientras que los estados prohibidos por el principio de exclusión de Pauli vendrán dados por  $(1/2, 1/2)_1$ ,  $(3/2, 1/2)_{1,2}$  y  $(3/2, 3/2)_{1,3}$ . Más correctamente diremos que será permitida la combinación lineal antisimétrica de los estados  $(1/2, 3/2)_J$  y  $(3/2, 1/2)_J$ , mientras que la combinación simétrica estará prohibida por el principio de exclusión de Pauli. El resultado general es que para el caso de dos electrones equivalentes  $(nl)^2$ , cuando  $j_1 = j_2$  sólo son permitidos los estados con un valor par de  $J$ , y para el caso en el que  $j_1 \neq j_2$  sólo la mitad de los estados estarán permitidos.

Para el caso en el que  $(nl)^k$  con  $k > 2$ , los valores permitidos pueden ser encontrados siguiendo el método expuesto anteriormente. Sin embargo será más fácil considerar los subcasos  $(nlj)^k$ , donde  $k$  estará restringido por el principio de exclusión de Pauli a no ser mayor que  $2j + 1$ . Será necesario solamente hacer los cálculos para el caso en el que  $k \leq j + 1/2$ , ya que para el caso  $k = 2j + 1$  el único valor permitido es el de  $J = 0$ , y los valores permitidos de  $J$  para el caso  $(nlj)^{2j+1-k}$  son los mismos que aquellos para  $(nlj)^k$ . En la tabla {1.4} se muestran los resultados para  $j \leq 9/2$  [2, 3].

Por último tendremos que señalar que para una determinada configuración tendremos que el número de niveles de energía encontrados mediante el acoplamiento L-S y el acoplamiento  $j-j$  es el mismo, ya que en los dos tipos de acoplamiento, y en el caso correspondiente a la estructura fina que hemos considerado, tendremos que la constante de movimiento viene dada por  $J$ , que es el número cuántico que desdoblaba cada uno de los niveles degenerados que se obtenían en el cálculo de primer orden en teoría de perturbaciones. Puede establecerse una correspondencia entre los niveles correspondientes a los dos tipos de acoplamiento [1].

$j_1$	$m_1$	$j_2$	$m_2$	$M$	$J$
1/2	-1/2	1/2	1/2	0	0
1/2	-1/2	3/2	-3/2	-2	1, 2
			-1/2	-1	
			1/2	0	
			3/2	1	
1/2	1/2	3/2	-3/2	-1	
			-1/2	0	
			1/2	1	
			3/2	2	
3/2	-3/2	3/2	-1/2	-2	0, 2
			1/2	-1	
			3/2	0	
3/2	-3/2	3/2	1/2	0	
			3/2	1	
3/2	1/2	3/2	3/2	2	

**Tabla {1.3}.** Valores permitidos de los números cuánticos correspondientes al acoplamiento  $j-j$  para la configuración  $p^2$ .



$l$	$j$	$k$	$J$
$s, p$	$1/2$	0, 2	0
		1	
$p, d$	$3/2$	0, 4	0
		1, 3	$3/2$
		2	0, 2
$d, f$	$5/2$	0, 6	0
		1, 5	$5/2$
		2, 4	0, 2, 4
		3	$3/2, 5/2, 9/2$
$f, g$	$7/2$	0, 8	0
		1, 7	$7/2$
		2, 6	0, 2, 4, 6
		3, 5	$3/2, 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 15/2$
		4	0, 2, 2, 4, 4, 5, 6, 8
$g, h$	$9/2$	0, 10	0
		1, 9	$9/2$
		2, 8	0, 2, 4, 6, 8
		3, 7	$3/2, 5/2, 7/2, 9/2, 9/2, 11/2, 13/2, 15/2, 17/2, 21/2$
		4, 6	0, 0, 2, 2, 3, 4, 4, 4, 5, 6, 6, 6, 7, 8, 8, 9, 10, 12
		5	$1/2, 3/2, 5/2, 5/2, 7/2, 7/2, 9/2, 9/2, 9/2, 11/2, 11/2, 13/2, 13/2, 15/2, 15/2, 17/2, 17/2, 19/2, 21/2, 25/2$

**Tabla {1.4}.** Estados permitidos de  $(lj)^k$  [2].

### 1.3.2.2. Conclusión: acoplamiento $j-j$ .

Hemos señalado anteriormente que para los átomos pesados, con un valor elevado de  $Z$ , las interacciones espín-órbita vienen a ser predominantes frente a la interacción electrostática entre los electrones, por ser las primeras proporcionales a  $Z^4$  y las segundas a  $Z$ .

En este tipo de acoplamiento las funciones básicas están constituidas a partir de un primer acoplamiento entre el momento angular de espín de cada electrón  $\vec{s}_i$  y su propio momento angular orbital  $\vec{l}_i$ , dando lugar a un número cuántico  $j_i$  característico de cada electrón. Posteriormente los valores resultantes de los distintos  $j_i$  se acoplan

para dar lugar al número cuántico momento angular total  $J$ . Entonces en este caso la notación de cada término espectral debe especificar los números cuánticos  $(n_i l_i j_i)$  de cada electrón, así como el número cuántico momento angular orbital total  $J$ , como por ejemplo  $(j_1, j_2, \dots, j_N)_J$ .

Al igual que sucedía en el acoplamiento L-S, en el caso en el que trabajemos con electrones equivalentes tendremos que recurrir a las posibles limitaciones del principio de exclusión de Pauli.

### 1.3.3. Acoplamiento intermedio (“*Pair coupling*”).

Los dos tipos de acoplamientos presentados anteriormente son considerados como dos casos extremos. Si nos movemos en el sistema periódico a lo largo de una secuencia isoelectrónica donde el valor de  $Z$  va aumentando, el modo de acoplamiento varía de tal forma que al comienzo de la secuencia el acoplamiento será L-S mientras que al final de la misma nos encontramos con el acoplamiento  $j-j$ . Sin embargo, para los átomos con un valor medio de  $Z$ , el acoplamiento que se presenta será un tipo intermedio entre el acoplamiento L-S y el  $j-j$ , y al que por definición se le denomina acoplamiento intermedio o “*pair coupling*”, ya que los niveles de energía tienden a aparecer en parejas.

Este tipo de acoplamiento tiene lugar para configuraciones en las cuales tenemos varios electrones de valencia agrupados entre sí y un electrón de valencia muy excitado y más alejado de los anteriores, como es el caso de las configuraciones excitadas de los gases nobles. Dicho electrón excitado presenta un valor elevado de  $n$ , debido a lo cual no tiende a penetrar en el “core” y por lo tanto experimenta una pequeña interacción de Coulomb ejercida por el núcleo, a lo que sumamos una interacción espín-órbita también de pequeña magnitud. En este caso, la energía dependerá sólo levemente del momento angular de espín  $\bar{s}_i$  de dicho electrón excitado.

El caso límite más común de acoplamiento intermedio es denominado acoplamiento  $j-l$ , el cual fue introducido por Racah a principios de los años cuarenta [4]

para los gases nobles como el neón y el argón. En este tipo de acoplamiento la interacción más fuerte es la interacción de Coulomb de los electrones de valencia que permanecen más ligados al núcleo, seguida de aquella interacción espín-órbita que se experimenta entre dichos electrones. Posteriormente tendrá lugar la interacción con el electrón que está más alejado del “*core*”. Por ejemplo, en el caso de los gases nobles señalado anteriormente, neón y argón, hemos visto que en la última capa se encuentran 6 electrones tipo  $p$  formando una capa saturada en la que será necesaria una considerable cantidad de energía para que un electrón pueda pasar a la siguiente capa. Para este electrón, una vez que ha pasado a la capa superior, la carga del núcleo va a ser neutralizada por los 5 electrones restantes, lo que dará lugar a que el acoplamiento utilizado sea diferente a los señalados en las secciones anteriores, tales como el acoplamiento L-S o el acoplamiento  $j-j$  [2, 3, 5]. La situación de este electrón excitado más externo es tal que:

- Como se ha señalado, el potencial coulombiano que ejerce el núcleo estará prácticamente neutralizado por los cinco electrones que permanecen en la capa  $p$ .
- El potencial repulsivo que ejercen sobre él los electrones que permanecen en el “*core*” presenta prácticamente simetría esférica, ya que el electrón exterior se encuentra bastante alejado de éstos. Esto demuestra que este electrón no estará ligado mediante un acoplamiento tipo L-S a los electrones de la subcapa  $p$ .
- Sin embargo, a diferencia de los átomos alcalinos, en el caso de los átomos de los gases nobles, el electrón excitado permanece aún bastante ligado al núcleo, por lo que tendremos un acoplamiento entre el electrón exterior y los cinco electrones de la capa  $p$ , ya acoplados entre sí.

Como veremos posteriormente, las parejas de niveles que aparecen en este tipo de acoplamiento, de ahí la denominación de “*pair coupling*”, corresponderán a los dos valores posibles del número cuántico  $J$  que se obtienen cuando el valor del espín del electrón excitado,  $s_i$ , es añadido a un número denotado por  $K$  y que procede de todos los demás momentos angulares de la configuración.

Si nos centramos por ejemplo en el argón, que es el gas utilizado en nuestro trabajo, tendremos la configuración electrónica dada por  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . Vemos

que en la última capa tenemos seis electrones en las condiciones señaladas anteriormente. Supongamos que suministramos una cantidad de energía tal que uno de los seis electrones de la última capa pasa a una determinada capa superior. Se tratará pues del electrón señalado anteriormente que no va a penetrar en el “core”. El correspondiente esquema de acoplamiento se presentará como sigue:

- En un primer lugar y para los cinco electrones que se quedan en la capa  $3p$ , tendrá lugar entre ellos un acoplamiento tipo L-S, que comenzará mediante un acoplamiento de los momentos angulares orbitales de cada uno de los electrones, para dar lugar a un momento angular orbital del “core”  $\vec{L}_c$ , y un acoplamiento de los momentos angulares de espín de cada uno de ellos, para dar lugar al correspondiente momento angular de espín del “core”  $\vec{S}_c$ , tal que:

$$\vec{L}_c = (\vec{l}_1, \vec{l}_2, \dots, \vec{l}_5) \quad (1.50)$$

$$\vec{S}_c = (\vec{s}_1, \vec{s}_2, \dots, \vec{s}_5). \quad (1.51)$$

Como se trata de cinco electrones de valencia tipo  $p$  ésto es equivalente a considerar un sólo electrón tipo  $p$ . Tendremos pues los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} L_c &= 1 \\ S_c &= \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (1.52)$$

- A continuación acoplaremos los momentos angulares del “core” obtenidos anteriormente,  $\vec{L}_c$  y  $\vec{S}_c$ , para obtener un momento angular total del “core” dado por  $\vec{J}_c$ . Con los valores obtenidos anteriormente tendremos que:

$$J_c = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}. \quad (1.53)$$

- Posteriormente tendrá lugar un acoplamiento entre dicho momento, dado por  $\vec{J}_c$ , y el momento angular orbital del sexto electrón, que había pasado a una capa superior, dando lugar a un momento cinético denominado  $\vec{K}$ :

$$\vec{K} = (\vec{J}_c, \vec{l}_6). \quad (1.54)$$

No es necesario señalar que el número cuántico  $K$  tomará los valores dados por:

$$K = |J_c - l_6|, |J_c - l_6| + 1, \dots, J_c + l_6. \quad (1.55)$$

- Y finalmente tendremos que el momento denotado por  $\vec{K}$  se acoplará al espín de ese electrón de valencia más externo, por lo que obtendremos el momento angular total  $\vec{J}$ , de tal forma que el número cuántico momento angular total tomará los dos valores dados por:

$$K \pm s_6 = J \quad \text{ó} \quad K \pm \frac{1}{2} = J. \quad (1.56)$$

En esta última expresión se refleja el motivo por el cual todos los niveles aparecen emparejados con otro nivel con el mismo valor de  $K$ .

La notación que se utiliza para los niveles de energía obtenidos es la siguiente:

$$n l_6 [K]_J, \quad \begin{array}{l} \text{con } l'_6 \text{ si } J_c = 1/2 \text{ y} \\ \text{con } l_6 \text{ si } J_c = 3/2. \end{array} \quad (1.57)$$

Vamos a realizar varios ejemplos en los que presentaremos como se lleva a cabo este tipo de acoplamiento y como se utiliza la notación de los niveles de energía presentada anteriormente. Se puede comprobar cómo el número de niveles de energía obtenidos mediante este tipo de acoplamiento es el mismo que aquel obtenido mediante acoplamiento L-S o mediante acoplamiento  $j-j$ .

El primer ejemplo se lleva a cabo para el caso en el que el electrón más excitado se encuentra en una subcapa tipo  $ns$ . En este caso el número cuántico momento angular orbital de dicho electrón será nulo,  $l_6 = 0$ . Entonces tendremos que:

$$\begin{aligned} \text{Para } J_c = \frac{3}{2} = K, J = 2, 1. \\ \text{Para } J_c = \frac{1}{2} = K, J = 1, 0, \end{aligned} \quad (1.58)$$

de forma que los distintos niveles de estructura fina que se obtienen se denotarán como:

$$ns \frac{3}{2}_{1,2} \quad \text{y} \quad ns' \frac{1}{2}_{0,1}. \quad (1.59)$$

El segundo ejemplo que presentamos se trata de un electrón excitado en una subcapa tipo  $np$ , tal que en este caso  $l_6 = 1$ . Tendremos pues que:

- Para  $J_c = \frac{3}{2}$   $K = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$  y los valores de  $J$  vendrán dados por  $(3, 2), (2, 1), (1, 0)$ . Los niveles que se obtienen vendrán dados por:

$$np \frac{5}{2}_{2,3} \quad np \frac{3}{2}_{1,2} \quad np \frac{1}{2}_{0,1}. \quad (1.60)$$

- Para  $J_c = \frac{1}{2}$   $K = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$  y los valores de  $J$  vendrán dados por  $(2, 1), (1, 0)$ .

Los niveles que obtendremos serán:

$$np' \frac{3}{2}_{1,2} \quad np' \frac{1}{2}_{0,1}. \quad (1.61)$$

Los estados sin prima, para los cuales el valor de  $L_c$  es mayor, presentarán un valor menor de la energía.

### 1.3.3.1. Conclusión: acoplamiento intermedio.

Vemos que para los elementos con un valor intermedio de  $Z$  el tipo de acoplamiento utilizado es uno intermedio entre el acoplamiento L-S y el acoplamiento  $j$ - $j$ . Este tipo de acoplamiento recibe el nombre de acoplamiento intermedio o “*pair coupling*” ya que los niveles de energía vienen dados por parejas, que se obtienen como consecuencia del acoplamiento entre  $s_i$ , espín de un electrón que se encuentra alejado del “*core*” atómico, y el número cuántico  $K$ , que representa a todos los demás momentos angulares de la configuración. Dentro del denominado “*pair coupling*” nos hemos centrado en un tipo de acoplamiento denominado  $j$ - $l$ , válido para gases nobles, que tiene lugar cuando la interacción más fuerte es la interacción de Coulomb de los electrones ligados al núcleo, la cual va seguida de la interacción espín-órbita que experimentan dichos electrones, y a la que finalmente añadimos la interacción con el electrón que está más alejado del “*core*” atómico.

Hemos señalado también como este tipo de acoplamiento es el que mejor se ajusta al tipo de configuración existente en los gases nobles, grupo al cual pertenece el gas con el que vamos a trabajar, el argón.

### 1.3.5. Otros esquemas de acoplamiento.

Para una configuración con dos electrones ópticamente activos  $(l_1, l_2)$  pueden obtenerse varios esquemas de acoplamiento distintos a los ya discutidos anteriormente y que pueden ser definidos matemáticamente, por ejemplo, de la siguiente forma [2]:

$$\{(l_1, s_1), s_2, l_2\} \quad \text{o} \quad \{(l_1, s_2), (l_2, s_1)\}. \quad (1.62)$$

Sin embargo estos tipos de acoplamiento carecen de interés físico debido a la pequeña magnitud de las interacciones espín-espín o de las interacciones entre el espín de un electrón y el movimiento orbital de otro electrón. Entonces no será posible

observar experimentalmente que los niveles de energía de un átomo determinado se ajusten a este tipo de acoplamiento.

El problema es que con frecuencia, las condiciones de acoplamiento no se ajustan de forma exacta a ninguno de los tipos de acoplamiento descritos en este capítulo, ya que la ordenación de los términos de interacción no sigue un esquema preciso. Por tanto, los niveles de energía de un determinado átomo no coinciden exactamente con aquellos que predicen los esquemas de acoplamiento mencionados. Entonces lo único que cabe hacer será limitarnos al acoplamiento que más se ajuste a cada caso y denotar cada uno de los términos correspondientes de acuerdo con la notación empleada en dicho acoplamiento, siendo conscientes de que dicha notación nos puede dar lugar a una descripción bastante pobre de las propiedades reales del momento angular de los correspondientes estados cuánticos.

## 1.4 Espectro del argón.

Cuando hemos hablado del acoplamiento intermedio hemos visto como la configuración electrónica que más se ajustaba a las condiciones requeridas para la aplicación de este tipo de acoplamiento era aquella que estaba presente en los átomos de los gases nobles. Entonces, aplicando todo aquello que ha sido expuesto en los puntos anteriores, vamos a poder encontrar todos y cada uno de los niveles de energía del gas con el que vamos a trabajar en los capítulos posteriores, el argón, lo cual nos va a permitir identificar con exactitud cada una de las líneas espectrales observadas en el laboratorio, y que serán la base del estudio que se presenta en esta memoria.

Ya hemos visto que la configuración electrónica del estado fundamental del argón presenta la forma  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . Esta configuración dará lugar al denominado estado fundamental o de menor energía, que en la notación utilizada en el caso del acoplamiento L-S vendrá denotado mediante  $^1S_0$ .



Vamos a considerar que uno de los electrones presentes en la subcapa  $3p$  es excitado y pasa a las siguientes subcapas disponibles, caracterizadas mediante los números cuánticos  $nl$ , como pueden ser  $4s$ ,  $3d$ ,  $4p$ ,  $5s$ ,  $4d$ ,  $5p$ ,  $4f$ , etc... Tendremos pues un “*core*” formado por los restantes electrones que permanecen en su subcapa inicial, y un electrón excitado que se aleja de la interacción creada por el núcleo, pero que permanece aún ligado al átomo. Ya vimos que en este caso los cinco electrones que permanecen en la subcapa  $3p$  se acoplaban entre sí mediante un acoplamiento de tipo L-S y posteriormente el electrón excitado se acopla con el “*core*”, siguiendo las indicaciones que se presentaban cuando hablábamos del acoplamiento intermedio.

El caso en el que el electrón excitado pasa a las subcapas  $4s$  y  $4p$  fue presentado como ejemplo en el apartado anterior dedicado al acoplamiento intermedio, y se vio cómo aparecían una serie de niveles de energía, a los que denominábamos haciendo uso de la notación característica que se presentaba en aquel apartado, notación de Racah. Siguiendo la línea de trabajo presentada, vamos a considerar ahora que el electrón excitado pasa a la subcapa  $3d$ . Utilizando el acoplamiento intermedio vamos a obtener un determinado número de niveles de energía que podrán ser ocupados por dicho electrón.

Recordamos que en el caso de la configuración electrónica que estamos estudiando, obteníamos para el “*core*” los valores:

$$\begin{aligned} L_c &= 1 \\ S_c &= \frac{1}{2}. \end{aligned} \tag{1.63}$$

lo que daba lugar a:

$$J_c = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}. \tag{1.64}$$

que serán los valores que caractericen a los dos “*cores*” que aparecen en el argón. En este caso el electrón excitado en la subcapa  $3d$  estará caracterizado por el número cuántico  $l_6 = 2$ . Por tanto si lo acoplamos al “*core*” tendremos:

- Para  $J_c = \frac{3}{2}$   $K = \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$  y los valores de  $J$  vendrán dado por  $(4, 3)$ ,  $(3, 2)$ ,  $(2, 1)$ ,  $(1, 0)$ . Se obtienen pues ocho niveles de energía, que serán los siguientes:

$$3d \frac{7}{2}_{4,3} \quad 3d \frac{5}{2}_{3,2} \quad 3d \frac{3}{2}_{2,1} \quad 3d \frac{1}{2}_{1,0} . \quad (1.65)$$

- Para  $J_c = \frac{1}{2}$   $K = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$  y los valores de  $J$  vendrán dados por  $(3, 2)$ ,  $(2, 1)$ . En este caso los cuatro niveles de energía obtenidos serán los que se presentan a continuación:

$$3d' \frac{5}{2}_{3,2} \quad 3d' \frac{3}{2}_{2,1} . \quad (1.66)$$

Siguiendo este procedimiento podemos obtener todos y cada uno de los niveles de energía del argón, en el caso en el que tengamos un electrón excitado. En la tabla {1.5} se presentan los primeros niveles con su correspondientes valores de energía, que presentaremos con las distintas notaciones que hemos introducido a lo largo del capítulo, aunque por simplicidad a lo largo de esta memoria utilizaremos la notación correspondiente al acoplamiento L-S y la notación de Paschen. De la misma forma en la figura {1.4} vemos el diagrama de energía del argón, donde hemos representado los dos “cores” de este gas.

**¡Error! No hay tema especificado. Figura {1.4}. Espectro del argón.**

Configuración electrónica	Nivel de energía ( <i>Racah, Paschen, Acoplamiento L-S</i> )			Energía (eV)
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s$	$4s \frac{3}{2} \subscript{2}$	$1s_5$	$^3P_2$	11.547892
	$4s \frac{3}{2} \subscript{1}$	$1s_4$	$^3P_1$	11.623127
	$4s' \frac{1}{2} \subscript{0}$	$1s_3$	$^3P_0$	11.722691
	$4s' \frac{1}{2} \subscript{1}$	$1s_2$	$^1P_1$	11.827597
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4p$	$4p \frac{1}{2} \subscript{1}$	$2p_{10}$	$^3S_1$	12.906498
	$4p \frac{5}{2} \subscript{3}$	$2p_9$	$^3D_3$	13.075192
	$4p \frac{5}{2} \subscript{2}$	$2p_8$	$^3D_2$	13.094348
	$4p \frac{3}{2} \subscript{1}$	$2p_7$	$^3D_1$	13.152617
	$4p \frac{3}{2} \subscript{2}$	$2p_6$	$^1D_2$	13.171250
	$4p \frac{1}{2} \subscript{0}$	$2p_5$	$^1P_1$	13.272506
	$4p' \frac{3}{2} \subscript{1}$	$2p_4$	$^3P_2$	13.282107
	$4p' \frac{3}{2} \subscript{2}$	$2p_3$	$^3P_0$	13.301694
	$4p' \frac{1}{2} \subscript{1}$	$2p_2$	$^3P_1$	13.327323
	$4p' \frac{1}{2} \subscript{0}$	$2p_1$	$^1S_0$	13.479347

**Tabla {1.5}.** Primeros niveles de energía del argón.

## **Bibliografía Capítulo 1.**

- [1] B. H. BRANSDEN, C. J. JOATCHAIN. *Physics of Atoms and Molecules*, Longman Scientific and Technical, New York. (1983).
- [2] R. D. COWAN. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California. Press (1981).
- [3] E. U. CONDON, G. H. SHORTLEY. *The Teory of Atomic Spectra*, Cambridge. (1971).
- [4] G. RACAH. Phys. Rev. 61, 537 (1942)
- [5] C. PECKER-WIMEL. *Introdution a la spectroscopie des plasmas*. Institute d'Astrophysique. Gordon and Breach. (1967).

## **Capítulo 2.**

# **Transiciones entre los niveles de energía. Reglas de selección. Niveles metaestables.**

### **2.1. Introducción.**

En el Capítulo 1 se han obtenido, de forma detallada, los distintos niveles de energía de los átomos e iones multielectrónicos, y en concreto del átomo de argón, que es el gas utilizado para crear nuestras descargas en el laboratorio. Ya sabemos que una línea espectral corresponde a una transición radiativa entre dos niveles de energía, por tanto, como ya se dijo, la obtención de la energía de dichos niveles nos permite identificar con exactitud cada una de las líneas del espectro del átomo de argón, líneas que posteriormente serán analizadas para obtener valores de poblaciones de distintas especies en las descargas. Sin embargo, todas las transiciones radiativas entre los distintos niveles de energía de un átomo no están permitidas y algunas de las permitidas son muy poco probables, de tal forma que sólo podremos encontrar en los espectros experimentales aquellas transiciones que verifican las denominadas reglas de selección. Puede decirse, pues, que dichas reglas de selección son el nexo de unión entre los diagramas de niveles de energía obtenidos y el espectro observado experimentalmente.

Para el caso del argón en este trabajo nos interesan especialmente los niveles pertenecientes a la configuración  $3p^5 4s$  del mismo, que son los cuatro primeros niveles de energía que encontramos sobre el estado fundamental. De estos cuatro niveles pertenecientes a dicha configuración, dos de ellos ( $^1P_1(1s_2)$  y  $^3P_1(1s_4)$ ) son niveles resonantes, es decir, están conectados radiativamente con el estado fundamental, mientras que los dos niveles restantes ( $^3P_0(1s_3)$  y  $^3P_2(1s_5)$ ) son niveles metaestables, es decir, son niveles de energía que no están conectados con los niveles inferiores mediante ninguna transición dipolar eléctrica o transición permitida. Serán pues también las reglas de selección las que nos indiquen si aquellos niveles situados sobre el estado fundamental pueden ser calificados como radiativos o como metaestables, en el caso en el que dichas reglas permitan o no, respectivamente, las transiciones radiativas desde dichos niveles hasta el fundamental. El objetivo final de este proyecto de investigación será el estudio de la población de dichos niveles resonantes y metaestables, de sus características principales y de cuál es su papel en nuestra descarga de argón generada a alta presión.

Dedicaremos pues este capítulo, en primer lugar, a ver los distintos tipos de transiciones radiativas que tienen lugar entre dos niveles de energía, para lo cual tendremos que tratar la interacción del átomo con un determinado campo de radiación. Posteriormente deduciremos las distintas reglas de selección para dichas transiciones, lo que nos permitirá comprobar cuáles estarán permitidas y cuáles prohibidas por dichas reglas, identificando así los niveles del argón calificados como niveles metaestables y que son objeto de nuestro estudio, además de analizar su papel en la cinética de excitación de las descargas.

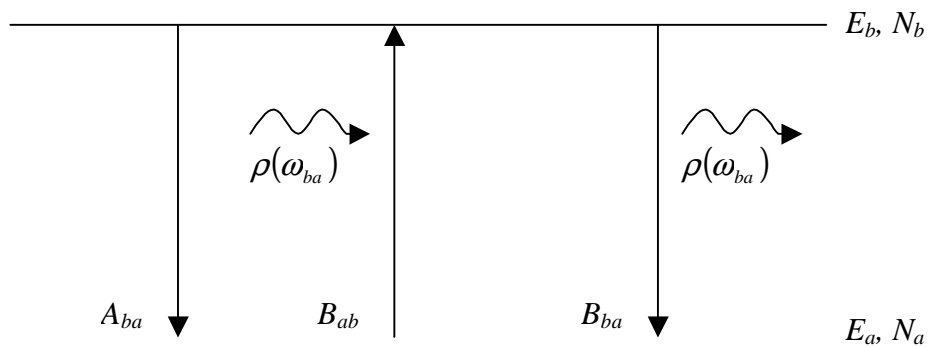
## **2.2. Transiciones entre niveles de energía.**

Hasta ahora, en nuestro estudio, hemos considerado que los distintos estados cuánticos de un átomo aislado son estados completamente estacionarios. Sin embargo, dicha afirmación puede ser considerada solamente como una aproximación, ya que el átomo va a interactuar más o menos débilmente con la radiación electromagnética existente a su alrededor.

Comenzaremos este capítulo caracterizando, por una parte, la emisión por parte de los átomos excitados de radiación electromagnética en forma de fotones y por otra parte, la interacción de los fotones con los distintos átomos en el estado fundamental o en los distintos estados excitados.

Si tenemos dos niveles de energía,  $E_b$  y  $E_a$ , con  $E_b > E_a$ , principalmente existen tres procesos radiativos que pueden conectar ambos niveles [1] (figura {2.1}):

- En primer lugar, el nivel  $b$  puede experimentar espontáneamente una transición hacia el nivel de menor energía  $a$  mediante la emisión de un fotón.
- En segundo lugar, y en presencia de radiación de la frecuencia adecuada, un átomo en el nivel  $a$  puede experimentar una transición hacia el nivel superior  $b$  mediante la absorción de radiación.
- Y en tercer lugar, y también en presencia de la radiación, el átomo puede experimentar la emisión estimulada de un fotón, pasando desde el nivel superior  $b$  hasta el nivel inferior  $a$ .



**Figura {2.1}.** Transiciones entre dos niveles de energía  $a$  y  $b$ , ( $E_b > E_a$ ).



La probabilidad de que tengan lugar uno u otro tipo de transición vendrá dada por los denominados *coeficientes de Einstein*, coeficientes que fueron derivados a partir de consideraciones termodinámicas, cuando aún no era conocida la estructura atómica.

Además de estos procesos, que ponen en juego la presencia de un sólo fotón, existen también procesos que implican a varios fotones, como el *scattering* Raman o Rayleigh, pero la probabilidad de que tengan lugar es inferior.

Estudiamos pues a continuación el caso de las distintas transiciones en las que tiene lugar la absorción o la emisión de un sólo fotón.

### 2. 2. 1. Emisión espontánea.

Un átomo en un estado excitado  $b$  de energía  $E_b$  tiene, en general, una probabilidad finita de realizar una transición radiativa espontánea desde dicho estado hacia un estado  $a$  de menor energía  $E_a$  ( $E_b > E_a$ ), con la correspondiente emisión de un fotón cuya energía se expresa como:

$$h\nu_{ba} = E_b - E_a, \quad (2.1)$$

lo que corresponderá a una línea espectral cuya longitud de onda viene dada por:

$$\lambda_{ba} = hc/(E_b - E_a). \quad (2.2)$$

Estas emisiones, que reciben el apelativo de espontáneas, tienen lugar en un ángulo sólido total de  $4\pi$ , y no existe ninguna relación de fase entre los fotones emitidos que proceden de las distintas transiciones que tienen lugar entre ambos niveles de energía (emisión incoherente).

La probabilidad por unidad de tiempo de que un átomo en un estado  $b$  realice una transición hacia el estado  $a$  vendrá denotada por  $a_{ba}$ . Si tenemos un átomo aislado

que no se encuentra en presencia de ningún campo eléctrico, en un estado con número cuántico momento angular total  $J_a$ , tendremos  $g_a = 2J_a + 1$  estados cuánticos degenerados con energía  $E_a$ , correspondientes a los  $2J_a + 1$  valores posibles del número cuántico magnético  $M_{J_a}$ . La probabilidad total, por unidad de tiempo, de que un átomo en un estado específico  $b$  realice espontáneamente una transición a cualquiera de los  $g_a$  estados del nivel de energía inferior  $a$ , vendrá definida mediante uno de los denominados *coeficientes de Einstein*. En este caso el coeficiente que corresponde a la transición desde  $E_b$  a  $E_a$  dada mediante una emisión espontánea se expresa como:

$$A_{ba} = \sum_{M_{J_a}} a_{ba} . \quad (2.3)$$

Tendremos que  $A_{ba}$  es independiente de  $M_{J_b}$ , lo cual corresponde físicamente al hecho de que la probabilidad de transición no puede depender de una elección arbitraria de la orientación de los ejes de coordenadas. También podemos señalar que el valor numérico de  $A_{ba}$  dependerá del tipo de transición que tiene lugar. Como se verá a lo largo de este capítulo, si dicha transición está permitida por las reglas de selección el valor de este coeficiente será elevado. Por ejemplo, para el Hidrógeno, tenemos que  $A_{21}(Ly_\alpha) = 4.68 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$ ,  $A_{32}(H_\alpha) = 2.2 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$ ,  $A_{10-2}(H_{10}) = 2.8 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ . Sin embargo si dicha transición está prohibida el valor del coeficiente de emisión espontánea de Einstein puede llegar a ser bastante inferior a la unidad.

Si en un tiempo  $t$  hay  $N_b(t)$  átomos en el estado  $b$ , la variación de dicha población debido a las transiciones espontáneas desde el estado  $b$  hacia todos los estados del nivel  $a$  darán lugar a la línea espectral caracterizada por la frecuencia  $\nu_{ba}$ , estando definida dicha variación de población mediante la expresión:

$$\frac{dN_b(t)}{dt} = -A_{ba} N_b(t). \quad (2.4)$$

Bajo condiciones normales de excitación (isotrópicas) tendremos el mismo número de átomos en cada uno de los estados pertenecientes al nivel  $b$ , y por tanto la intensidad de la línea espectral (energía radiada por unidad de tiempo) vendrá dada por:

$$I(t) = hc \nu_{ba} g_b A_{ba} N_b(t). \quad (2.5)$$

La magnitud

$$g_b A_{ba} = g_b \sum_{M_a} a_{ba} = \sum_{M_b} \sum_{M_a} a_{ba} \quad (2.6)$$

es denominada *probabilidad de transición ponderada* para la emisión espontánea y es evidentemente más simétrica, con respecto a los niveles de energía superior e inferior de dicha transición, que las propias *probabilidades de transición de Einstein*.

La variación total de la población  $N_b$  debido a todas las posibles transiciones espontáneas que tienen lugar desde el estado de energía  $E_b$  será:

$$\frac{dN_b(t)}{dt} = -N_b(t) \sum_a A_{ba}, \quad (2.7)$$

donde la suma se extiende a todos los niveles del átomo que tienen energías menores que  $E_b$ . Tendremos pues, que si en el átomo no se viera implicado ningún otro proceso de excitación o desexcitación entonces:

$$N_b(t) = N_b(0) e^{-t/\tau_b}, \quad (2.8)$$

donde:

$$\tau_b = \sum_a A_{ba}^{-1}, \quad (2.9)$$

es el *tiempo de vida natural* del átomo en cualquiera de los estados del nivel  $b$ . Si este tiempo de vida no es infinito el principio de incertidumbre implica una anchura finita de la energía del nivel  $b$  y por tanto, una anchura natural de la línea espectral correspondiente a cualquier transición en la que intervenga dicho nivel de energía. En este caso la magnitud  $\lambda_{ba}$  representará la longitud de onda central de la línea espectral, que será denotada a partir de ahora mediante  $\lambda_0$ .

### 2. 2. 2. Emisión estimulada y absorción.

Las transiciones, sin embargo, no sólo pueden ocurrir espontáneamente sino que pueden ser inducidas por la presencia de un campo de radiación. Supongamos pues que el átomo está situado en presencia de un campo y consideremos que dicho campo es isótropo, no polarizado y homogéneo, siguiendo una distribución de Planck, tal que el campo de radiación y los átomos se encuentran en equilibrio termodinámico a temperatura  $T$ . Entonces la densidad de energía de radiación por unidad de frecuencia angular, dada por la ley de Planck, será expresada como:

$$\rho(\omega) = \frac{h\omega^3}{\pi^2 c^2} \frac{1}{e^{h\omega/KT} - 1}. \quad (2.10)$$

En este caso los *coeficientes de Einstein* correspondientes a la absorción,  $B_{ab}$ , y a la emisión estimulada,  $B_{ba}$ , serán definidos como sigue.

Nos encontramos en presencia de un campo de radiación con una densidad de energía  $\rho(\omega_{ba})$  correspondiente a la frecuencia  $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$  y suponemos que  $\rho(\omega_{ba})$  es constante en el rango de frecuencia correspondiente a la anchura de una línea espectral. Un átomo que se encuentre en un estado  $a$ , en presencia de dicho campo, puede absorber radiación de tal forma que tenga lugar una transición hacia alguno de los estados correspondientes al nivel  $b$ , y la población  $N_a$  correspondiente al estado inicial de esta transición cambiará proporcionalmente al número de átomos en dicho estado y a la densidad de energía de frecuencia correspondiente a dicha transición, tal que:

$$\frac{dN_a(t)}{dt} = -B_{ab}N_a(t)\rho(\omega_{ba}). \quad (2.11)$$

También tendremos que en presencia del campo, los átomos que se encuentran en un estado  $b$  pueden ser estimulados o inducidos por dicho campo a efectuar una transición radiativa hacia los estados correspondientes al nivel inferior  $a$ , y el cambio de la población atómica vendrá dado por:

$$\frac{dN_b(t)}{dt} = -B_{ba}N_b(t)\rho(\omega_{ba}), \quad (2.12)$$

donde volvemos a observar cómo dicho cambio de población será proporcional al número de átomos en el estado inicial de dicha transición y a la densidad de energía de la radiación. De esta forma el átomo emite un fotón de energía  $h\nu_{ba} = \hbar\omega_{ba}$  en la dirección de la radiación incidente y en fase con ella.

### 2.2.3. Relación entre los *coeficientes de Einstein*.

Ya hemos visto que las transiciones radiativas entre dos niveles de energía pueden tener lugar mediante emisión espontánea, emisión estimulada y absorción de radiación, y las probabilidades de que tengan lugar estas transiciones vienen dadas por los *coeficientes de Einstein*. Los valores de estos tres coeficientes no son independientes entre sí, y la relación existente entre ellos se presenta a continuación [1-3].

Hemos indicado que la densidad de energía de radiación viene dada por la ley de Planck. Por otro lado, la ley de Maxwell-Boltzmann nos establece que en el equilibrio termodinámico la proporción del número de átomos en los distintos estados cuánticos viene dada por la expresión:

$$\frac{N_b}{N_a} = e^{-(E_b-E_a)/KT} = e^{-\hbar\omega_{ba}/KT}. \quad (2.13)$$

De acuerdo con el *principio de balance detallado*, aplicable en el equilibrio, el número de transiciones que tienen lugar desde todos los estados del nivel  $a$  hacia todos los estados del nivel  $b$  mediante absorción de radiación del campo, debe ser igual al número de emisiones desde dicho nivel  $b$  al nivel  $a$ , considerando pues la suma de las emisiones espontáneas y de las emisiones inducidas, por lo que tendremos la siguiente igualdad:

$$g_a B_{ab} N_a \rho(\omega_{ba}) = g_b A_{ba} N_b + g_b B_{ba} N_b \rho(\omega_{ba}). \quad (2.14)$$

Si aplicamos la expresión (2.13) encontraremos:

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{g_b A_{ba}}{g_a B_{ab} e^{\hbar\omega_{ba}/KT} - g_b B_{ba}}, \quad (2.15)$$

expresión que si se compara con (2.10) implica:

$$g_a B_{ab} = g_b B_{ba} \quad \text{y} \quad (2.16.a)$$

$$g_b A_{ba} = \frac{h\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} g_b B_{ba} \quad . \quad (2.16.b)$$

Las *probabilidades de transición de Einstein* son propiedades físicas del átomo que dependen sólo de los estados  $a$  y  $b$ , y son independientes de si existe o no un estado de equilibrio termodinámico. En realidad, a pesar de que la distribución de átomos en los estados excitados puede seguir la ley de Maxwell-Boltzmann dada por (2.13), raramente una fuente espectroscópica se encuentra bajo características tales que los átomos estén en equilibrio con la radiación ya que, por ejemplo, la radiación consiste en una línea espectral y no la emisión continua de cuerpo negro. Normalmente la densidad de radiación  $\rho(\omega)$  es lo suficientemente baja de forma que la emisión estimulada no es importante si la comparamos con la emisión espontánea. Y a pesar del hecho de que las probabilidades de transición para la emisión estimulada y para la absorción son iguales, tendremos que bajo condiciones de equilibrio, la población inicial del nivel inferior  $N_a$  será mucho mayor que la población del nivel superior  $N_b$ , como nos indica la expresión (2.13) para bajas temperaturas. De esta forma la absorción será un fenómeno apreciable, dando lugar a efectos tales como el ensanchamiento de la línea espectral (ver Capítulo

3). En los láseres observamos el efecto contrario, ya que tiene lugar una inversión de población entre los niveles  $a$  y  $b$ , y utilizando técnicas de bombeo óptico se consigue que  $N_b \gg N_a$ . En este caso la absorción se reduce y el efecto más importante vendrá a ser la emisión estimulada, con el consecuente estrechamiento de la línea espectral, y la obtención de radiación altamente coherente, ya que como se ha indicado anteriormente, los fotones emitidos por el átomo están en fase con el campo de radiación.

A continuación vamos a estudiar las condiciones que deben verificarse para que una transición radiativa entre dos niveles de energía de un átomo esté permitida, condiciones que vendrán reflejadas mediante las que llamaremos *reglas de selección* para dichas transiciones. Para ello estudiaremos la interacción del campo electromagnético con el átomo, estudio que se va a llevar a cabo mediante un desarrollo multipolar que nos permita estudiar esta interacción del campo con cada uno de los momentos multipolares eléctrico y magnético del átomo.

Ya hemos visto que la transición radiativa entre dos niveles puede ser de tres tipos. Debido a la relación existente entre los tres *coeficientes de Einstein* dados por (2.16), sólo será necesario estudiar uno de los tres casos, en el nuestro se realizará el estudio de la emisión espontánea y obteniendo una expresión detallada del coeficiente correspondiente,  $gA$ , estudiaremos la contribución a este coeficiente de la interacción entre el campo electromagnético y cada uno de los momentos multipolares del átomo.

### **2. 3. Reglas de selección para las transiciones radiativas en un átomo multielectrónico.**

Ahora nuestro objetivo es saber cuándo una transición radiativa entre dos niveles cualesquiera de energía, es decir, mediante la emisión o la absorción de radiación, está o no permitida.

Vamos a utilizar un modelo semiclásico en el cual el campo de radiación es tratado clásicamente (los fotones pueden ser tratados como una variable continua y el campo podrá ser descrito clásicamente mediante las ecuaciones de Maxwell) y el

sistema atómico es descrito mediante la mecánica cuántica [3]. La aproximación también considera que la influencia del átomo sobre el campo puede ser despreciada. Evidentemente estas condiciones no se van a verificar en el caso de la emisión espontánea, en la que sólo interviene un único fotón. Sin embargo un tratamiento correcto del tema es bastante complejo (véase Weissbluth [4]) y resolveremos el problema utilizando argumentos estadísticos introducidos por Einstein.

### 2.3.1. Partículas cargadas en un campo electromagnético.

El hamiltoniano de una partícula sin espín de carga  $q$  y masa  $m$  en un campo electromagnético viene dado por la expresión:

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + q\phi, \quad (2.17)$$

donde  $\vec{p}$  es el momento generalizado de la partícula, y  $\vec{A}$  y  $\phi$  son respectivamente los potenciales vectorial y escalar que definen dicho campo de radiación (ver Apéndice II). Si despreciamos en un principio los pequeños términos que dependen del espín del electrón, el hamiltoniano correspondiente a un electrón de masa  $m$  en un campo electromagnético vendrá dado por la expresión (2.17), en la que realizaremos la sustitución  $q = -e$ .

Para describir la presencia de un átomo en un campo electromagnético tendremos que tener en cuenta la presencia del núcleo, de carga  $Ze$  y masa  $M$ , y si se trata de un átomo multielectrónico tendremos que considerar la interacción entre el campo de radiación y los distintos electrones atómicos 1, 2, ...,  $N$ , cuyos vectores de posición vendrán dados por  $\vec{r}_j$ . Debido a que la masa del núcleo es mayor que la masa del electrón, como primer paso en nuestra aproximación consideraremos que la interacción entre el campo y el núcleo puede ser despreciada. También se despreciarán los efectos de masa reducida, por lo que consideraremos el núcleo como el origen de coordenadas, aproximación que ya se tuvo en cuenta en el capítulo anterior. La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo vendrá dada mediante la siguiente expresión:



$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) &= \\
 &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \vec{\nabla}_{r_i} + e\vec{A}(\vec{r}_i, t) \right)^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t),
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

donde hemos escrito  $\vec{p}_i = -i\hbar \vec{\nabla}_{r_i}$ , y donde respectivamente tenemos la interacción de los electrones con el campo, con el núcleo y la interacción de los electrones entre sí. Debido a la condición que se establece para el potencial vector  $\vec{A}$  mediante la expresión (A.II.3) (ver Apéndice II), tendremos que se verifica la siguiente relación:

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{A} \psi) = \vec{A} \cdot (\vec{\nabla} \psi) + (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) \psi = \vec{A} \cdot (\vec{\nabla} \psi), \tag{2.19}$$

tal que  $\vec{\nabla}$  y  $\vec{A}$  conmutan. Si hacemos uso de este hecho podremos rescribir la ecuación de Schrödinger tal que:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) &= \\
 &= \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} - \frac{i\hbar e}{m} \vec{A}(\vec{r}_i, t) \cdot \vec{\nabla}_{r_i} + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2(\vec{r}_i, t) + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

donde  $N = Z$  para un átomo neutro y  $N \neq Z$  para el caso de un ión.

En un principio trataremos el caso de un campo débil, por lo que el término correspondiente a  $\vec{A}^2$  puede ser considerado de pequeña magnitud si se compara con el término lineal en  $\vec{A}$ . Despreciaremos pues el término cuadrático y trataremos el término lineal como una perturbación. En términos de fotones esto significa que sólo trataremos el caso de emisión o absorción de un sólo fotón, despreciando el caso de emisión o absorción de dos fotones simultáneamente. Una excepción a dicha aproximación tiene lugar cuando el átomo está en presencia de fuertes campos coherentes generados mediante láser, pero no es el caso que nos ocupa.

### 2.3.2. Probabilidades de transición.

Una vez que hemos despreciado el término cuadrático en  $\vec{A}^2$ , la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo puede ser escrita como:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [H + H'(t)]\Psi, \quad (2.21)$$

donde  $H$  representa el Hamiltoniano que describe nuestro átomo en ausencia de un campo externo (hemos despreciado los efectos de espín de los electrones, así como el efecto espín-órbita):

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)\vec{r}_i} + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\vec{r}_{ij}}, \quad (2.22)$$

y  $H'(t)$  representa una perturbación que depende explícitamente del tiempo a través del potencial vector  $\vec{A}$ :

$$H'(t) = -\sum_{i=1}^N \frac{i\hbar e}{m} \vec{A}(\vec{r}_i, t) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}. \quad (2.23)$$

Estudiaremos este problema utilizando teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Las funciones de onda no perturbadas, denotadas mediante  $\psi_k$ , serán las soluciones de:

$$H\psi_k = E_k\psi_k, \quad (2.24)$$

que vendrán dadas mediante las funciones de onda obtenidas en el Capítulo 1, sin tener en cuenta las correcciones correspondientes a la interacción spín-órbita. Debido a que el conjunto de funciones  $\psi_k$  es un conjunto completo la solución general de la ecuación

de Schrödinger dependiente del tiempo (2.20), que consideramos que está normalizada, puede ser desarrollada como:

$$\Psi = \sum_k c_k(t) \psi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) e^{-iE_k t/\hbar}, \quad (2.25)$$

donde la suma tiene lugar sobre el conjunto de autofunciones discretas y continuas del átomo. Los coeficientes  $c_k(t)$  de dicha expresión satisfacen las ecuaciones acopladas:

$$\dot{c}_b(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_k H'_{bk}(t) c_k(t) e^{i\omega_{bk}t}, \quad (2.26)$$

donde

$$H'_{bk}(t) = \langle \psi_b | H'(t) | \psi_k \rangle = \int \psi_b^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) H' \psi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

(2.27)

y

$$\omega_{kb} = (E_b - E_k)/\hbar. \quad (2.28)$$

De esta forma  $|c_b(t)|^2$  será la probabilidad de encontrar al átomo en el nivel  $b$  en el tiempo  $t$ .

Supondremos que el sistema se encuentra inicialmente en un estado estacionario  $a$  de energía  $E_a$  descrito mediante la función de onda  $\psi_a$ , y consideraremos que el pulso de radiación comienza en el tiempo  $t=0$ . Entonces las condiciones iniciales vendrán dadas por:

$$c_k(t \leq 0) = \delta_{ka}, \quad (2.29)$$

y en primer orden de perturbación tendremos que:

$$\begin{aligned}
 c_b^{(1)}(t) &= (i\hbar)^{-1} \int_0^t H'_{ba}(t') e^{i\omega_{ba}t'} dt' = \\
 &= -\frac{e}{m} \int_0^t \left\langle \psi_b \left| \sum_{i=1}^N \left( \vec{A}(\vec{r}_i, t) \cdot \vec{\nabla}_{r_i} \right) \right| \psi_a \right\rangle e^{i\omega_{ba}t'} dt',
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

donde  $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$ .

Si consideramos a la expresión (A.II.13) vemos cómo el potencial vector venía dado como la superposición de ondas planas, de tal forma que si aplicamos dicha consideración a la expresión anterior tendremos:

$$\begin{aligned}
 c_b^{(1)}(t) &= -\frac{e}{m} \int_{\Delta\omega} d\omega A_0(\omega) e^{i\delta\omega} \left\langle \psi_b \left| \sum_{i=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla}_{r_i} \right| \psi_a \right\rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{ba}-\omega)t'} \\
 &+ e^{-i\delta\omega} \left\langle \psi_b \left| \sum_{i=1}^N e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla}_{r_i} \right| \psi_a \right\rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{ba}+\omega)t'} .
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

En general, la duración de un pulso del campo de radiación será mucho mayor que el tiempo dado por  $(2\pi/\omega_{ba})$ . En la expresión anterior tendremos que la primera integral en  $t'$  puede ser despreciada a menos que  $\omega_{ba} \cong \omega$ , o lo que es lo mismo,  $E_b \cong E_a + \hbar\omega$ . Entonces, en este caso, tendremos que el estado final del átomo tiene una energía mayor que el estado inicial, por lo que habrá tenido lugar la absorción de un fotón procedente del campo de energía  $\hbar\omega$ . Por otra parte, y continuando con la expresión (2.31), la segunda integral en  $t'$  puede ser despreciada a menos que  $\omega_{ba} \cong -\omega$ , o  $E_b \cong E_a - \hbar\omega$ . En este caso, el estado final del átomo presenta una energía menor que el estado inicial, por lo que se habrá emitido un fotón de energía  $\hbar\omega$ . Ya que sólo una de estas dos condiciones puede satisfacerse para un par de estados atómico  $a$  y  $b$ , trabajaremos con cada uno de estos términos por separado.

### 2.3.2.1. Absorción.

Comenzaremos con una descripción del proceso de absorción, por lo que nos centraremos en el primer término de la expresión (2.31). Utilizando el hecho de que la radiación es incoherente, y por lo tanto sin trabajar con términos de interferencia, tendremos que la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado  $b$  de mayor energía en el tiempo  $t$  viene a ser:

$$|c_b^{(1)}(t)|^2 = 2 \int_{\Delta\omega} d\omega \frac{eA_0(\omega)}{m} |M_{ba}(\omega)|^2 F(t, \omega - \omega_{ba}), \quad (2.32)$$

donde hemos definido el elemento matricial  $M_{ba}$  como:

$$\begin{aligned} M_{ba} &= \left\langle \psi_b \left| \sum_{i=1}^N \left( e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla}_{r_i} \right) \right| \psi_a \right\rangle = \\ &= \int \psi_b^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \sum_{i=1}^N \left( e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla}_{r_i} \right) \psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N, \end{aligned} \quad (2.33)$$

considerando que  $\omega = kc$ . Estableciendo que  $\tilde{\omega} = \omega - \omega_{ba}$ , la función  $F(t, \tilde{\omega})$  que aparece en la expresión anterior vendrá dada por:

$$F(t, \tilde{\omega}) = \frac{1 - \cos \tilde{\omega}t}{\tilde{\omega}^2} \quad \tilde{\omega} = \omega - \omega_{ba}. \quad (2.34)$$

Las propiedades de la función  $F(t, \omega)$  [3] nos permiten hacer la sustitución  $\omega \rightarrow \tilde{\omega}$ . En particular, para valores elevados de tiempo  $t$  la función  $F(t, \tilde{\omega})$  tiene un máximo en  $\tilde{\omega} = 0$ , o lo que es lo mismo en  $\omega = \omega_{ba}$ , entonces, como las funciones  $A_0^2(\omega)$  y  $|M_{ba}(\omega)|^2$  varían lentamente con  $\omega = \omega_{ba}$ , saldrán de la integral y extenderemos los límites de la integral en  $\omega$  a  $\pm \infty$ . De esta forma tendremos:

$$|c_b^{(1)}(t)|^2 = 2 \frac{eA_0(\omega_{ba})}{m} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} F(t, \tilde{\omega}) d\omega, \quad (2.35)$$

y utilizando la siguiente propiedad:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(t, \omega) d\omega = t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{sen}^2 x}{x^2} dx = \pi t, \quad (2.36)$$

obtenemos:

$$|c_b^{(1)}(t)|^2 = 2\pi \frac{eA_0(\omega_{ba})}{m} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 t. \quad (2.37)$$

De la expresión anterior vemos cómo la probabilidad  $|c_b^{(1)}(t)|^2$  crece linealmente con el tiempo, definiendo pues el denominador “índice de transición” mediante absorción, denotado por  $W_{ba}$ , como:

$$W_{ba} = \frac{d}{dt} |c_b^{(1)}(t)|^2 = 2\pi \frac{eA_0(\omega_{ba})}{m} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2. \quad (2.38)$$

Si expresamos la ecuación (2.38) en función de la intensidad por unidad de frecuencia angular,  $I(\omega)$ , tendremos:

$$W_{ba} = \frac{4\pi^2}{m^2 c} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{I(\omega_{ba})}{\omega_{ba}^2} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2. \quad (2.39)$$

El índice de absorción de energía por átomo procedente de la radiación del campo viene dado por  $(\hbar\omega_{ba})W_{ba}$ .

Es conveniente definir una sección eficaz de absorción  $\sigma_{ba}$ , que estará definida como el índice de absorción de energía, por átomo, dividido por la intensidad  $I(\omega_{ba})$ . Tendremos:

$$\sigma_{ba} = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar^2}{m^2 \omega_{ba}} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2, \quad (2.40)$$

donde  $\alpha = (e^2/4\pi\epsilon_0)/\hbar c \cong 1/137$  es la constante de estructura fina. Debido a que el flujo incidente de fotones de frecuencia angular  $\omega_{ba}$  es obtenido dividiendo la intensidad  $I(\omega_{ba})$  por  $\hbar\omega_{ba}$ , tendremos que la sección eficaz  $\sigma_{ba}$  puede ser definida también como la probabilidad de transición por unidad de tiempo y por unidad atómica,  $W_{ba}$ , dividido por el flujo de fotones incidente. La sección eficaz  $\sigma_{ba}$  tiene las dimensiones de área y puede ser considerada como el área de un disco de material absorbente, situado perpendicularmente a la radiación, que absorbería el mismo número de fotones por segundo, de energía  $\hbar\omega_{ba}$ , que el átomo considerado.

### 2.3.2.2. Emisión estimulada.

Para calcular el índice de transición mediante emisión estimulada, volvemos a la expresión (2.31) y en particular al segundo término de la misma, que corresponde a una transición  $E_b \cong E_a - \hbar\omega$ , en la cual tiene lugar la emisión de un fotón de energía  $\hbar\omega$ . Entonces dicha transición  $b \rightarrow a$  correspondiente a una emisión estimulada de radiación por parte del átomo puede ser considerada como la inversa del proceso de absorción  $a \rightarrow b$  descrito en la sección anterior. Si llevamos a cabo el mismo procedimiento que para la absorción encontraremos que el índice de transición para la emisión estimulada,  $\overline{W}_{ab}$ , viene dado como:

$$\overline{W}_{ab} = \frac{4\pi^2}{m^2 c} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{I(\omega_{ba})}{\omega_{ba}^2} |\overline{M}_{ab}(\omega_{ba})|^2, \quad (2.41)$$

donde tendremos que:

$$\begin{aligned}\bar{M}_{ab} &= \left\langle \psi_a \left| \sum_{i=1}^N \left( e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \right) \right| \psi_b \right\rangle = \\ &= \int \psi_a^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \sum_{i=1}^N \left( e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \right) \psi_b(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N.\end{aligned}\quad (2.42)$$

Integrando por partes, y utilizando el hecho de que  $\hat{\epsilon} \cdot \vec{k} = 0$ , obtendremos que:

$$\bar{M}_{ab} = -M_{ba}^*, \quad (2.43)$$

y comparando (2.39) y (2.41) encontramos que:

$$\bar{W}_{ab} = W_{ba}. \quad (2.44)$$

Vemos como, sometidos al mismo campo de radiación, el número de transiciones que excita al átomo desde el estado  $a$  hasta el estado  $b$  es el mismo que el número de desexcitaciones del átomo desde el estado  $b$  hasta el estado  $a$ . Esta afirmación está de acuerdo con el denominado *principio de balance detallado*, que nos dice que en un recinto que contiene átomos y radiación en equilibrio la probabilidad de transición desde  $a$  hasta  $b$  es la misma que desde  $b$  a  $a$ , donde  $a$  y  $b$  son dos estados cualesquiera del átomo.

La sección eficaz correspondiente a la emisión estimulada  $\bar{\sigma}_{ab}$  puede ser definida análogamente a la sección eficaz para la absorción, dividiendo el índice de radiación de energía del átomo,  $(\hbar\omega_{ba})\bar{W}_{ab}$ , por la intensidad  $I(\omega_{ba})$ . Y a partir de (2.44) tendremos que:

$$\bar{\sigma}_{ab} = \sigma_{ba}. \quad (2.45)$$

Como ya se ha indicado en los apartados anteriores, a pesar de que los índices de transición  $W_{ba}$  y  $\bar{W}_{ab}$  son iguales, el fenómeno de la emisión estimulada será mucho



menos intenso que el de la absorción, ya que bajo condiciones de equilibrio la población inicial del nivel superior  $b$  es menor que la del nivel inferior de energía  $a$ , debido al factor de Boltzmann  $\exp(-\hbar\omega_{ba}/kT)$ . Sólo en el caso en el que se lleve a cabo una inversión de población de los dos niveles  $a$  y  $b$ , la emisión estimulada será el proceso dominante.

### 2.3.2.3. Emisión espontánea.

En electrodinámica cuántica, la parte del potencial vector que describe la absorción de un solo fotón desde el estado de  $N$  fotones con frecuencia comprendida entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$  y polarización  $\hat{\epsilon}$ , tiene la forma [3]:

$$\vec{A}_1 = \hat{\epsilon} \frac{N(\omega)\hbar}{2V\epsilon_0\omega} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t+\delta_\omega)}. \quad (2.46)$$

El índice de transición en el ámbito de la electrodinámica cuántica para la absorción viene dado en teoría de perturbaciones de primer orden como:

$$W_{ba} = \frac{4\pi^2}{m^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{N(\omega_{ba})\hbar}{V\omega_{ba}} |M_{ba}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba}). \quad (2.47)$$

Utilizando (2.44) e integrando en un rango de frecuencia angular alrededor de  $\omega_{ba}$  este resultado es idéntico a aquel dado mediante la expresión (2.39).

La parte del potencial vector que describe la creación de un fotón, y que añade un solo fotón al estado de  $N$  fotones, puede expresarse como:

$$\vec{A}_2 = \hat{\epsilon} \frac{(N(\omega)+1)\hbar}{2V\epsilon_0\omega} e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t+\delta_\omega)}, \quad (2.48)$$

y el índice de transición mediante emisión viene dado por:

$$\bar{W}_{ab} = \frac{4\pi^2}{m^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{[N(\omega_{ba})+1]\hbar}{V\omega_{ba}} |M_{ba}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba}). \quad (2.49)$$

Después de integrar en  $\omega$  esta expresión el resultado es idéntico al obtenido mediante un tratamiento semiclásico visto en el apartado anterior y dado mediante (2.41), donde  $N(\omega_{ba})+1$  es sustituido por  $N(\omega_{ba})$ . La aproximación semiclásica se caracteriza porque hemos despreciado 1 al compararlo con  $N(\omega_{ba})$ . Y esto equivale a despreciar el fenómeno de una emisión espontánea. En la ausencia de campo externo tendremos que  $N=0$  y el índice de transmisión para emisión espontánea de un fotón,  $W_{ab}^s$ , viene dado a partir de (2.49) como:

$$W_{ab}^s = \frac{4\pi^2}{m^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\hbar}{V\omega_{ba}} |M_{ba}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba}). \quad (2.50)$$

Lo que puede observarse experimentalmente es la emisión de un fotón en una dirección particular  $(\theta, \phi)$  en un elemento de ángulo sólido  $d\Omega$ . Para obtener el “índice” de transición “físico” debemos sumar la expresión (2.50) en el rango de estados fónicos permitidos en este intervalo. Para llevar a cabo dicha operación necesitaremos calcular la densidad de estados fónicos finales, de acuerdo con la denominada “Golden Rule” [3], dada por la expresión:

$$W_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{ba}|^2 \rho_b(E). \quad (2.51)$$

Consideraremos ahora que el volumen  $V$  es un cubo de lado  $L$  (de hecho la forma no importa cuando el volumen  $V$  posee unas dimensiones grandes) e imponemos las condiciones de contorno periódicas (todo el espacio va a ser dividido en cubos idénticos de volumen  $L^3$  cada uno de los cuales contiene un sistema físico idéntico). El potencial vector  $\vec{A}$  debe ser periódico con período  $L$  a lo largo de cada uno de los tres ejes cartesianos en la función  $(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}})$  contenida en la expresión (2.48) y que representa la función de onda del fotón emitido. Entonces tendremos que:

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad (2.52)$$

donde  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  son enteros, positivos o negativos, o cero. Ya que el valor de  $L$  es grande podremos tratar los números  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  como variables continuas, y el número de estados en el rango  $d\vec{k} = dk_x dk_y dk_z$  será:

$$dn_x dn_y dn_z = \frac{L}{2\pi}^3 dk_x dk_y dk_z = \frac{L}{2\pi}^3 k^2 dk d\Omega. \quad (2.53)$$

Expresado en términos de  $V = L^3$  y  $\omega = ck$ , el número de estados en el intervalo de frecuencia angular  $d\omega$  con direcciones de propagación contenidas en  $d\Omega$  será:

$$\rho_a(\omega) d\omega d\Omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega d\Omega. \quad (2.54)$$

Utilizando la expresión (2.32) del Capítulo 2 e integrando en la frecuencia angular  $\omega$  el índice de transición para la emisión de un fotón en un ángulo sólido  $d\Omega$  vendrá dado por:

$$W_{ab}^s(\Omega) d\Omega = \frac{\hbar}{2\pi m^2 c^3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \omega_{ba} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 d\Omega. \quad (2.55)$$

El índice de transición total será encontrado sumando cada una de las dos polarizaciones independientes del fotón, correspondientes a los vectores de polarización  $\hat{\epsilon}_\lambda$  ( $\lambda = 1, 2$ ) e integrando a todos los ángulos de emisión. Entonces tendremos:

$$W_{ab}^s = \frac{\hbar}{2\pi m^2 c^3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\Omega \sum_{\lambda=1}^2 \omega_{ba} |M_{ba}^\lambda(\omega_{ba})|^2, \quad (2.56)$$

donde  $M_{ba}^\lambda$  viene dada por la expresión (2.33), en la que hemos sustituido  $\hat{\epsilon}$  por  $\hat{\epsilon}_\lambda$ .

### 2.3.3. Aproximación dipolar eléctrica.

Hemos visto cómo las probabilidades de transición radiativa para los casos de absorción y emisión espontánea y estimulada dependen del elemento matricial  $M_{ba}$  entre los niveles  $a$  y  $b$ , que viene dado mediante la expresión (2.33):

$$\begin{aligned} M_{ab} &= \left\langle \psi_b \left| \sum_{i=1}^N \left( e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla}_{r_i} \right) \right| \psi_a \right\rangle = \\ &= \int \psi_b^* (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \sum_{i=1}^N \left( e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla}_{r_i} \right) \psi_a (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \end{aligned} \quad (2.33)$$

En muchos casos de interés práctico el elemento matricial  $M_{ba}$  puede ser simplificado desarrollando la exponencial  $\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_i)$  de la forma:

$$e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_i} = 1 + (i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_i) + \frac{1}{2!} (i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_i)^2 + \dots \quad (2.57)$$

En el caso de una transición óptica, la función de onda atómica se extiende a distancias del orden del primer radio de Borh del átomo, aproximadamente  $1 \text{ \AA}$ . Por otra parte, las longitudes de onda asociadas con las transiciones ópticas son del orden de varios cientos de Angstroms, tal que el correspondiente número de onda  $k = 2\pi/\lambda$  es del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Entonces la magnitud  $(kr)$  es pequeña para  $r < 1 \text{ \AA}$ , y podremos sustituir  $\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_i)$  por la unidad en la expresión (2.57), lo que equivale a despreciar el efecto de retardo en el átomo. Esta aproximación recibe el nombre de *aproximación dipolar eléctrica*, y se irá haciendo más imprecisa a medida que aumenta la frecuencia de la radiación, siendo inadecuada cuando se trata de transiciones de rayos-X. Utilizando pues esta aproximación la expresión (2.33), que representa al elemento matricial  $M_{ba}$  para el caso de absorción, viene a ser:

$$M_{ab} = \hat{\epsilon} \cdot \left\langle \psi_b \left| \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_{r_i} \right| \psi_a \right\rangle = \hat{\epsilon} \cdot \frac{i}{\hbar} \left\langle \psi_b \left| \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \right| \psi_a \right\rangle = \hat{\epsilon} \cdot \frac{im}{\hbar} \left\langle \psi_b \left| \sum_{i=1}^N \dot{\vec{r}}_i \right| \psi_a \right\rangle, \quad (2.58)$$

ya que  $\vec{p}_i = m\dot{\vec{r}}_i = -i\hbar\vec{\nabla}_i$ . Ahora, aplicando la ecuación de movimiento de Heisenberg:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[A, H], \quad (2.59)$$

(donde  $A$  es un operador mecánico-cuántico) a la variable dinámica  $\vec{r}_i$ , tendremos:

$$\sum_{i=1}^N \dot{\vec{r}}_i = (i\hbar)^{-1} \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i, H] = (i\hbar)^{-1} \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i, H], \quad (2.60)$$

con el hamiltoniano  $H$  ya definido anteriormente. Entonces:

$$\left\langle \psi_b \left| \sum_{i=1}^N \dot{\vec{r}}_i \right| \psi_a \right\rangle = (i\hbar)^{-1} \left\langle \psi_b \left| \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i H - H \vec{r}_i) \right| \psi_a \right\rangle = (i\hbar)^{-1} (E_b - E_a) \left\langle \psi_b \left| \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right| \psi_a \right\rangle, \quad (2.61)$$

o, en una notación más compacta:

$$\sum_{i=1}^N (\vec{p}_i)_{ab} = im\omega_{ba} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i)_{ba}, \quad (2.62)$$

donde:

$$\sum_{i=1}^N (\vec{p}_i)_{ba} = \left\langle \psi_b \left| \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \right| \psi_a \right\rangle = m \left\langle \psi_b \left| \sum_{i=1}^N \dot{\vec{r}}_i \right| \psi_a \right\rangle, \quad (2.63)$$

y

$$\sum_{i=1}^N (\vec{r}_i)_{ba} = \left\langle \psi_b \left| \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right| \psi_a \right\rangle, \quad (2.64)$$

considerando que  $(\vec{r}_i)_{ab}$  es el elemento matricial del vector de posición  $\vec{r}_i$  del electrón  $i$ -ésimo entre dos estados atómicos determinados  $a$  y  $b$ . Esto nos permitirá expresar el elemento matricial  $M_{ba}$ , elemento del cual depende la probabilidad de transición, de la forma:

$$M_{ba} = -\sum_{i=1}^N \frac{m\omega_{ba}}{\hbar} \hat{\epsilon} \cdot (\vec{r}_i)_{ba}. \quad (2.65)$$

El índice de transición mediante absorción en la aproximación dipolar eléctrica puede ser obtenido sustituyendo la expresión anterior (2.65) en la expresión (2.39), por lo que obtendremos:

$$W_{ba} = \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} I(\omega_{ba}) \left| \sum_{i=1}^N (\hat{\epsilon} \cdot (\vec{r}_i)_{ba}) \right|^2. \quad (2.66)$$

En este punto será conveniente introducir el denominado *momento dipolar eléctrico*:

$$\vec{D} = -\sum_{i=1}^N e\vec{r}_i, \quad (2.67)$$

y su elemento matricial:

$$\vec{D}_{ba} = -\sum_{i=1}^N e(\vec{r}_i)_{ba}, \quad (2.68)$$

en términos del cual la expresión (2.66) viene a ser:

$$W_{ba} = \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} I(\omega_{ba}) \left| \hat{\epsilon} \cdot \vec{D}_{ba} \right|^2. \quad (2.69)$$

Obsérvese que la magnitud  $\hat{\epsilon} \cdot \vec{D}_{ba}$  es la componente del momento dipolar eléctrico en la dirección  $\hat{\epsilon}$ , entre los estados  $b$  y  $a$ , y tendremos que distinguir dos casos:

- Cuando el operador  $\vec{D}_{ba}$  o  $(\vec{r}_i)_{ba}$  no se anula, caso en el que diremos que la transición está permitida radiativamente.
- Cuando el operador  $\vec{D}_{ba}$  o  $(\vec{r}_i)_{ba}$  se anula, caso en el que la transición está prohibida radiativamente.

Cuando la transición está prohibida los términos de orden superior del desarrollo (2.57), que corresponden a las transiciones dipolares magnéticas, cuadrupolares eléctricas, y así sucesivamente pueden no anularse, pero en este caso la probabilidad de que suceda dicha transición será mucho más pequeña que en el caso de las transiciones permitidas. Si  $M_{ba}$  en su forma (2.33) se anula diremos que la transición está estrictamente prohibida, pero puede tener lugar radiativamente mediante la emisión (o absorción) de dos fotones o mediante procesos de orden superior en la teoría de perturbaciones, ya que a la hora de hacer los cálculos hemos hecho uso de teoría de perturbaciones de primer orden. En el caso en el que la transición radiativa entre dos niveles de energía, con absorción o emisión de un fotón, esté estrictamente prohibida, dicha transición puede tener lugar a través de colisiones inelásticas con otros átomos o moléculas de la descarga.

### 2.3.4. Reglas de selección.

Hemos visto en el apartado anterior que cuando el denominado *momento dipolar* se anula la transición dipolar eléctrica radiativa entre dos estados de energía está prohibida. Ahora vamos a traducir esta condición a los cambios que se producen en los números cuánticos que caracterizan a cada uno de los niveles de energía cuando tiene lugar dicha transición.

Cada estado atómico es un autoestado o estado propio de los operadores  $\vec{J}^2$  y  $J_z$ , (donde  $\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{j}_i$  es el operador momento angular total), con números cuánticos  $J$  y  $M_J$ , respectivamente. Cada estado atómico será también un estado propio del operador paridad  $P$ , pero no necesariamente del operador momento angular orbital total

o momento angular de espín total. Además de los números cuánticos correspondientes a los operadores anteriores los estados pueden estar también especificados mediante otros números cuánticos, que dependerán del tipo de acoplamiento elegido, y que denotaremos ahora de forma general con la letra  $\gamma$ . De esta forma los números cuánticos correspondientes a los estados  $a$  y  $b$  pueden escribirse:

$$\begin{aligned} a &\rightarrow (\gamma, J, M_J) \\ b &\rightarrow (\gamma', J', M'_J), \end{aligned} \quad (2.70)$$

por lo que  $M_{ba}$  puede expresarse de la siguiente forma:

$$M_{ba} = -\sum_{i=1}^N \frac{m\omega_{ba}}{\hbar} \hat{\epsilon} \cdot \langle \gamma', J', M'_J | \vec{r}_i | \gamma, J, M_J \rangle. \quad (2.71)$$

Introduciendo la expresión del operador momento dipolar del átomo tendremos:

$$M_{ba} = -\frac{m\omega_{ba}}{\hbar e} \hat{\epsilon} \cdot \langle \gamma', J', M'_J | \vec{D} | \gamma, J, M_J \rangle. \quad (2.72)$$

El momento dipolar  $\vec{D}$  es un operador vectorial ya que, como puede verificarse fácilmente, obedece las siguientes relaciones de conmutación con el momento angular total  $\vec{J}$  [3]:

$$\begin{aligned} [J_x, D_x] &= [J_y, D_y] = [J_z, D_z] = 0 \\ [J_x, D_y] &= i\hbar D_z \quad [J_y, D_z] = i\hbar D_x \quad [J_z, D_x] = i\hbar D_y. \end{aligned} \quad (2.73)$$

Las componentes esféricas  $D_q$  ( $q = 0, \pm 1$ ) de  $\vec{D}$  estarán definidas tal que:

$$D_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(D_x + iD_y) = |\vec{D}| \frac{4\pi}{3}^{1/2} Y_{1,1}(\alpha, \beta)$$



$$\begin{aligned}
 D_0 = D_z &= |\vec{D}| \frac{4\pi}{3}^{1/2} Y_{1,0}(\alpha, \beta) \\
 D_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(D_x - iD_y) = |\vec{D}| \frac{4\pi}{3}^{1/2} Y_{1,-1}(\alpha, \beta),
 \end{aligned}
 \tag{2.74}$$

donde  $(\alpha, \beta)$  son los ángulos polares del vector  $\vec{D}$ . De forma equivalente tendremos que las componentes esféricas del vector  $\hat{\varepsilon}$ , denotadas como  $\varepsilon_q$ , vienen dadas como:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\varepsilon}_x + i\hat{\varepsilon}_y) \\
 \varepsilon_0 &= \hat{\varepsilon}_z \\
 \varepsilon_{-1} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\varepsilon}_x - i\hat{\varepsilon}_y).
 \end{aligned}
 \tag{2.75}$$

Entonces el producto escalar  $\hat{\varepsilon} \cdot \vec{D}$  puede ser expresado en componentes esféricas como:

$$\hat{\varepsilon} \cdot \vec{D} = \sum_{q=0,\pm 1} \varepsilon_q^* D_q.
 \tag{2.76}$$

A continuación pasamos a aplicar el teorema de Wigner-Eckart [3], que nos establece que los elementos matriciales de un operador vectorial, en este caso el operador momento dipolar  $\vec{D}$ , con respecto a los autoestados de  $\vec{J}^2$  y  $J_z$ , sólo dependen de  $M_J$ ,  $M'_J$  y  $q$  a través del coeficiente de Clebsch-Gordan  $\langle J1M_J q | J'M'_J \rangle$ .

Tendremos pues que:

$$\langle \gamma', J', M'_J | D_q | \gamma, J, M_J \rangle = \frac{1}{\sqrt{2J'+1}} \langle J1M_J q | J'M'_J \rangle \langle \gamma', J' || \vec{D} || \gamma, J \rangle,
 \tag{2.77}$$

donde el elemento de matriz reducido  $\langle \gamma', J' || \vec{D} || \gamma, J \rangle$  es independiente de  $M_J$ ,  $M'_J$  y  $q$ . El coeficiente de Clebsch-Gordan  $\langle J1M_J q | J'M'_J \rangle$  se anula a menos que se verifique:

$$\begin{aligned}
 (a) \quad & M_J + q = M'_J \\
 (b) \quad & |J - 1| \leq J' \leq J + 1 \\
 (c) \quad & J + J' \geq 1.
 \end{aligned}
 \tag{2.78}$$

Entonces, a partir de las condiciones anteriores tendremos determinadas las reglas de selección para las transiciones radiativas dipolares eléctricas, que vendrán dadas por:

$$\bullet \quad \Delta M_J = 0, \pm 1 \text{ (excepto la transición } M_J = 0 \rightarrow M'_J = 0 \text{ si } \Delta J = 0) \tag{2.79}$$

$$\bullet \quad \Delta J = 0, \pm 1 \text{ (donde la transición } J = 0 \leftrightarrow J' = 0 \text{ no está permitida)} \tag{2.80}$$

de tal forma que si no se verifican estas reglas la transición radiativa no estará permitida.

Por otra parte también tenemos que los estados atómicos son estados propios del operador paridad. El operador dipolar eléctrico  $\vec{D}$  tiene paridad impar, de tal forma que si se lleva a cabo un cambio de paridad dicho vector  $\vec{D}$  cambia de signo, y tendremos que el elemento matricial dipolar se anula a menos que los estados  $a$  y  $b$  tengan paridad opuesta, lo que equivale a decir que las transiciones dipolares eléctricas pueden tener lugar sólo entre estados  $\gamma JM$  y  $\gamma' J' M'$  con distinta paridad, pasando de un estado par a otro impar, o viceversa. Esta afirmación es conocida como *Regla de Laporte*. El caso más usual es aquel en el que sólo cambia el orbital de un electrón del átomo. Si el orbital viene caracterizado por el número cuántico momento angular  $l_j$  tendremos que para que la transición radiativa esté permitida debe verificarse  $\Delta l_j = \pm 1$ , no estando permitido el caso  $\Delta l_j = 0$ .

Resumiendo tendremos que las reglas de selección para las transiciones dipolares eléctricas vienen dadas en la Tabla {2.1}, condiciones que deben verificarse para que las transiciones estén permitidas. Estas reglas que acabamos de presentar son válidas para todo tipo de acoplamientos, se denominan “*reglas fuertes*” y se aplican siempre, independientemente del tipo de acoplamiento considerado en el átomo.

Para calcular las reglas de selección correspondientes a cada uno de los tipos de acoplamiento que hemos visto en el Capítulo 1, expresaremos los niveles de energía de la transición en función de los números cuánticos característicos de cada acoplamiento y llevaremos a cabo un desarrollo similar al expuesto anteriormente. Obtendremos de este modo cómo pueden cambiar los números cuánticos de los niveles de energía cuando se produce una transición entre ellos, y veremos cuando un cambio en dichos números cuánticos va a estar o no permitido.

Número cuántico	Regla de selección	Excepciones
$\Delta M_J$	$0, \pm 1$	Excepto $M_J = 0 \rightarrow M'_J = 0$ si $\Delta J = 0$
$\Delta J$	$0, \pm 1$	Excepto $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$
$\Delta l_j$	$\pm 1$ (para colisiones de un sólo electrón del átomo)	

**Tabla {2.1}.** Reglas de transición “fuertes” para las transiciones dipolares eléctricas.

### 2.3.4.1. Reglas de selección para el acoplamiento L-S.

Cuando la interacción espín-órbita es débil, el acoplamiento Russell-Saunders o acoplamiento L-S es una aproximación precisa, en la que tanto el momento angular orbital total como el momento angular de espín total se conservan.

En este caso los números cuánticos que se utilizan para caracterizar cada uno de los niveles de energía serán  $J$ ,  $L$ ,  $S$  y  $M_J$ , de tal forma que el elemento matricial dado por (2.65) será expresado tal que:

$$M_{ba} = -\frac{m\omega_{ba}}{\hbar e} \hat{\epsilon} \cdot \langle J', L', S', M'_J | \vec{D} | J, L, S, M_J \rangle. \quad (2.81)$$

Ya que el operador  $\bar{D}$  es independiente del espín, tendremos que:

$$\langle J', L', S', M'_J | \bar{D} | J, L, S, M_J \rangle = \delta_{SS'} \langle J', L', S', M'_J | \bar{D} | J, L, S, M_J \rangle. \quad (2.82)$$

Y aplicando las propiedades correspondientes a dichos elementos matriciales, de forma similar a como se ha hecho anteriormente [5], obtendremos las siguientes reglas de selección:

- Regla de Laporte, los dos niveles de la transición deben tener paridades opuestas.
- Reglas correspondientes al momento angular total y su proyección:

$$\Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (\text{excepto la transición } M_J = 0 \rightarrow M'_J = 0 \text{ si } \Delta J = 0) \quad (2.79)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{donde la transición } J = 0 \leftrightarrow J' = 0 \text{ no está permitida}) \quad (2.80)$$

- Reglas de selección de las transiciones dipolares eléctricas propias del acoplamiento L-S:

$$\Delta L = L - L' = 0, \pm 1 \quad (L = 0 \leftrightarrow L' = 0 \text{ no está permitida}). \quad (2.83)$$

$$\Delta S = S - S' = 0 \quad (\text{Las transiciones de intercombinación están prohibidas}). \quad (2.84)$$

### 2.3.4.2. Reglas de selección para el acoplamiento $j-j$ .

En el extremo opuesto al acoplamiento anterior encontramos el acoplamiento  $j-j$ , caso en el que la interacción espín-órbita es predominante frente a la interacción electrostática de los electrones.

En este caso, y como vimos en el Capítulo 1, los niveles de energía están caracterizados por los números cuánticos momento angular total de cada electrón de la

configuración,  $(j_1, j_2, \dots, j_N)$ , así como por los números cuánticos  $J$  y  $M_J$ . En este caso tendremos las siguientes reglas de selección:

- Reglas propias del acoplamiento  $j-j$ :

$$\Delta j = 0, \pm 1 \text{ para el electrón que efectúa la transición, excepto } j = 0 \leftrightarrow j' = 0. \quad (2.85.a)$$

$$\Delta j = 0 \text{ para los demás.} \quad (2.85.b)$$

Y tendremos pues también para este tipo de acoplamiento las denominadas “reglas fuertes”, también vistas en el caso anterior.

### 2.3.4.3. Reglas de selección para el acoplamiento intermedio o acoplamiento $j-l$ .

Cuando tanto las interacciones espín-órbita como las interacciones electrostáticas de los electrones son del mismo orden de magnitud, caso de los átomos con un valor medio de  $Z$ , nos encontramos con el denominado acoplamiento intermedio.

En este caso los números cuánticos que caracterizan los niveles de energía serán  $J_c$ , que ya vimos que se trataba del número cuántico correspondiente al operador momento angular total del *core*, y  $K$ , que es el número cuántico correspondiente al operador resultante de acoplar  $\vec{J}_c$  con el momento angular orbital del electrón que se encuentra en una capa superior. Y como en los casos anteriores, los niveles de energía también vendrán caracterizados por los números  $J$  y  $M_J$ .

En este caso las reglas de selección correspondientes a las transiciones dipolares eléctricas vendrán dadas como sigue:

- Reglas propias del acoplamiento intermedio:

$$\Delta J_c = 0. \quad \text{Los electrones del "core" no se mueven.} \quad (2.86)$$

$$\Delta K = 0, \pm 1. \quad (2.87)$$

Esta última regla no se verifica a menudo, pero nos puede suministrar información acerca de la intensidad relativa de las líneas que se emiten o se absorben, ya que una línea permitida siempre va a ser más intensa que una línea prohibida. Y tendremos también en este caso las denominadas "*reglas fuertes*", válidas independientemente del acoplamiento considerado. Las reglas de selección consideradas para los tres tipos de acoplamiento señalados se resumen en la Tabla {2.2}.

Tipo de acoplamiento	Número cuántico	Regla de selección	Excepciones
<b>Acoplamiento L-S</b>	$\Delta L$	$0, \pm 1$	$L = 0 \leftrightarrow L' = 0$
	$\Delta S$	0	
	$\Delta M_J$	$0, \pm 1$	$M_J = 0 \rightarrow M'_J = 0$ si $\Delta J = 0$
	$\Delta J$	$0, \pm 1$	$J = 0 \leftrightarrow J' = 0$
	$\Delta I_j$	$\pm 1$	
<b>Acoplamiento j-j</b>	$\Delta j$ para el electrón que efectúa la transición	$0, \pm 1$	$j = 0 \leftrightarrow j' = 0$
	$\Delta j$ para los demás electrones	0	
	$\Delta M_J$	$0, \pm 1$	$M_J = 0 \rightarrow M'_J = 0$ si $\Delta J = 0$
	$\Delta J$	$0, \pm 1$	$J = 0 \leftrightarrow J' = 0$
	$\Delta I_j$	$\pm 1$	
<b>Acoplamiento j-l</b>	$\Delta J_c$	0	
	$\Delta K$	$0, \pm 1$	
	$\Delta M_J$	$0, \pm 1$	$M_J = 0 \rightarrow M'_J = 0$ si $\Delta J = 0$
	$\Delta J$	$0, \pm 1$	$J = 0 \leftrightarrow J' = 0$
	$\Delta I_j$	$\pm 1$	

**Tabla {2.2}.** Reglas de selección para las transiciones dipolares eléctricas, según distintos tipos de acoplamiento en el átomo.

### 2.3.5. Transiciones cuadrupolares eléctricas y dipolares magnéticas.

La mayor parte de las líneas espectrales observadas proceden de transiciones dipolares eléctricas. Pero como ya indicábamos, si una transición está prohibida por las reglas de selección dipolares eléctricas las transiciones eléctricas de orden superior y magnéticas pueden también ser observadas bajo circunstancias especiales. Estas interacciones proceden de los términos de grado superior del desarrollo (2.57), correspondientes a las interacciones de mayor orden del átomo con el campo electromagnético, términos que habían sido despreciados en el caso de la aproximación dipolar. Estas líneas suelen observarse fundamentalmente en emisión, y pueden también describirse utilizando las transiciones de probabilidad  $a_{ba}$  y  $A_{ba}$  vistas anteriormente, pero en este caso teniendo en cuenta los términos de ordenes superiores despreciados en la expresión (2.57). Sin embargo dentro de estas interacciones de mayor orden las transiciones más comunes son aquellas que corresponden a las emisiones dipolares magnéticas y cuadrupolares eléctricas, dadas por el segundo orden del desarrollo, sustituyendo en este caso el operador momento dipolar eléctrico por el operador momento dipolar magnético o el operador momento cuadrupolar eléctrico, respectivamente, a la hora de calcular las probabilidades de transición y las denominadas reglas de selección. Estas transiciones correspondientes a órdenes superiores suelen ser de interés para el caso de átomos altamente ionizados.

Considerando la dependencia con la longitud de onda podría decirse que las transiciones cuadrupolares eléctricas son más importantes a medida que disminuye la longitud de onda, mientras que inversamente, las transiciones dipolares magnéticas son más importantes en el caso de las radiofrecuencias.

En cuanto a las reglas de selección para estas transiciones de órdenes superiores, en lo que respecta a la paridad, y contrariamente a lo visto en el caso de las transiciones dipolares eléctricas, las transiciones dipolares magnéticas y cuadrupolares eléctricas sólo estarán permitidas cuando en dichas transiciones no haya cambio de paridad, y los dos niveles de la transición sean ambos par o impar ( $\Delta l_j = 0, \pm 2, \dots$ ).

En referencia a las reglas correspondientes a los números cuánticos  $J$  y  $M_J$ , en el caso de las transiciones dipolares magnéticas son las mismas que para el caso de las transiciones dipolares eléctricas. Sin embargo para las transiciones cuadrupolares eléctricas tendremos que  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ , con  $J + J' \geq 2$ , y la variación de  $M_J$ , de la misma forma que para todos los demás tipos de transiciones, dependerá de la polarización de la luz emitida [5]. Estas reglas se recogen resumidas en la Tabla {2.3}.

Si volvemos a considerar cada uno de los tipos de acoplamiento tendremos que hay reglas que cambian y reglas que permanecen iguales. Por ejemplo, en el caso del acoplamiento L-S las transiciones cuadrupolares eléctricas de intercombinación siguen prohibidas, mientras que las reglas de selección del número cuántico  $L$  van a cambiar [5, 6].

La probabilidad correspondiente a una transición dipolar magnética es cinco órdenes de magnitud menor que aquella correspondiente a la transición dipolar eléctrica, y en el caso de una transición cuadrupolar eléctrica la probabilidad será ocho órdenes de magnitud menor. En el caso en el que una transición esté permitida tanto por radiación dipolar magnética como por radiación cuadrupolar eléctrica, la probabilidad de transición vendrá dada por la suma de la probabilidad de ambas radiaciones más unos términos de interferencia que se ponen de manifiesto cuando los distintos componentes  $M_J$  de la línea son separados por el efecto Zeeman.

Debido a que estas transiciones de ordenes superiores presentan una menor probabilidad son consideradas como transiciones “*prohibidas*”, mientras que las transiciones dipolares eléctricas son calificadas como “*permitidas*”. Pero este calificativo de “*prohibido*” puede ser considerado como relativo, ya que dichas transiciones prohibidas pueden ser observadas bajo ciertas condiciones, como sucede por ejemplo en ciertas líneas procedentes de la corona solar, o en algunas líneas procedentes del oxígeno disociado en ciertas capas de la atmósfera. Sin embargo, las líneas “*prohibidas*” más observadas son aquellas en las que el nivel superior de energía es denominado *metaestable*, que es un nivel en el que no hay transiciones dipolares eléctricas permitidas por las reglas de selección hacia los estados de energía inferiores. A este tipo de niveles vamos a dedicarle los últimos apartados de este capítulo.



Transiciones	Número cuántico	Regla de selección	Excepciones
<b>Transiciones DIPOLARES MAGNÉTICAS</b>	$\Delta l_j$	$0, \pm 2$	
	$\Delta M_j$	$0, \pm 1$	Excepto $M_j = 0 \rightarrow M'_j = 0$ si $\Delta J = 0$
	$\Delta J$	$0, \pm 1$	Excepto $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$
<b>Transiciones CUADRUPOLES ELÉCTRICAS</b>	$\Delta l_j$	$0, \pm 2$	
	$\Delta M_j$	$0, \pm 1, \pm 2$ en función de la polarización de la luz emitida [5]	
	$\Delta J$	$0, \pm 1, \pm 2$ con $J + J' \geq 2$	

**Tabla {2.3}.** Reglas de transición “fuertes” para las transiciones dipolares magnéticas y cuadrupolares eléctricas.

## 2.4. Niveles metaestables.

Como acabamos de señalar los niveles metaestables son aquellos niveles de energía que no están conectados con los niveles inferiores mediante ninguna transición dipolar eléctrica, denominadas transiciones permitidas. Dicho de otro modo, también podría decirse que los niveles metaestables son los niveles superiores de aquellas transiciones que hemos calificado como prohibidas. Los átomos en estado metaestable pueden desexcitarse radiativamente mediante la emisión de un fotón por los mecanismos radiativos de órdenes superiores, que ya hemos visto que presentan una probabilidad de pequeña magnitud. Sin embargo dicha desexcitación tendrá lugar principalmente mediante colisiones inelásticas, cediendo la energía a aquellos átomos o moléculas que intervienen en dichas colisiones.

Los metaestables en las descargas son importantes por varias razones. Debido a su energía de excitación estos niveles constituyen una reserva de energía, y son muy activos químicamente, interaccionando con átomos y moléculas a los que excitan,

disocian o ionizan, ya que los metaestables proporcionan un estado intermedio eficiente para la ionización “*two-step*” del átomo en el estado fundamental. En general en una descarga la energía es suministrada a los electrones por el campo eléctrico aplicado, y estos electrones transmiten la energía a los átomos neutros de la descarga, excitándolos a través de colisiones. Parte de esta energía de excitación es perdida mediante radiación pero otra parte queda almacenada en los estados metaestables, que transmitirán esta energía a otras partículas. Debe pues decirse que la presencia de los estados metaestables altamente activos en la descarga es un efecto de no-equilibrio en la misma.

Al comienzo del capítulo vimos que el tiempo de vida natural de un nivel  $b$  venía dado por:

$$\tau_b = \sum_a A_{ba}^{-1}, \quad (2.9)$$

donde  $A_{ba}$  denotaba la probabilidad de transición de dicho nivel  $b$  hacia cualquier nivel de energía inferior  $a$  mediante la emisión espontánea de un fotón. Como en el caso de los niveles metaestables, el valor de  $A_{ba}$  es muy pequeño ya que la transición radiativa sólo puede tener lugar mediante mecanismos de baja probabilidad. Tendremos así que el tiempo de vida natural de este tipo de niveles es muy elevado, llegando a ser ocho órdenes de magnitud superior a los valores típicos de los niveles no metaestables.

Por todo lo señalado anteriormente puede decirse que los metaestables pueden jugar un papel importante en la cinética de los gases, tanto neutros como ionizados, ya que como ya se ha dicho, actúan como una reserva de energía, que puede utilizarse para producir reacciones endotérmicas tales como disociación o ionización.

Los metaestables más conocidos son aquellos correspondientes a los gases nobles, y nuestro interés va a centrarse en los niveles metaestables del argón, gas con el que hemos trabajado en el laboratorio. Vamos a ver a continuación, y siguiendo las reglas de selección presentadas en los apartados anteriores, por qué dichos niveles del

argón que pertenecen a la configuración  $3p^54s$  son metaestables y cuáles son las transiciones que pueden tener lugar entre dichos niveles y el estado fundamental. Vamos a hacer uso de la notación Russell-Saunders, propia del acoplamiento L-S, que es la notación más utilizada, a pesar de que, como se vio en el Capítulo 1, la notación apropiada para el argón es aquella de Racah correspondiente al acoplamiento intermedio. Tendremos pues que el nivel fundamental viene denotado como  $^1S_0$ , mientras que los cuatro niveles de energía correspondientes a la configuración  $3p^54s$  vienen denotados como  $^3P_2$  ( $1s_5$ ) (11.55 eV sobre el fundamental),  $^3P_1$  ( $1s_4$ ) (11.62 eV),  $^3P_0$  ( $1s_3$ ) (11.71 eV) y  $^1P_1$  ( $1s_2$ ) (11.83 eV).

En todas las transiciones desde cada uno de estos niveles hasta el estado fundamental se verifica la regla de Laporte, ya que todos los niveles de la configuración  $3p^54s$  presentan paridad opuesta al fundamental, teniendo lugar las siguientes transiciones:

- $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ 
  - $\Delta J = +1$ , se verifica.
  - $\Delta S = 0$ , se verifica.
  - $\Delta L = 1$ , se verifica.

Todas las reglas de selección se satisfacen, por tanto el estado  $^1P_1$  es un *estado resonante*, conectado radiativamente con el estado fundamental.

- $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ 
  - $\Delta J = 0$ ,  $J = 0 \rightarrow J = 0$ , prohibido.
  - $\Delta S = 1$ , prohibido.
  - $\Delta L = 1$ , se verifica.

Puede pues decirse que esta transición debe estar prohibida y que por tanto  $^3P_0$  es un *nivel metaestable*.

- ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ 
  - $\Delta J = +1$ , se verifica.
  - $\Delta S = 1$ , prohibido.
  - $\Delta L = 1$ , se verifica.

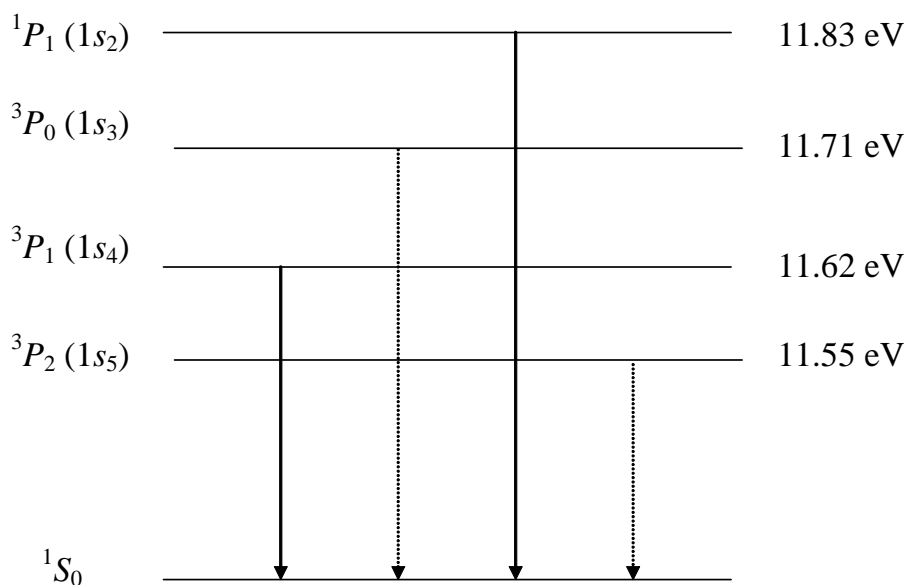
La transición debería estar prohibida porque  $\Delta S = 1$ , pero se considera que el estado  ${}^3P_1$  es un *estado resonante*, conectado radiativamente con el estado fundamental (recordemos que el acoplamiento  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  no es totalmente apropiado para el argón).

- ${}^3P_2 \rightarrow {}^1S_0$ 
  - $\Delta J = +2$ , prohibido.
  - $\Delta S = 1$ , prohibido.
  - $\Delta L = 1$ , se verifica.

Puede decirse que esta transición debe estar prohibida y que por tanto el nivel  ${}^3P_2$  es un *nivel metaestable*, ya que no está conectado radiativamente con el estado fundamental. En la figura {2.2} pueden verse las transiciones que acabamos de estudiar.

Ya hemos visto que de los cuatro niveles de la configuración  $3p^5 4s$  del argón, dos son niveles resonantes, y otros dos son niveles metaestables. Sin embargo, la situación de estos niveles es un tanto especial. Los dos niveles metaestables  ${}^3P_2 (1s_5)$  y  ${}^3P_0 (1s_3)$  están separados por una diferencia de energía de 0.175 eV, y se encuentran entre los dos estados resonantes,  ${}^3P_1 (1s_4)$  a 0.075 eV sobre  ${}^3P_2 (1s_5)$ , y  ${}^1P_1 (1s_2)$  a 0.105 eV sobre  ${}^3P_0 (1s_3)$ . Debido a la pequeña diferencia de energía existente entre cada uno de estos cuatro niveles, los dos estados metaestables van a estar a menudo acoplados mediante colisiones con los dos estados resonantes. Los tiempos de vida aparentes de estos niveles metaestables van a decrecer debido a la emisión resonante de las líneas que proceden de los niveles radiativos; sin embargo, debido a la elevada densidad de átomos en el estado fundamental, estas líneas pueden ser reabsorbidas por el gas, aumentando el tiempo de vida aparente de los niveles resonantes. De esta forma

los cuatro niveles de la configuración presentan un tiempo de vida mayor, y a los cuatro niveles se les puede calificar con el apelativo de pseudometastables.



**Figura {2.2}.** Niveles de energía de la configuración  $3p^5 4s$  del argón, donde pueden observarse las transiciones radiativas permitidas hacia el estado fundamental  $1S_0$ .

De esta forma el objetivo principal de nuestro trabajo ha sido el de conocer las poblaciones de estos cuatro niveles en nuestro plasma de argón generado por microondas (MIP) a alta presión, estudiar el papel de estos niveles en nuestra descarga, y ver en qué condiciones las reacciones en las que intervienen son predominantes frente a otros mecanismos. A continuación vamos a presentar algunas de las aplicaciones que presentan estos niveles en distintos tipos de descargas para diferentes condiciones experimentales.

## 2.5. El papel de los estados metaestables en la cinética del plasma.

Los estados metaestables de los átomos, debido a las características propias de estos niveles, juegan un papel muy importante en los diferentes mecanismos (cinética interna) que tienen lugar en el plasma. Los distintos mecanismos en los que los metaestables pueden intervenir son, entre otros, los de excitación e ionización de átomos de la descarga o de analitos introducidos en la misma, generación de inversión de población de dos niveles atómicos para conseguir la emisión de radiación láser, mecanismos de extinción y de creación de la descarga, de deposición, etc. A continuación haremos una revisión bibliográfica de los trabajos realizados por diversos autores sobre el estudio del papel jugado por los metaestables en distintos procesos.

### a) Excitación e ionización de átomos que componen el gas plasmógeno.

Los niveles metaestables de un átomo pueden jugar un papel fundamental en los distintos mecanismos de excitación e ionización en plasmas de baja temperatura. Varios factores contribuyen a que dichos niveles tengan este importante papel en las descargas. En primer lugar los metaestables son niveles excitados, por lo que sólo se necesita una pequeña cantidad de energía (algunos eV) para reexcitarlos a un nivel superior e incluso para ionizar dichos átomos, comparado con la cantidad de energía que sería necesaria para excitarlos o ionizarlos desde el nivel fundamental (15,75eV en el caso del argón). A esto agregamos que en un plasma típico de baja temperatura existe un mayor número de electrones a bajas energías que a energías superiores a 15 eV. En segundo lugar el valor de la sección eficaz de excitación de ciertos niveles espectrales a partir de los metaestables puede llegar a ser varios órdenes de magnitud superior a la sección eficaz de excitación desde el estado fundamental. Por otra parte hay que añadir también los elevados tiempos de vida media de estos niveles, ya que ambos metaestables,  $^3P_0 (1s_3)$  y  $^3P_2 (1s_5)$ , presentan tiempos de vida del orden de 1,3 y 38 segundos, respectivamente [7], por lo que constituyen una reserva de energía en la descarga. Los dos niveles resonantes correspondientes a la misma configuración  $^1P_1 (1s_2)$  y  $^3P_1 (1s_4)$ , que pueden

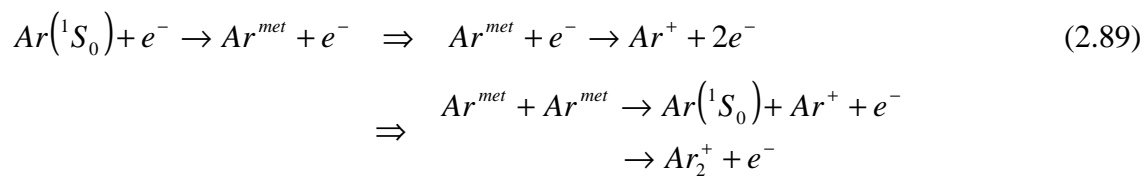
decaer radiativamente hasta el fundamental, presentan en cambio tiempos de vida media menores, del orden de 2,0 y 4,8 nanosegundos, respectivamente. Sin embargo en algunos tipos de descargas, y debido al atrapado de radiación (“*trapping*”), estos tiempos pueden aumentar hasta llegar a ser del orden de los que presentan los niveles metaestables [8]. De esta forma los niveles resonantes pueden contribuir igualmente al mantenimiento de la descarga. Esta combinación de factores permite que estos niveles del argón contribuyan significativamente en los procesos de ionización y de excitación de este tipo de plasmas, incluso en el caso en el que la población de los metaestables represente un pequeño porcentaje de la población total de las especies presentes en el mismo.

A continuación vamos a hacer referencia a algunos trabajos donde se pone de manifiesto lo expuesto anteriormente para distintos tipos de descargas y de condiciones experimentales.

En primer lugar podemos considerar el trabajo de Ferreira *et al.* (1985) [9] en el que se estudia la contribución de los dos niveles metaestables y los dos niveles resonantes a la ionización en una columna positiva de argón a baja presión, estudio realizado experimental y teóricamente. Se demuestra que en dicha descarga la ionización directa, desde el estado fundamental, dada por la reacción:



es predominante sólo para valores de presión del gas y de la intensidad de corriente suficientemente bajos. Cuando tiene lugar un aumento de estas magnitudes vendrá a ser predominante la denominada ionización por etapas (*step-wise ionization*) desde los niveles metaestables, representada mediante las siguientes reacciones:



Además se tiene que el campo de mantenimiento de la descarga debe ser tanto mayor, para mantener el par ión-electrón, cuanto menor sea la contribución de los mecanismos de la descarga para mantener dichos pares. Por tanto estos mecanismos de ionización desde los metaestables influyen en el valor del campo de mantenimiento de la descarga, que será menor que el que habría si fuese predominante la ionización desde el estado fundamental, hecho que ha sido constatado teórica y experimentalmente [9].

Este mismo fenómeno se pone de manifiesto para el caso de los plasmas generados mediante ondas de superficie, también a baja presión, para el caso de una columna de helio en el trabajo realizado por Berndt *et al.* (1994) [10]. Del mismo modo que en el caso anterior, esta investigación se llevó a cabo de forma experimental mediante métodos espectroscópicos de emisión y de absorción, y teóricamente mediante un modelo colisional radiativo, estudiando la tendencia de dichos procesos a lo largo de la descarga. Igualmente estos autores obtuvieron que la contribución a la ionización por etapas en las que intervenían los niveles metaestables se hacía más significativa cuando aumentaba la presión, comprobando que dicha contribución decrecía a medida que se producía un alejamiento de la posición de acoplamiento de la energía al plasma. Este comportamiento daba lugar a que el campo eléctrico aumentara ligeramente al final del mismo haciendo mayor la contribución de la ionización directa desde el nivel fundamental, ya que el índice de ionización total se mantenía prácticamente constante a lo largo de la columna. Entonces paradójicamente se tuvo que el campo eléctrico y la “*temperatura*” (energía media) de la FDEE presentaban un valor mínimo al comienzo de la columna, que es donde la energía de la onda de superficie es mayor, tendencia producida por el papel que estaban desempeñando los metaestables en la descarga. De esta forma encontraron que la energía media necesaria para mantener un par electrón-ión  $\theta$  era menor al comienzo de la descarga, ya que en esta zona es mayor la contribución a la ionización desde el nivel metaestable, por lo que en esta zona se requería menos energía para el mantenimiento del plasma.

Hemos hablado de la ionización de las especies del argón desde estos niveles ya excitados. Pero en los trabajos mencionados también se tiene en cuenta que las emisiones de radiación que tienen lugar en las descargas pueden proceder de ciertos



niveles superiores que pueden ser también excitados mediante colisiones con los electrones a partir de los niveles metaestables, por medio de la siguiente reacción:



Se verifica pues que un cambio significativo en la población de los metaestables puede afectar también a la intensidad de la radiación emitida desde niveles así excitados.

Para comprobar la importancia de la excitación de ciertos niveles atómicos a partir de los niveles metaestables Boffard *et al.* (1999) [7] realizaron medidas de las secciones eficaces de excitación mediante impacto electrónico desde los niveles metaestables del argón hasta los niveles superiores de la configuración  $3p^5 4p$ . La experiencia consistió en generar un haz de átomos metaestables que eran excitados hacia niveles superiores mediante un haz de electrones, y mediante la emisión de radiación desde estos niveles se obtenía información para determinar las secciones eficaces correspondientes a dichas transiciones. En dicho trabajo se compararon los valores de las secciones eficaces de excitación desde los niveles metaestables y los correspondientes a la excitación de los mismos niveles desde el estado fundamental, y se encontró que los primeros pueden llegar a ser varios órdenes de magnitud superiores a los segundos. Buscando una explicación a este hecho se llegó a la conclusión de que podía deberse a dos factores. Por un lado y con respecto a la multiplicidad, se tiene que el nivel fundamental es un estado singlete, mientras que los metaestables son en general estados tripletes, y ya se ha visto anteriormente que para que la transición cumpla las reglas de selección dipolares eléctricas el valor del espín debe conservarse, lo que sucederá en las transiciones desde los metaestables. Y con respecto a la paridad tendremos que el nivel fundamental es par, y los niveles metaestables son impares, mientras que los niveles superiores de la configuración  $3p^5 4p$  presentan paridad par. Como ya indicamos, si el nivel inferior y superior de la transición presentan paridades opuestas dicha transición puede estar permitida, y la sección eficaz será de mayor magnitud, lo que sucede en este caso cuando la excitación tiene lugar desde los niveles metaestables.

Basándose en la regla de selección  $\Delta J = 0, \pm 1$  (excepto  $J = 0 \rightarrow J = 0$ ) para las transiciones dipolares eléctricas los autores anteriormente mencionados intentaron buscar una explicación a la magnitud y al comportamiento de las secciones eficaces encontradas desde los niveles metaestables. Comprobaron que cuando varía la energía electrónica, la tendencia de dichas secciones eficaces es diferente dependiendo de si la excitación desde el nivel metaestable está permitida o no mediante dicha regla de selección. Aquellas secciones eficaces correspondientes a una transición permitida mediante dicha regla se mantenían prácticamente constantes cuando aumentaba la energía. Sin embargo en el caso de transiciones no permitidas la sección eficaz alcanzaba un máximo y posteriormente tendían a disminuir cuando se producía un aumento de la energía de los electrones responsables de la excitación.

Por ejemplo la excitación desde el nivel metaestable  $4s^3P_0 (1s_3)(J=0)$  hacia los niveles superiores con  $J=2,3,\dots$ (caso de los niveles  $4p^3P_0 (2p_3), 4p^1D_2 (2p_6), 4p^3D_2 (2p_8)$  y  $4p^3D_3 (2p_9)$ ) eran despreciables comparadas con las excitaciones dipolares desde el nivel  $4s^3P_2 (1s_5) (J=2)$ , ya que estas segundas sí verifican la regla señalada. Si se trata de la excitación hacia niveles con  $J=1$  (caso de los niveles  $4p^3P_1 (2p_2), 4p^3P_2 (2p_4)$ ) ambos niveles metaestables contribuían aproximadamente de la misma forma, ya que en ambos casos se tiene  $\Delta J = 1$ , cambio que está permitido. La menor contribución aparecía cuando la excitación tenía lugar desde uno de los dos niveles metaestables hasta un nivel superior con  $J=0$  (ahora el caso del nivel  $4p^1P_1 (2p_5)$ ) ya que en este caso no existe ninguna transición dipolar eléctrica permitida desde ninguno de los dos metaestables hasta dicho nivel, y el valor de la sección eficaz en este caso disminuía rápidamente cuando aumentaba la energía de los electrones que provocaban la excitación, tendencia que no se encontraban en el caso de la excitación de los demás niveles de la configuración con  $J \neq 0$ . Esta pequeña magnitud se debía a la contribución de los procesos de órdenes superiores ya vistos en la primera parte de este capítulo (componente cuadrupolar eléctrica y dipolar magnética), y a la contribución mediante intercambio electrónico, que no se incluía en el desarrollo multipolar del campo, y que en estos casos se estimaba que contribuía en gran medida a la excitación.

En el acoplamiento intermedio  $j-l$  visto en el primer capítulo de este trabajo veíamos que para cada nivel de energía del argón, el "core" del átomo podía venir caracterizado por el número cuántico  $J_c$ , que podía tomar los valores  $1/2$  o  $3/2$ . Boffard *et al.* (1999) [7] observaron que los valores de las secciones eficaces eran mayores cuando en la transición se conservaba el valor del número  $J_c$ , o lo que es lo mismo cuando el nivel superior e inferior de la transición estaban caracterizados por el mismo valor de este número cuántico que caracteriza el "core" del átomo. Esto explica que en el caso de la transición desde el nivel metaestable  $4s\ ^3P_2(1s_5)$  a los niveles  $4p\ ^3P_1(2p_2)$  o  $4p\ ^3P_2(2p_4)$ , permitida dipolarmente, la sección eficaz fuera de pequeña magnitud, ya que en este caso tiene lugar un cambio del número  $J_c$ .

De esta forma se pone de manifiesto que estos niveles metaestables juegan un papel relevante en la cinética de excitación del plasma, siendo importante conocer la población de los mismos para la realización de modelos cinéticos de la descarga. Esto a su vez nos conduce hacia la intervención de estos niveles en la determinación del grado de equilibrio del plasma. Veremos con detenimiento en el Capítulo 6 que en nuestra descarga encontraremos generalmente un equilibrio termodinámico local parcial (ETLp). El conocimiento de la población de los niveles metaestables y resonates de nuestro plasma será pues fundamental para determinar la validez de esta afirmación [11], comprobando si se trata de un plasma ionizante o recombinante, y conociendo con exactitud el comportamiento de la función de distribución de los estados atómicos (FDEA) (ver Capítulo 6).

## **b) Excitación e ionización de átomos de analitos en la descarga.**

Hasta ahora se ha analizado cómo contribuyen estos estados metaestables a la ionización y a la excitación de los átomos de argón de la descarga, influyendo de este modo en la magnitud del campo de mantenimiento de la misma y en el grado de equilibrio existente. Ahora vamos a analizar el caso en el que tengamos una serie de átomos de una muestra introducida en la descarga (analitos), susceptibles también de ser

excitados e ionizados. Vamos a ver pues que el papel de los metaestables también es fundamental en estos mecanismos.

En primer lugar hacemos referencia al trabajo llevado a cabo por Beenaker (1997) [12] en un MIP de Ar a presión atmosférica a 2,45 GHz. En dicho trabajo se discutían cuáles podrían ser los mecanismos de excitación de analitos introducidos en el MIP. Para ello se requería conocer de forma precisa la naturaleza y la energía de las especies atómicas y moleculares presentes en el plasma, los procesos de excitación en los que se ven involucrados dichas especies y las energías de excitación de los iones y de los átomos de la muestra. Para el estudio se consideró que las especies que intervenían en los procesos de excitación eran los átomos metaestables, los iones y los electrones. Los átomos metaestables se pueden ver involucrados en los siguientes procesos de ionización y de excitación de los átomos e iones de analito según las siguientes reacciones:



donde  $Ar^{met}$  denota el nivel metaestable del argón, y  $X$ ,  $X^*$ ,  $X^+$ ,  $X^{+*}$ ,  $X^{++}$ , corresponden al analito atómico introducido en la descarga en el estado fundamental, excitado, ionizado, ionizado y excitado, y doblemente ionizado, respectivamente. Las reacciones de ionización Penning (2.91) y (2.92) podían tener lugar si la energía de las partículas antes de la colisión era mayor que la energía de ionización de  $X$  o  $X^+$ , respectivamente. Cuando la energía térmica en la descarga es pequeña, como sucede en el caso del MIP de argón, la condición para que tenga lugar la reacción (2.91) vendrá dada por:

$$E_{met}(Ar) \geq E_{ion}(X), \quad (2.95)$$

donde  $E_{met}(Ar)$  representa la energía del nivel metaestable y  $E_{ion}(X)$  representa la energía de ionización del analito, siendo el exceso de energía adquirido por el electrón. Igualmente para que se verifique la reacción (2.92) debe cumplirse que:

$$E_{met}(Ar) \geq E_{ion}(X^+). \quad (2.96)$$

Los procesos (2.93) y (2.94), que representan la excitación de los analitos mediante los metaestables, requieren condiciones más rigurosas, que vendrán dadas respectivamente por:

$$E_{met}(Ar) \cong E_{exc}(X), \quad (2.97)$$

$$E_{met}(Ar) \cong E_{exc}(X^+), \quad (2.98)$$

donde en este caso  $E_{exc}(X)$  y  $E_{exc}(X^+)$  representan la energía para excitar tanto a uno de los niveles atómicos como a uno de los niveles iónicos del analito.

Dado que los iones también pueden verse involucrados en los procesos de excitación mediante la reacción:



es necesario que se verifique la condición:

$$E_{ion}(Ar) \cong E_{ion}(X) + E_{exc}(X^+). \quad (2.100)$$

También, considerando a los electrones, tendremos que los de baja energía son especialmente efectivos en la recombinación:



mientras que los electrones más rápidos del plasma mantienen la descarga mediante:



viéndose también implicados en procesos de excitación directa tales como:



En su trabajo Beenaker (1997) [12] introdujo en la descarga H, He, C, N, O, P, S, Cl, Ar, Br, I, CO, CN, CH, CF, CBr, CCl, NH, Cl<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub>, detectando experimentalmente sólo líneas atómicas correspondientes a los elementos C, P, S, I, que son los únicos de entre los analitos introducidos cuya energía de ionización es menor a la energía de los metaestables del argón. El autor supuso entonces que el proceso que tenía lugar para excitar los niveles que emitían la radiación detectada era el siguiente: estas especies experimentaban la denominada ionización Penning, y posteriormente mediante colisión con los electrones sufrían una recombinación, cayendo a un estado excitado que se desexcitaba radiativamente, emitiendo cada elemento la línea espectral característica detectada. No aparecían líneas iónicas de dichos elementos ya que la energía de los niveles iónicos excitados de esos elementos es mayor que la energía de los metaestables.

Mermet y Trassy (1977) [13] llevaron a cabo un estudio de la excitación de elementos inyectados en un plasma de argón inducido a alta frecuencia a presión atmosférica. En este estudio se observaron líneas espectrales de los analitos introducidos (Br, Cl, F) cuyas energías de excitación son de alrededor de 11 eV. En dicho trabajo se consideró pues que el mecanismo de excitación de estos elementos introducidos en el plasma se debía fundamentalmente a los metaestables de argón presentes en la descarga, que podían excitar o ionizar dichos analitos. Se observaron también líneas de los elementos introducidos cuya energía de excitación es mayor a la energía de ionización del argón, por lo que la excitación de estas líneas se explicó mediante una transferencia de energía a partir de los niveles metaestables del argón ionizado. Se comparó la intensidad de estas líneas en plasmas de argón y de neón, apareciendo con mayor intensidad en el primer caso, lo que se justifica por el hecho de

que el neón ionizado no presenta niveles metaestables, que son los principales responsables de la excitación de dichas líneas.

En sendos trabajos, Hieftje *et al.* (1985) [14] y L. De Galan (1984) [15] estudiaron los mecanismos de excitación y de ionización de átomos e iones de analito, ahora en el caso de un ICP. Hieftje *et al.* partieron de las ecuaciones que representan a cada uno de los mecanismos de excitación de los analitos, transformándolas en ecuaciones cinéticas dadas en función de las concentraciones de cada una de las especies que intervenían en la reacción, estableciéndose una correlación entre los mapas de intensidades de emisión de los analitos y las concentraciones de dichos elementos, tanto de los analitos como de los niveles del argón responsables de la excitación. De esta forma, si la correlación entre los mapas de intensidades y las concentraciones era adecuada, el mecanismo que se había considerado era el correcto. En este caso se realizó un estudio de la excitación y de la ionización del Ca en la descarga, encontrándose que los procesos Penning eran predominantes en la zona más externa de la descarga, coincidiendo la población de las especies excitadas e ionizadas con la población medida de los metaestables en esta zona de la descarga.

Blades y Hieftje (1982) [8] estudiaron también el papel que desempeñan los niveles resonantes en dichos mecanismos de ionización y de excitación de analitos en un ICP. Estos autores encontraron que cuando la presión aumenta también lo hace la frecuencia de colisión de los metaestables con los niveles resonantes, y que por ello tiene lugar una rápida conversión desde un nivel a otro, equilibrándose rápidamente la población de ambas especies. Sin embargo la desactivación radiativa de los niveles resonantes, que podría reducir la población de estas especies, es compensada por el atrapado de radiación (absorción y emisión repetida de la radiación (“trapping”)), por lo que la energía capturada inicialmente por los metaestables y los resonantes es retenida en el volumen del plasma períodos de hasta  $10^{-3}$  segundos. De esta forma se consideró que los niveles resonantes pueden también constituir una reserva de energía debido al fenómeno de atrapado de radiación, lo que da lugar a un tiempo de vida medio aparentemente mayor para estos niveles radiativos, proceso que será más eficiente en un medio de alta densidad, por lo que será más relevante en plasmas a alta presión. Cuando la presión disminuye la radiación atrapada es menor, pero en estas condiciones el

equilibrio colisional entre los niveles metaestables y radiativos es menor, y la excitación a partir de los metaestables se hace más importante.

Otro ejemplo de ionización de analitos atómicos mediante los niveles metaestables lo encontramos en el trabajo de Miller *et al.* (1998) [16] en el que se realizaron medidas de autoabsorción de líneas de emisión atómicas de cloro en reactores de plasma de alta densidad a baja presión, donde se tenía una mezcla de Ar-Cl. El cloro atómico tiene tres niveles excitados cuya energía sobre el nivel fundamental es de aproximadamente 9 eV. Cuando aumentaba el porcentaje de argón en la descarga la población de estos niveles del cloro sufría un incremento a pesar de disminuir la proporción de cloro en la misma, lo cual se atribuía a una transferencia de energía desde los niveles metaestables del argón, cuya energía es ligeramente superior a la de estos niveles del cloro.

Del mismo modo Wagatsuma (2001) [17] comprobó que el proceso de ionización Pennig contribuía en un 40-80% a la ionización del átomo de cobre introducido en una *glow-discharge* a baja presión. También en este caso se encontró que los niveles metaestables jugaban un papel importante en el proceso de ionización de los átomos arrancados (*sputtered*) de los electrodos, proceso que tenía lugar, fundamentalmente, mediante colisiones de dichos átomos con los metaestables a través del denominado proceso de ionización Penning [18, 19], llegando en algunos casos a representar el 70% de la ionización de estos elementos frente a la transferencia de carga desde los iones de argón y la ionización mediante impacto electrónico, que son los mecanismos que también se consideraban que intervenían en este proceso [20]. De la misma forma en este tipo de descargas se encontró que los metaestables también jugaban un papel importante en la emisión de electrones secundarios en el cátodo, ya que representaban un 24% del total de partículas que bombardeaban dicho electrodo.

También señalaremos el estudio llevado a cabo por Sun y Sturgeon (1999) [21] acerca de cómo influye la composición del gas en las características analíticas y de operatividad de plasmas de argón-helio en un sistema denominado *fuelle de emisión de plasma atomizado por calor* (*furnace atomization plasma emission source*, FAPES). En este trabajo se introdujeron analitos (Cd, Co, Cr, Fe, Hg, Mn, Zn) en plasmas de Ar/He,



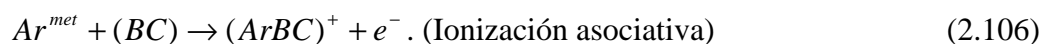
a diferentes concentraciones de ambos gases observando el aumento o disminución de las intensidades de las líneas de dichos analitos. Un aumento de la concentración de argón frente a la concentración de helio, producía un aumento de la intensidad de las líneas atómicas o iónicas características de los analitos cuya energía era menor a la energía de los niveles metaestables del argón, llegando en algunas ocasiones a multiplicarse la intensidad 30 o 40 veces. Este aumento se ha atribuido a la excitación colisional, a la ionización Penning y a la transferencia de carga producida entre los niveles metaestables y los iones de argón y los analitos introducidos en la descarga.

Por último Li *et al.* (1992) [22] han puesto de manifiesto la interacción existente entre los metaestables del argón y los átomos de otros gases nobles tales como el kriptón, lo que da lugar al intercambio de energía entre ambas especies. Estos autores han medido las secciones eficaces de interacción de los metaestables del argón con los átomos de kriptón, obteniendo el potencial de interacción  $V(\text{Ar}^*+\text{Kr})$  de ambos gases mediante el uso de un método clásico y mediante un método cuántico, de forma simultánea. De la misma forma en 1994, Li *et al.* [23] estudiaron el potencial de interacción entre los metaestables del argón y el xenón en este caso, midiendo la dependencia con la velocidad de la sección eficaz de scattering elástico entre los dos átomos.

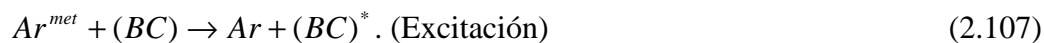
### c) Ionización y excitación de analitos moleculares.

Hasta aquí hemos visto el caso de analitos atómicos. Ahora vamos a considerar el caso en el que la transferencia de energía tiene lugar entre los metaestables del argón y especies moleculares diatómicas o poliatómicas, transferencia que puede dar lugar igualmente a la excitación o a la ionización de una molécula, siguiendo las siguientes reacciones:

a) Reacciones de ionización.

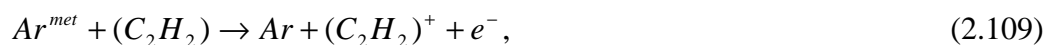


b) Reacciones de excitación.



donde  $BC$  representa a una molécula diatómica, que se puede ionizar o excitar por el nivel metaestable del argón.

El efecto Pennig, esquematizado por la ecuación (2.105) es el mecanismo más frecuente en la ionización de una molécula de analito. Tendrá lugar cuando la energía del nivel metaestable sea mayor que el potencial de ionización de la molécula  $BC$ , y el exceso de energía suministrado por el nivel metaestable es adquirido por el electrón. Como ejemplo puede presentarse la ionización del acetileno mediante la intervención del nivel metaestable del argón que tiene lugar por la reacción:



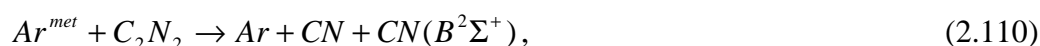
que puede llegar a representar en algunas condiciones un alto porcentaje entre los mecanismos responsables de la ionización de la molécula [24].

La transferencia Pennig se establece siguiendo un proceso de intercambio en el que el electrón de la molécula se sitúa en la posición de uno de los electrones correspondientes a la configuración electrónica del nivel metaestable, mientras que dicho electrón es expulsado del átomo. Durante esta interacción, que es bastante breve ( $10^{-13}$ - $10^{-12}$  segundos) tiene lugar la formación de un estado molecular ( $Ar^{met} + BC$ ) siguiendo una curva de potencial que puede ser repulsiva o atractiva. De forma general puede decirse que cuando en la interacción no tiene lugar interpenetración de orbitales el intercambio se produce a grandes distancias interatómicas y el potencial de interacción de ( $Ar^{met} + BC$ ) será repulsivo. Entonces, cuando el estado molecular ( $Ar^{met} + BC$ ) sigue una curva de potencial repulsiva la transferencia al estado ( $Ar + BC^+$ ) es más o menos eficaz pero inmediata: los dos átomos B y C pueden ser

considerados como inmóviles, se dice que la transición  $BC \rightarrow BC^+$  es vertical y se efectúa siguiendo el principio de Frank-Condon [3]. Sin embargo en el caso en el que el átomo se aproxime a la molécula se producirá una polarización mediante las fuerzas de Van der Waals, por lo que a determinadas distancias el potencial va a ser atractivo. Cuando la curva de potencial del estado  $(Ar^{met} + BC)$  presenta una parte atractiva tiene lugar la formación de un complejo, la transferencia es más lenta y no es vertical. Pero en este caso la interacción es más potente, ya que el potencial atractivo de  $(Ar^{met} + BC)$  puede cortar a varias curvas de potencial de salida repulsivas  $(Ar^{met} + BC^{+*})$  aumentando así las probabilidades de transferencia de la energía de una especie a otra. En el caso en el que la curva de potencial del elemento resultante sea una curva fuertemente atractiva de un compuesto iónico  $(Ar^{met}, BC)^+$  nos encontramos en presencia del caso denominado ionización asociativa.

Si particularizamos para el caso del argón tenemos que estos átomos poseen un “core” compuesto por cinco orbitales externos de tipo  $p$ . Las colisiones de estos átomos metaestables con las moléculas BC, cuyos orbitales pueden ser de tipo  $\sigma$  o de tipo  $\pi$ , producen fuerzas de polarización por interpenetración de orbitales  $p-\sigma$  o  $p-\pi$ . Tendremos que los potenciales de entrada  $V(Ar^{met} + BC)$  serán de tipo Van der Waals y serán fuertemente atractivos cuando el reactante BC o el átomo metaestable posean un valor elevado de la afinidad electrónica. La transferencia será más eficaz cuando los potenciales coulombianos  $(A^+ - BC^-)$  o  $(A^- - BC^+)$  crucen al potencial  $V(Ar^{met} + BC)$  en la parte atractiva, lo que sucede para el caso de las moléculas de  $H_2O$ ,  $HCl$  o  $N_2O$ . [24]. Un ejemplo del cálculo de estos potenciales lo encontramos en el trabajo de Wang *et al.* (1994) [25] en el que además de medir experimentalmente la sección eficaz de interacción de los metaestables del argón con vapor de agua, se calcularon los parámetros que definen el potencial de interacción de ambas partículas. Señalaremos también que Jauberteau *et al.* (2000) [26] encuentran que la sección eficaz de desexcitación de un átomo metaestable es aproximadamente una función lineal de la polarizabilidad de la molécula implicada en la colisión.

Los mecanismos de excitación química se distinguen de aquellos de ionización en que en este caso la energía del nivel metaestable es insuficiente para ionizar la molécula  $BC$  o el compuesto  $Ar-BC$ . Delcroix *et al.* (1975) [24] estudian las reacciones de excitación que pueden tener lugar entre el  $Ar^{met}$  y moléculas de algunas sustancias tales como  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $COS$ ,  $CS_2$  y  $SF_6$ . La transferencia de energía hasta los compuestos  $CN$  fueron estudiadas con el objetivo de determinar la energía de enlace del radical  $CN$ . Por ejemplo, si consideramos la interacción:



el radical  $CN^*$  emite radiación violeta correspondiente a la transición  $CN(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$  hasta el valor del nivel vibracional inferior  $v'=16$ . Si se conoce el nivel excitado más alto producido por la transferencia de excitación se puede determinar la energía de enlace  $E_e$  del sistema estudiado. Por ejemplo para  $C_2N_2$  tendremos que:

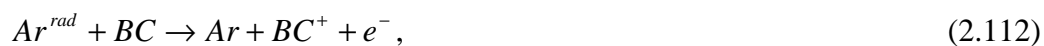
$$E_e(CN - CN) \leq E_{exc}(Ar_{met}) - E(CN, B v' = 16). \quad (2.111)$$

El mismo método se utilizó para determinar la energía de enlace de  $O-CO$  y de  $N-NO$ , y de numerosos compuestos  $CN$  y  $NH$ , pero el método se limitó a los radicales en los que el análisis vibracional del espectro de banda era lo suficientemente fino para permitir la determinación del nivel más elevado excitado por la transferencia.

Las mezclas  $Ar-N_2$  han sido abundantemente estudiadas por Setser *et al.* (1979) [27] en lo que concierne a las transferencias a partir de los metaestables. En este trabajo se demostró que la interacción entre los niveles metaestables del argón y las moléculas de  $N_2$  son la fuente de excitación de ciertos niveles del  $N_2$ . Wagatsuma (2001) [17] también estudió como variaba la intensidad de algunas líneas cuando se añadía nitrógeno en una *glow-discharge* a baja presión. Muchas líneas del argón disminuían drásticamente sus intensidades cuando aumentaba el  $N_2$ , y se producía un

aumento de la intensidad de la banda del nitrógeno. Los niveles de energía correspondientes a las líneas de la banda del nitrógeno presentan una energía ligeramente inferior a la de los metaestables del argón, por lo tanto se consideró que la población de los metaestables del argón podría disminuir debido a la transferencia de energía colisional argón-nitrógeno.

En [24] se puede encontrar un estudio de la acción de los niveles resonantes del argón en la transferencia de excitación e ionización de especies moleculares ( $NO$ ,  $O_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $N_2$ ), pudiendo tener lugar los siguientes procesos:



La transferencia a partir de estos átomos resonantes puede tener lugar a distancias mayores mediante interacciones dipolo-dipolo. El estudio recogido en [24] muestra que los coeficientes de colisión relativos a los niveles resonantes son del mismo orden de magnitud que los valores correspondientes a los metaestables. Se constató por ejemplo que los niveles resonantes son los encargados de poblar a los niveles vibracionales  $0 < \nu' < 2$  del estado  $N_2(C^3\Pi_u)$ , con coeficientes de transferencia ligeramente superiores a los de los metaestables. Las reacciones de ionización son muy eficaces para los hidrocarburos  $C_2H_2$  y  $C_2H_4$ . Igualmente en las mezclas  $Ar - O_2$  los niveles resonantes producen transferencias de energía comparables a la de los niveles metaestables.

Yoshida *et al.* (1992) [28] midieron las secciones eficaces de desexcitación de los niveles metaestables y resonantes del argón con las moléculas  $CH_4$ ,  $SiH_4$  y  $GeH_4$ , las cuales contienen elementos del grupo IV. La desexcitación de estos niveles excitados del argón mediante las moléculas citadas tiene una gran importancia en estudios y aplicaciones de química-física. Estas secciones eficaces, mayores para los niveles resonantes que para los niveles metaestables, crecen cuando aumenta la polarizabilidad de las moléculas blanco, tendencia también obtenida por Jaubertau *et al.*

(2000) [26]. La energía de estos niveles excitados del argón es ligeramente inferior o comparable a la energía de ionización de dichas moléculas, por lo que la ionización Penning no parece ser el mecanismo predominante. Se obtuvo que la desexcitación de estos niveles metaestables del argón tenía lugar por una transición adiabática desde el potencial de interacción del argón excitado  $\text{Ar}^*$  con la molécula,  $V(\text{Ar}^*-\text{M})$ , hacia el potencial de interacción  $V(\text{Ar}-\text{M}^*)$ , debido a un cruce de las curvas en la zona de grandes distancias entre ambas partículas (*long range*), donde  $\text{M}^*$  denota estados Rydberg que convergen verticalmente hacia los primeros estados iónicos de dichas moléculas  $\text{M}^+$ . La desexcitación de los niveles resonantes, sin embargo, tenía lugar fundamentalmente mediante una transferencia resonante de energía debido a una interacción dipolo-dipolo (*long-range*) entre los niveles resonantes y dichas moléculas.

#### d) Láser disociativo.

Los niveles metaestables también se van a utilizar como especies intermediarias encargadas de producir una inversión de población de una especie determinada para poder obtener emisión de radiación láser.

La transferencia de excitación de los metaestables de los gases nobles a las moléculas suscitó un interés particular con el descubrimiento en 1962 del láser de oxígeno  $\text{OI } 8.446 \text{ \AA}$  en las mezclas de  $\text{Ar}-\text{O}_2$  [24]. Se considera que el nivel metaestable del argón se encarga de romper la molécula de oxígeno y cada uno de los átomos disociados se excita hasta encontrarse en los niveles  $O(3^3P)$  y  $O(2^3P)$ . Para unas determinadas condiciones de la descarga se puede obtener una inversión de la población entre ambos niveles dando lugar a la emisión de la radiación láser. También se han estudiado otros láseres de emisión de mezclas tales como la de  $\text{Ar} - \text{Br}_2$  [24].

#### e) Detectores.

Como aplicación de la ionización de analitos tenemos también la influencia que pueden ejercer los metaestables en determinados tipos de detectores. Bronic y Grosswendt (2000) [29] explican en su trabajo que en muchas ocasiones es posible utilizar las denominadas mezclas Penning de gases en los detectores de ionización gaseosos (*gaseous ionization detectors*) para mejorar el rendimiento del dispositivo, ya que aumentan el número de iones producidos por una partícula ionizante incidente en el gas. Un gas Penning consiste en un gas noble, generalmente argón, y un determinado gas molecular que estará presente en una concentración relativamente baja.

La energía de excitación de un estado metaestable del gas noble debe ser mayor que el potencial de ionización del gas molecular introducido en la mezcla, de tal forma que permita una transferencia eficiente de la energía almacenada por el estado metaestable hacia la ionización de la molécula introducida en la mezcla Penning. Como consecuencia de esta transferencia de energía el número de pares electrón-ión producidos en la mezcla aumenta, disminuyendo la energía media requerida para formar dicho par, energía que denotamos como  $\theta$ . La resolución de energía en este tipo de detectores es uno de los parámetros fundamentales, y esta resolución depende de  $\theta$ , por lo que se espera que las mezclas Penning mejoren la resolución de energía del detector, debido a que estos gases disminuyen entre otros dicho parámetro. Como las energías de los estados metaestables del argón son 11.55 y 11.72 eV, sólo los gases moleculares que presentan un potencial de ionización ( $I$ ) menor o igual a 11.55 eV pueden dar lugar a una buena mezcla Penning, en el caso en el que el gas principal sea el argón. El acetileno, con  $I=11.4$  eV, añadido al argón constituye una de las mezclas Penning más eficientes. Otros gases moleculares utilizados pueden ser el propano ( $I=11.15$  eV), el isobutano ( $I=10.57$  eV), el pentano ( $I=10.35$  eV), o el DME (*Dimethyl-ether*) ( $I=10.0$  eV).

Otro tipo de detector que utiliza la influencia de los niveles metaestables lo encontramos en el trabajo de Braman y Dynako (1968) [30]. Los denominados *detectores de emisión* (*Emission-Type Detector*) están basados en la observación de radiación electromagnética producida por las especies excitadas de aquellos materiales que quieren ser analizados y que son introducidos en el plasma. Las moléculas son introducidas en la descarga y separadas en átomos o moléculas diatómicas. Mediante el

bombardeo de las moléculas del plasma estos átomos y moléculas diatómicas son excitadas y por tanto será posible observar sus líneas características o sus bandas espectrales. La longitud de onda de la radiación depende de la naturaleza de las especies y la intensidad de la radiación dependerá de la población de las especies excitadas que estén presentes en el plasma observado. El mecanismo de degradación molecular y de excitación de las especies observadas puede ser atribuido, entre otros, a los niveles metaestables del gas de la descarga, considerados los principales responsables de la excitación, ya que estos metaestables tienen suficiente energía para romper los enlaces moleculares y excitar los elementos. En este tipo de detectores el gas más utilizado es el He, aunque de la misma forma pueden utilizarse el argón y otros gases inertes.

Por otro lado Calzada (1994) [31] ha estudiado la utilización de un MIP de argón a presión atmosférica como fuente de excitación para la determinación de la composición de mezclas halogenadas. En este trabajo puso de manifiesto la importancia de los niveles metaestables en los procesos de excitación de los elementos introducidos en la descarga.

#### **f) Mezclas de gases plasmógenos.**

Ahora vamos a hablar de la intervención de los niveles metaestables en los mecanismos existentes en las descargas constituidas por mezclas de gases. Wagatsuma (2001) [17] estudia una *glow-discharge* a baja presión utilizando para su diagnosis espectrometría de emisión (OES). Como ya hemos comentado en este mismo apartado, la naturaleza del gas de la descarga juega un papel importante en la excitación y en la ionización de los átomos presentes en la misma. El argón es el gas plasmógeno más empleado, pero se están investigando las mezclas de gases, variando la composición del plasma para mejorar el rendimiento de la excitación de elementos introducidos en el mismo. Por ejemplo, el helio tiene un potencial de ionización mayor que el del argón, por lo que se espera una mayor eficiencia para la excitación e ionización con el helio.

Una razón adicional para variar la composición del gas plasmógeno es poder conocer los mecanismos de excitación de las especies del plasma, involucrando también



al átomo analito, ya que las variaciones del espectro de emisión pueden suministrar información valiosa acerca de los procesos de ionización y de excitación de éste. El espectro excitado de una *glow-discharge* de argón incluye un número de líneas de emisión del argón relacionadas con varios niveles de energía con distintas energías de excitación. La influencia de la adición al plasma de otros gases sobre el espectro puede proporcionar información acerca de los procesos que tienen lugar en el mismo.

Por ejemplo Sun y Sturgeon (1999) [21] han estudiado cómo influye la composición del gas en las características analíticas y de operatividad de plasmas de argón-helio en un FAPES. Se ha comprobado que cuando la cantidad de helio ([He]) disminuye en la mezcla y la del argón ([Ar]) aumenta la intensidad de las líneas del helio atómico (HeI) disminuye. Sin embargo, cuando el argón disminuye y el helio aumenta, siendo [He]>[Ar], las intensidades de las líneas de ArI aumentan. Este aumento se debe a la interacción de los átomos de argón con los átomos de helio, ya que las energías de los niveles metaestables de dichos átomos son suficientes para poblar directamente un gran número de estados excitados del argón.

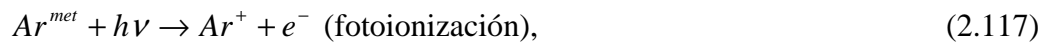
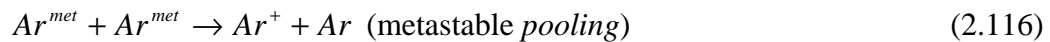
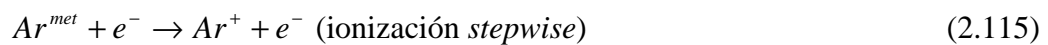
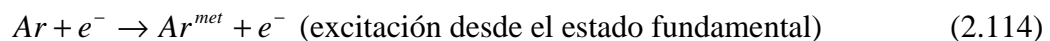
También Czerwiec *et al.* (1998) [32] han estudiado las mezclas de gases Ar-O<sub>2</sub> y Ar-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> en una descarga de microondas a 1500 Pa. Igualmente han investigado acerca de cómo cambian los mecanismos de excitación que tienen lugar en el plasma mezclando los gases señalados y los resultados han sido analizados teniendo en cuenta las colisiones con los electrones y la transferencia de excitación por parte de los metaestables de argón.

#### **g) Mecanismos de creación y de extinción de la descarga.**

Ahora vamos a ver cómo los niveles metaestables pueden también contribuir a la creación o a la extinción de una descarga. Wagatsuma (2001) [17] ha obtenido como resultado el hecho de que los metaestables también pueden contribuir al fenómeno de apagado (*quenching*) de la descarga y ésta puede llegar a extinguirse debido a la eficiencia en la transferencia de energía desde los metaestables del argón a los átomos o moléculas que se añaden como analitos a la descarga. Por ejemplo, una *glow-discharge*

de argón es en algunos casos propensa a apagarse y puede llegar a extinguirse cuando se le añaden gases como nitrógeno, halógenos o algunas moléculas orgánicas. Este efecto es causado por la eficiente transferencia de energía desde los metaestables de argón a los átomos o moléculas que se añaden a la descarga. Por ejemplo, cuando se añade gas metano a la descarga de argón la concentración de metaestables disminuye en un 100% cuando la concentración de metano es de un 10%.

Del mismo modo los metaestables también pueden contribuir al fenómeno de creación de la descarga. En su estudio Maeda *et al.* (1997) [33] han trabajado con un plasma de microondas de alta presión generado en una cavidad resonante. Dentro del tubo de cuarzo y en el centro de la guía de ondas se situó una capa de un material carbónico denominado *carburo vitro reticulado* (RVC), estudiando el papel de los metaestables a la hora de generar la descarga. El material carbónico absorbía la potencia de microondas, lo que daba lugar a la emisión de electrones en la superficie de este material. Estos electrones son acelerados por el campo de microondas, pero su trayectoria libre media no es muy grande debido a la elevada presión de la descarga. Por tanto dichos electrones no son lo suficientemente energéticos como para ionizar el argón. Sin embargo los electrones sí son capaces de excitar los metaestables del argón desde el fundamental ( $Ar + e^- \rightarrow Ar^{met} + e^-$ ), siendo estos niveles metaestables del argón los encargados de generar la descarga mediante alguno de los siguientes mecanismos:



donde  $Ar^{met}$  denota al estado metaestable del átomo y  $h\nu$  representa la energía de un fotón emitido.

Es destacable también el fenómeno encontrado en algunas postdescargas, como es el caso de Greenberg y Hebner (1993) [34], que encontraron que la densidad de

electrones podía incluso llegar a triplicarse cuando se desconectaba el suministro de energía a la descarga. Este resultado se obtuvo en descargas de helio, sin embargo en las descargas de argón no se detectó para ninguna de las condiciones operativas en las que se generaron las descargas. La explicación para este fenómeno aparece cuando se considera el balance entre los procesos de pérdida y de producción de los electrones en la descarga y en la postdescarga. Cuando se suministra energía a la descarga, los electrones son generados fundamentalmente por ionización mediante impacto electrónico, y las pérdidas tienen lugar mediante difusión. Si la concentración de metaestables de helio es lo suficientemente grande puede haber también una producción significativa de electrones mediante las colisiones metaestable-metaestable. En la postdescarga, si los electrones se enfrían rápidamente cesa la creación de electrones mediante impacto electrónico, decreciendo también las pérdidas de electrones mediante difusión. Sin embargo la producción de electrones mediante colisiones metaestable-metaestable continúa en la post-descarga, proceso que decae lentamente en la escala de tiempo del enfriamiento electrónico. De esta forma al decrecer más rápidamente los mecanismos de destrucción que los mecanismos de producción curiosamente se encuentra un crecimiento neto de electrones en la postdescarga, debido pues a la presencia de los átomos metaestables.

#### **h) Aplicaciones industriales.**

Por último vamos a hablar de ciertas aplicaciones industriales. Las descargas de plasma son empleadas por ejemplo como un medio eficiente para la formación y deposición de películas delgadas de materiales en la fabricación de productos electrónicos. La molécula de *tetramethylsilane* ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) o TMS es uno de los componentes orgánicos de silicio más simples utilizados para muchas de las aplicaciones de deposición. Esta molécula es mezclada con argón en descargas en las que dicho gas es el responsable de ionizar o de romper dicha molécula, con el fin de producir capas delgadas formadas por alguno de los componentes de la misma, como por ejemplo de carburo de silicio. Para controlar de forma eficiente un dispositivo de este tipo es necesario estudiar las reacciones elementales que tienen lugar en la descarga.

Jaubertau *et al.* (2000) [26] han estudiado la constante de desexcitación de los átomos metaestables del argón. El nivel metaestable  $^3P_0(1s_3)$  muestra una menor eficiencia en este proceso que el metaestable  $^3P_2(1s_5)$ , contribuyendo sin embargo a la disociación de la molécula TMS. Fijando las condiciones experimentales de la descarga las moléculas de TMS son inyectadas en el *afterglow* y reaccionan con los metaestables del argón, los cuales son los responsables de la ruptura de enlaces tipo C-Si y C-H de la molécula, dando lugar a la formación de especies tales como  $Si(CH_3)_3^+$ ,  $Si(CH_3)_2^+$ ,  $Si(CH_3)^+$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H^+$ , que aparecen en mayor o menor concentración, y que son elementos que se utilizan en el proceso de deposición.

Sin embargo los metaestables pueden ser también perjudiciales en los procesos de fabricación mediante grabado, por lo que es importante controlar su densidad en la descarga, dado que estas poblaciones no sólo intervienen beneficiosamente en algunos procesos, sino que debido a su reserva de energía y a su elevado tiempo de vida media pueden resultar perjudiciales en algunos de ellos. Respecto a este último caso nos referimos al grabado de estructuras mediante iones reactivos (*reactive ion etching RIE*) estudiado por Leonhardt *et al.* (1998) [35]. Este proceso, que es un paso crítico en la fabricación de dispositivos de semiconductores, consiste en un proceso químico en el cual los iones, con energías entre 50 y 400 eV, inciden en la superficie de un semiconductor permitiendo un grabado localizado mediante especies reactivas. En este proceso, el control de la energía de deposición en la superficie es de especial importancia para minimizar los daños de la sub-superficie, daños que disminuirían el rendimiento o el funcionamiento de los dispositivos, fundamentalmente en estructuras de dispositivos a escala nanométrica. Los daños ocasionados por los iones pueden ser disminuidos controlando externamente el sustrato y limitando los tiempos de exposición. Sin embargo las especies neutras excitadas electrónicamente, especialmente las especies metaestables, son virtualmente incontrolables. Concentraciones no despreciables de metaestables neutros, que poseen grandes energías internas ( $> 10$  eV) y grandes tiempos de vida media, pueden disipar grandes cantidades de energía cuando la superficie está siendo procesada, dando lugar a daños inaceptables en la superficie de estos dispositivos.

En este trabajo de Leonhardt el tipo de descarga utilizado se denomina *electron cyclotron resonance plasma*, generado a baja presión. Las mezclas de  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  son a menudo utilizadas en el proceso de grabado de los semiconductores, por tanto se lleva a cabo una medida de la densidad de metaestables en función del porcentaje de  $\text{Cl}_2$  en la descarga para ver cómo afecta la presencia de esta molécula diatómica en las densidades de los metaestables del argón. Se observan diversos efectos en las poblaciones de los metaestables que pueden deberse fundamentalmente a cómo afecta la cantidad de cloro presente en la descarga en la función de distribución de energía electrónica. Cuando las concentraciones de  $\text{Cl}_2$  son menores del 15% aumenta la población de metaestables, ya que los electrones que iban a ser atrapados por éstos reaccionan con el cloro. Sin embargo el aumento de la concentración de cloro reduce la temperatura electrónica debido a un considerable número de colisiones inelásticas, lo que hace decrecer la producción de átomos metaestables.

A lo largo de esta breve exposición se ha puesto de manifiesto la importancia de la presencia de estos niveles metaestables del argón en la cinética interna del plasma y en diferentes aplicaciones técnicas en las que participa la descarga. De la misma forma, en plasmas de alta presión, los dos niveles resonantes pertenecientes también a la configuración  $3p^54s$ , juegan un papel semejante al de los metaestables debido a la interconexión existente entre los mismos. Está por tanto sobradamente justificada la necesidad de conocer cuál es la población de estos niveles en nuestra descarga, que es el objetivo principal de nuestro trabajo.

## Bibliografía Capítulo 2.

- [1] A. P. THORNE. *Spectrophysics*, Chapman and Hall, (1988)
- [2] A. C. G. MITCHELL, M. W. ZEMANSKY. *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge, (1971).
- [3] B. H. BRANSDEN, C. J. JOATCHAIN. *Physics of Atoms and Molecules*, Longman Scientific and Technical, New York. (1983).
- [4] M. WEISSBLUTH. *Atoms and molecules. Student Edition*. Academic Press, (1978).
- [5] R. D. COWAN. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California. Press (1981).
- [6] E. U. CONDON, G. H. SHORTLEY. *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge. (1971).
- [7] J. B. BOFFARD, G. A. PIECH, M. F. GEHRKE, L. W. ANDERSON, C. C. LIN. *Measurements of electron-impact excitation cross-sections out of metastable levels of argon and comparison with ground-state excitation*; Physical Review A; vol. 59 n° 4, (1999), 2749-2763.
- [8] M. W. BLADES, G. M. HIEFTJE. *On the significance of radiation trapping in the inductively coupled plasma*; Spectrochimica Acta, vol. 37B, (1982), 191-197.
- [9] C. M. FERREIRA, J. LOUREIRO, A. RICARD. *Populations in the metastable and the resonance levels of argon and stepwise ionization effects en a low-pressure argon positive column*, J. Appl. Phys. 57 (1) (1985).
- [10] J. BERNDT, U. KORTSHAGEN, H. SCHLÜTER. *On the influence of metastable atoms on surface-wave produced helium plasma*; J. Phys. D: Appl. Phys. 27 (1994) 1470-1479.
- [11] M. C. GARCÍA. *Estudio de un plasma de argón mantenido por onda de superficie a presión atmosférica*, Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba (1998).
- [12] C. I. M. BEENAKKER. *Evaluation of a microwave-induced plasma in helium at atmospheric pressure as an element-selective detector for gas chromatography*; Spectrochimica Acta, vol. 32B (1977), 173-187.
- [13] J. M. MERMET. C. TRASSY. *Étude de transferts d'excitation dans un plasma induit par haute fréquence entre gaz plasmagène et éléments introduits*; Revue de Physique Appliquée, Tome 12, (1977), 1219-1222.

- [14] G. M. HIEFTJE, G. D. RAYSON, J. W. OLESIK. *A steady-state approach to excitation mechanisms in the ICP*; Spectrochimica Acta; vol. 40B, nos. 1/2, (1985) 167-176.
- [15] L. DE GALAN. *Some considerations on the excitation mechanism in the inductively coupled argon plasma*; Spectrochimica Acta, vol. 39B, (1984), 537-550.
- [16] P. A. MILLER, G. A. HEBNER, R. L. JARECKI, JR., T. NI. *Optical self-absorption technique for qualitative measurement of excited stated densities in plasma reactors*; J. Vac. Sci. Technol. A 16(6), (1998), 3240-3246.
- [17] K. WAGATSUMA. *Emission characteristics of mixed gas plasmas in low-pressure glow-discharges (GD)*; Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 56 (2001) 465-486.
- [18] A. BOGAERTS, R. D. GUENARD, B. W. SMITH, J. D. WINWFORDNER, W. W. HARRISON, R. GILBERT. *Three-dimensional density profiles of argon metastable atoms in a direct current glow discharge: experimental study and comparison with calculation*; Spectrochimica Acta Part B, 52 (1997) 219-229
- [19] A. BOGAERTS. *Comparison of calculated and measured optical emission intensities in a direct current argon-copper glow discharge*; Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 55 (2000) 1465-1479.
- [20] A. BOGAERTS, R. GIJBELS. *Modeling of metastable argon atoms in a direct-current glow discharge*; Physical Review A; vol. 52, n° 5, (1995), 3743-3751.
- [21] F. SUN, R. E. STURGEON. *Furnace atomization plasma emission spectrometry with He/Ar mixed gas plasmas*; Spectrochimica Acta Part B 54 (1999) 2121-2141
- [22] H. LI, E. S. GILLMAN, J. W. SHELDON, K. A. HARDY. *Total elastic-scattering cross sections for metastable Ar on Kr*; Physical Review A, vol. 45, n° 1, (1992), 225-230
- [23] J. LI, M. FAXAS, J. W. SHELDON, K. A. HARDY. *Total elastic-scattering cross sections for metastable Ar on Xe*; Physical Review A, vol. 49, n° 4, 1994, 2607-2612
- [24] J. L. DELCROIX, C. MATOS-FERREIRA, A. RICARD. *Atomes et Molécules Métastables dans les gaz ionisés*. Editions du Centre National de la Recherche Scientifique. Paris. (1975).
- [25] K. WANG, J. LI, K. A. HARDY, J. W. SHELDON. *Velocity-dependent total scattering cross sections for Ar( $^3P_{2,0}$ ) on H<sub>2</sub>O*; Physical Review A, vol. 49, n° 4, (1994), 2630-2633.

- [26] J. L. JAUBERTAU et al. *Reaction rate constant for Ar(3P2) metastable atoms with the tetramethylsilane molecule*; Chemical Physics Letters 327 (2000) 351-358.
- [27] D.W.SETSER, D. H. STEDMAN, J. A. COXON. *Chemical Applications of Metastable Argon Atoms. IV. Excitation and Relaxation of Triplet States of N2*; The Journal of Chemical Physics, vol. 53, nº3, (1970), 1004-1020.
- [28] H. YOSHIDA, H. KAWAMURA, M. UKAI, N. KOUCHI, Y. HATANO. *Deexcitation cross sections of Ar( $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_0$  and  $^1P_1$ ) by CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub> and GeH<sub>4</sub>*; J. Chem. Phys. 96 (6), (1992) 4372-4377.
- [29] I. K. BRONIC, B. GROSSWENDT. *Comparative study of gas amplification and energy resolution in some argon-based mixtures*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 168 (2000) 437-447
- [30] R. S. BRAMAN, A. DYNAKO. *Direct Current Discharge Spectral Emission-Type Detector*; Analytical Chemistry, vol. 40, nº 1, (1968) 95-106.
- [31] M. D. CALZADA. *Contribución al Estudio de Plasmas Producidos por Microondas en el Régimen de Alta Presión*, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (1994).
- [32] T. CZERWIEC, J. GAVILLET, T. BELMONTE, H. MITCHEL, A. RICARD. *Determination of O atom density in Ar-O<sub>2</sub> and Ar-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> flowing microwave discharges*; Surface and Coatings Technology 98 (1998) 1411-1415.
- [33] S. MAEDA, H. MATSUO, K. KUWAHARA, Y. MATSUDA, H. KUWAHARA, H. FUJIYAMA. *High-pressure non-equilibrium microwave plasma source by using carbon materials*; Surface and Coating Technology 97 (1997) 404-409.
- [34] K. E. GREENBERG, G. A. HEBNER. *Electron and metastable densities in parallel-plate radio-frequency discharges*; J. Appl. Phys. 73 (12) (1993) 8126-8133.
- [35] D. LEONHARDT, C. R. EDDY, JR., V. A. SHAMAMIAN, R. F. FERNSLER, J. E. BUTLER. *Argon metastables in a high density processing plasma*; Journal of Applied Physics vol. 83, nº 6 (1998) 2971-2979.
- [36] P. LORRAIN, D. CORSON. *Campos y Ondas Electromagnéticas*, Selecciones Científicas (1972).





## **Capítulo 3.**

# **Uso de los procesos de absorción y de autoabsorción en la medida de la densidad de metaestables.**

### **3.1. Introducción.**

Ya hemos indicado en el capítulo anterior que para la diagnosis de nuestro plasma se va a hacer uso de una técnica denominada Espectrometría de Emisión, técnica que nos permite obtener información acerca del estado de la descarga mediante la recogida y el análisis de la radiación emitida por la misma. Esta técnica posee una ventaja fundamental, que es la de no alterar las condiciones del plasma mediante el proceso de medida, por lo que puede decirse que se trata de una técnica no perturbativa.

El aspecto característico de un espectro de emisión atómica, que corresponde a las transiciones radiativas permitidas entre niveles atómicos, consiste en una serie de líneas de emisión de longitud de onda determinada, sobre un fondo continuo de radiación. La distribución de intensidad de las líneas espectrales presenta gran importancia desde distintos puntos de vista. Por una parte pueden ser empleadas para obtener las probabilidades de transición correspondientes a las líneas características de átomos y moléculas, magnitud que nos proporciona información acerca de la estructura

interna de los mismos. Pero también pueden ser utilizadas para conocer datos relevantes acerca de la naturaleza física del gas o del vapor que emite o absorbe la línea, de la interacción existente entre las distintas partículas presentes en el medio, de la misma forma que las intensidades relativas de las líneas nos proporcionan un medio para obtener la concentración de una determinada población de átomos.

Hemos señalado que el objetivo fundamental de este trabajo consiste en la determinación experimental de la población de los niveles metaestables y resonantes del argón en nuestra descarga. Como dichas medidas se van a llevar a cabo utilizando un método espectroscópico basado en la autoabsorción de radiación, en primer lugar debemos conocer cuál es la forma que presentan las líneas espectrales en nuestra descarga, a lo que dedicaremos la primera parte de este capítulo. Posteriormente expondremos detalladamente en qué consisten los mecanismos de absorción y de autoabsorción atómica de la radiación y cómo es posible utilizar dichos fenómenos para la determinación experimental de poblaciones atómicas en una descarga.

## **3.2. Perfil de las líneas espectrales.**

### **3.2.1. Introducción.**

Una línea espectral observada experimentalmente no aparece nunca como perfectamente monocromática en longitud de onda ( $\lambda$ ) o en frecuencia ( $\nu$ ), sino que presenta siempre un reparto de intensidad alrededor de la longitud de onda o la frecuencia central,  $\lambda_0$  o  $\nu_0$  respectivamente, correspondientes al centro de simetría de la línea. La línea espectral observada presenta una forma que consiste en la convolución del perfil de la línea procedente de la fuente emisora de radiación (perfil real) con la función instrumento del dispositivo de medida. Sin embargo para llevar a cabo una medida precisa de la longitud de onda y de la intensidad de una línea, así como la elección adecuada de los parámetros experimentales, es necesario conocer el perfil de la línea en la fuente. Este perfil es de interés por sí mismo ya que, como se ha indicado, proporciona información acerca de las condiciones experimentales de la fuente de emisión y permite llevar a cabo un estudio sobre los procesos de interacción y de

colisiones atómicas que tienen lugar en el plasma. Si consideramos una línea espectral, de tal forma que hubiese sido registrada por un espectrómetro ideal con una potencia de resolución infinita, diremos que existen varios procesos distintos e independientes que contribuirían a la anchura finita de tal línea, causas que se van a presentar superpuestas: el ensanchamiento natural, el ensanchamiento Doppler, el ensanchamiento colisional (Stark, de presión y resonante) y el ensanchamiento debido a la autoabsorción, ocasionados éstos últimos por las interacciones con las partículas presentes en el medio emisor de la radiación. Sin embargo en toda experiencia, al ensanchamiento producido mediante todos estos mecanismos habrá que añadir aquel introducido por el sistema de medida.

La importancia de los procesos de ensanchamiento de las líneas espectrales son generalmente medidas por medio de la anchura total de la línea a altura mitad (full width at half the maximum (FWHM)), magnitud que se representa mediante  $\Delta\nu$ ,  $\Delta\lambda$  o  $\Delta\sigma$  en el caso en el que el perfil de la línea venga dado en función de la frecuencia, de la longitud de onda o del número de onda, respectivamente. Como la forma del perfil de la línea depende de los procesos de ensanchamiento de la misma, la FWHM nos puede proporcionar información acerca de la magnitud de dichos procesos.

Dado que en el laboratorio se ha llevado a cabo la puesta a punto de un método espectroscópico para la determinación experimental de la población de los niveles metaestables y resonantes del argón en un plasma a presión atmosférica, es fundamental conocer la forma de las líneas espectrales emitidas por nuestra descarga en tales condiciones, por lo que a continuación pasamos a considerar cada uno de los tipos de ensanchamiento de las líneas espectrales, valorando detalladamente cada uno de ellos.

### **3.2.2. Tipos de ensanchamientos de las líneas espectrales.**

Hemos visto pues cómo las líneas observadas experimentalmente presentan siempre un reparto de intensidad alrededor de la longitud de onda o la frecuencia central, y cómo los mecanismos que dan lugar a este efecto en las líneas serán divididos en dos grupos. Por un lado, tenemos aquellos mecanismos relacionados con las

características de los átomos de la descarga que emite la radiación y por otro lado, como ya hemos visto, tenemos el ensanchamiento producido por el sistema de detección.

### **3.2.2.1. Mecanismos de ensanchamiento relacionados con las propiedades de los átomos.**

En este caso podemos seleccionar varios tipos de ensanchamientos, cuya magnitud variará considerablemente de unos casos a otros, entre los que encontramos el ensanchamiento natural, el ensanchamiento Doppler, el ensanchamiento colisional, que puede ser de tres tipos, Stark, de presión y resonante, y el ensanchamiento por autoabsorción. A continuación hacemos una breve revisión del fundamento de cada uno de ellos y de cómo van a afectar a la forma del perfil de la línea.

#### **1. Ensanchamiento natural.**

La existencia de este ensanchamiento se debe al hecho de que cada estado cuántico de un átomo no tiene una energía perfectamente definida, sino que está formado por un conjunto de subniveles energéticos muy próximos entre sí, y esta dispersión de la energía del nivel se debe a las perturbaciones que los campos electromagnéticos de los fotones ejercen sobre el átomo. También podría decirse que el tiempo de vida media de un átomo en un estado superior de energía es finito, debido a que puede experimentar una serie de transiciones espontáneas hacia niveles inferiores de energía (también se pueden considerar las transiciones inducidas por la radiación debido a éstas puede considerarse despreciable).

De esta forma para cuantificar este ensanchamiento utilizaremos el principio de incertidumbre existente en el tiempo de medida de la energía,  $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ , relación que fija el producto mínimo de las incertidumbres en una medida. De esta forma, en el caso de una transición radiativa habrá un tiempo máximo para efectuar la medida de la energía de un nivel, que es el denominado tiempo de vida media del átomo en dicho estado,  $\tau$ , magnitud que ya vimos en el Capítulo 2. La menor imprecisión  $\Delta E$  en una

medida será obtenida admitiendo la mayor incertidumbre posible en la medida del tiempo, tal que  $\Delta t = \tau$ . Considerando que la incertidumbre  $\Delta E$  de la energía estará referida en general tanto al nivel superior como al nivel inferior de energía de la transición, tendremos que la variación de energía presenta el valor mínimo dado por:

$$\Delta E_{ba} = \Delta E_b + \Delta E_a = \hbar \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_a} . \quad (3.1)$$

Como la frecuencia del fotón emitido viene dada por la relación:

$$h\nu = E_{ba} , \quad (3.2)$$

entonces para un conjunto de átomos que experimenten la misma transición tendremos:

$$h(\nu \pm \Delta\nu) = E_{ba} + \Delta E_{ba} . \quad (3.3)$$

Se obtiene pues para la línea una distribución estática de energía cuya intensidad tendrá la forma de una curva de resonancia que se ajustará al perfil de Lorentz [1, 2]:

$$I_\nu(\nu - \nu_0) = C_1 \frac{C_2}{1 + \frac{2(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_{1/2}^n}} , \quad (3.4)$$

donde  $\Delta\nu_{1/2}^n$  es la anchura de la línea a la altura mitad, tal que  $\nu - \nu_0 = \frac{1}{2}\Delta\nu_{1/2}^n$  daría lugar a la mitad del valor de la intensidad que existe en el centro de la línea, y donde  $C_1$  y  $C_2$  son constantes. El valor de  $\Delta\nu_{1/2}^n$  dependerá del tiempo de vida de los niveles superior e inferior de la transición:

$$\Delta\nu_{1/2}^n = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_a} . \quad (3.5)$$

Como la anchura de la línea puede expresarse también en función de la longitud de onda, para ensanchamientos pequeños se puede considerar que  $\Delta\lambda/\lambda = \Delta\nu/\nu$ , por lo que la expresión (3.5) puede escribirse como:

$$\Delta\lambda_{1/2}^n = \frac{\lambda_0}{2\pi\nu_0} \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_a} \quad (3.6)$$

Nos encontramos pues con un tipo de ensanchamiento esencial que se encuentra siempre presente y que fija una anchura mínima en la línea, aunque en algunos casos pueda ser despreciable frente a otros tipos de ensanchamiento.

## 2. Ensanchamiento Doppler.

En este caso se trata del ensanchamiento Doppler provocado por el movimiento o agitación térmica de las partículas emisoras de las líneas, donde la distribución de velocidades de dichas partículas da lugar a una distribución de las frecuencias emitidas debido al corrimiento Doppler.

En primer lugar consideramos el caso de la radiación emitida por un sólo átomo excitado en movimiento, que se desplaza en el laboratorio con una velocidad  $v$ . Esta velocidad conduce a un aumento o a una disminución de la frecuencia de la radiación en el sistema de referencia del laboratorio, comparada con aquella que presenta en el sistema de referencia del átomo,  $\nu_0$ , que viene dada como:

$$\Delta\nu = \pm \frac{v}{c} \nu_0, \quad (3.7)$$

donde  $v$  es la velocidad del emisor,  $c$  es la velocidad de fase de la emisión y donde el signo + corresponde a un movimiento del emisor hacia el observador.

Ahora consideraremos el caso del efecto Doppler cuando se trata de la emisión de radiación por parte de un conjunto de átomos cuya distribución de velocidades obedece la ley de Maxwell-Boltzmann, considerando que los emisores se comportan independientemente entre sí y con los demás componentes del medio, que en nuestro caso serán las partículas restantes que componen la descarga. En este caso, en un volumen unitario que contiene  $N$  átomos, el número de estos últimos que presentan una velocidad en una determinada dirección comprendida en el intervalo  $v$ ,  $v + dv$  viene dado (en una dimensión) por:

$$dN = \frac{N}{v_{th} \sqrt{\pi}} \exp\left[-(v/v_{th})^2\right] dv, \quad (3.8)$$

donde  $v_{th} = \sqrt{2KT/M}$  es la velocidad media del emisor. Basándonos en la expresión (3.7) podemos definir la frecuencia característica de una línea ensanchada por el efecto Doppler como:

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{v_{th}}{c} \nu_0, \quad (3.9)$$

expresión que introducida en (3.8) nos permite escribir  $dN/N$  de la forma:

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta \bar{\nu}} \exp - \frac{\Delta \nu}{\Delta \bar{\nu}}^2 d(\Delta \nu). \quad (3.10)$$

Suponiendo que el medio sea ópticamente delgado (todos los fotones emitidos pueden salir del medio sin ser absorbidos) tendremos que la intensidad de la línea vendrá dada por:

$$I(\nu) = (N_b A_{ba}) h \nu, \quad (3.11)$$



donde  $A_{ba}$ , coeficiente de Einstein para la emisión espontánea de radiación, es una constante con respecto a la velocidad de los emisores, y  $N_b$  es la densidad de población del nivel superior. El cociente de la intensidad de la línea se escribe entonces [2]:

$$\frac{dI(\nu)}{I(\nu_0)} = \frac{dN_b A_{ba} h \nu}{N_b A_{ba} h \nu_0} \cong \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\nu_0}{c \Delta \bar{\nu}} \exp - \frac{\Delta \nu}{\Delta \bar{\nu}}^2 \frac{c}{\nu_0} d\nu, \quad (3.12)$$

donde hemos supuesto  $\nu \approx \nu_0$ , y considerando que  $\Delta \nu = \nu - \nu_0$  implica que  $d(\Delta \nu) = d\nu$ , tendremos finalmente:

$$\frac{dI(\nu)}{I(\nu_0)} = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta \bar{\nu}} \exp - \frac{\Delta \nu}{\Delta \bar{\nu}}^2 d(\Delta \nu). \quad (3.13)$$

Sin embargo, ya que experimentalmente se mide con más facilidad la anchura de la línea a altura mitad  $\Delta \nu_{1/2}^D$ , modificaremos (3.9) para reemplazar  $\Delta \bar{\nu}$  por  $\Delta \nu_{1/2}^D$ , tal que:

$$\Delta \nu_{1/2}^D = 2(\ln 2)^{1/2} \Delta \bar{\nu} = 2(\ln 2)^{1/2} \frac{v_{th}}{c} \nu_0, \quad (3.14)$$

y finalmente tendremos que [1, 2]:

$$I(\nu - \nu_0) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \Delta \nu_{1/2}^D} C_3 \exp - \frac{(\nu - \nu_0) 2\sqrt{\ln 2}}{\Delta \nu_{1/2}^D}^2. \quad (3.15)$$

Numéricamente la anchura Doppler de la FWMH viene dada como [3]:

$$\Delta \nu_{1/2}^D = 7.16 \times 10^{-7} \nu_0 (T/M_H)^{1/2}, \quad (3.16)$$

donde  $C_3$  es una constante y  $M_H$  es la masa relativa al átomo de hidrógeno.  $\nu_0$  y  $\Delta\nu_{1/2}^D$  se miden en  $s^{-1}$  y  $T$  en grados Kelvin. En función de  $\lambda$  este ensanchamiento toma la expresión:

$$\Delta\lambda_{1/2}^D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda_0 (T/M_H)^{1/2}. \quad (3.17)$$

Tendremos pues que este tipo de ensanchamiento da lugar a un perfil de tipo Gaussiano que dependerá del valor de la temperatura cinética de las partículas que lo originan. Puede decirse que el ensanchamiento Doppler es en general un tipo de ensanchamiento de mayor importancia que el ensanchamiento natural, que en nuestra descarga será predominante frente a otros tipos de ensanchamiento. Para calcular el valor del ensanchamiento Doppler utilizaremos la expresión anterior, midiendo pues previamente la temperatura del gas en la descarga.

### **3. Ensanchamiento colisional (debido a las interacciones con las partículas presentes en el medio emisor de la radiación).**

Este ensanchamiento tiene su origen en el hecho de que las partículas emisoras están interactuando con las partículas que hay a su alrededor. Esta interacción va a provocar una perturbación aleatoria en la energía de los estados de la partícula que emite la radiación, lo que dará lugar a un ensanchamiento de la línea de emisión correspondiente. Dentro de este grupo podemos encontrar varias causas independientes de ensanchamiento. Por una parte tenemos el *ensanchamiento Stark*, originado por la interacción de largo alcance con las partículas cargadas del plasma, también encontramos el denominado *ensanchamiento de presión*, originado por las colisiones (interacción de corto alcance) con las partículas neutras del plasma, y por otro lado tendremos el denominado *ensanchamiento resonante*, caso particular en el que los perturbadores son átomos neutros pero en este caso de la misma especie del emisor y que están en el estado fundamental. Vamos a estudiar a continuación cada uno de estos casos.

### 3. a. Ensanchamiento Stark debido al campo eléctrico.

El origen de este ensanchamiento está en el efecto Stark cuántico debido a las interacciones de largo alcance (de tipo coulombiano) del átomo emisor con las partículas cargadas del plasma, es decir, con iones y electrones. El campo de estas partículas cargadas existente en el plasma actuando sobre los átomos excitados afecta a la energía de los niveles atómicos, que se desdoblán en varios si están degenerados, separación que será constante si lo es la intensidad del campo y que aumenta si lo hace dicha magnitud. A causa del movimiento de las partículas, el valor de este campo eléctrico fluctúa alrededor de un valor medio: los iones crean una componente lentamente variable mientras que los electrones, por el contrario, dan lugar a una componente que varía rápidamente. El promedio estadístico sobre todos los niveles desdoblados produce el ensanchamiento de la línea emitida, además de corrimiento de la misma. Ambos fenómenos, ensanchamiento y corrimiento, son susceptibles de ser utilizados para la medida de la densidad de electrones.

La teoría del ensanchamiento Stark fue desarrollada paralelamente bajo dos puntos de vista completamente diferentes [4], conocidos como *aproximación de impacto* y *aproximación cuasiestática*. Posteriormente se demostró que estos dos puntos de vista no eran más que dos aproximaciones extremas de una teoría más general [5]. Sin embargo, la aplicación de la teoría general a los casos prácticos resulta complicada, mientras que las dos aproximaciones siguen teniendo un amplio dominio de utilización.

La *aproximación de impacto* se aplica en aquellos casos en los que la duración de una colisión es menor que el tiempo medio entre colisiones. Esto permite suponer que la colisión es instantánea ya que en el tiempo en el que transcurre dicha colisión no tiene lugar emisión de radiación. De esta forma el efecto de una colisión se aproxima mediante un desplazamiento de la fase de la oscilación considerada no perturbada. Esta teoría, desarrollada por Lorentz, Lenz, Weisskopf y Lindholm, supone que el tren de onda de la luz emitida por un átomo es perturbado por rápidos impactos, que rompen el tren de onda en pequeños trenes independientes. Un análisis de Fourier de estos trenes, y el promedio sobre todos los posibles tiempos de colisión, da lugar a la distribución de intensidad de la línea. Este primer análisis fue posteriormente refinado por Baranger [6],

Kolb y Griem [7], para tener en cuenta el ensanchamiento producido por colisiones distantes. Sin embargo, esta corrección no supuso grandes variaciones sobre los resultados anteriores.

En el caso en el que el campo externo generado por las partículas perturbadoras varíe lentamente se puede aplicar la denominada *aproximación cuasiestática*, aproximación que será válida cuando el tiempo medio entre colisiones sucesivas es menor que el tiempo que dura una colisión. Puede decirse que en la *teoría de impacto* se considera un tren de ondas imperturbado, que sufre perturbaciones que son solamente instantáneas. Por el contrario, en la *aproximación cuasiestática*, la partícula emisora se considera que está continuamente bajo la influencia de partículas perturbadoras. Estas partículas perturbadoras se mueven tan lentamente durante el tiempo que dura la emisión que el campo creado por ellas puede considerarse cuasiestático. En el desarrollo de la *aproximación cuasiestática*, que fue llevado a cabo por Holtsmark, se siguen los pasos siguientes [8]: primero se calcula el desdoblamiento de niveles por efecto Stark, después se calcula la probabilidad de distribución de todos los diferentes microcampos en el plasma y, finalmente, se promedia sobre ellos los desplazamientos Stark.

Puede verse cómo estas dos aproximaciones extremas son apropiadas para los tipos de perturbaciones presentes en el plasma. La *aproximación de impacto* es válida para los electrones que se mueven y colisionan rápidamente, mientras que la *aproximación cuasiestática* lo es para los iones, pesados y lentos. En los tratamientos teóricos del efecto Stark [5] los dos mecanismos de ensanchamiento se tienen en cuenta simultáneamente. En primer lugar, se considera el efecto de los iones, que al ser lo suficientemente lentos crean un campo cuasi-estático (*Teoría estática de Holtsmark*) [8], el cual actúa sobre los niveles del átomo emisor descomponiendo sus niveles de energía y, por tanto, provocando variaciones en el perfil de la línea emitida. Posteriormente, tenemos el ensanchamiento debido a los electrones, ya que éstos, a través de sus colisiones con el átomo emisor, tienen por efecto ensanchar cada una de las componentes (*Teoría de impacto*), conduciéndolas hacia un perfil Lorentziano. En nuestro caso las dos aproximaciones tratadas, de *impacto* y *cuasiestática*, tienen distintos regímenes de validez. La *aproximación cuasiestática* es válida en las colas del perfil y la de *impacto* lo es en el centro del perfil de la línea espectral. En el caso de elementos no hidrogenoides [5] la contribución de los electrones, calculada mediante la

aproximación de impacto, conduce a un perfil tipo dispersivo o lorentziano. La contribución de los iones distorsiona un poco la forma de la curva anterior, pero como esta contribución es generalmente del orden del 10 % del total, el perfil, en su conjunto, continúa manteniendo la forma Lorentziana. En este caso, el ensanchamiento a media altura es proporcional a la densidad de electrones, por lo que algunos autores utilizan la medida del ensanchamiento Stark de algunas líneas para medir la densidad electrónica. Sin embargo, las líneas más utilizadas para este propósito son las líneas de la serie de Balmer del Hidrógeno ( $H_\alpha$  y  $H_\beta$ ) ya que presentan un efecto Stark dominante, siendo la densidad electrónica proporcional a  $(\Delta\lambda_{1/2}^S)^{3/2}$ , donde  $\Delta\lambda_{1/2}^S$  es el ensanchamiento Stark de la línea a altura mitad del perfil.

### **3. b. Ensanchamiento debido a la presión o ensanchamiento de van der Waals.**

La interacción debida a las colisiones con partículas neutras presentes en la descarga da lugar a un tipo de ensanchamiento en las líneas emitidas denominado *ensanchamiento de presión*. En este tipo de colisiones hay que considerar una fuerza de menor alcance, la denominada *fuerza de van der Waals*, cuyo potencial es de la forma:

$$U(r) = -\frac{C_6}{r^6}, \quad (3.18)$$

donde  $C_6$  es un coeficiente que depende del tipo de partículas neutras y  $r$  es la distancia entre ambas. Este potencial se debe a la interacción dipolar entre el átomo excitado, que emite la radiación, y el dipolo inducido por él en otro átomo neutro, considerado como perturbador. De esta manera a cierta distancia ambas partículas se ejercen una fuerza de variación rápida, generalmente repulsiva y que obviamente es de mucho menor alcance que la fuerza de interacción coulombiana responsable del *ensanchamiento Stark*.

Las colisiones entre un átomo excitado y los átomos neutros disminuyen la magnitud de la vida media de dicho nivel excitado, modificándose la frecuencia y la fase de la radiación emitida. Si se considera la hipótesis de las colisiones independientes

(*Teoría del impacto*), el perfil de emisión es Lorentziano y la anchura a altura mitad es proporcional a la densidad  $N$  de átomos neutros perturbadores y viene dada por [3]:

$$\Delta\nu_{1/2}^W = 1,34 C_6^{2/5} \bar{v}^{3/5} N, \quad (3.19)$$

donde  $C_6$  es la constante de Van der Waals relativa a las dos partículas colisionantes de masas  $M_1$  y  $M_2$ , expresada en  $cm^6 s^{-1}$ , y  $\bar{v}$  es la velocidad media dada por la Teoría Cinética de los gases:

$$\bar{v} = \frac{KT}{\pi} \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \quad ^{1/2}. \quad (3.20)$$

La expresión (3.19) puede escribirse en función de la longitud de onda como:

$$\Delta\lambda_{1/2}^W = \frac{\lambda^2}{c} 1,34 C_6^{2/5} \bar{v}^{3/5} N. \quad (3.21)$$

Para nuestras líneas de argón este tipo de ensanchamiento es de pequeña magnitud, aunque no puede ser despreciable, ya que como vamos a ver en el Capítulo 5 su valor nos va a influir en los resultados de las densidades buscadas.

### 3. c. Ensanchamiento resonante.

Este tipo de ensanchamiento tiene lugar en la descarga debido a la interacción de los átomos emisores con los átomos neutros de su misma especie que se encuentran en el plasma en el estado fundamental. El ensanchamiento resonante es experimentado por transiciones en las que o el nivel superior o el nivel inferior de la misma está acoplado dipolarmente con el estado fundamental, por lo que uno de estos dos niveles puede convertirse en el nivel superior correspondiente a una transición resonante hasta el estado fundamental. Evidentemente todas las transiciones no van a cumplir estos requisitos, por lo que no pueden experimentar este tipo de ensanchamiento. Cuando un átomo excitado colisiona con otro que se encuentra en el estado fundamental, puede

producirse una transferencia resonante de la energía de excitación del primero al segundo, produciéndose pues la excitación de este último. La probabilidad de desexcitación o transición resonante, desde uno de los dos niveles de la transición estudiada, da lugar a la alteración de la fase de la oscilación emitida y al correspondiente ensanchamiento, debido a que se modifica la estructura de alguno de los dos estados atómicos. Ali y Griem [9] obtuvieron la expresión del ensanchamiento resonante producido en una determinada transición, que viene dada en función de la longitud de onda como:

$$\Delta\lambda_{1/2}^{res} = 1,63 \times 10^{-13} (g_b / g_a)^{1/2} \lambda^2 \lambda_R f_R N \quad (3.22)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda (en cm) de la radiación observada,  $N$  es la densidad de partículas en el estado fundamental y que son de la misma especie que el emisor,  $g_b$  y  $g_a$  son respectivamente los pesos estadísticos del nivel superior e inferior de la transición estudiada,  $\lambda_R$  y  $f_R$  son respectivamente la longitud de onda y el valor de la fuerza de oscilador de la transición resonante desde uno de los dos niveles “ $R$ ”, que puede ser o el nivel superior o el inferior de dicha transición, hasta el fundamental. El valor de este ensanchamiento resonante puede ser considerado despreciable, y el hecho de que sólo pueda ser determinado para algunas transiciones, hace que disminuya la importancia del mismo.

#### **4. Ensanchamiento debido a la autoabsorción.**

El proceso de autoabsorción es un fenómeno que tiene lugar en la propia descarga cuando la radiación que emite un átomo es absorbida por otro de la misma especie presente en el plasma. Este átomo causante de la absorción efectuará pues la misma transición correspondiente a la emisión pero en sentido inverso. Esta reabsorción es más probable a medida que el número de átomos receptores, que son los átomos en el estado inferior de energía de la transición considerada, sea más importante.

El proceso de autoabsorción disminuye la intensidad fundamentalmente en la parte central del perfil de la línea, lo que conduce a un ensanchamiento efectivo de la

misma, de tal forma que la anchura a altura mitad de la línea autoabsorbida será mayor que en el caso en el que no exista autoabsorción. Cuando la autoabsorción sea muy intensa puede llegar a suceder que la intensidad en el centro sea inferior a la intensidad en los bordes de la línea, por lo que el perfil resultante va a presentar dos máximos en los bordes, y tendremos lo que se denomina *autoinversión* de la línea [10]. En este caso puede determinarse fácilmente cuando tenemos autoabsorción en nuestra descarga, ya que si no está presente el fenómeno de autoinversión es complicado saber a simple vista si la línea está o no autoabsorbida. Existe un límite de intensidad máxima absorbida que se alcanza cuando se tiene la intensidad del cuerpo negro, tal que se absorbe la misma cantidad de radiación que es emitida, y hasta ese límite siempre habrá más emisión que absorción.

Posteriormente volveremos al efecto de la autoabsorción, tratándolo mucho más ampliamente, ya que hemos comprobado que ciertas líneas emitidas en nuestra descarga presentan un determinado porcentaje de autoabsorción susceptible de ser determinado experimentalmente. Esta autoabsorción experimentada por la radiación de nuestro plasma nos va a permitir conocer la población de los niveles metaestables presentes en la misma, que van a ser los responsables de dicho fenómeno de autoabsorción.

### **3.2.2.2. Ensanchamiento debido al aparato dispersivo: ensanchamiento instrumental.**

Hemos visto anteriormente los mecanismos de ensanchamiento relacionados con las propiedades de los átomos de la descarga. Ahora vamos a suponer que no existiesen estos tipos de ensanchamiento, y vamos a ver el que introduciría el sistema de medida.

Si hacemos incidir en un aparato dispersivo (monocromador) una línea ideal y perfectamente monocromática de frecuencia  $\nu_0$ ,  $I = I_0 \delta(\nu - \nu_0)$ , el registro del espectro a su salida, como resultado de la medida, nos dará siempre una línea espectral ensanchada, con un perfil alrededor de la frecuencia central. La causa de este ensanchamiento proviene de la “anchura espectral del aparato”, que es en general el resultado de un producto de “anchuras elementales” que están asociadas a componentes



concretos del aparato dispersor, como son las rendijas de entrada y de salida y la red de difracción. Este perfil recibe el nombre de perfil instrumental o función instrumental del monocromador, siendo triangular si las rendijas de entrada y de salida son iguales. El ensanchamiento instrumental se define como la anchura a altura mitad del perfil instrumental en el plano focal de salida y puede expresarse como el producto de la dispersión lineal  $D$  del aparato por la anchura de la rendija de salida  $a_{r,out}$  [11]:

$$\Delta\lambda'_{1/2} = D \times a_{r,out} \quad (3.23)$$

La dispersión angular de un monocromador se define como la derivada  $d\theta/d\lambda$ , que es una medida de la separación angular  $d\theta$  de dos rayos de luz que se diferencian en longitud de onda una distancia  $d\lambda$ . Dicha dispersión depende de la anchura de la rendija y de la capacidad del elemento dispersivo de separar una banda de radiación en las diferentes frecuencias presentes en el frente de onda. La denominada dispersión lineal  $D$  se define por el producto  $(1/f) \times (d\lambda/d\theta)$ , siendo  $f$  la distancia focal del monocromador. Esta magnitud nos indica el rango de longitudes de onda en nm que se puede detectar para cada intervalo de mm sobre el plano focal de salida del monocromador.

### **3.2.2.3. Ensanchamiento total de una línea espectral. Perfil Voigt. Parámetro de amortiguamiento.**

Hemos visto los diferentes tipos de ensanchamiento que sufre una línea espectral, siendo muy frecuente que existan dos o más causas de ensanchamiento operando simultáneamente.

Cuando las causas de ensanchamiento son independientes entre sí, el perfil resultante es la convolución de los perfiles individuales [4]. Ya hemos visto en los apartados anteriores que el perfil natural y todos los perfiles colisionales estudiados se pueden aproximar a funciones Lorentzianas, mientras que el perfil Doppler se aproxima mediante una función Gaussiana. Los perfiles Lorentzianos que proceden de efectos físicos independientes se pueden convolucionar en un perfil Lorentziano cuya anchura vendrá dada por la suma de los ensanchamientos Lorentzianos componentes, tal que:

$$\Delta\lambda_L = \sum_i \Delta\lambda_{L_i} . \quad (3.24)$$

En el caso de perfiles Gaussianos no correlacionados obtendremos un perfil Gaussiano resultante cuya anchura total vendrá dada por las anchuras de los ensanchamientos Gaussianos que lo componen, relacionados mediante:

$$\Delta\lambda_G^2 = \sum_i (\Delta\lambda_{G_i})^2 . \quad (3.25)$$

Además de estos ensanchamientos ocasionados por mecanismos físicos, hemos visto por otra parte que en toda línea espectral encontramos un ensanchamiento instrumental ocasionado por el aparato de medida. Generalmente, este ensanchamiento suele tener una forma tal que en función de los casos puede ser aproximado mediante un perfil Lorentziano, un perfil Gaussiano o un perfil Voigt. En el caso de nuestra descarga este perfil es de tipo triangular, pudiendo ser aproximado a un perfil Gaussiano sin cometer un error importante.

De esta forma tendremos pues que el perfil de nuestras líneas espectrales está originado por la combinación, en determinadas proporciones, de una componente Gaussiana y de una componente Lorentziana. Considerando que  $I'(\Delta\lambda)$  describe el perfil Lorentziano que aparece debido a unas determinadas causas de ensanchamiento y que  $I''(\Delta\lambda)$  es el Gaussiano debido a otras causas, independientes a las anteriores, el perfil resultante de ambos considerados conjuntamente,  $I(\Delta\lambda)$ , está dado por la integral de convolución de ambos perfiles ( $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ , siendo  $\lambda_0$  la frecuencia en el centro de la línea), y que tiene por expresión:

$$I(\Delta\lambda) = (I' * I'')(\Delta\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} I'(\Delta\lambda - x)I''(x)dx, \quad (3.26)$$

siendo dicho producto de convolución conmutativo. El perfil resultante es conocido como perfil Voigt y es de considerable importancia práctica. Sin embargo la complejidad de este perfil, cuya expresión va a ser desarrollada a continuación, impide que pueda ser integrado analíticamente de forma exacta.

La intensidad correspondiente a una línea de frecuencia central  $\nu_0$ , que es emitida por un átomo que presenta una velocidad  $v$  en la dirección de observación, con un desplazamiento Doppler dado por:

$$\Delta\nu = \frac{v}{c} \nu_0, \quad (3.7)$$

viene dada, para una distribución Lorentziana de intensidad, como:

$$I(\nu, v) = C \frac{\Delta\nu_{1/2}^L}{\frac{\Delta\nu_{1/2}^L}{2} + \nu - \nu_0 - \nu_0 \frac{v}{c}}^2, \quad (3.27)$$

donde  $C$  es una constante (depende del sistema de unidades en el que estemos trabajando). Considerando que el colectivo de átomos emisores presenta una distribución de velocidades Maxwelliana, promediaremos la expresión anterior a dicha distribución, quedando la intensidad dada como:

$$I(\nu) = C \frac{\Delta\nu_{1/2}^L}{v_{th}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp - \frac{v^2}{v_{th}^2}}{\frac{\Delta\nu_{1/2}^L}{2} + \nu - \nu_0 - \nu_0 \frac{v}{c}}^2 dv, \quad (3.28)$$

apareciendo en dicha expresión magnitudes ya definidas a lo largo del capítulo. Si en la expresión anterior se llevan a cabo los siguientes cambios:

$$t = \frac{\nu}{\nu_{th}}, \quad (3.29)$$

$$a = \frac{\Delta \nu_{1/2}^L}{\Delta \nu_{1/2}^D} \sqrt{\ln 2}, \quad (3.30)$$

coeficiente denominado *parámetro a* o *coeficiente de amortiguamiento*, y

$$\omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta \nu_{1/2}^D} \sqrt{\ln 2}, \quad (3.31)$$

obtendremos la siguiente expresión simplificada de la ecuación (3.28):

$$I(\nu) = C \frac{2a \ln 2}{\pi^{3/2} (\Delta \nu_{1/2}^D)} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-(y)^2)}{a^2 + (\omega - t)^2} dt. \quad (3.32)$$

Esta distribución de intensidad conocida como perfil Voigt es de considerable importancia práctica. La integración de este perfil no puede realizarse analíticamente de forma exacta, y dado el interés suscitado por la misma, ya que el conocimiento detallado del perfil de la línea espectral nos proporciona importante información acerca de las interferencias espectrales y de los mecanismos de excitación del plasma, un gran número de autores presenta diversos tipos de algoritmos y métodos numéricos que nos permiten determinar de forma aproximada dicho perfil Voigt. Autores como Belafal (2000) [12], T. Czonsyka y A. Trzcinska (1999) [13], H. Kobayashi (1999) [14], R. J. Wells (1999) [15], S. Abousahl (1997) [16], M. Kuntz (1997) [17], A. K. Hui *et al.* (1978) [18], R. J. Lovett y M. L. Parsons (1977) [19], y C. D. Rodgers y A. P. Williams (1974)[20], por citar algunos de ellos, desarrollan distintos métodos numéricos que permiten determinar con mayor o menor precisión esta función Voigt.

Ya hemos indicado que el perfil Voigt es el resultante de la convolución de varios tipos de perfiles. Existen diversas técnicas que permiten efectuar el trayecto

inverso, es decir, la deconvolución, de tal forma que conociendo un perfil de ensanchamiento elemental es posible separar la contribución de sus componentes del perfil Voigt resultante. En nuestro caso utilizaremos un determinado software comercial (Microcal Origin) para llevar a cabo dicha deconvolución, aunque algunos autores presentan algoritmos con el fin de realizarla, tales como D. Nikolic *et al.* (2001) [21].

El ensanchamiento de una línea espectral con un perfil Voigt, denotado mediante  $\Delta\lambda_{1/2}^V$ , está relacionado con los ensanchamientos Lorentziano y Gaussiano de los perfiles que lo componen, relación que debido a su complejidad ha sido aproximada con mayor o menor exactitud por algunos autores [3, 20, 22, 23], obteniéndose entre otras la siguiente relación:

$$\Delta\lambda_{1/2}^V = \frac{\Delta\lambda_{1/2}^L}{2} + \frac{(\Delta\lambda_{1/2}^L)^2}{4} + (\Delta\lambda_{1/2}^G)^2 \quad (3.33)$$

En la expresión (3.30) hemos introducido el *coeficiente a* o *parámetro de amortiguamiento* (“*natural damping ratio*”). Este coeficiente, que como podemos deducir de su expresión, nos especifica la importancia relativa de las componentes Lorentziana y Gaussiana, caracteriza el perfil de las líneas espectrales y viene determinado por el estado del plasma, por lo que será función de la temperatura y de la densidad. Este parámetro tampoco puede ser calculado analíticamente de forma exacta, debido a la complejidad de las expresiones, pero ha sido determinado de forma aproximada por diversos autores tales como T. Hasegawa y H. Haraguchi (1985) [24], H. Kawaguchi *et al.* (1982) [25] o H. G. C. Human y R. H. Scott (1976) [26], utilizando distintos procedimientos numéricos y gráficos, cálculos que han sido posteriormente analizados y mejorados por Kastner (1999) [22]. Para el caso de algunas líneas del argón L. P. Hart *et al.* (1986) [27] calcularon el valor de *a* para el caso de un ICP obteniendo valores ligeramente inferiores a la unidad. Este parámetro *a*, que nos permite estudiar las interacciones colisionales locales en el plasma, y por lo tanto nos permite estimar la capacidad de la descarga para excitar aquellas líneas estudiadas, será tratado con detalle en el Capítulo 5, en el que estudiaremos el valor de este parámetro para nuestras líneas espectrales a lo largo de la columna de plasma, en función de diversos

parámetros de la descarga, valorando de esta forma la importancia relativa de las componentes Lorentziana y Gaussiana en cada una de nuestras líneas.

Una característica importante de la función Voigt es que las alas de la línea están determinadas casi completamente por la componente Lorentziana, incluso cuando el *parámetro de amortiguamiento* es pequeño. Esto es una consecuencia del decrecimiento exponencial de la componente Gaussiana: si nos alejamos del centro de la línea dos veces el valor de la anchura a altura mitad de la misma, la componente Gaussiana presenta un 0.2% de la intensidad central de la línea, mientras que la componente Lorentziana presenta aún un 6% de la intensidad del máximo. Para valores de  $a$  pequeños la parte central del perfil Voigt y su FWHM están determinadas fundamentalmente por la componente Gaussiana, y el efecto de la componente Lorentziana es sólo aparente en las alas del perfil de la línea. De esta forma, aunque la componente Gaussiana sea predominante (caso de las líneas de nuestra descarga y de aquellas estudiadas por otros autores [22-24]) la componente Lorentziana es de gran importancia.

A pesar de que el perfil Voigt es utilizado extensamente, no puede ser aplicado de forma exacta en todos los casos, aunque en muchas ocasiones el perfil de una línea experimental sea aproximado al mismo. El perfil Voigt no tiene en cuenta ningún tipo de asimetría que pueda estar presente en la línea producida por los ensanchamientos ocasionados por los procesos cuasiestáticos. Una aproximación más es la consideración de que las dos funciones, Lorentziana y Gaussiana son independientes, cuando no siempre es posible verificar esta afirmación. Por ejemplo, el ensanchamiento por impacto depende de la velocidad de las partículas, y existen otros casos en los que existe una cierta correlación entre la presión y la velocidad.

En el caso de nuestra descarga el perfil de las líneas espectrales será aproximado por uno de tipo Voigt, y este perfil será el que experimente la disminución de su intensidad debido a los efectos de autoabsorción de la radiación por parte del medio que atraviesa. Veremos a continuación cómo afectan a este perfil global dicho proceso, el cual nos permitirá medir la población de las especies que absorben la radiación.

### 3.3. Absorción atómica de radiación. Coeficiente de absorción.

#### 3.3.1. Introducción.

Las líneas espectrales pueden ser estudiadas por emisión o por absorción y sus formas estarán determinadas en primera instancia por la dependencia con la frecuencia del coeficiente de emisión o de absorción del gas fuente,  $j(\nu)$  y  $k(\nu)$ , respectivamente; pero también pueden estar determinadas por la absorción y reemisión de radiación del medio por el que pasa la radiación en su trayectoria. El coeficiente de emisión  $j(\nu)$  está definido como la potencia emitida por un volumen de gas unitario por unidad de ángulo sólido y por Hz. Si toda la radiación emitida alcanza el detector sin reabsorción el medio es considerado como ópticamente delgado. En este caso la intensidad de la línea  $I(\nu)$  es proporcional a  $j(\nu)$ . En el caso contrario la radiación será absorbida y el medio será considerado como ópticamente grueso. El coeficiente de absorción  $k(\nu)$  está definido como el decrecimiento fraccional de la densidad de flujo por unidad de longitud recorrida por la radiación, y representa las propiedades de absorción del medio. Y el cociente de los anteriores coeficientes,  $j(\nu)/k(\nu)$ , es conocido como la función fuente, magnitud que para una transición dada en un determinado medio puede considerarse como una constante en todo el perfil de la línea (ley de Kirchoff) [1].

Tendremos pues que cuando una determinada radiación, tanto de continuo como con una determinada frecuencia, atraviesa un medio, existe un conjunto homogéneo de átomos y moléculas que componen el medio que el haz debe atravesar, susceptibles de absorber radiación en un determinado intervalo de frecuencia, disminuyendo por tanto la intensidad de la radiación incidente. Este fenómeno de absorción puede ser utilizado para determinar la población de un nivel dado. El medio que se quiere caracterizar es radiado utilizando una determinada fuente espectral o un haz láser, emitiendo fotones correspondientes a una transición cuyo nivel de energía inferior es aquel del cual queremos conocer su población. Entonces mediremos la intensidad del haz incidente pasando y sin pasar por el medio que efectúa la absorción, con el fin de determinar el

coeficiente de absorción del mismo. Con este coeficiente podemos conocer la densidad del nivel de energía inferior de la transición estudiada.

Entonces, como ya se ha indicado, el coeficiente que representa las propiedades de absorción del medio, y por tanto de los átomos que lo componen, se denomina coeficiente de absorción espectral, y a esta magnitud dedicamos el siguiente apartado.

### 3.3.2. Coeficiente de absorción.

Tenemos un haz de luz colimado, de frecuencia comprendida entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ , de intensidad por unidad de superficie y por segundo  $I(\nu)$  (vector de Pointing) y orientado siguiendo la dirección  $x$ . Tenemos también un conjunto homogéneo de átomos y moléculas que forman un medio de longitud  $l$  que el haz debe atravesar, y consideramos como  $dx$  el espesor de una lámina infinitamente delgada de este medio situada a una distancia  $x$  de la superficie de entrada del mismo, ver figura {3.1}. El flujo de potencia absorbida en ésta hipotética lámina infinitamente delgada es proporcional a  $dx$  y al flujo incidente ( $I(\nu, x)$ ), de tal forma que, teniendo en cuenta la ley de absorción en un medio material, la intensidad del haz disminuirá con la distancia  $dx$  la siguiente cantidad [1]:

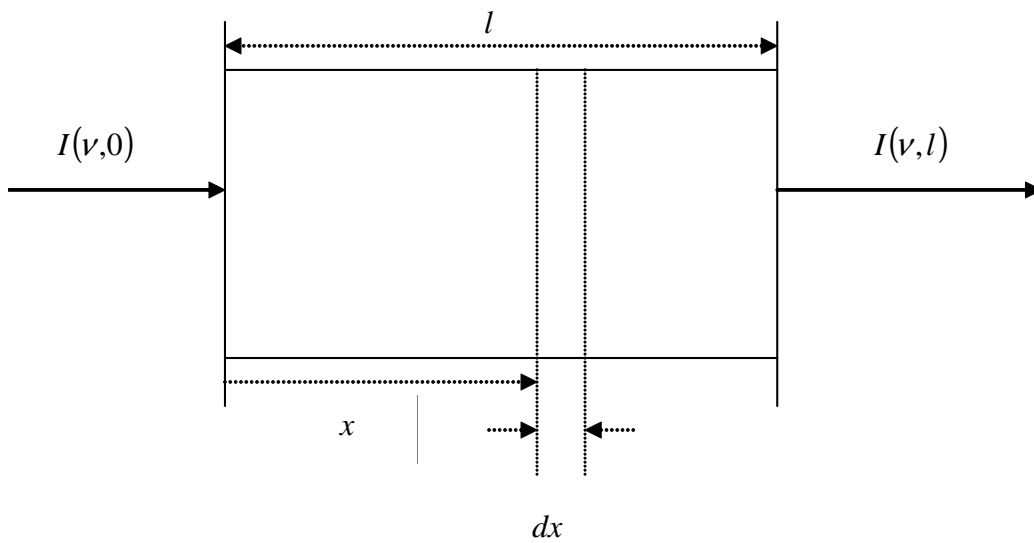
$$-dI(\nu, x) = k(\nu)I(\nu, x)dx . \quad (3.34)$$

Como ya hemos visto, el coeficiente de proporcionalidad  $k(\nu)$ , que representa las propiedades de absorción del medio a la frecuencia  $\nu$ , es denominado coeficiente de absorción, y su unidad de medida vendrá dada por la inversa de la unidad de medida de la longitud del medio absorbente.

Para todo el espesor  $l$  del medio, la relación entre la potencia incidente y la potencia que emerge del medio (figura {3.1}) se encuentra integrando la ecuación (3.34):



$$I(\nu, l) = I(\nu, 0) \exp - \int_0^l k(\nu, x) dx . \quad (3.35)$$



**Figura {3.1}.** Medio de longitud  $l$  que absorbe una determinada radiación.

En dicha expresión tenemos que  $\int_0^l k(\nu, x) dx$  es el espesor óptico del medio, que se denota por  $\tau(\nu)$ . Para un medio homogéneo, tal que  $k(\nu)$  sea independiente de  $x$ , dicho espesor óptico  $\tau(\nu)$  vendrá dado por  $k(\nu)l$ , y tendremos:

$$I(\nu, l) = I(\nu, 0) e^{-k(\nu)l} . \quad (3.36)$$

$k(\nu)$  representa la constante de decaimiento en el decrecimiento exponencial del flujo, y por tanto  $1/k(\nu)$  puede ser considerado como la trayectoria libre de un fotón en el medio. Podremos decir que una capa de gas es ópticamente delgada cuando su espesor óptico es inferior a la unidad,  $\tau(\nu) \ll 1$ , y ópticamente gruesa cuando dicha magnitud es superior a la unidad,  $\tau(\nu) \gg 1$ . Cuando hablamos de emisión diremos que una trayectoria ópticamente delgada es aquella en la que no está presente el fenómeno de autoabsorción, tal que todo fotón emitido en cualquier parte del medio absorbente es muy probable que salga del medio sin ser absorbido. Esto es equivalente a considerar que la trayectoria libre de un fotón en el medio va a exceder las dimensiones de la capa de gas. Debido a las grandes variaciones del espesor óptico  $\tau(\nu)$  con la frecuencia  $\nu$ , una determinada capa puede ser ópticamente delgada para una línea espectral y ópticamente gruesa para otra línea, o gruesa en el centro de una línea pero no en los extremos de la misma.

### **3.3.2.1. Relación entre el coeficiente de absorción espectral $k(\nu)$ y los coeficientes de Einstein.**

En el Capítulo 2 hablamos de los *coeficientes de Einstein* que caracterizaban la emisión espontánea o estimulada y la absorción de radiación por parte de los átomos que componen un medio determinado. A continuación vamos a relacionar el coeficiente de absorción con dichos *coeficientes de Einstein*.

Consideramos de nuevo un haz incidente con un flujo luminoso espectral  $I(\nu)$  que atraviesa un espesor  $x$ ,  $x + dx$ , de un medio que contiene por unidad de volumen  $N_j$  átomos en el estado  $j$ , siendo  $j$  igual a  $a$  para el caso del nivel inferior de energía, con capacidad para absorber la radiación con frecuencia en el rango espectral  $\nu$ ,  $\nu + \delta\nu$ , y  $b$  para el caso del nivel superior o nivel excitado, susceptible de emitir radiación en dicho rango de frecuencia. El flujo luminoso en el intervalo espectral  $\nu$ ,  $\nu + \delta\nu$  crece o decrece entre  $x$  y  $x + dx$ , dependiendo de la importancia relativa de la emisión y de la absorción [2].

1. Disminución de la intensidad de un haz debido a la absorción (transición  $a \rightarrow b$ ). Esto se expresa de la forma:

$$-d[I(\nu, x)\delta\nu] = (\delta N_a dx) \frac{B_{ab} I(\nu)}{c} h\nu, \quad (3.37)$$

donde la diferencia denotada por  $\delta$  se refiere al intervalo  $\nu$ ,  $\nu + \delta\nu$ , y la denotada por  $d$  se refiere a la variación espacial  $x$ ,  $x + dx$ , de forma que  $I(\nu, x)\delta\nu$  se refiere al flujo luminoso incidente en  $x$  que pertenece al intervalo espectral  $\nu$ ,  $\nu + \delta\nu$ , y  $\delta N_a$  representa la densidad de átomos del nivel  $a$  (inferior) susceptibles de absorber un fotón de energía comprendida entre  $h\nu$  y  $h(\nu + \delta\nu)$ . El producto  $\delta N_a dx$  representa el número de átomos del nivel  $a$  con los cuales el haz de intervalo espectral  $\nu$ ,  $\nu + \delta\nu$  puede interactuar, siendo la probabilidad de esta interacción dada por  $B_{ab}\rho_\nu$  o  $B_{ab} I_\nu/c$ . Finalmente consideraremos, siguiendo una aproximación de orden dos en  $\nu$ , que el valor de la energía en el intervalo vendrá dado por  $h\nu$ .

2. Aumento de la intensidad del haz debido a la emisión estimulada (transición  $b \rightarrow a$ ). De forma similar al caso anterior tendremos que:

$$d[I(\nu, x)\delta\nu] = (\delta N_b dx) \frac{B_{ba} I(\nu)}{c} h\nu. \quad (3.38)$$

De forma global, la variación de la intensidad del flujo luminoso, en primer orden (despreciando el orden dos), por unidad de longitud, vendrá dada por:

$$-\frac{dI(\nu)}{I(\nu)dx} \delta\nu = k(\nu)\delta\nu = \frac{1}{c} [\delta N_a B_{ab} - \delta N_b B_{ba}] h\nu. \quad (3.39)$$

Integrando a toda la longitud de la línea tendremos:

$$\int_{\text{línea}} k(\nu) d\nu = \frac{h\nu_0}{c} [B_{ab} N_a - B_{ba} N_b], \quad (3.40)$$

donde hemos despreciado la variación de la frecuencia  $\nu$  a lo largo de la línea, considerando el valor  $\nu_0$  en el centro de la misma. Finalmente escribiremos:

$$\int_{\text{línea}} k(\nu) d\nu = \frac{h\nu_0}{c} N_a B_{ab} \left( 1 - \frac{N_b B_{ba}}{N_a B_{ab}} \right) . \quad (3.41)$$

Haciendo uso de las relaciones existentes entre los tres *coeficientes de Einstein* dadas en (2.16),  $g_a B_{ab} = g_b B_{ba}$  y  $B_{ab} = \frac{g_b}{g_a} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} A_{ba}$ , y teniendo en cuenta la definición del *tiempo de vida medio* del átomo en el estado de resonancia, también vista en el Capítulo 2,  $\tau_b = 1 / \sum_a A_{ba}$ , tendremos que:

$$\int_{\text{línea}} k(\nu) d\nu = \frac{\lambda_0^2 g_b}{8\pi g_a} \cdot \frac{N_a}{\tau} \left( 1 - \frac{g_a}{g_b} \cdot \frac{N_b}{N_a} \right) . \quad (3.42)$$

En gases eléctricamente excitados a altas densidades de corriente el número de átomos excitados puede llegar a ser una fracción apreciable del número de átomos en el estado fundamental, en cuyo caso la magnitud  $\frac{g_a}{g_b} \cdot \frac{N_b}{N_a}$  no se puede despreciar. Sin embargo, cuando el número de átomos excitados es pequeño comparado con el número de átomos en el estado fundamental, podremos despreciar el factor  $\frac{g_a}{g_b} \cdot \frac{N_b}{N_a}$ , y la expresión (3.42) viene a ser:

$$\int_{\text{línea}} k(\nu) d\nu = \frac{\lambda_0^2 g_b}{8\pi g_a} \cdot \frac{N_a}{\tau} . \quad (3.43)$$

Puede verse cómo, cualquiera que sean los procesos físicos responsables de la formación de la línea de absorción, la integral del coeficiente de absorción de la misma se mantiene constante si el número de átomos con capacidad para absorber la radiación,  $N_a$ , permanece constante.

### 3.3.2.2. Relación entre el coeficiente de absorción espectral $k(\nu)$ y la fuerza de oscilador.

Para una determinada transición  $a \rightarrow b$  el comportamiento óptico de un determinado número  $N_a$  de átomos en un estado excitado puede ser considerado equivalente al comportamiento de  $N$  osciladores clásicos, siendo dicha proporción dada mediante  $f_{ab}$ , que es una magnitud adimensional denominada *fuerza de oscilador*, tal que [1]:

$$N = N_a \cdot f_{ab}. \quad (3.44)$$

El valor de  $f$  asociado a una línea espectral emitida por un átomo puede ser considerado una medida de cómo la habilidad del átomo para absorber o emitir dicha línea se asemeja a la capacidad que poseerían un determinado número de electrones clásicos oscilantes. Esta magnitud adimensional es del orden de la unidad cuando se trata de una transición permitida y para la que existe un fuerte coeficiente de absorción.

El valor de  $f$  es proporcional al coeficiente de emisión espontánea  $A$  de Einstein, y en el caso de una línea de resonancia es inversamente proporcional al tiempo de vida media del nivel superior de la transición. De esta forma, podemos pues relacionar el coeficiente de absorción de una línea con el valor de  $f$  de la forma [1, 2]:

$$\int_{\text{línea}} k(\nu) d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} \cdot N_a f_{ab}. \quad (3.45)$$

En el Capítulo 5 señalaremos cómo se ha podido verificar experimentalmente en el laboratorio que, aquellas líneas cuyo valor de  $f$  es mayor, presentan una mayor absorción en el plasma.

### 3.3.2.3. Expresiones del coeficiente de absorción $k(\nu)$ para los distintos tipos de perfiles de las líneas espectrales.

Ya vimos en el primer apartado de este capítulo que existen varios mecanismos que contribuyen al ensanchamiento de una línea espectral, lo que da lugar a varios tipos de perfiles de las líneas, en función de los mecanismos de ensanchamiento predominantes. A continuación vamos a ver que el coeficiente de absorción puede ser expresado de varias formas en función del tipo de perfil que presente la línea absorbida, considerando los tres tipos de perfiles ya vistos, Gaussiano, Lorentziano y Voigt.

1. Para el perfil Gaussiano, en el caso de un medio absorbente donde la anchura de las líneas viene dada por el efecto Doppler, ya sea el caso en el que los demás tipos de ensanchamiento sean despreciables o en el caso en el que dichas contribuciones han sido separadas por deconvolución del espectro experimental, tendremos que el coeficiente  $k(\nu)$  vendrá dado por el coeficiente de absorción en el centro de la línea,  $k_0$ , multiplicado por el perfil de la misma, de forma que [2]:

$$k(\nu) = k_0 \exp - 2\sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_{1/2}^D}^2, \quad (3.46)$$

donde  $\Delta\nu_{1/2}^D$  es la anchura Doppler de la línea a la altura mitad, que vendrá dada como

$$\Delta\nu_{1/2}^D = 2(2R \ln 2)^{1/2} \frac{\nu_0}{c} \frac{T}{M}^{1/2}, \quad (3.47)$$

donde  $T$  es la temperatura del gas en grados Kelvin,  $M$  es la masa molar del gas y  $R$  es la constante de los gases.  $k_0$  es el valor del coeficiente de absorción máximo, en el centro de la línea, cuando sólo tenemos ensanchamiento Doppler. El coeficiente de absorción total para la línea puede calcularse integrando  $k(\nu)$ , dado por la expresión (3.46):

$$\int_{línea} k(\nu) d\nu = \frac{k_0}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \Delta\nu_{1/2}^D. \quad (3.48)$$

Y teniendo en cuenta las expresiones (3.43) y (3.45) obtendremos respectivamente:

$$k_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda_0^2 g_b}{8\pi g_a} \cdot \frac{N_a}{\pi}, \quad (3.49.a)$$

$$k_0 = \frac{2e^2}{mc} (\pi \ln 2)^{1/2} \frac{N_a f}{\Delta\nu_{1/2}^D}, \quad (3.49.b)$$

donde tenemos que el coeficiente de absorción en el centro de la línea viene expresando en función de la densidad de átomos susceptibles de absorber la radiación  $N_a (cm^{-3})$ .

2. Para un perfil Lorentziano tendremos que [2]:

$$k(\nu) = \frac{e^2 N_a f}{2mc} \frac{\Delta\nu_{1/2}^L}{(\Delta\nu_{1/2}^L/2)^2 + (\nu - \nu_0)^2}, \quad (3.50)$$

donde  $\Delta\nu_{1/2}^L$  es la anchura a altura mitad de la línea tipo Lorentziano. Como ya vimos este perfil es el resultante del tiempo de vida finito de los niveles, de los efectos de la presión y de las colisiones iónicas y electrónicas en la descarga. El coeficiente de absorción en el centro de la línea se escribirá en este caso como:

$$k_0 = \frac{2e^2}{mc} \frac{N_a f}{\Delta\nu_{1/2}^L}. \quad (3.51)$$

3. Para el perfil tipo Voigt, resultante de la convolución de un perfil Lorentziano de y de un perfil Gaussiano tendremos [2]:

$$k(\nu) = k_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (\omega - y)^2} dy, \quad (3.52)$$

con los parámetros ya vistos  $a$  y  $\omega$ , dados respectivamente por (3.30) y (3.31). En esta expresión  $k_0$  estará definido por la expresión (3.49), no correspondiéndose en este caso con el coeficiente de absorción en el centro de la línea. Ya hemos visto que el parámetro  $a$  es denominado *coeficiente de amortiguamiento* y caracteriza el perfil de las líneas. Este parámetro no puede ser calculado analíticamente de forma exacta, debido a la complejidad de las expresiones, por lo que algunos autores determinan de forma aproximada dicho coeficiente de absorción integrado, presentando los resultados en forma de curvas [20] o en forma de tablas [28], siendo estas últimas utilizadas posteriormente para el cálculo de la densidad de los metaestables.

En gran parte de la bibliografía revisada, debido a que se trabaja a baja presión, el perfil de las líneas es aproximado por un perfil Gaussiano, debido fundamentalmente al efecto Doppler, perfil para el cual las expresiones pueden ser analizadas de forma exacta sin mayor complejidad. Sin embargo en el caso en el que la descarga se encuentre a presión atmosférica, caso de nuestro plasma, las líneas recogidas experimentalmente en el laboratorio presentarán un perfil tipo Voigt, determinado por distintos tipos de ensanchamiento, y ya hemos indicado que para este tipo de línea no es posible conocer de forma exacta el valor del coeficiente de absorción, para el cual los autores presentan una serie de aproximaciones. Y en esto radica la novedad del método utilizado en este trabajo, que será presentado en el apartado siguiente, donde veremos que el coeficiente de autoabsorción para una línea espectral con un perfil Voigt será representado, a partir de las tablas dadas por Jansson y Korb [28], en función de la proporción de intensidad absorbida, magnitud que va a ser determinada experimentalmente.

### **3.3.3. Medida de la densidad de átomos excitados en un nivel dado mediante absorción óptica.**

Como ya se ha señalado en la introducción, el fenómeno de absorción puede ser utilizado para determinar el valor de las densidades de población de átomos excitados o estados moleculares. Y para el caso de los niveles metaestables y resonantes, objeto de



interés de nuestro trabajo, las poblaciones son en general suficientemente elevadas como para producir una absorción que pueda ser medida experimentalmente.

Hemos visto que cuando la fuente de luz es independiente del medio que absorbe decimos que se trata de mecanismos de absorción, y la luz emitida por la fuente debe ser introducida en la descarga mediante un sistema óptico. La fracción de radiación absorbida por la misma nos va a permitir conocer la concentración de las especies que llevan a cabo dicha absorción. El medio que se quiere caracterizar será pues radiado utilizando una lámpara espectral, un haz láser o cualquier otra fuente de radiación que emita fotones correspondientes a una transición cuyo nivel inferior de energía es aquel del cual queremos conocer su población. Entonces mediremos la intensidad del haz incidente pasando y sin pasar por el medio que efectúa la absorción, con el fin de determinar el coeficiente de absorción del mismo. Con este coeficiente, y a partir de las expresiones que lo definen para el perfil de la línea correspondiente, y que han sido expuestos en el apartado anterior, podremos conocer la densidad del nivel de energía inferior de la transición estudiada.

Diferentes métodos han sido utilizados para determinar la absorción de un medio [2] y señalaremos como ejemplo el caso en el que el medio absorbente es radiado con una lámpara espectral. Los resultados van a ser interpretados teniendo en cuenta que el perfil de las líneas, tanto en el medio fuente como el medio en absorbente, son conocidos. En el caso de plasmas a baja presión las líneas presentan un perfil Gaussiano, mientras que en el caso de alta presión, caso de nuestras líneas, el perfil será de tipo Voigt.

La absorción tendrá lugar a través de un medio homogéneo de espesor  $l$  y en relación a toda la anchura de la línea correspondiente a una transición dada. Esta absorción global vendrá definida mediante la magnitud:

$$A_l = 1 - \frac{\text{flujo transmitido}}{\text{flujo incidente}} . \quad (3.53)$$

El valor de  $A_l$  viene dado por:

$$A_l = 1 - \frac{\int_{\nu} I(\nu, 0) \exp(-k(\nu) \cdot l) d\nu}{\int_{\nu} I(\nu, 0) d\nu}, \quad (3.54)$$

o lo que es lo mismo:

$$A_l = \frac{\int_{\nu} I(\nu, 0) [1 - \exp(-k(\nu) \cdot l)] d\nu}{\int_{\nu} I(\nu, 0) d\nu}. \quad (3.55)$$

Suponemos ahora el caso en el que la radiación incidente está suministrada por una lámpara espectral. Consideramos ahora que dicho flujo incidente presenta un perfil Doppler de anchura característica  $\Delta \nu_{1/2}^{DS}$  y que el medio que absorbe está dominado por el efecto Doppler, con una anchura a altura mitad dada por  $\Delta \nu_{1/2}^D$ , ya que en general, la temperatura del gas, de la lámpara espectral y la del medio absorbente serán diferentes. Se considera que el perfil espectral de la lámpara (y por tanto del haz de luz incidente) puede expresarse de la forma [2]:

$$I(\nu, 0) = C \exp - \frac{\omega^2}{\alpha}, \quad (3.56)$$

donde  $C$  es una constante, y donde hemos considerado la magnitud:

$$\omega = \frac{2(\nu - \nu_0) \sqrt{\ln 2}}{\Delta \nu_{1/2}^D}, \quad (3.57)$$

e introducido:

$$\alpha = \frac{\Delta \nu_{1/2}^{DS}}{\Delta \nu_{1/2}^D}. \quad (3.58)$$

De esta forma la expresión (3.55) correspondiente a la absorción se escribe ahora como:

$$A_l = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\omega^2}{\alpha}} (1 - e^{-k_0 l e^{-\omega^2}}) d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\omega^2}{\alpha}} d\omega}. \quad (3.59)$$

Para el caso de baja presión, y por tanto de líneas con un perfil Gaussiano, el valor de  $A_l$  ha sido representado experimentalmente por algunos autores [27] en función de  $k_0 l$ , de tal forma que si medimos experimentalmente el valor de  $A_l$ , utilizando dichas representaciones podremos conocer el valor del coeficiente de absorción y de esta forma, determinar la población del nivel que absorbe dicha radiación.

Podemos citar a una serie de autores que llevan a cabo la medida de la densidad de los niveles metaestables del argón utilizando el fenómeno de absorción de la radiación procedente de una determinada fuente, para distintos tipos de descargas y de condiciones experimentales. Para el caso del uso de una lámpara espectral encontramos a Vacquie *et al.* (1977) [29], autores que midieron la densidad de metaestables en una descarga de arco a presión atmosférica mediante la absorción de la radiación procedente de una lámpara de xenón. Mermet y Trassy (1977) [30] también midieron la densidad de metaestables de argón en un plasma inducido a alta frecuencia a presión atmosférica mediante absorción atómica, utilizando una lámpara de “*cathode creuse*” de argón. Ferreira *et al.* (1983, 1985) [31,32] midieron la densidad de los cuatro niveles de la configuración  $4s$  del argón mediante la absorción de una serie de líneas espectrales procedentes de una lámpara espectral de argón, siendo el perfil de las líneas en la fuente tipo Doppler, debido a que trabajaron a baja presión. Posteriormente Hart *et al.* (1986) [27] midieron la densidad de los niveles metaestables y radiativos del argón en un ICP a alta presión utilizando en este caso un arco de xenón como fuente externa de radiación continua. También hicieron uso de una lámpara espectral Berndt *et al.* (1994) [33] para medir los metaestables, en este caso de helio, en una descarga generada mediante ondas de superficie a baja presión, y Maeda *et al.* (1997) [34], que determinaron la población de los metaestables ahora en un plasma de microondas a alta presión generado en una cavidad resonante, utilizando una lámpara “*hollow cathode*”, cuya señal tuvo que ser modulada en este caso para poder ser distinguida de la radiación emitida por el propio

plasma. Y más recientemente Jaubertau *et al.* (2000) [35] determinaron mediante espectroscopía de absorción la densidad del nivel metaestable  $^3P_2(1s_5)$  en una descarga de microondas de argón. Cabe indicar pues que una de las ventajas más importantes de este método radica en su utilización con todo tipo de descargas.

En la mayor parte de los trabajos expuestos hasta ahora la luz procedente de la fuente atraviesa el tubo de la descarga paralelamente al eje de la misma, a través de toda su sección eficaz, por lo que los resultados obtenidos serán valores promediados radialmente. Bogaerst *et al.* (1997) [36] utilizaron una técnica de fluorescencia inducida mediante láser para medir la densidad de metaestables en una “*glow discharge*” a baja presión, obteniendo perfiles numéricos tridimensionales, lo cual no era posible utilizando las lámparas espectrales que ya hemos señalado que daban lugar a valores integrados de la densidad en alguna magnitud del medio, generalmente el radio de la descarga. Otros autores que utilizaron también como fuente de radiación un haz láser fueron el caso de Kane y Dunn (1983) [37], que midieron la densidad de los metaestables de helio en una *glow discharge* a baja presión, y de Leonhardt *et al.* (1998) [38], que hicieron lo correspondiente para la densidad de los primeros niveles excitados del argón en un “*electron cyclotron resonance*” (ECR) plasma de alta densidad.

Podemos señalar también a una serie de autores que han utilizado como fuente espectral una descarga, haciendo incidir la radiación emitida por la misma sobre el propio plasma, radiación que podrá ser absorbida. En este caso la radiación debe ser modulada para ser distinguida de aquella emitida por la descarga estudiada. Como ejemplo tenemos a Blades y Hieftje (1982) [39], autores que midieron los metaestables en un ICP de argón utilizando un MIP, también de argón, como fuente de radiación, y a Moussounda *et al.* (1985) [40] que llevaron a cabo las medidas de la densidad en una descarga de argón generada mediante ondas de superficie a presión atmosférica, utilizando también como fuente de radiación otro MIP de argón. Y citaremos también Greenberg y Hebner (1993) [41] que midieron la densidad de metaestables, en este caso del helio, mediante la absorción en una *glow discharge* de radiación procedente de otra descarga del mismo tipo.

En gran parte de la bibliografía anterior encontramos descargas a baja presión, por lo que, considerando un perfil Doppler para las líneas, el coeficiente de absorción

puede calcularse fácilmente. En el caso de descargas a alta presión el coeficiente de absorción para el perfil Voigt ha sido calculado de forma aproximada, utilizando algún tipo de algoritmo, como en el caso de Hart [27]; midiendo la atenuación de la radiación de la fuente espacialmente y llevando a cabo inversión de Abel, caso de Vaquie [29]; aproximando dicho coeficiente al producto de magnitudes medidas experimentalmente, caso de Mermet y Trassy [30]. Otros autores como Maeda [34] o Moussounda [40] no hacen referencia de forma especial al tipo de perfil considerado, ya que en algunos casos los perfiles son aproximados al perfil Gaussiano.

En general puede considerarse que algunas de las dificultades presentes en los métodos de absorción utilizados por estos autores son las siguientes:

- 1) En primer lugar la luminosidad del plasma es elevada y por lo tanto es difícil encontrar en la fuente de radiación una línea adecuada cuyo brillo sea mayor que el procedente del propio plasma a estudiar.
- 2) Por otro lado tenemos que para interpretar los resultados hay que conocer los perfiles que presentan las líneas tanto en el medio fuente como el medio absorbente, lo cual no es siempre fácil de determinar.
- 3) Para medir la población también será necesario conocer las temperaturas del medio emisor y del medio que absorbe la radiación.
- 4) Cuando se trabaja a alta presión y con fuentes de radiación continua de alta densidad, tal y como los arcos de xenón, la resolución del monocromador debe ser suficientemente elevada, ya que la fracción de radiación absorbida cuando el medio puede considerarse ópticamente delgado es inversamente proporcional a la anchura de banda espectral del monocromador [27].
- 5) Además el medio absorbente frecuentemente emite la misma línea para la cual se mide la absorción. Es entonces necesario utilizar una fuente modulada y un sistema de detección “sensible” a la fase, aumentando pues la complejidad del dispositivo experimental.

Estas dificultades van a ser automáticamente eliminadas si se utilizan técnicas de autoabsorción, técnicas en las que la descarga será simultáneamente la fuente de radiación y el medio absorbente, y que serán presentadas en el siguiente apartado.

## 3.4. Medida de la densidad de metaestables mediante técnicas de autoabsorción.

### 3.4.1. Introducción.

Cuando un fotón es emitido por un átomo éste puede ser reabsorbido por uno de los átomos vecinos de la misma especie. Cuando la radiación es emitida por cualquier tipo de fuente luminosa, ésta tiene que atravesar el interior de la fuente hasta salir de la misma. Durante este recorrido la radiación está expuesta a ser absorbida, ya que en dicha trayectoria puede encontrar átomos o moléculas del mismo tipo que aquellos que causan la emisión [10, 42]. De esta forma la luz que se observa en el exterior de la fuente estará debilitada con respecto a la que se emitió originariamente en el interior de la misma, ya que a lo largo de su trayectoria ha sufrido un atrapado parcial. Este fenómeno de absorción que tiene lugar dentro de la misma fuente de radiación se denomina *autoabsorción*, y puede ser encontrado en prácticamente todos los tipos de descargas, incluidas aquellas que trabajan a baja presión.

Cada línea espectral puede ser absorbida de forma distinta, e incluso una misma línea puede ser absorbida de forma diferente a lo largo de su longitud de onda. De forma general el proceso de autoabsorción disminuye la intensidad fundamentalmente en la parte central del perfil, y como ya hemos indicado puede suceder, por ejemplo, que si la absorción en el centro es mucho más intensa que en los bordes, la línea resultante presente dos máximos de intensidad en los bordes de la misma, en cuyo caso hablaremos de *autoinversión* de la línea.

Pianarosa (1982) [43] estimó que la autoabsorción de las líneas espectrales en plasmas ópticamente gruesos oscilaba en el intervalo 35-65%, por lo que no puede ser despreciada, a pesar de que muchos autores la eliminan para sus cálculos, debido a que puede introducir una serie de errores en los mismos. Sin embargo esta autoabsorción puede también ser utilizada para la diagnosis del plasma. En las condiciones de nuestra descarga la población de los niveles radiativos y metaestables, pertenecientes a la configuración  $4s$  del argón, es lo suficientemente elevada como para reabsorber la radiación de determinada longitud de onda emitida por los átomos de argón. Esta autoabsorción, susceptible de ser medida experimentalmente, aumenta cuando lo hace la *fuerza del oscilador* de las líneas estudiadas y la concentración de átomos que absorben dicha radiación. Utilizaremos pues este fenómeno

de autoabsorción para determinar experimentalmente la densidad de estos cuatro niveles del argón. En el Capítulo 5 se hará un estudio completo de la autoabsorción experimentada por nuestras líneas en la descarga, y determinaremos qué factores intervienen y qué parámetros se verán implicados.

En el método que presentamos en este apartado la concentración de metaestables y resonantes es determinada por el cociente de la intensidad total de dos líneas parcialmente autoabsorbidas, terminando ambas en el nivel del cual deseamos determinar su población, estando una de las dos líneas mucho más autoabsorbida que la otra, que se utiliza como referencia. Este método fue ya estudiado por Jolly y Touzeau [44] en 1975 para plasmas de baja presión, caso en el que los resultados podían ser fácilmente interpretados ya que las líneas espectrales presentaban un perfil Gaussiano, y los distintos cálculos podían realizarse analíticamente de forma exacta. Sin embargo, nosotros desarrollaremos este método para el caso de un plasma a presión atmosférica, con la dificultad de que el perfil de nuestras líneas experimentales es de tipo Voigt, lo que complica enormemente los cálculos, debido a que en este caso, como ya se ha señalado, el coeficiente de absorción no presenta una expresión analítica que pueda ser resuelta de forma exacta.

Comenzaremos pues este apartado llevando a cabo un estudio general acerca de la autoabsorción de la radiación en un medio y de cómo esta autoabsorción afecta a la forma de las líneas espectrales que se recogen experimentalmente. Veremos cómo distintos autores, cuando la autoabsorción de las líneas espectrales puede ser determinada experimentalmente, aprovechan este fenómeno para llevar a cabo la determinación de la densidad de las especies presentes en el medio y que absorben dicha radiación. Y finalmente presentaremos el método del cociente de dos líneas que ha sido utilizado en nuestras experiencias en el laboratorio para determinar la población de los dos niveles metaestables y los dos niveles resonantes de la configuración  $4s$  del argón y que han sido nuestro objeto de estudio en los dos primeros capítulos de esta memoria.

### 3.4.2. Autoabsorción: consideraciones fundamentales.

Consideraremos que una línea espectral tiene una frecuencia central denotada por  $\nu_0$  y que la distribución de energía en esta línea viene dada por la función  $\rho(\nu, x)$ . Consideraremos que  $\rho(\nu, x)d\nu$  es la energía por unidad de volumen de la radiación correspondiente al intervalo de frecuencia  $d\nu$  que viaja a la velocidad  $c$  en una dirección dada, que puede ser considerada como el eje  $x$ . La absorción en un intervalo  $dx$ , además de ser proporcional a la densidad de radiación, depende del número de átomos por unidad de volumen capaces de absorber dicha línea espectral y de las propiedades de estos átomos individuales, lo que determinará la dependencia con la frecuencia de la absorción. Esto puede ser expresado de la forma [10]:

$$[1/c][d\rho(\nu, x)/dt] = [d\rho(\nu, x)/dx] = -k(\nu, x)\rho(\nu, x) = -k(x)P_a(\nu, x)\rho(\nu, x), \quad (3.60)$$

donde  $P_a(\nu, x)$  es el perfil normalizado de la línea de absorción, tal que:

$$\int_0^\infty P_a(\nu, x)d\nu = 1 \quad \text{para todo } x. \quad (3.61)$$

La integral debería ser extendida sólo a la anchura de la línea espectral, pero considerando estos límites de integración ( $0 \rightarrow \infty$ ) despreciamos el resto de las líneas del espectro, lo que dará lugar a un error apreciable cuando hay líneas muy cercanas a la considerada. El perfil  $P_a(\nu, x)$  depende de la frecuencia,  $\nu$ , pero también varía con  $x$ , ya que la forma de la línea de absorción depende de la densidad y ésta es en general función de la posición.  $k(\nu, x)$  está definido como el coeficiente, en este caso de autoabsorción, de la línea espectral considerada, que ya hemos visto (apartado 3.3.2.1.) que puede expresarse en función del coeficiente de absorción de Einstein  $B$ , y de la densidad de átomos absorbentes  $N_a$  como [10]:

$$\int_{\text{línea}} k(\nu, x)d\nu = k(x) = \frac{h\nu_0 B N_a(x)}{c}, \quad (3.62)$$



donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu_0$  la frecuencia en el centro de la línea y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. Integrando la ecuación (3.60) tendremos:

$$\rho(\nu, r) = \rho_0(\nu, r) \cdot \exp\left[-h\nu_0 B/c\right] \int_{r_0}^r N_a(x) P_a(\nu, x) dx, \quad (3.63)$$

donde  $r_0$  es la posición a la que se emite la radiación. Esta expresión representa la distribución en frecuencia de la densidad espectral de energía en un punto cualquiera  $r$  en función, tanto de la densidad de átomos que son susceptibles de absorber dicha energía y que están presentes a lo largo de la trayectoria  $r_0 \rightarrow r$ , como de la distribución en frecuencia  $\rho_0(\nu, r)$ , magnitud que representa la energía que existiría en  $r$  si no hubiese reabsorción, es decir, si  $N_a(x)$  fuese cero en cualquier punto de ese recorrido de la radiación, y que sería igual a la emitida en  $r_0$ , dada por  $\rho(\nu, r_0)$ . Cuando se trata de ondas planas sin absorción,  $\rho(\nu, x)$  es independiente de  $x$ . Pero si se trata de ondas esféricas emitidas en un punto,  $\rho(\nu, x)$  decrece en función de  $r$  siguiendo la ley del inverso del cuadrado de la distancia, y a esta atenuación superpondremos la originada por la autoabsorción. Considerando que  $P_e(\nu, r_0)$  es una función normalizada que nos da la distribución de energía emitida, podremos expresar (3.63) en función de la intensidad. De esta forma la intensidad de la radiación en un punto  $r$  vendrá dada por:

$$I(\nu, r) = I_0 P_e(\nu, r_0) \cdot \exp\left[-h\nu_0 B/c\right] \int_{r_0}^r N_a(x) P_a(\nu, x) dx, \quad (3.64)$$

siendo  $I_0$  la intensidad total de la línea espectral en el punto  $r$  en ausencia de autoabsorción, y  $I_0 P_e(\nu, r_0)$  la distribución de intensidad que existiría en dicho punto si no hubiese autoabsorción, y que sería igual a aquella emitida en  $r_0$ .

Hasta ahora hemos considerado que la intensidad que se absorbe es aquella emitida en un punto aislado concreto, sin embargo en la fuente real encontraremos una determinada distribución espacial de átomos que emiten dicha radiación, de tal forma que la intensidad de luz emitida en un punto  $r$  debe ser proporcional a la densidad de átomos emisores, dada por

$N_e(r)$ . De esta forma tendremos que la intensidad transmitida, teniendo en cuenta tanto la distribución de átomos emisores como de átomos que absorben, viene dada por:

$$I(\nu) = I_0 \int_0^r \left\{ N_e(r) P_e(\nu, r_0) \cdot \exp[(-h\nu_0 B/c)] \int_{r_0}^r N_a(x) P_a(\nu, x) dx \right\} dr, \quad (3.65)$$

intensidad que debemos integrar con la frecuencia para determinar aquella que podrá ser recogida experimentalmente:

$$I = \int_0^\infty I(\nu) d\nu. \quad (3.66)$$

Tendremos pues que la forma y la intensidad de una determinada línea espectral dependerá de la distribución de intensidad que presenta dicha línea en ausencia de autoabsorción, de la forma en la que se lleva a cabo la absorción, y de la relación existente entre la distribución de átomos que emiten y que absorben dicha radiación, relación que vendrá determinada por el tipo de fuente estudiada. Cowan y Dieke (1948) [10] particularizaron el estudio de la distribución de la luz emitida para el caso de distintas fuentes de radiación, entre las que se encontraban fuentes uniformemente excitadas, fuentes en las que los átomos que absorben y que emiten están espacialmente separados, fuentes no homogéneas, etc, poniendo de manifiesto la dificultad que presenta trabajar con la expresión (3.65).

Como caso general puede considerarse que los perfiles de absorción y de emisión son idénticos (Ley de Kirchoff), tal que:

$$P_e(\nu, r) = P_a(\nu, r) = P(\nu, r), \quad (3.67)$$

lo que significa que la forma de las líneas de absorción y de emisión son iguales. Por simplicidad también consideraremos que  $P$  es independiente de  $r$ , por lo que va a ser denotado como  $P(\nu)$ . Esto es equivalente a considerar que el medio es homogéneo, por lo que la forma de las líneas no va a depender del lugar de la fuente en el que se encuentren. Si se introduce la magnitud:

$$p = (h\nu_0 B/c)P(\nu_0) \int N_a(x) dx, \quad (3.68)$$

la expresión (3.65) viene a ser simplificada de la forma [10]:

$$I(\nu) = I_0 P(\nu) \exp - p \frac{P(\nu)}{P(\nu_0)}. \quad (3.69)$$

Cuando no hay autoabsorción tendremos que  $p = 0$  e  $I(\nu)$  tiene la misma forma que  $P(\nu)$ . Sin embargo cuando en la fuente hay átomos que absorben la radiación, tal que  $N_a \neq 0$ , el efecto que produce la autoabsorción en la distribución de frecuencia de la luz emitida es la reducción de la intensidad en el centro de la línea, aumentando de esta forma la anchura de la línea a altura mitad. Cuando la absorción aumenta, lo que equivale a tener valores mayores de  $p$ , la intensidad de la línea presenta un mayor descenso en el centro de la misma, apareciendo para el caso  $p > 1$  dos máximos en el borde de la línea. A este efecto se le denomina *auto-inversión* de una línea espectral. En este caso es fácil tener en cuenta la presencia del efecto de autoabsorción. Sin embargo en el caso en el que la autoabsorción sea débil, es difícil distinguir entre una línea con o sin autoabsorción sin llevar a cabo medidas precisas, ya que no sabremos si la radiación detectada es la que realmente ha emitido la descarga o si su intensidad se ha visto reducida en el centro de la línea por el efecto de la autoabsorción. Veremos en el siguiente apartado que en el método de autoabsorción que hemos empleado en el laboratorio utilizamos el cociente de dos líneas espectrales, una de ellas con mayor absorción que la otra. Esta segunda se utilizará pues como referencia, para determinar la autoabsorción de la primera, eliminando además la disipación de la radiación presente en la fuente y en el medio existente en la trayectoria desde la fuente al sistema de detección.

Hay que tener en cuenta que en las expresiones anteriores se ha relacionado el coeficiente de absorción con la magnitud estadística  $B$ , lo que equivale a considerar a los átomos como independientes unos de otros. Un tratamiento mecánico-ondulatorio del efecto de autoabsorción que tenga en cuenta el acoplamiento entre los distintos átomos de la descarga requiere un tratamiento más laborioso de los datos. Consideremos un átomo en un determinado estado excitado rodeado de una delgada capa de átomos en el estado

fundamental. La energía radiada por el átomo que hemos considerado central puede ser absorbida por aquellos que le rodean, con una probabilidad que puede ser calculada teniendo en cuenta la teoría de la interacción de los átomos con la radiación [2, 45]. El átomo que absorbe la radiación puede perder dicha energía de excitación mediante colisión o emitiendo radiación de diferente frecuencia (*fluorescencia*). Tendremos pues que recalculamos la energía del campo de radiación considerando tanto el átomo que radia originalmente como el segundo átomo, que puede emitir a distinta frecuencia. Los dos átomos estarán acoplados por el campo de tal forma que radian coherentemente, y el campo total muestra ahora un cambio en la distribución de la frecuencia con respecto a la distribución del campo de sólo un átomo, y la energía total presente puede ser menor que la originalmente radiada, debido a la energía que es absorbida y no vuelve a ser emitida por el segundo átomo. A pesar de estas consideraciones las expresiones que se obtienen mediante un tratamiento mecánico-ondulatorio concuerdan con aquellas obtenidas estadísticamente de forma mucho más simple, en la que no se tiene en cuenta la presencia de la fluorescencia y de la radiación inducida. En el caso de una fuente de baja densidad la distribución en frecuencia de la luz fluorescente es idéntica a aquella de la radiación absorbida, por lo que el efecto de la fluorescencia es el de reducir la densidad aparente de átomos que absorben radiación,  $N_a$ , sin afectar a la forma de la expresión (3.65) [10]. Por otra parte para el caso de una fuente en la que la presión sea mucho mayor, la probabilidad de colisionar que tiene un átomo es tan grande que la distribución en frecuencia de la radiación emitida por átomos ópticamente excitados es la misma que aquella de la radiación emitida por átomos excitados mediante colisiones, de forma que el efecto de la fluorescencia es el de incrementar la densidad de átomos que emiten,  $N_e$ , sin afectar a la forma de la expresión (3.65). El efecto de la radiación inducida es más difícil de determinar, pero en el caso de una fuente a presión atmosférica la probabilidad de colisión da lugar a que la distribución en frecuencia de la radiación inducida sea la misma que la de la radiación emitida espontáneamente, por lo que tampoco afecta a la expresión (3.65).

Autores tales como Giapis *et al.* (1993) [46], Miller *at al.*(1998) [47] y Suh *et al.* (1998) [48] hicieron uso de diversas técnicas basadas en la autoabsorción de la radiación para medir la población de metaestables atómicos e iónicos en distintos tipos de plasmas de argón a baja presión. En estos trabajos la luz emitida por el plasma era dirigida de nuevo hacia la descarga, reflejada mediante un dispositivo de espejos, en algunos casos modulando dicha señal reflejada. Estos autores no utilizaron una fuente externa ya que estas descargas estaban

altamente ionizadas y la intensidad de las líneas emitidas por el propio plasma era bastante superior a la de las líneas que procedían de las lámparas espectrales, por lo que las medidas de absorción no eran muy precisas, utilizándose pues la autoabsorción. En estos casos el coeficiente de autoabsorción del medio podía determinarse comparando las intensidades recogidas con y sin componente reflejada. Sin embargo la principal dificultad en estos casos procedía de determinar la intensidad de dicha componente reflejada, teniendo en cuenta la reflectividad del espejo y la eficiencia de transmisión de las paredes de los tubos. Este problema puede resolverse si se utiliza un método de autoabsorción desarrollado por Jolly y Touzeau (1975) [44], que utiliza el cociente de dos líneas, una de ellas usada como referencia, y que vamos a ver a continuación. Este método fue utilizado posteriormente por Jolly (1975) [49] para medir la densidad de los metaestables iónicos del argón y por Eryakoubi (1991) [50] para los metaestables de argón, en todos estos casos en plasmas a baja presión. Jolly y Touzeau midieron la población de los metaestables del argón en una *glow discharge* tanto con el método de autoabsorción y como con uno de absorción, utilizando una fuente externa, y la diferencia de los resultados obtenidos con ambos métodos era del 20%, que era el error introducido por el método.

Este último método es el que nosotros vamos a desarrollar, pero como ya se ha indicado, para el caso de descargas a presión atmosférica, mecanismo que aún no ha sido utilizado en este tipo de condiciones experimentales. A continuación concretaremos como se ha llevado a cabo mediante este procedimiento la determinación experimental de los átomos metaestables de nuestra descarga, simplificando enormemente las distintas expresiones que se han presentado en este apartado de forma genérica.

### **3.4.3. Método de autoabsorción basado en el cociente de la intensidad de dos líneas espectrales.**

En primer lugar vamos a suponer que el medio responsable de la autoabsorción es homogéneo en la dirección de observación, por lo que como hemos visto en el apartado anterior la emisión y la absorción no van a depender de las coordenadas espaciales y se considera que poseen el mismo perfil espectral. La intensidad transmitida en el límite del medio viene dada por:

$$I_t(\nu) = \int_0^l j(\nu) \exp[-k(\nu)r] dr, \quad (3.70)$$

donde  $l$  será la longitud del medio en la dirección de observación y  $k(\nu)$  el coeficiente de absorción del mismo. Introducimos la magnitud  $j(\nu)$ , que definimos como la emisividad del medio y que viene dada por:

$$j(\nu) = I_0 P(\nu)/l. \quad (3.71)$$

Ya hemos visto que  $I_0$  es la intensidad total emitida y  $P(\nu)$  es el perfil normalizado de la línea, magnitudes que pueden ser medidas fácilmente en ausencia de átomos que absorben la radiación. Por otra parte vamos a considerar que:

$$k(\nu) = sP(\nu) \text{ y } \int k(\nu) d\nu = s, \quad (3.72)$$

donde  $s$  es definida como la “*strength*” (fuerza) de la línea expresada en función de la fuerza de oscilador  $f$  y de la concentración de los átomos absorbentes  $N_a$ , de acuerdo con la expresión (ver (3.45)):

$$s = \frac{\pi e^2}{mc} N_a f. \quad (3.73)$$

La intensidad total transmitida al final del medio hemos visto que viene determinada por:

$$I = \int I_t(\nu) d\nu. \quad (3.66)$$

Entonces, utilizando las expresiones (3.70), (3.71) y (3.72) tendremos que el cociente de la intensidad transmitida frente a la intensidad total emitida vendrá dado como:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{W}{sl}, \quad (3.74)$$

donde  $W$  es definido como la *anchura equivalente* de la línea (3.66), y que se expresa como:

$$W = \int [1 - \exp(-k(\nu)l)] d\nu. \quad (3.75)$$

Ya hemos señalado que Cowan y Dieke (1948) [10] llevaron a cabo un estudio de la variación de la intensidad total de la luz transmitida en función del espesor óptico del medio, para distintos tipos de fuentes. Estos autores dieron una serie de expresiones analíticas para  $I/I_0$  calculadas para perfiles Gaussianos y Lorentzianos. En el caso de nuestras descargas hemos señalado que las líneas poseen un perfil Voigt, por lo que aplicaremos las expresiones anteriores pero para el caso de este tipo de perfil. Como ya hemos visto, para el perfil Voigt, resultante de la convolución de un perfil Lorentziano y de un perfil Gaussiano, tendremos que el coeficiente de absorción viene dado por (3.52). Como ya se dijo anteriormente en esta expresión  $k_0$  no se corresponde con el coeficiente de absorción en el centro de la línea. El cociente  $I/I_0$  en el caso de un perfil Voigt se escribe, utilizando la expresión (3.74) como:

$$\frac{I}{I_0} = 2 \frac{\ln 2}{\pi}^{1/2} \frac{1}{k_0 l} \frac{W(k_0 l, a)}{\Delta \nu_{1/2}^D}. \quad (3.76)$$

Ya hemos señalado que Janson y Korb [28] publicaron una tabla para las anchuras equivalentes reducidas,  $W(k_0 l, a)/b_d$ , con  $b_d = \Delta \nu_{1/2}^D/2$ , para los valores de los parámetros  $0 < a < 10$  y  $0.1 < k_0 l < 100$ . Otros autores [20] presentaron varias expresiones y aproximaciones analíticas.

Ahora consideraremos el caso de dos líneas 1 y 2 que terminan en el mismo nivel (metaestable o resonante) para el cual se desea determinar la población.  $I_{01}$  e  $I_{02}$  serán las intensidades totales emitidas por estas líneas en la ausencia de absorción. La línea para la cual la fuerza del oscilador es mayor (que será aquella denotada con el subíndice 1) será absorbida más fuertemente que la otra línea. El cociente total de las intensidades autoabsorbidas de las dos líneas,  $I_1/I_2$ , dependerá de la población del nivel absorbente según la expresión:

$$r = \frac{I_1 / I_{01}}{I_2 / I_{02}} = \frac{k_{01} W(k_{01}l, a_1) \Delta v_{1/2,2}^D}{k_{02} W(k_{02}l, a_2) \Delta v_{1/2,1}^D}. \quad (3.77)$$

Ya vimos que los parámetros  $a_1$  y  $a_2$  caracterizan los perfiles de las dos líneas y son determinados por el estado del plasma, por lo que serán función de la temperatura y de la densidad. Además se tiene que:

$$\frac{k_{01}}{k_{02}} = \frac{f_1 \Delta v_{D1}}{f_2 \Delta v_{D2}} = \frac{f_1 v_{02}}{f_2 v_{01}}, \quad (3.78)$$

donde  $v_{01}$  y  $v_{02}$  son las frecuencias centrales de las líneas 1 y 2 respectivamente. El cociente  $r$  puede entonces escribirse como una función que depende de la variable  $k_{01}l$ , tal que:

$$r = r(k_{01}l, \frac{k_{01}}{k_{02}}, a_1, a_2), \quad (3.79)$$

considerando el resto de las magnitudes como parámetros.

Queda encontrar el valor  $I_{01}/I_{02}$ . Este cociente puede ser calculado cuando el plasma está en equilibrio termodinámico local. También es posible medir dicho cociente  $I_{01}/I_{02}$  cuando una de las dimensiones del medio es tan pequeña que la absorción puede ser despreciada. Por ejemplo, en nuestro tubo de descarga, en el que la longitud es mucho mayor que el diámetro, podemos medir longitudinalmente la intensidad de las líneas con autoabsorción,  $I_1/I_2$ , y transversalmente la intensidad de las líneas sin autoabsorción,  $I_{01}/I_{02}$ .

Ya hemos señalado que Janson y Korb [28] presentan una evaluación numérica de las anchuras equivalentes para líneas con un perfil Voigt, apareciendo los datos en forma de tabla. Mediante el uso de estas tablas (ver Capítulo 4), hemos representado el cociente de

intensidades  $r = \frac{I_1}{I_2} \bigg/ \frac{I_{01}}{I_{02}}$  frente a  $k_{01}l$ , producto del coeficiente de absorción de la línea 1,



que presenta una mayor autoabsorción, por la longitud del medio absorbente, y considerando en dicha representación como parámetros las magnitudes  $k_{01}/k_{02}$ ,  $a_1$  y  $a_2$ , que dependerán de las líneas utilizadas y de las condiciones experimentales. Jolly y Touzeau [44] presentan este tipo de gráficas pero para los casos más simplificados de un perfil Gaussiano y de un perfil Lorentziano. Entonces el método consistirá en medir experimentalmente el cociente  $r$  de intensidades y a partir de la gráfica, teniendo en cuenta el valor de los parámetros correspondientes para las medidas utilizadas, obtener el valor de  $k_{01}$ . Conociendo este valor podremos calcular la densidad de átomos que absorben dicha radiación y por tanto la población que estábamos buscando mediante [44]:

$$N_a = 1.375 \cdot 10^5 \frac{k_0}{f\lambda} \sqrt{T}, \quad (3.80)$$

expresión que se deduce a partir de (3.47) y (3.49.b).

Para llevar a cabo una determinación correcta de las densidades de los niveles que buscamos no debemos elegir cualquier par de líneas que terminen en el nivel correspondiente, sino que hay que tener en cuenta el valor de los parámetros de las mismas para cada una de las condiciones experimentales. En cuanto al parámetro  $k_{01}/k_{02}$ , tenemos que cuando  $k_{01}/k_{02} \gg 1$  se da el caso en el que  $f_2$  es tan débil que el medio es ópticamente delgado para la línea 2, y en este caso  $I_2 \approx I_{20}$ , por lo que el valor del coeficiente  $r$  se aproxima en este caso a  $I_1/I_{01}$ . Jolly y Touzeau demostraron que las medidas eran más precisas cuanto mayor fuese el cociente  $k_{01}/k_{02}$ , o lo que es lo mismo, cuando la fuerza del oscilador de las dos líneas sea diferente (ver (3.78)). Estos autores señalaron que se debe elegir la fuerza del oscilador de la línea 1 tal que el valor de  $k_{01}l$  pertenezca al intervalo  $0.1 \leq k_{01}l \leq 10$  (región a la que pertenecen nuestras líneas), ya que en esta región la determinación será más precisa. De esta forma la línea 2 hay que elegirla tal que el valor de su fuerza de oscilador de lugar a un valor elevado del cociente  $f_1/f_2$ . Sin embargo al mismo tiempo hay que tener en cuenta que  $f_2$  no sea demasiado pequeña para que la intensidad  $I_2$  sea fácilmente medible. La elección de las líneas dependerá pues de las condiciones experimentales de la descarga, tales como la naturaleza del gas, la concentración de los átomos que absorben y emiten y la longitud de absorción. En el capítulo de resultados observaremos y discutiremos cómo de todos los pares

de líneas utilizados encontraremos pares que son más adecuados para la determinación de las poblaciones correspondientes a cada nivel determinado.

Pasamos pues al siguiente capítulo en el que describiremos los dispositivos de producción y de diagnóstico de nuestra descarga, para posteriormente aplicar el método descrito anteriormente en la determinación de los niveles metaestables y resonantes de nuestra descarga.

### Bibliografía Capítulo 3.

- [1] P. THORNE. *Spectrophysics*, Chapman and Hall, (1988).
- [2] A. C. G. MITCHELL; M. W. ZEMANSKY. *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge, (1971).
- [3] C. PECKER-WIMEL. “*Introduction à la Spectroscopie des Plasmas*”, Gordon & Breach, Paris (1967).
- [4] W. L. WIESE. “*Plasma diagnostic Techniques*”, Ed. H. Huddelstone, S. L. Leonard, Academic Press, New York (1965).
- [5] H. R. GRIEM. “*Plasma Spectroscopy*”, Mc Graw Hill, New York (1964).
- [6] M. BARANGER. *Phys. Rev.*, 111, p. 494 (1968)
- [7] A. C. KOLB Y H. R. GRIEM. *Phys. Rev.* 111, p. 514 (1958).
- [8] W. L. WIESE, D. E. KELLEHER AND V. HELBIG. *Phys. Rev.* A11, p. 1854 (1975).
- [9] N. KONJEVIC. *Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications*. *Physics Reports* 316 (1999) 339-401.
- [10] R. D. COWAN; G. H. DIEKE. *Self-absorption of Spectrum Lines*; *Reviews of Modern Physics*, vol. 20, n° 2, (1948), 418-455.
- [11] A. STRASHEIM. Capítulo 3: “*Introduction Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*”. Ed. A. Montaser and D. W. Colightly. VCH Publishers. USA (1987).
- [12] A. BELAFHAL. *The shape of spectral lines: widths and equivalent widths of the Voigt profile*. *Optics communications* 177 (2000) 111-118.
- [13] T: CROSNYKA; A. TRZCINSKA. *Unified analytical approximation of Gaussian and Voigtian lineshapes*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 431 (1999) 548-550.
- [14] H: KOBAYASHI. *Line-by-line calculation using Fourier-transformed Voigt function*. *Journal of Quantitative spectroscopy and Radiative Transfer* 62 (1999) 477-483.
- [15] R. J. WELLS. *Rapid approximation to the Voigt/Faddeeva function and its derivatives*. *Journal of Quantitative spectroscopy and Radiative Transfer*. 62 (1999) 29-48.

- [16] A. ABOUSAHL; M. GOURMA; M. BICKEL. *Fast Fourier transform for Voigt profile: Comparison with some other algorithms*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 395 (1997) 231-236.
- [17] M. KUNTZ. *A new implementation of the Humlicek algorithm for the calculation of the Voigt profile function*. Journal of Quantitative spectroscopy and Radiative Transfer. 57, 6 (1997) 819-824.
- [18] A. K. HUI. B. H. ARMSTRONG, A. A. WRAY. *Rapid Computation of the voigt and Complex error functions*. Journal of Quantitative spectroscopy and Radiative Transfer. 19 (1978) 509-516.
- [19] R. J. LOVETT; M. L. PARSONS. *Implications of a speed dependent modified Voigt function in atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta, 32B (1977) 421-436
- [20] C. D. RODGERS; A. P. WILLIAMS. *Integrated absorption of a spectral line with the Voigt profile*; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. Vol. 14, (1974), 319-323
- [21] D. NIKOLIC *et al.* *Deconvolution of plasma broadened non-hydrogenic neutral atom lines*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 70 (2001) 67-74.
- [22] S. O. KASTNER. *Re-analisis of published linewidths to obtain improved Voigt-a-parameters and optical thicknesses in the inductively coupled plasma*; Spectrochim. Acta, Part B, 64 (1999) 1547-1555.
- [23] J. M. LUQUE. “*Estudio de la influencia de la dinámica iónica sobre los perfiles de las líneas de la serie Balmer del hidrógeno:  $H_{\alpha}$  y  $H_{\beta}$* ”. Tesina de Licenciatura. Universidad de Córdoba, 2001.
- [24] T. HASEGAWA; H. HARAGUCHI. *Physical line widths of atoms and ions in an inductively coupled argon plasma and hollow cathode lamps as measured by an echelle monochromator with wavelength modulation*. Spectrochimica Acta 40B, nos. 1/2 (1985) 123-133.
- [25] H. KAWAGUCHI, Y. OSHIO, A. MIZUIKE. *Interferometric measurements of spectral line widths emitted by an inductively coupled plasma*. Spectrochimica Acta 37B n° 9 (1982) 809-816.
- [26] H. G. C. HUMAN and R. H. SCOTT. *The shapes of spectral lines emitted by an inductively coupled plasma*. Spectrochimica Acta 31B (1976) 459-473

- [27] L. P. HART; N. W. SMITH; N. OMENETTO. *Evaluation of argon metastable number densities in the inductively coupled plasma by continuum source absorption spectrometry*; Spectrochimica Acta, vol.41B, nº 12, (1986) 1367-1380.
- [28] P. A. JANSSON; C. L. KORB. *A table of the equivalent widths of isolated lines with combined Doppler and collision broadened profiles*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 8, (1968), 1399.
- [29] M. VACQUIE; J. P. DINGUIRARD; H. KAFROUNI; I. PAGES. *Study of the evolution of the density of metastable atoms following interruption of an arc*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 17, (1977), 755-764.
- [30] J. M. MERMET; C. TRASSY. *Étude de transferts d'excitation dans un plasma induit par haute fréquence entre gaz plasmagène et éléments introduits*; Revue de Physique Appliquée, Tome 12, (1977), 1219-1222.
- [31] C.M. FERREIRA; A. RICARD. *Modelling of the low-pressure argon positive column*, J. Appl. Phys. 54 (5), (1983), 2261-2270.
- [32] C.M. FERREIRA; J. LOUREIRO, A. RICARD. *Populations in the metastable and the resonance levels of argon and stepwise ionization effects in a low-pressure argon positive column*. J. Appl. Phys. 57 (1), (1985), 82-90.
- [33] J. BERNDT; U. KORTSHAGEN; H. SCHLÜTER. *On the influence of metastable atoms on surface-wave produced helium plasma*; J. Phys. D: Appl. Phys. 27 (1994) 1470-1479.
- [34] S. MAEDA; H. MATSUO; K. KUWAHARA; Y. MATSUDA; H. KUWAHARA; H. FUJIYAMA. *High-pressure non-equilibrium microwave plasma source by using carbon materials*; Surface and Coating Technology 97 (1997) 404-409
- [35] J. L. JAUBERTAU *et al.*; *Reaction rate constant for Ar(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) metastable atoms with the tetramethylsilane molecule*; Chemical Physics Letters 327 (2000) 351-358.
- [36] A. BOGAERTS; R. D. GUENARD; B. W. SMITH; J. D. WINWFORDNER; W. W. HARRISON; R. GILBERT. *Three-dimensional density profiles of argon metastable atoms in a direct current glow discharge: experimental study and comparison with calculation*; Spectrochimica Acta Part B, 52 (1997) 219-229.
- [37] D. M. KANE; M. H. DUNN. *Laser absorption measurements of atomic metastable densities*; J. Phys. B: At. Mol. Phys. 16 (1983) 2709-2719.
- [38] D. LEONHARDT; C. R. EDDY, JR.; V. A. SHAMAMIAN; R. F. FERNSLER; J. E. BUTLER. *Argon metastables in a high density processing plasma*; Journal of Applied Physics vol. 83, nº 6 (1998) 2971-2979.

- [39] M. W. BLADES; G. M. HIEFTJE. *On the significance of radiation trapping in the inductively coupled plasma*; Spectrochimica Acta, vol. 37B, (1982), 191-197.
- [40] P. S. MOUSSOUNDA; P. RANSON; J. M. MERMET. *Spatially resolved spectroscopic diagnostics of an argon MIP produced by surface wave propagation (Surfatron)*; Spectrochimica Acta, 40B, n° 4, (1985), 641-651.
- [41] K. E. GREENBERG; G. A. HEBNER. *Electron and metastable densities in parallel-plate radio-frequency discharges*; J. Appl. Phys. 73 (12) (1993) 8126-8133.
- [42] T. HOLSTEIN; *Imprisonment of resonance Radiation in Gases*; Physical Review, vol. 72, n° 12, (1947), 1212-1233.
- [43] P. PIANAROSSA; J. M. GAGNE; G. LARIN; J. P. SAIT-DIZIER. *Determination of self-absorption in emission lines from some optically thick plasmas*, Journal of the Optical Society of America, vol. 72 (1982), 392-394.
- [44] J. JOLLY; M. TOUZEAU. *Measurement of metastable-state densities by self-absorption technique*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. Vol. 15, pp. 863-872. (1975).
- [45] B. H. BRANSDEN; C. J. JOATCHAIN, *Physics of Atoms and Molecules*, Longman Scientific and Technical, New York. (1983).
- [46] K. P. GIAPIS; N. SADEGHI; J. MARGOT; R. A. GOTTSCHO; T. C. JOHN LEE. *Limits to ion energy control in high density glow discharges: Measurements of absolute metastable ion concentrations*. J. Appl. Phys. 73 (11), (1993), 7188-7194.
- [47] P. A. MILLER; G. A. HEBNER; R. L. JAREKI; T. NI. *Optical self-absorption technique for qualitative measurement of excited-state densities in plasma reactors*; J. Vac. Sci. Technol. A 16(6) (1998), 3240-3246.
- [48] M. H. SUH; X. HONG; T. A. MILLER; *He metastable concentration measurements in a glow discharge*; Chemical Physics, 228 (1998) 145-156.
- [49] J. JOLLY. *Mesure de la densité des ions métastables d'argon dans un plasma fortement ionisé*; Le Journal de Physique-Letters, 36, (1975), L-297-L-300.
- [50] Y. KABUIZI; M. D. CALZADA; M. MOISAN; I. SANTIAGO; K. C. TRAN; C. TRASSY. *“Radial Contraction of Atmospheric Pressure Discharges Sustained by a Surface Wave at 915 and 2450 MHz”*, Le vide: Science, Technique et Applications, Supplement. 291, 197 (1999).

