



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Medida de parámetros atómicos de interés astrofísico mediante
espectroscopía de emisión**

**Autor: Nuño Lorenzana Castell
Tutora: María Teresa Belmonte Sainz-Ezquerro
2023**

Resumen

La reciente detección de una kilonova (fusión de dos estrellas de neutrones) ha puesto en evidencia la necesidad de obtener parámetros atómicos de las tierras raras de forma precisa. De esta manera, el Laboratorio de Espectroscopía de Plasmas de la Universidad de Valladolid se encargará de medir probabilidades de transición del neodimio dos veces ionizado (Nd III). En este trabajo, tras algunas nociones teóricas, damos una descripción de nuestro experimento, que cuenta con una nueva lámpara de cátodo hueco (HCL). Comparamos dos métodos de obtener probabilidades de transición (*Branching Fraction* y *Boltzmann Plot*) y los ponemos en práctica usando hierro neutro (Fe I), un átomo cuyos parámetros son bien conocidos.

Abstract

Recent detection of a kilonova (fusion of two neutron stars) has sparked the need for accurate atomic parameters from rare earth elements. In light of this, the Laboratory of Plasma Spectroscopy at the Universidad de Valladolid has been repurposed for this end, specifically, to measure transition probabilities from doubly ionised neodymium (Nd III). In this work, after some theoretical notions, we give a description of our experiment, which includes a new hollow cathode lamp (HCL). We also compare two methods of obtaining transition probabilities: Branching Fraction and Boltzmann Plot, and put them to the test using neutral iron (Fe I), a very well studied atom whose parameters are well known.

Índice

1	Introducción	4
2	Fundamentos Teóricos	5
2.1	Probabilidades de transición	5
2.1.1	Coeficientes de Einstein	6
2.2	Física de plasmas	8
2.2.1	Características de un plasma	9
2.2.2	Distribuciones de energía y equilibrio	10
2.3	Emisión de líneas espectrales	12
2.3.1	Mecanismos de ensanchamiento	12
2.4	Determinación experimental de probabilidades de transición	14
2.4.1	<i>Boltzmann plot</i>	14
2.4.2	<i>Branching fraction</i>	15
3	El Experimento	16
3.1	Generación del plasma	16
3.2	Análisis espectroscópico	18
3.2.1	Caracterización	19
4	Procedimiento de medida	21
4.1	Búsqueda de líneas apropiadas	24
5	Resultados	26
5.1	<i>Branching fraction</i>	26
5.2	<i>Boltzmann plot</i>	26
6	Conclusiones	29
	Referencias	30

1 Introducción

La espectroscopía es la rama de la física encargada del análisis de la radiación emitida o absorbida por la materia, con el fin de obtener información acerca de esta. Cada átomo absorbe o emite un patrón determinado de frecuencias: su espectro. El conocimiento de estas permite identificar la especie del átomo, deducir su estructura interna y obtener información acerca del entorno del átomo (por ejemplo, temperatura en un plasma). Esta cantidad de información contenida en los espectros de los átomos permite el desarrollo de teorías atómicas y abre el mundo de la astrofísica, pudiendo obtener información acerca de la composición de los cuerpos celestes así como de sus condiciones (presión, temperatura, etc) [1].

La reciente detección de una kilonova [2], una fusión entre estrellas de neutrones, proporciona una oportunidad única para estudiar la síntesis de las tierras raras. Sin embargo, los parámetros atómicos de estos átomos no se conocen lo suficiente como para llevar este estudio a cabo [3].

Con el objetivo de suplir estas demandas, se reabre el Laboratorio de Espectroscopía de Plasmas de la Universidad de Valladolid. Previamente centrado en el estudio de los gases nobles ([4], [5], [6]), dirige ahora su atención al estudio de las tierras raras, en concreto, del neodimio. Con una nueva lámpara de cátodo hueco de diseño cedido por el Imperial College London [7], se plantea la puesta en marcha del laboratorio.

En estas primeras etapas el objetivo ha sido realizar pruebas de estabilidad y caracterización de la lámpara, así como la puesta a punto de todos los sistemas del laboratorio. Las pruebas se han llevado a cabo estudiando el hierro, cuyo espectro es bien conocido [8].

En este documento damos las nociones teóricas necesarias para abordar el experimento, así como descripciones de los métodos que usaremos (*Boltzmann plot*, *branching fraction*) para obtener probabilidades de transición: los parámetros atómicos de interés. También se detalla el montaje y funcionamiento del experimento. Finalmente se comentan los resultados, comparando métodos.

2 Fundamentos Teóricos

Para entender este experimento damos las nociones básicas de la física que lo rodea: explicamos el origen atómico de las probabilidades de transición y nos familiarizamos con nuestra fuente de radiación: un plasma.

2.1 Probabilidades de transición

Partimos de la ecuación de Schrödinger para una partícula en un potencial, particularizando a un electrón de un átomo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (1)$$

Donde ∇^2 es el Laplaciano, m la masa del electrón y V el potencial. Para un estado estacionario podemos escribir

$$\psi(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{r})e^{-iE/ht} \quad (2)$$

donde u es la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2u + Vu = Eu \quad (3)$$

Para tratar transiciones entre estados estacionarios, recurrimos a la teoría de perturbaciones. Escribimos la ecuación 1 en la forma

$$[\mathbf{H}^0 + \mathbf{H}^1(t)]\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (4)$$

donde \mathbf{H}^0 es el hamiltoniano original y $\mathbf{H}^1(t)$ la perturbación (dependiente del tiempo). Podemos escribir toda función de onda como combinación lineal de estados estacionarios:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_k c_k(t)u_k(\mathbf{r})e^{-iE_k/ht} \quad (5)$$

Es fácil demostrar que para perturbaciones pequeñas, los coeficientes se pueden escribir de la forma

$$c_k(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i[(E_k - E_i)/\hbar]t} \langle k | \mathbf{H}^1 | i \rangle dt \quad (6)$$

con $|i\rangle$, $|k\rangle$ estados estacionarios de \mathbf{H}^0 . Por tanto, si el sistema estaba en el estado i la probabilidad de encontrarlo en el estado k pasado un tiempo t es

$$P_{ik}(t) = |c_k(t)|^2 \quad (7)$$

Ahora, tomamos como perturbación la interacción del átomo con el campo electromagnético, quedándonos únicamente con el término correspondiente al dipolo eléctrico. Suponiendo una onda plana polarizada en el eje x , tomamos $\mathbf{H}^1 = \int exE_\omega \cos(\omega t) d\omega$. Tras una serie de cálculos, llegamos a

$$|c_k(t)|^2 = \frac{E^2(\omega_{ik})}{2\hbar^2} |\langle k | ex | i \rangle|^2 \pi t = \frac{\pi\rho(\omega_{ik})}{\varepsilon_0\hbar^2} |\langle k | ex | i \rangle|^2 t \quad (8)$$

donde ε_0 es la permitividad eléctrica del vacío, $\rho(\omega_{if})$ es la densidad de radiación, con $\omega_{ik} = (E_k - E_i)/\hbar$. Para luz isotropa no polarizada, las contribuciones de las componentes en los ejes y y z son iguales, con lo que obtenemos la probabilidad de transición por unidad de tiempo:

$$P_{ik} = \frac{|c_k(t)|^2}{t} = \frac{\pi\rho(\omega_{ik})}{3\varepsilon_0\hbar^2} |\langle k | e\mathbf{r} | i \rangle|^2 \quad (9)$$

donde

$$|\langle k|\mathbf{er}|i\rangle|^2 = |\langle k|ex|i\rangle|^2 + |\langle k|ey|i\rangle|^2 + |\langle k|ez|i\rangle|^2 \quad (10)$$

Consideremos ahora las posibles degeneraciones de ambos niveles de energía. Si el nivel k tiene degeneración g_k , el valor total de la probabilidad de transición se obtendrá sumando la probabilidad de que el átomo se excite a cada subnivel. Si el nivel i tiene degeneración g_i , la probabilidad de transición desde cada uno de los subniveles ha de ser la misma, puesto que no hay nada que los diferencie¹. Así, sumar las contribuciones de cada subnivel y dividir por el número de subniveles (g_i) devuelve la misma probabilidad de transición. Obtenemos, pasando a frecuencia lineal,

$$P_{ik} = \frac{\rho(\nu_{ik})}{6\varepsilon_0\hbar^2} \frac{1}{g_i} S \quad (11)$$

donde hemos definido la fuerza de la línea debida al dipolo eléctrico S

$$S = \sum_{m_i} \sum_{m_k} |\langle km_k|\mathbf{er}|im_i\rangle|^2 \quad (12)$$

La ventaja de la manipulación anterior es que conseguimos una expresión simétrica en i y k .

2.1.1 Coeficientes de Einstein

Hemos calculado la probabilidad de transición de un electrón a un nivel de energía superior debida una onda electromagnética. Sin embargo, hay tres procesos radiativos que pueden tener lugar: emisión espontánea, emisión estimulada y absorción, como se ve en la figura 1.

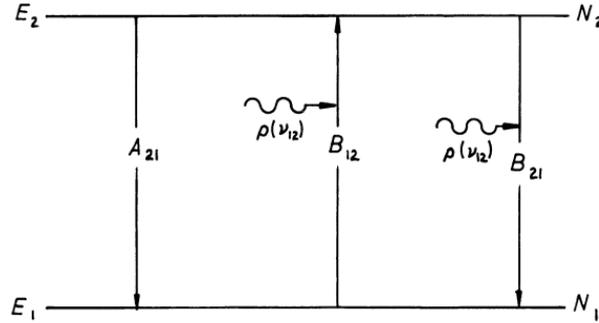


Figura 1: Procesos radiativos entre dos niveles [1]

Supongamos que tenemos un átomo con niveles de energía E_1 y E_2 , con $E_1 < E_2$. Si tenemos un átomo en E_2 , es posible que el átomo decaiga espontáneamente al nivel E_1 , emitiendo un fotón de frecuencia $\nu_{12} = (E_2 - E_1)/h$. Esto es la emisión espontánea, y el coeficiente asociado A_{21} se define como la probabilidad por unidad de tiempo de que un átomo en el nivel 2 decaiga espontáneamente al nivel 1. Por otro lado, un átomo en el nivel E_1 en presencia de una radiación $\rho(\nu_{12})$ puede absorber un fotón de energía $h\nu_{12}$ y saltar al nivel E_2 . Como hemos visto, esto es el fenómeno de absorción, con coeficiente B_{12} . La probabilidad por unidad de tiempo de que este proceso tenga lugar es $\rho(\nu_{12})B_{12}$. En último lugar tenemos la emisión estimulada: un átomo en el estado E_2 en presencia de radiación $\rho(\nu_{12})$ puede emitir un fotón de energía ν_{12} en la misma dirección y fase que la radiación incidente. Este fenómeno surge del mismo tratamiento perturbativo que la absorción. La probabilidad por unidad de tiempo de tenga lugar es $\rho(\nu_{12})B_{21}$.

¹Más rigurosamente, se debe a que la suma $\sum_{m_k} |\langle km_k|\mathbf{er}|im_i\rangle|^2$ es invariante con m_i . Un desarrollo más extenso puede encontrarse en [9]

Podemos obtener relaciones entre estos coeficientes sin recurrir a argumentos mecánico-cuánticos. Si tenemos un conjunto de átomos iguales, definimos N_1 como el número de átomos en el nivel 1, y análogamente N_2 . Supongamos que se encuentran en equilibrio termodinámico, a temperatura T , encerrados en una cavidad de cuerpo negro. En estas condiciones, la proporción de átomos en cada nivel está dada por la distribución de Boltzmann

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2-E_1)/kT} \quad (13)$$

mientras que la radiación tiene una densidad dada por la ecuación de Planck:

$$\rho(v, T) = \frac{8\pi h v^3}{c^3} \frac{1}{e^{hv/kT} - 1} \quad (14)$$

En equilibrio, N_1 y N_2 deben de ser constantes. Luego la frecuencia con la que los átomos se excitan y decaen debe de ser la misma. Además, por el principio de balance detallado, esta igualdad ha de tenerse por separado para procesos radiativos y para procesos de colisión. En consecuencia, tenemos

$$A_{21}N_2 + B_{21}\rho(v_{12})N_2 = B_{12}\rho(v_{12})N_1 \quad (15)$$

Reordenando podemos escribir

$$\rho(v_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12}(N_1/N_2) - B_{21}} \quad (16)$$

Por la ecuación de Boltzmann (13),

$$\rho(v_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12}(g_1/g_2)e^{h_{12}/kT} - B_{21}} \quad (17)$$

Como la densidad de radiación viene dada por la ecuación de Planck, obtenemos que las ecuaciones 14 y 17 son idénticas para todo T si y solo si

$$\begin{aligned} g_1 B_{12} &= g_2 B_{21} \\ A_{21} &= \frac{8\pi h v_{12}^3}{c^3} B_{21} = \frac{g_1}{g_2} \frac{8\pi h v_{12}^3}{c^3} B_{12} \end{aligned} \quad (18)$$

Los coeficientes de Einstein hacen referencia a cada átomo individual y no dependen del colectivo al que pertenezca el átomo. Por tanto, estas relaciones obtenidas bajo equilibrio termodinámico son válidas de forma universal. A partir de la ecuación 11 podemos hallar el coeficiente de absorción B_{12}

$$B_{12} = \frac{1}{6\varepsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{g_1} S \quad (19)$$

Y con las relaciones anteriores, obtenemos también

$$\begin{aligned} B_{21} &= \frac{1}{6\varepsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{g_2} S \\ A_{21} &= \frac{8\pi^2 v_{12}^3}{3\varepsilon_0 \hbar c^3} \frac{1}{g_2} S \end{aligned} \quad (20)$$

El parámetro que nos interesa de cara a nuestro experimento es el correspondiente a la probabilidad de transición por emisión espontánea, A_{21} . En adelante, cuando hablemos de probabilidad de transición nos referiremos solamente a dicho parámetro.

2.2 Física de plasmas

Nuestro conjunto de átomos en el experimento va a estar en forma de plasma. Se puede definir como una nube de gas ionizado macroscópicamente neutra formada por átomos neutros, átomos ionizados y electrones libres, en la cual dominan los efectos colectivos entre sus partículas. Debido al largo alcance de la interacción electromagnética, cada partícula interactúa con múltiples otras partículas simultáneamente lo cual hace que sus movimientos estén correlacionados.

En este sentido podemos entender el plasma como un cuarto estado de la materia, atendiendo a la clasificación por la fuerza de las interacciones entre partículas: fuertes en sólidos, débiles en líquidos y apenas presentes en gases. Sin embargo, la transición de gas a plasma no es una transición de fase en el sentido termodinámico, pues no tiene lugar a temperatura constante. A medida que se proporciona energía a un gas, algunas partículas adquirirán energía cinética suficiente para chocarse entre sí e ionizarse. Esto es un proceso gradual, la cantidad de átomos ionizados dependiendo de la temperatura. Podemos definir el grado de ionización como

$$\alpha = \frac{N_e}{N_e + N_n} \quad (21)$$

donde N_e es la densidad de electrones del plasma y N_n la densidad de partículas neutras [10].

Los procesos que pueden tener lugar entre partículas en un plasma son:

- Excitación y desexcitación mediante colisiones (predominantemente debidas a electrones)



- Ionización y recombinación mediante colisiones



- Excitación y desexcitación radiativa



- Ionización y recombinación radiativa



donde A es un átomo cualquiera, A^* el átomo en un estado excitado, A^+ el átomo ionizado, ε la energía cinética del electrón libre y $h\nu$ la energía del fotón.

Así, la radiación que esperamos ver es consecuencia de las desexcitaciones y recombinaciones radiativas. La primera, de naturaleza discreta, es la que nos proporcionará información sobre las probabilidades de transición de los átomos. La segunda crea un espectro continuo, pues la energía cinética del electrón no está cuantizada, en consecuencia tampoco lo estará la frecuencia el fotón emitido. Esta radiación también tiene su importancia de cara a caracterizar el plasma. Otro proceso por el cual se genera una radiación de espectro continuo es el conocido *Bremsstrahlung*, radiación de frenado, que surge de la deceleración o aceleración de los electrones en un campo de un ion [1]. Estos dos últimos tipos de radiación no son de interés para nuestro experimento, pero será preciso tenerlos en cuenta para obtener medidas fiables.

2.2.1 Características de un plasma

La característica distintiva de un plasma es la importancia de los efectos colectivos [1]. Un parámetro que da cuenta de esto es la longitud de Debye ρ_D . En el plasma, los campos generados por una partícula cargada individual tendrán un alcance finito debido al apantallamiento por las demás partículas cargadas. La longitud de Debye es una medida de este alcance, dada por

$$\rho_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T}{e^2 N_e} \right)^{1/2} \quad (26)$$

donde N_e es la densidad electrónica del plasma, k la constante de Boltzmann, e la carga del electrón y T la temperatura del plasma. Generamente, ρ_D es muy pequeño. Por ejemplo, en una descarga eléctrica en un gas, se tiene ρ_D 10^{-4} m, y en la ionosfera terrestre, ρ_D 10^{-3} m. Por otro lado, en el caso del plasma de una nube interestelar, esta longitud puede ser del orden de metros [10].

Definimos también la esfera de Debye como una esfera dentro del plasma de radio ρ_D . Así, cada partícula interactuará con las partículas que estén dentro de su esfera de Debye, mientras que su efecto sobre las partículas fuera de la esfera será despreciable. Para que dominen los efectos colectivos entonces, la longitud de Debye debe de ser muy pequeña con respecto a las dimensiones del plasma L :

$$L \gg \rho_D \quad (27)$$

Además, para que el apantallamiento verdaderamente tenga lugar, es necesario que el número de electrones dentro de una esfera de Debye sea muy elevado. Es decir, que la distancia entre los electrones (dada aproximadamente por $N_e^{-1/3}$) ha de ser despreciable frente a ρ_D .

$$N_e \rho_D^3 \gg 1 \quad (28)$$

Otra característica importante de un plasma es la llamada frecuencia del plasma [10]. Cuando un plasma se perturba fuera de su posición de equilibrio, se generan campos eléctricos internos. Estos tenderán a devolver el plasma a su estado macroscópicamente neutro, generando movimientos colectivos de partículas, caracterizados por su frecuencia natural de oscilación: la frecuencia del plasma ω_p . Su expresión es

$$\omega_p = \left(\frac{N_e e^2}{m \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (29)$$

Donde m es la masa del electrón. Debido a la elevada masa de los iones, estos efectos solo los experimentarán los electrones.

Las colisiones entre electrones y átomos neutros tienden a amortiguar la amplitud de estas oscilaciones. Para que no se vean muy reducidas, es necesario que la frecuencia de colisiones *electrón-átomo neutro* ν_{en} sea menor que la frecuencia del plasma:

$$\nu_p > \nu_{en} \quad (30)$$

con $\nu_p = \omega_p/2\pi$. De lo contrario, los electrones no se podrían mover libremente pues las colisiones establecerían un equilibrio entre ellos y los átomos neutros. Esto resultaría en que el plasma se pudiese tratar como un gas neutro.

De este modo hemos llegado a las condiciones que debe cumplir un plasma para calificarse rigurosamente como tal: que las dimensiones del plasma sean grandes con respecto a la longitud de Debye (ecuación 27), que la distancia entre electrones sea muy pequeña frente a la longitud de Debye (ecuación 28) y que la frecuencia del plasma sea mayor que la frecuencia de las colisiones entre electrones y átomos neutros (ecuación 30).

2.2.2 Distribuciones de energía y equilibrio

En el plasma, hay varias magnitudes cuyas distribuciones son de interés: radiación, excitación de los átomos, ionización de los átomos, y energía cinética de las partículas. Echando mano de la mecánica estadística, se obtienen las ecuaciones que describen estos procesos en el equilibrio [1]:

- **Ecuación de Maxwell:** describe la distribución de velocidades de las partículas. La proporción entre partículas de masa m con velocidad en el intervalo $(v, v + dv)$, $N(v)$, y partículas totales de la misma masa N , a una temperatura T_M es:

$$\frac{N(v)}{N} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k T_M} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k T_M}\right) \quad (31)$$

donde k es la constante de Boltzmann. Es consecuencia de las colisiones elásticas entre partículas.

- **Ecuación de Boltzmann:** describe la cantidad de átomos en cada estado de excitación. Si la densidad de átomos en el nivel de energía E_i es N_i , tenemos

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i}{Q(T_B)} \exp\left(-\frac{E_i}{k T_B}\right) \quad (32)$$

donde g_i es la degeneración del nivel E_i , y Q es la función de partición del átomo en cuestión

$$Q(T) = \sum_j g_j e^{-E_j/kT} \quad (33)$$

Es de interés también considerar las densidades relativas entre ocupaciones de dos estados, ecuación que ya ha aparecido 13:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-(E_i - E_j)/kT_B} \quad (34)$$

- **Ecuación de Saha:** describe el grado de ionización del plasma. La proporción entre la densidad de átomos en un estado de ionización N_z y la del estado siguiente N_{z+1} es

$$\frac{N_{z+1}}{N_z} = \frac{2(2\pi m k T_S)^{3/2}}{N_e h^3} \frac{Q_{z+1}(T_S)}{Q_z(T_S)} e^{\frac{-\chi_z}{k T_S}} \quad (35)$$

donde Q_{z+1} y Q_z son las funciones de partición de cada especie y χ_z es la energía de ionización del ion correspondiente. La ecuación de Saha y la de Boltzmann son consecuencia de las colisiones inelásticas entre partículas, los procesos descritos por 22 y 23.

- **Ecuación de Planck:** describe la distribución de energía con la frecuencia de la radiación del plasma. Surge del equilibrio entre emisión y absorción de la radiación. Viene dada por:

$$\rho(v, T_P) = \frac{8\pi h v^3}{c^3} \frac{1}{e^{hv/kT_P} - 1} \quad (36)$$

Se debe a la conservación de la radiación en el plasma.

Cada una de estas ecuaciones tiene un parámetro asociado, la temperatura, que en principio no tiene por qué ser el mismo. Si todas las partículas están en una cavidad completamente aislada del exterior mantenida a temperatura constante, el mismo parámetro T valdría para todas. En este caso hablaríamos de *equilibrio termodinámico*.

Sin embargo, en la realidad raramente se da el caso. Es más común que haya alguna o varias distribuciones fuera del equilibrio termodinámico, con lo que cada una tendría su parámetro T propio. Este es el caso para el *equilibrio termodinámico local* (LTE por sus siglas en inglés). En esta situación es posible encontrar una temperatura común, cuyo valor puede variar según el lugar, para las distribuciones de Boltzmann y Saha, y también la de Maxwell para las velocidades de los electrones. Para que esto ocurra, los procesos de colisión han de ser más importantes que los radiativos, de forma que la falta de equilibrio en la radiación no importe realmente. Es decir, que sea mucho más probable que un átomo se desexcite por colisión que por emisión espontánea. Es decir, que la densidad electrónica sea muy elevada. Una condición aproximada de que esto ocurra es [1]

$$N_e \gg 1.6 \times 10^{18} \sqrt{T} (\Delta E)^3 \text{ m}^{-3} \quad (37)$$

donde $T = T_{Me} = T_B = T_S$ es la temperatura de los electrones (en K) y ΔE es la diferencia de energía entre un nivel determinado y cualquier otro nivel al que puede saltar el átomo (en eV).

Dado que la separación entre niveles de energía de un átomo es mayor conforme nos acercamos al estado fundamental, es posible que este criterio se dé únicamente para estados de mayor energía. Además, esta separación aumenta con el grado de ionización de forma cuadrática, luego la condición se hace aún más restrictiva para especies más ionizadas. No obstante, para cualquier N_e y cualquier grado de ionización, es posible una excitación lo suficientemente elevada como para que los niveles estén próximos entre sí y se dé la condición 37. En este caso hablamos de *equilibrio termodinámico local parcial* (pLTE), pues solo se da para niveles de energía en cierto intervalo.

Otra forma de razonar esta situación es considerando que la sección eficaz de excitación por colisión de los átomos en un nivel de energía determinado disminuye conforme nos acercamos al nivel fundamental: el átomo se hace más “pequeño” y por tanto es menos probable que tenga lugar una colisión. Así, la desexcitación mediante emisión espontánea adquiere más importancia en comparación, lo que resulta en que los niveles de baja energía están más poblados.

De cara a nuestro experimento, aunque pareciese llamativo tener un plasma en equilibrio termodinámico total, no es remotamente apropiado: un plasma en este estado emitiría como un cuerpo negro (siguiendo la distribución de Planck, ecuación 36). Sería imposible discernir la radiación provocada por emisión espontánea. Similarmente, con un plasma en equilibrio termodinámico local, es de interés que la emisión espontánea sea apreciable pese al dominio de los procesos colisionales.

2.3 Emisión de líneas espectrales

Teniendo ya una idea del comportamiento de nuestra fuente de radiación, lo siguiente que nos ocupa es entender qué propiedades va a tener esta radiación. Ya hemos apuntado que la radiación de espectro continuo no es de nuestro interés, veamos qué ocurre con la parte discreta.

Entendemos por línea espectral cualquier región prominente del espectro comprendida en un estrecho rango de frecuencias. En nuestro caso, estas líneas provendrán de emisión espontánea de átomos en el plasma. Aunque en principio la emisión es de una frecuencia muy específica (la correspondiente a la diferencia de energía entre los niveles), las líneas no son infinitamente estrechas por una multitud de factores que exploraremos en la sección siguiente. Por el momento nos interesa saber la energía emitida por una transición entre niveles. Supondremos que la frecuencia es única con este fin.

Si tenemos una sección del plasma de grosor l , el número de transiciones espontáneas entre los niveles 1 y 2 será $A_{21}N_2l$, y la energía de transición $h\nu_{12}$. Entonces, la radiancia de una línea espectral emitida por una capa de plasma de grosor l será

$$L(\nu_{12}) = \frac{1}{4\pi} A_{21} N_2 l h \nu_{12} \quad (38)$$

De cara a lo que observaremos, hemos de tener en cuenta que un fotón resultante de una emisión espontánea puede ser absorbido por el propio plasma. Cuando un haz de irradiancia espectral I_ν atraviesa un medio absorbente, la irradiancia emergente se ve reducida de forma proporcional a la distancia atravesada dx . Se define el coeficiente de absorción k_ν como esta constante de proporcionalidad:

$$-dI_\nu = k_\nu I_\nu dx \quad (39)$$

Si el medio absorbente es de grosor l , se define la profundidad óptica por $\int_0^l k_\nu dx$. En un medio homogéneo (k_ν constante con x) se tiene que la profundidad óptica es $k_\nu l$ y tras la integración de 39 obtenemos

$$I_\nu(l) = I_\nu(0) e^{-k_\nu l} \quad (40)$$

Idealmente, nuestro plasma sería ópticamente delgado, es decir, de profundidad óptica despreciable. Con esto podríamos detectar toda la radiación que se emite fácilmente, sin preocuparnos por su absorción.

En el caso de que nuestro plasma no sea ópticamente delgado, si la profundidad óptica en esa frecuencia no es demasiada, es posible reconstruir la línea original. Más detalles se pueden encontrar en [11]. Si es de interés una línea que está significativamente reabsorbida, será necesario cambiar las condiciones del plasma para poder observarla debidamente [12].

2.3.1 Mecanismos de ensanchamiento

Hay varias causas de la anchura de las líneas: la anchura natural, el ensanchamiento Doppler, y el ensanchamiento por presión.

- **Anchura natural:** Debido al principio de incertidumbre, que podemos expresar como $\Delta E \Delta t \sim \hbar$, las energías de los niveles no estarán perfectamente determinadas: existirá una incertidumbre relacionada con el tiempo de vida media de cada nivel. Así, la frecuencia correspondiente a la diferencia entre los niveles también tendrá una incertidumbre determinada que da lugar a la anchura natural de la línea. La distribución en frecuencias de este fenómeno se corresponde con una lorentziana [13]:

$$I(\nu) = I(\nu_{12}) \frac{\Gamma^2/4\hbar^2}{4\pi^2 (\nu - \nu_{12})^2 + \Gamma^2/4\hbar^2} \quad (41)$$

donde $\Gamma = \hbar/\tau_1 + \hbar/\tau_2$ es la anchura de la distribución (la anchura a media altura) y τ_1 , τ_2 son las vidas medias de los niveles inferior y superior, respectivamente. Podemos ver un ejemplo de esta distribución en 2, con frecuencia central ν_0 .

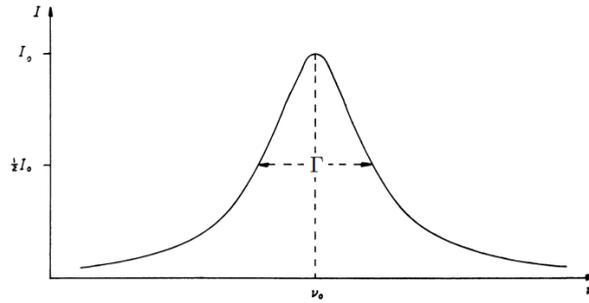


Figura 2: Ejemplo de distribución lorentziana [1]

- **Ensanchamiento Doppler:** La frecuencia emitida por un átomo en movimiento se ve alterada por el efecto Doppler. La velocidad de los átomos viene dada por la ecuación de Maxwell (ecuación 31), con lo que la distribución de este fenómeno es

$$I(\nu) = I(\nu_{12}) \exp \left[-\frac{Mc^2}{2kT} \left(\frac{\nu - \nu_{12}}{\nu_{12}} \right)^2 \right] \quad (42)$$

siendo M la masa del átomo emisor. Se trata de una distribución gaussiana (figura 3. En este caso la anchura de la línea es

$$\Delta\nu = \frac{2\nu_{12}}{c} \left[\frac{2kT \log 2}{M} \right]^{1/2} \quad (43)$$

Generalmente esta anchura es órdenes de magnitud mayor que la anchura natural. Cabe destacar que es posible analizar el ensanchamiento Doppler de las líneas producidas por un plasma para obtener la temperatura correspondiente a los átomos.

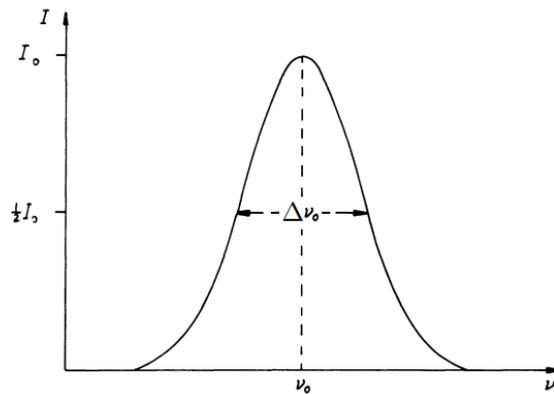


Figura 3: Ejemplo de distribución gaussiana [1]

- **Ensanchamiento por presión:** Se debe a la perturbación del átomo emisor por otras partículas del plasma. Hay tres tipos de ensanchamiento por presión. El primero es debido al campo eléctrico en el que se ve sumergido el átomo emisor, el cual modifica la emisión por el efecto Stark [1]. Además, este fenómeno puede desplazar las líneas. El segundo, llamado ensanchamiento de resonancia, es debido a la interacción dipolo-dipolo entre un

átomo excitado y un átomo idéntico próximo en el estado fundamental². El tercero es debido a la interacción entre partículas neutras dada por el potencial de Van der Waals.

Se puede demostrar que estos tipos de ensanchamiento dan lugar a una distribución lorentziana. Además, generalmente el ensanchamiento por presión produce anchuras mucho mayores que la natural. [1]

A estos factores que conforman la distribución de frecuencias de la radiación hay que sumarles la anchura que introducen los instrumentos de medida, la llamada función instrumento. En nuestro caso se tratará de un perfil gaussiano [4].

Teniendo esto en cuenta, el perfil final será una combinación de funciones gaussianas y lorentzianas. La convolución de dos lorentzianas resulta otra lorentziana, cuya anchura es la suma de las primeras. Similarmente, la convolución de dos gaussianas es una gaussiana, cuya anchura al cuadrado es la suma de los cuadrados de las anchuras. Lo que resulta de una convolución entre una lorentziana y una gaussiana es el llamado perfil de Voigt. Dado que la integración no se puede llevar a cabo analíticamente, existen métodos numéricos para su computación, así como métodos para llevar a cabo su deconvolución y extraer la anchura de cada componente del perfil [11]. De esta forma es posible extraer información acerca del plasma analizando el perfil de la línea.

Finalmente, la intensidad de cada línea se define como el área bajo el perfil de la línea. A esto nos referiremos al hablar de intensidad.

2.4 Determinación experimental de probabilidades de transición

De cara a calcular la probabilidad de transición, según la ecuación 38, tenemos

$$L(\nu_{ki}) = \frac{1}{4\pi} A_{ki} N_k l h \nu_{ki}$$

Siendo k e i las etiquetas de los niveles de energía superior e inferior, respectivamente. Se puede medir esta radiancia directamente, sin embargo en la práctica es muy difícil hacerlo con precisión. Otro problema con la medida directa es la determinación de N_2 , la ocupación del nivel superior, que alberga sus propios inconvenientes. Los métodos que usaremos circunvalan estas dificultades: el método *Boltzmann plot* y el método *branching fraction*. Ambos métodos usan intensidades relativas entre las líneas. Estas se pueden expresar de la siguiente manera:

$$I_{ki} = C A_{ki} N_k h \nu_{ki} \quad (44)$$

Donde la constante C da cuenta de los factores geométricos.

2.4.1 Boltzmann plot

Si tenemos un plasma en LTE, la población de los niveles vendrá dada por la ecuación de Boltzmann 32. Entonces podemos reescribir la ecuación 44 como

$$I_{ki} = C A_{ki} h \nu_{ki} \frac{g_k N}{Q(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (45)$$

²Aunque ninguno de los átomos tiene momento dipolar, al ser átomos idénticos el sistema $A'B$ (átomo A excitado, átomo B en el estado fundamental) está degenerado con AB' . La función de onda que los describe es

$$U_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_{A'u_B} \pm u_{A u_{B'}})$$

siendo u la función de onda de cada átomo. Así el valor esperado del momento dipolar magnético $|\langle U_{\pm}^* | \mathbf{er} | U_{\pm} \rangle|^2$ no desaparece.

Reordenando y tomando logaritmos, obtenemos

$$\ln \left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}} \right) = \ln \left(\frac{hcCN}{Q(T)} \right) - \frac{E_k}{kT} = a + bE_k \quad (46)$$

donde λ_{ki} es la longitud de onda de la línea. Representando el término de la izquierda frente a E_k se puede realizar una regresión lineal y a partir de su pendiente se puede hallar la temperatura del plasma, $T = -1/kb$.

Crucialmente, esto requiere conocimiento previo de las probabilidades de transición de algunas líneas, llamadas líneas de referencia. Una vez hecho el ajuste, se puede aplicar la fórmula a la inversa para obtener la probabilidad de transición de otras líneas, cuyo nivel de energía superior esté en el intervalo de los niveles de las líneas de referencia, de la siguiente manera:

$$A_{ki} = \frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k} e^{-a-bE_k} \quad (47)$$

Este método es de frecuente uso [14] y se ha empleado en nuestro laboratorio para hallar temperaturas de plasmas y probabilidades de transición de gases nobles ([4], [5], [6]), con algunas modificaciones frente a lo expuesto aquí.

Desventajas notables del método son la necesidad de líneas con probabilidades de transición conocidas y la selección e identificación de estas, así como la necesidad de LTE (o al menos pLTE, en cuyo caso podríamos trabajar en el rango de niveles donde hay equilibrio).

2.4.2 Branching fraction

El método *branching fraction* permite evitar los problemas anteriores: su aplicabilidad no depende del estado termodinámico del plasma y no requiere medidas previas de probabilidades de transición (aunque sí depende de la medida del tiempo de vida media del nivel) [7]. Esto se consigue considerando *todas* las líneas que provienen de un nivel superior de energía determinado. Se define la *branching fraction* como

$$BF_i = \frac{A_{ki}}{\sum_j A_{kj}} \quad (48)$$

Despejando A_{ki} en la ecuación 44 y sustituyendo en la ecuación anterior obtenemos

$$BF_i = \frac{A_{ki}}{\sum_j A_{kj}} = \frac{I_{ki}/\nu_{ki}}{\sum_j I_{kj}/\nu_{kj}} \quad (49)$$

Tenemos entonces que BF_i se puede obtener mediante la medida de intensidades relativas. Por otro lado, el tiempo de vida media de un nivel τ_k se puede expresar como $\tau_k = 1/\sum_j A_{kj}$. Podemos escribir pues

$$A_{ki} = \frac{BF_i}{\tau_k} \quad (50)$$

Este método requiere de medir el tiempo de vida media de un nivel por separado, pero esto se puede conseguir con alta precisión³ mediante fluorescencia inducida por láser [12]. Otra desventaja es la necesidad de medir todas las líneas provenientes de un nivel.

Usaremos y compararemos ambos métodos en nuestro experimento.

³Se puede hallar con alta precisión para niveles de energía no muy elevados, mientras que no es el caso para niveles superiores. El método de fluorescencia inducida por láser se basa en poblar el nivel de energía cuyo tiempo de vida media queremos hallar usando un láser de frecuencia correspondiente a la energía de la transición desde un nivel inferior, el cual debe estar muy poblado. Para niveles elevados, la diferencia de energía desde el nivel inferior puede corresponder a una frecuencia en el rango ultravioleta. El problema radica en la complejidad de conseguir un láser sintonizable capaz de bajar del rango visible.

3 El Experimento

Los elementos principales de nuestro experimento son una lámpara de cátodo hueco, un monocromador de red de difracción y una cámara CCD: la fuente de radiación, el elemento dispersivo y el detector. En lo que sigue se describen estos y los demás componentes.

3.1 Generación del plasma

El plasma se genera en la lámpara de cátodo hueco. Este tipo de lámparas son estables y versátiles [14]. Nuestra lámpara es un diseño basado en la lámpara del grupo de Espectroscopía de Transformada de Fourier del Imperial College London [7]. Consiste de dos ánodos y un cátodo, unidos por dos cilindros de vidrio que permiten ver el plasma del interior. A los lados hay dos ventanas de vidrio que encierran el plasma. La lámpara se puede observar apagada y en funcionamiento en la figura 4. Esta disposición genera un plasma con simetría cilíndrica dentro del cátodo. Esto permite que el plasma esté en las mismas condiciones a lo largo del eje y examinando la radiación de forma axial podremos aplicar el segundo método.

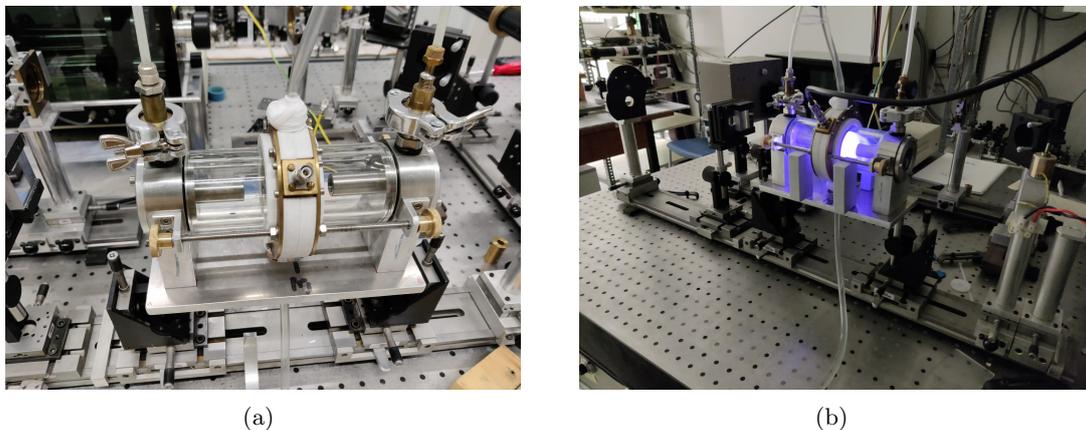


Figura 4: Lámpara de cátodo hueco apagada (a) y encendida (b)

La lámpara se llena de un gas inerte a baja presión y la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo ioniza el gas, creando el plasma. Para estudiar un elemento sólido hay que introducir en el cátodo un cilindro hueco de dimensiones apropiadas hecho del elemento de interés. Así, cuando los iones (positivos) del gas impactan contra el cátodo, arrancan átomos. Este fenómeno se conoce como *sputtering*. Los átomos arrancados entonces se excitan y/o ionizan mediante colisiones con partículas del plasma. Es la radiación fruto de la desexcitación espontánea de estos átomos la que es de interés. En nuestro estudio del hierro, el gas escogido es el argón, usado de forma extensa con este fin ([8], [12], [15]).

En nuestra lámpara, el gas no permanece estanco. Fluye continuamente de un extremo al otro, con el fin de proteger la ventana frontal para evitar ensuciamiento debido al *sputtering* de átomos del cátodo y alargar su vida útil. Este flujo además minimiza la importancia de posibles fugas en la lámpara, ya que está siendo bombeada constantemente.

Encargándose de todo esto hay un sistema de vacío esquematizado en la figura 5. El flujo de gas proveniente de las botellas pasa por un sistema de control de flujo de masa (MKS Type 1179B Mass-Flo Controller). Esta configuración permite usar varios gases simultáneamente. Los módulos de control más fino, uno de los cuales usamos para el argón, permiten flujos entre 0.01 y 1 cm³/min. Un manómetro piezoeléctrico se encuentra a la salida del gas hacia la lámpara. Al otro lado de la lámpara hay otro manómetro piezoeléctrico. De la creación de vacío y bombeo

de gas se encarga una bomba rotatoria de aceite (PFEIFFER DUO M) capaz de bombear $5 \text{ m}^3/\text{h}$ y obtener presiones mínimas de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$. De regular este flujo se encarga la válvula de aguja.

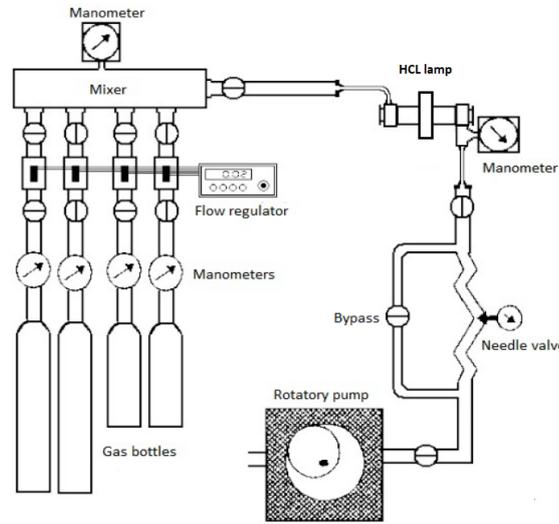


Figura 5: Sistema de vacío [11]

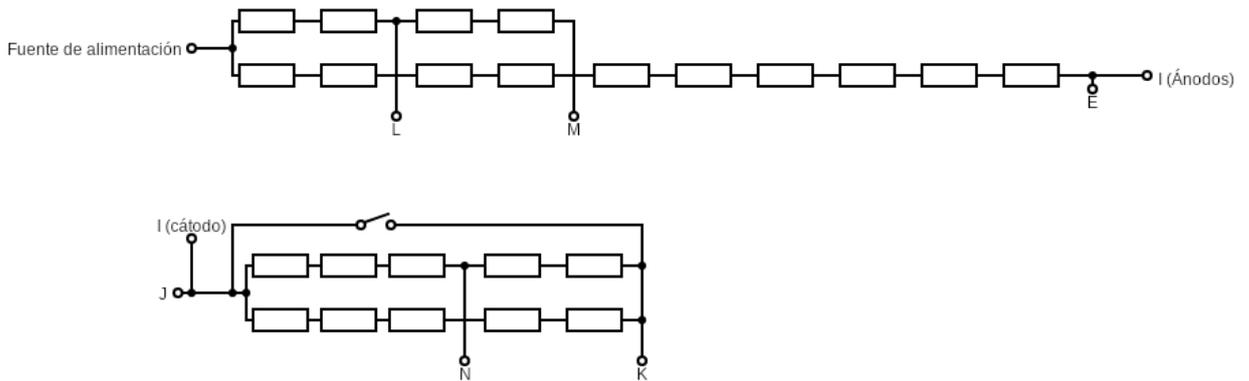


Figura 6: Esquema del panel de resistencias. Cada resistencia es de 100Ω .

El sistema eléctrico consta de una fuente de alimentación, un panel de resistencias configurable y la lámpara en sí. La fuente de alimentación (FuG MCP 1400-1250) es capaz de producir máximos de 1 A y 1250 V . El panel de resistencias (figura 6) tiene el papel de balasto para estabilizar la lámpara. Consta de dos partes: la que va a los ánodos, que puede tomar los valores de 100Ω , 200Ω o 800Ω según las conexiones de los cables (cortocircuitando E-L, E-M, y sin conectar nada, respectivamente), y la que va al cátodo, que puede tomar los valores 0Ω , 60Ω , 100Ω , 150Ω o 250Ω . Además, esta parte cuenta con un interruptor (actuado con la lámpara en funcionamiento) que según la posición de los cables puede alternar entre $60\text{-}100 \Omega$, $60\text{-}150 \Omega$ y $0\text{-}250 \Omega$. Las posibles posiciones y sus resistencias correspondientes se recogen en las tablas 1 y 2.

Como nota, la lámpara requiere de refrigeración con un flujo constante de agua al cátodo. Pese a esto, los cilindros de vidrio y los ánodos alcanzan temperaturas elevadas y hay que tener precaución al manipular la lámpara después de haber estado en funcionamiento.

	Interruptor abierto	Interruptor cerrado
K-J abierto	60 Ω	150 Ω
K-J cortocircuitado	60 Ω	100 Ω

Tabla 1: Resistencia entre el cátodo y la fuente de alimentación cuando esta se conecta en N

	Interruptor abierto	Interruptor cerrado
N-J abierto	0 Ω	250 Ω
N-J cortocircuitado	60 Ω	100 Ω

Tabla 2: Resistencia entre el cátodo y la fuente de alimentación cuando esta se conecta en J

3.2 Análisis espectroscópico

La radiación emitida por el plasma pasa por varios elementos ópticos para ser analizada. En primer lugar, la luz se refleja en un espejo plano hacia un espejo cilíndrico que enfoca el haz de luz en la rendija de entrada del monocromador. La rendija ha de ser lo suficientemente ancha para dejar pasar la luz, pero lo suficientemente estrecha para mantener una función instrumento mínima. La anchura óptima para nuestro dispositivo experimental es 30 μm , pero algunas medidas se han tomado con 70 μm dada la baja intensidad de las líneas.

El monocromador es un monocromador Jobin-Yvon HR1500 de red de difracción en la configuración Czerny-Turner (figura 7). Este montaje solo requiere espejos, lo cual elimina la aberración cromática, y además disfruta de muy poca coma y mínimo astigmatismo [1]. Otra ventaja es que para cambiar la longitud de onda que cae sobre el detector solo es necesario girar la red de difracción, que en nuestro monocromador se puede hacer con una manivela o automáticamente desde el ordenador mediante un motor. Es capaz de seleccionar longitudes de onda entre 200 nm y 800 nm.

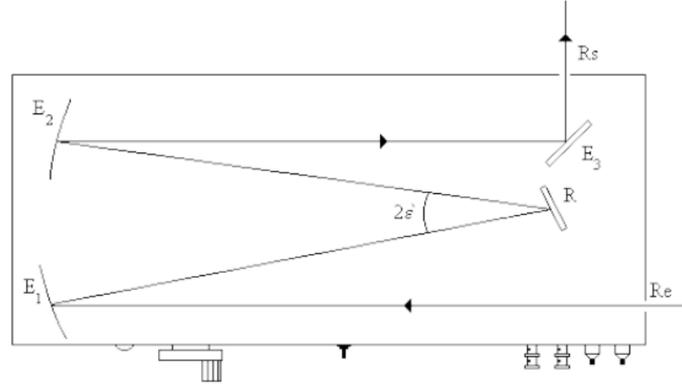


Figura 7: Monocromador [11]

El monocromador consta de dos espejos cóncavos de focal de 1.5 m (E_1 , E_2), un espejo plano que redirige el haz saliente E_3 , y una red de difracción R . El primer espejo colima la luz y el segundo la enfoca en el detector. El ángulo en que los haces inciden y se reflejan, llamado semiángulo de Littrow, es $\varepsilon' = 0.0551$ rad. La red de difracción tiene 2400 líneas/mm, 110 mm de ancho, y eficiencia máxima en 400 nm. Esto se traduce en un poder de resolución de

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = Nm = 264000 \quad (51)$$

en el primer orden de difracción, suponiendo toda la red iluminada. Cualquier desalineamiento

del sistema causaría una iluminación parcial y una pérdida de poder de resolución.

El detector es una cámara CCD de 509 canales (EG&G 1455R-HQ), a la que nos referiremos por OMA2 (*optical multichannel analyzer 2*). La anchura de cada canal es de 25 μm . Presenta su máxima eficiencia en 550 nm y es poco fiable por debajo de 300 nm. Para su mejor funcionamiento, presenta un sistema de enfriamiento Peltier que al conectar a un flujo de agua puede conseguir temperaturas de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ en el detector. Sin embargo, requiere un flujo constante de nitrógeno gaseoso para limpiar el detector y evitar condensación de agua, que podría congelarse dañando el detector. Otro inconveniente del OMA2 es el *blooming* de sus canales: Cuando un canal es iluminado, algo de carga se escapa a los canales adyacentes, efectivamente activando 2.5 canales en promedio. Esto supone un incremento considerable de función instrumento. Además, es recomendable encender la cámara 30-45 minutos antes de empezar a hacer medidas.

Todos estos inconvenientes no son sin sus motivos: se trata de una cámara muy antigua con tecnología obsoleta. En el laboratorio hay otra cámara más moderna, sin embargo, dejó de funcionar hace unos meses y para nuestros fines el OMA2 ha demostrado ser (apenas) suficiente⁴.

Salvo la bomba de vacío y el sistema eléctrico de la lámpara, todo el experimento está conectado al ordenador del laboratorio. Puede controlar la posición del monocromador, abrir y cerrar una pantalla en la entrada del monocromador del fondo eléctrico detectado por la cámara CCD en ausencia de luz, monitorizar el sistema de flujo de masa y los manómetros, y comunicarse con el OMA2. Esto permite una toma de medidas semiautomática.

3.2.1 Caracterización

Es necesario caracterizar la dispersión del sistema así como la función respuesta.

La dispersión lineal recíproca del sistema de nuestro monocromador viene dada por [11]

$$D(m, \lambda) \equiv \frac{d\lambda}{d(\text{canal})} = \frac{\lambda c}{2Bf} \frac{-BE + \sqrt{1 + E^2 - B^2}}{1 + E^2} \quad (52)$$

donde m es el orden de difracción, λ es la longitud de onda, c es la anchura del canal del detector, f la focal del espejo colimador del monocromador y B y E se definen como

$$B = \frac{\frac{m\lambda}{2d}}{1 + \cos 2\varepsilon'} \quad (53)$$

$$E = \frac{\text{sen } 2\varepsilon'}{1 + \cos 2\varepsilon'} \quad (54)$$

donde $2d$ es el período espacial de la red de difracción y ε' el semiángulo de Littrow. La dispersión tiene unidades de longitud de onda por canal del detector. Da cuenta de la anchura espectral que corresponde a un canal del detector para una determinada longitud de onda. En la figura 8 viene representada la dispersión en el primer orden de difracción. Para 400 nm, toma un valor de 5.81 pm/canal.

Por otro lado, hay que calibrar el sistema en intensidad. La respuesta del sistema varía con varios factores que pueden distorsionar el área y la forma de la línea original, y estos factores pueden variar de línea a línea. Como vamos a comparar sus áreas, es fundamental que estas áreas estén en la misma escala. Esto se consigue corrigiendo la medida por la respuesta del detector en cada caso.

⁴De cara al futuro, se está intentando arreglar la cámara estropeada y también se está buscando una cámara nueva con las prestaciones adecuadas para los experimentos posteriores del laboratorio.

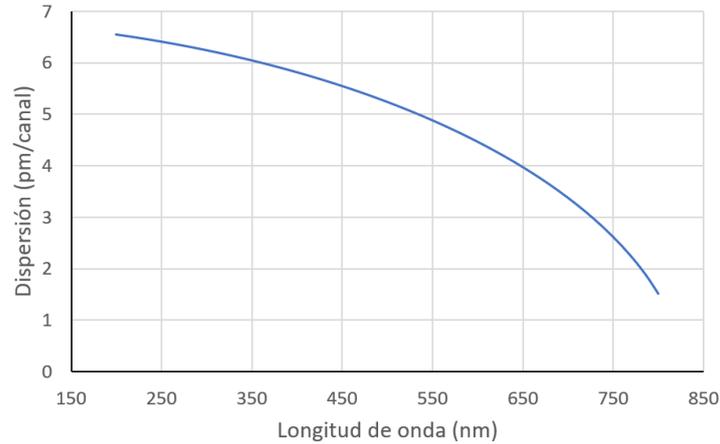


Figura 8: Dispersión recíproca lineal del espectrómetro

Hay dos factores a tener en cuenta: la respuesta del detector depende tanto de la longitud de onda de la radiación incidente como del canal en el que cae esa radiación (la sensibilidad varía entre canales). Así, es necesario obtener una curva con la que podamos corregir por estos dos factores. Esto se consigue usando una lámpara calibrada cuya emisión viene dada por el fabricante. Se hace un barrido en longitud de onda a lo largo del rango espectral de la lámpara. Los datos obtenidos se comparan con la emisión de la lámpara y se crea un archivo que sirve para corregir las medidas posteriores. Este procedimiento se encuentra detallado en [11].

Se ha hecho esto con dos lámparas: una lámpara incandescente de tungsteno en el rango 300 – 700 nm y una lámpara de deuterio en el rango 200 – 350 nm. Las respuestas se pueden ver en la figura 9, donde se representa el promedio de todos los canales en cada longitud de onda. Las lámparas usadas sin embargo tienen unos años, y su correspondencia con lo especificado por el fabricante puede no ser adecuada.

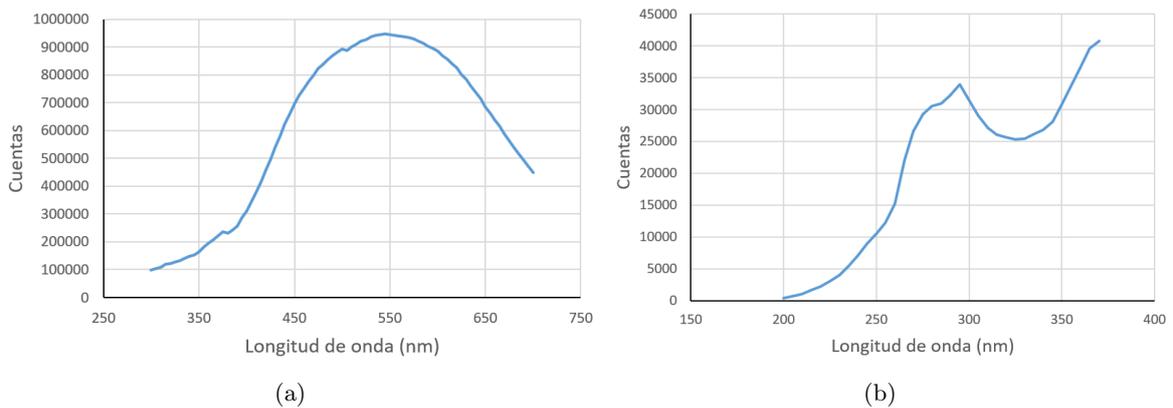


Figura 9: Respuestas en longitud de onda para la lámpara de tungsteno (a) y deuterio (b).

4 Procedimiento de medida

En este apartado explicaremos cómo se obtienen los espectros y los datos que nos interesan a partir de ellos.

Lo primero es poner en marcha el experimento: encender todos los dispositivos involucrados y conseguir las condiciones deseadas de presión y corriente en la lámpara. Este es el paso más largo, pues la estabilización del flujo del gas (y por tanto de la presión) es un proceso lento. Una vez acabado, las medidas se toman de forma semiautomática: se especifican las acciones del experimento en un archivo, el programa *Labo* del ordenador las ejecuta y devuelve un archivo con los espectros, acompañados de datos como la longitud de onda del monocromador (sintonía), la presión y el flujo de gas. Antes de la primera medida y después de la última se toma un espectro con el espectrómetro cerrado, una medida del ruido de fondo, que se resta de las medidas en el procesamiento posterior.

Pese a la automatización, hay que estar pendiente del experimento: por ejemplo, es posible que en el momento de la medida la lámpara se apague momentáneamente, o que el motor del monocromador patine o se quede atascado lo cual daría lugar a una discrepancia entre la sintonía que mostraría el ordenador y la sintonía real. En estos casos y otros habría que repetir las medidas.

Una vez obtenidos los espectros, lo siguiente es identificar las líneas. Dado que la sintonía del monocromador no se corresponde con la longitud de onda que cae sobre el centro del detector, sino que hay un *offset* (pequeño, que varía con la longitud de onda), no es trivial conocer la longitud de onda de una línea espectral. La identificación se lleva a cabo con un programa (llamado *General*) que toma las longitudes de onda presentes en la bibliografía de las especies atómicas que esperamos ver en nuestro plasma y las superpone con nuestro espectro (figura 10). El objetivo ahora es desplazar el espectro hasta que los picos coincidan con las líneas. Identificar erróneamente una línea significa obtener datos erróneos, este es un paso muy importante.

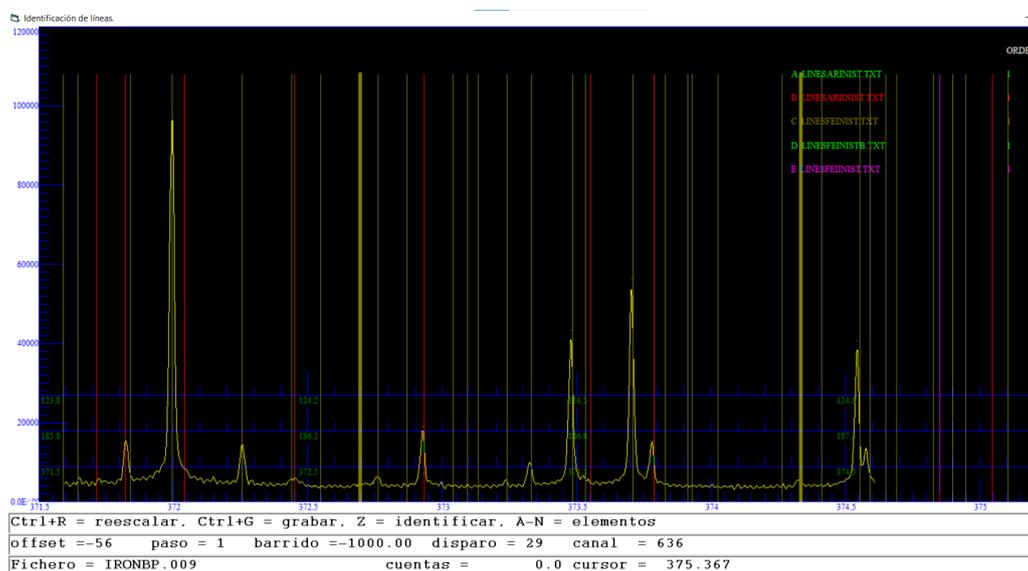


Figura 10: Ejemplo de identificación de líneas. Las líneas amarillas se corresponden a Fe I, las líneas rojas a Ar II.

Dado que este programa solo admite archivos en el formato que genera el programa *Labo*, los cuales no han sido procesados para reducir su ruido, puede resultar insuficiente si buscamos identificar alguna línea muy tenue. Con este fin, escribimos un script en MATLAB (que llamare-

mos *lineIdentification*)⁵ que permite realizar la identificación después de quitar el ruido (figuras 11 y 12).

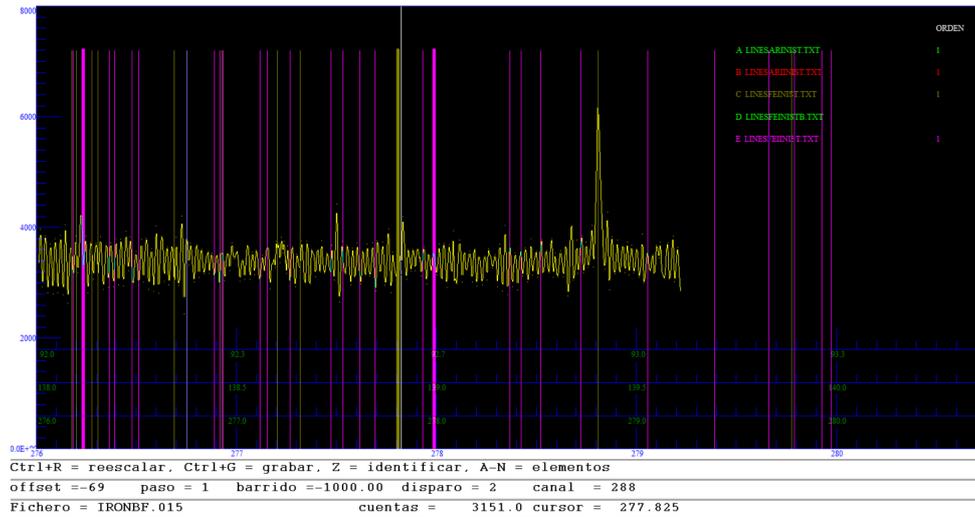


Figura 11: Ejemplo de identificación de líneas insuficiente con *General* (espectro sin corregir)

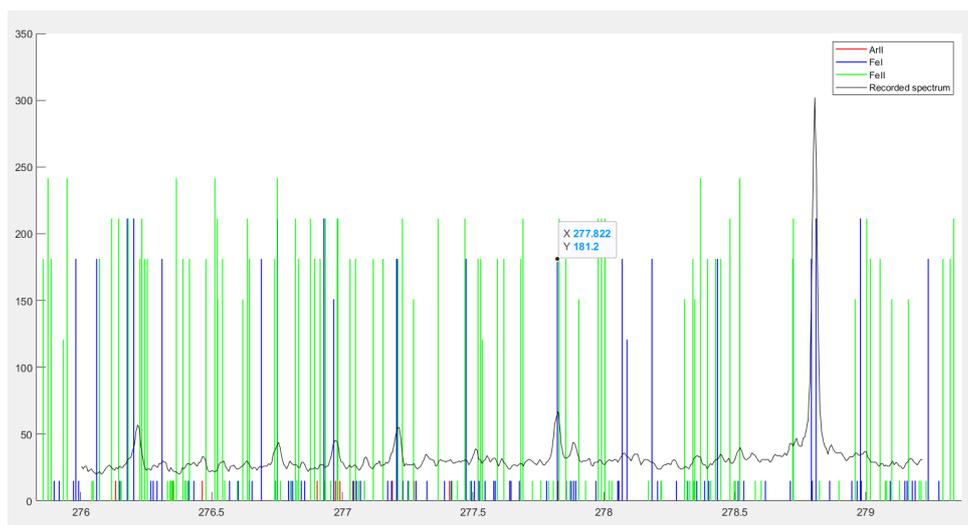


Figura 12: Ejemplo de identificación de líneas del espectro corregido con *lineIdentification*.

El siguiente paso es la corrección en intensidad: mediante el procedimiento descrito en la sección anterior, se calibran los espectros atendiendo a la sensibilidad de cada canal y a la respuesta en longitud de onda del sistema. En este paso se lleva a cabo también la resta del ruido de fondo. Este proceso devuelve archivos en formato ASCII que pueden leer *lineIdentification* y el programa encargado del siguiente paso.

La última fase consiste en ajustar las líneas de los espectros a funciones matemáticas, con el programa *B5*. El fondo luminoso se ajusta a un polinomio lineal y las líneas se ajustan a perfiles de Voigt, cada uno con 5 parámetros: altura, centro, anchura lorentziana, anchura gaussiana y asimetría. Permite ajustar hasta 10 líneas de forma simultánea. La función de ajuste se puede

⁵Este script toma la base de datos actual del NIST [16] y como mejora, escala la altura de las líneas representadas conforme al logaritmo de su probabilidad de transición (altura mínima si se desconoce) para dar una idea, cuan remota sea, de su intensidad. Mientras que este script es suficiente para la identificación, no presenta otras funcionalidades del programa *General*, lo cual lo hace más tedioso de usar.

expresar como la suma del polinomio lineal y de los perfiles de Voigt [4]. El programa intenta encontrar los parámetros que minimizan la desviación estándar del espectro experimental a la función de ajuste.

En la figura 13 tenemos un espectro ajustado con $B5$. La línea azul corresponde al espectro experimental, las rojas a las funciones matemáticas individuales, y la verde a la suma de todas estas, la función de ajuste. La gráfica inferior muestra la diferencia entre el espectro y su ajuste.

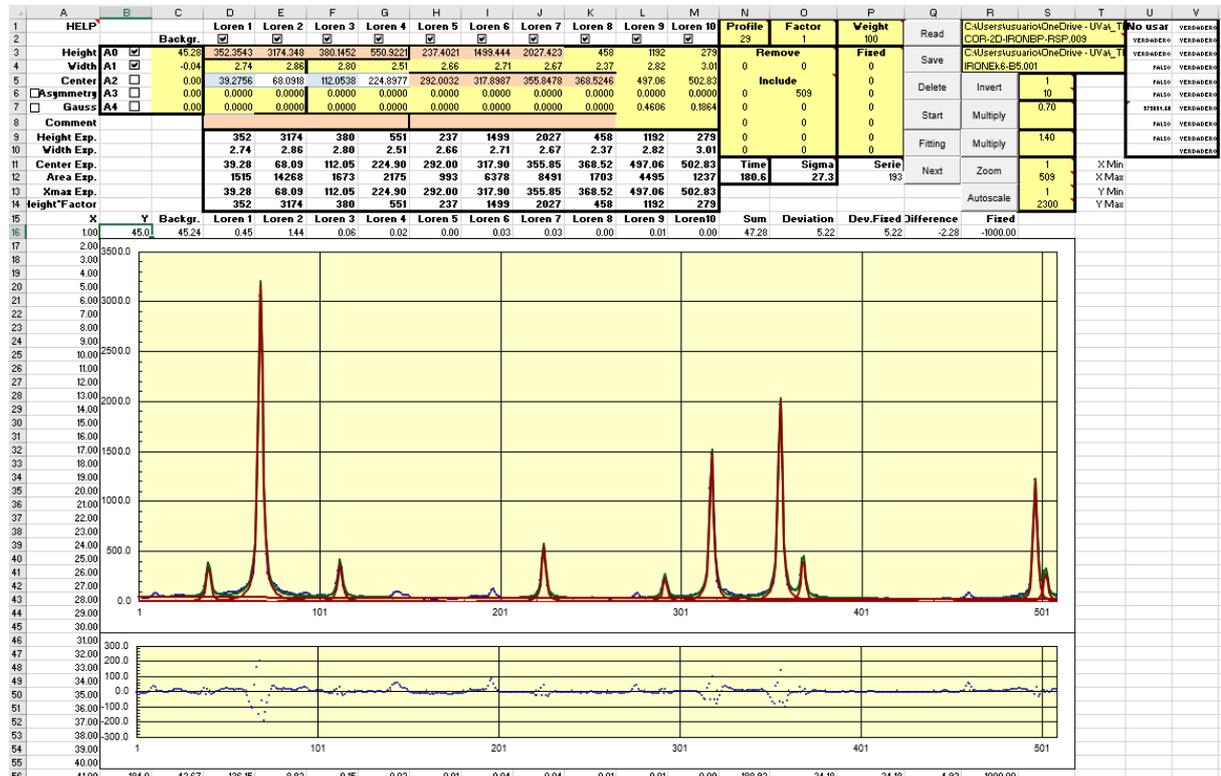


Figura 13: Ejemplo de ajuste del espectro con $B5$. Se trata del mismo espectro de la figura 10.

Dada la complejidad del problema, es necesario introducir una aproximación inicial de los parámetros manualmente para procurar que el resultado del ajuste tenga significado físico. De lo contrario, es probable que el programa llegue a un ajuste matemáticamente preciso pero carente de sentido alguno.

Una vez conseguido un ajuste satisfactorio, el programa devuelve los parámetros de interés, incluyendo el área (intensidad) de las líneas, así como una serie de parámetros útiles a la hora de calcular el error en las intensidades. Se debe a:

- Error en la calibración (σ_{cal}): debido al carácter provisional de la misma, no se han llevado a cabo estimaciones de su error y se supondrá nulo.
- Error en el ajuste (σ): el ratio entre la desviación estándar de los residuos (SD) al ajustar una línea en un intervalo de su anchura a media altura y la altura máxima de la línea (I_c). $\sigma = SD/I_c$. En las líneas medidas, oscila entre 1% y 10%.
- Ratio fondo-pico (BP): la proporción entre la intensidad del fondo luminoso (B) y la altura máxima de la línea (I_c). $BP = B/I_c$. En la mayoría de las líneas medidas ronda el 1-15%, habiendo algunas donde alcanza el 70% debido a su baja intensidad.
- Coeficiente de autoabsorción (SA): debido a que en el laboratorio aún no está implementado el sistema de detección de autoabsorción, este coeficiente será nulo en los cálculos.

- Solapamiento con las líneas adyacentes (O_l , O_r): estos coeficientes tienen en cuenta las intensidades, anchuras y distancias de las líneas más próximas (por la izquierda y por la derecha).

Tras el análisis previo de cientos de espectros en el laboratorio [6] se ha llegado a una fórmula empírica que da cuenta del error en la intensidad de forma satisfactoria:

$$\frac{\Delta I}{I} = \sqrt{\sigma_{cal}^2 + \sigma^2 + \left(\frac{BP}{2}\right)^2 + (2(SA)^2)^2 + \left(\frac{O_l}{20}\right)^2 + \left(\frac{O_r}{20}\right)^2} \quad (55)$$

En las líneas medidas, este error varía considerablemente, entre 4 % y 75 %.

4.1 Búsqueda de líneas apropiadas

En este apartado detallaremos el proceso de selección de líneas apropiadas del hierro neutro (Fe I) para emplear los métodos *branching fraction* y *Boltzmann plot*.

- **Branching fraction:** para emplear este método es necesario medir todas las líneas provenientes de un nivel, y el tiempo de vida media del nivel. Usamos las vidas medias obtenidas en [12], lo cual restringe los niveles de energía que podemos considerar. Por otro lado, es necesario descartar aquellos niveles que tengan al menos una línea que caiga fuera de nuestro rango de trabajo, 200-800 nm.

Partiendo de la base de datos de espectros atómicos del NIST [16], se aplica este primer filtro con un script de MATLAB. El siguiente paso es que podamos resolver las líneas: observamos que las anchuras de las líneas rondan los 20 pm. De acuerdo con el criterio de Rayleigh (figura 14), se aplica un segundo filtro que descarta niveles que tienen alguna línea demasiado cerca de cualquier otra línea de Fe I. Este criterio requiere que el máximo de una línea coincida con el mínimo de la otra.

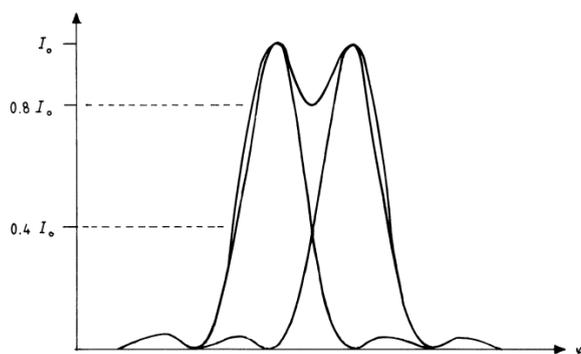


Figura 14: Criterio de Rayleigh para la resolución de líneas espectrales. [1]

Los niveles restantes se comprueban manualmente para evaluar su aplicabilidad al método mediante otro script en MATLAB que llamaremos *nearbyLines*. Este script muestra en pantalla cada línea junto a las líneas próximas que esperamos ver (figura 15). Estas pueden proceder de Fe I, Fe II, Ar I o Ar II, que son las especies que esperamos tener en el plasma. Así, si una línea que nos interesa está demasiado próxima a otra línea proveniente de cualquier especie, se descarta el nivel. Sin embargo, si esperamos que esta línea intrusiva sea de intensidad despreciable, se conserva el nivel.

Tras aplicar estos criterios, resultan un total de cero niveles. Se relajan los filtros de forma que solamente tienen en cuenta líneas *intensas*. Entendemos por intensas aquellas líneas

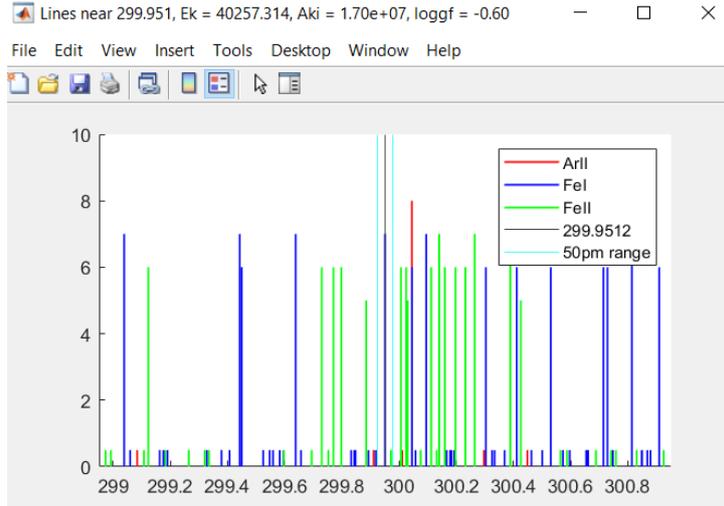


Figura 15: Ejemplo de uso de *nearbyLines*.

cuya probabilidad de transición es conocida. Cabe esperar que en un espectro tan estudiado como es el caso del Fe I, las líneas que permanecen sin probabilidad de transición medida sean tan tenues que al despreciarlas incurramos en un error mínimo en el cálculo de la *branching fraction*.

Con esto en cuenta, se aplica de nuevo el primer filtro, esta vez descartando niveles que tengan al menos una línea *intensa* que caiga fuera de nuestro rango de trabajo. Acto seguido el segundo filtro, esta vez descartando niveles que tengan alguna línea *intensa* demasiado próxima a otra línea *intensa* de Fe I. La última comprobación se realiza de la misma manera, esta vez incorporando datos de probabilidades de transición halladas de forma semiempírica [17]. El fin de esto es comprobar que podamos despreciar estas líneas no intensas. Si los cálculos semiempíricos predicen que una línea no intensa tiene una probabilidad de transición comparable al de una línea intensa, el nivel se descarta.

Tras estos nuevos criterios, resultan 12 niveles candidatos. Tras medir las líneas en el laboratorio, se concluye que son aptos tan solo 2 niveles.

- **Boltzmann plot:** la búsqueda de líneas apropiadas para este método es mucho más sencilla, pues sólo hemos de tener en cuenta la línea individualmente, sin considerar el resto de las líneas provenientes del mismo nivel de energía. Los filtros en este caso se encargan de que la línea esté en el rango espectral donde trabajamos y de que no esté demasiado cerca a otra línea intensa. Además, podemos restringirnos a líneas cuya probabilidad de transición se conoce con precisión (menos de 7% de error), que serán fáciles de medir y su bajo error proporcionará un ajuste lineal más fiable.

Dado que estas líneas son abundantes, podemos restringirnos a la región espectral donde nuestro espectrómetro trabaja bien, teniendo en cuenta la respuesta en longitud de onda. Por otro lado, es de interés que las líneas provengan de un amplio intervalo de niveles de energía. Teniendo esto en cuenta, se seleccionan 50 líneas. Tras su medida, identificación y ajuste, algunas son descartadas debido a dificultades en la identificación, solapamiento con otras líneas o elevados errores en el ajuste. Resultan al final 44 líneas provenientes de 34 niveles distintos.

5 Resultados

A continuación se exponen los resultados obtenidos con ambos métodos.

5.1 Branching fraction

Los niveles que hemos medido son $E_{k_1} = 42911.917 \text{ cm}^{-1}$ y $E_{k_2} = 40257.314 \text{ cm}^{-1}$, con vidas medias de 23.1 ns y 2 ns respectivamente [12]. Los resultados están recogidos en la tabla 3. Se incluye una comparativa con los resultados de la bibliografía [12].

λ_{ki} (nm)	E_i (cm^{-1})	E_k (cm^{-1})	A_{ki}^{exp} (10^7s^{-1})	Error (%)	A_{ki}^{OB} (10^7s^{-1})	A_{ki}^{exp}/A_{ki}^{OB}
248.32707	0	40257.314	28.94	11	48.00	0.60
299.95116	6928.268	40257.314	17.50	12	1.70	10.29
304.04271	7376.764	40257.314	3.57	27	0.25	14.56
277.82201	6928.268	42911.917	0.70	35	0.91	0.78
281.32863	7376.764	42911.917	3.62	22	3.42	1.06

Tabla 3: Resultados del método *Branching Fraction*. A_{ki}^{exp} representa la probabilidad de transición hallada con este experimento y A_{ki}^{OB} representa la hallada por [12].

El error relativo de las probabilidades de transición para este método se calcula de la siguiente manera [18]:

$$\left(\frac{\Delta(A_{ki})}{A_{ki}}\right)^2 = (1 - (BF)_{ki})^2 \left(\frac{\Delta(I_{ki})}{I_{ki}}\right)^2 + \sum_{j \neq i}^n (BF)_{kj}^2 \left(\frac{\Delta(I_{kj})}{I_{kj}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\tau)}{\tau}\right)^2 \quad (56)$$

donde

$$(BF)_{ki} = \frac{A_{ki}}{\sum_{j=1}^n A_{kj}} \quad (57)$$

es la *branching fraction* de cada línea.

Es interesante observar la gran discrepancia con el valor de la bibliografía para el nivel $E_{k_2} = 40257.314 \text{ cm}^{-1}$. Si multiplicamos por 20 la intensidad medida de la primera línea, la discrepancia con el valor de la bibliografía se vuelve menor del 20% para todas las líneas del nivel. Esto puede deberse a varios motivos: primero, la línea puede estar autoabsorbida. Segundo, el detector en particular o el espectrómetro en general son poco fiables en ese rango espectral. Tercero, puede ser que la línea se haya identificado erróneamente, pero esto es poco probable.

Para el nivel $E_{k_1} = 42911.917 \text{ cm}^{-1}$, la correspondencia con la bibliografía es buena, dentro del margen de error.

5.2 Boltzmann plot

El Boltzmann plot de las 44 líneas medidas está en la figura 16. Observamos que no todos los niveles se encuentran en una recta: a partir de 40000 cm^{-1} aproximadamente, los niveles se dispersan, sugiriendo una ruptura de LTE. Sin embargo, se puede aplicar el método para los niveles comprendidos entre 25000 cm^{-1} y 40000 cm^{-1} , que presentan un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.9897$. Los niveles superiores a 40000 cm^{-1} tienen un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.0055$.

Con este fin, se seleccionan arbitrariamente algunas líneas que actuarán de líneas de referencia y calcularemos la probabilidad de transición del resto a partir de ellas. Las líneas de referencia son

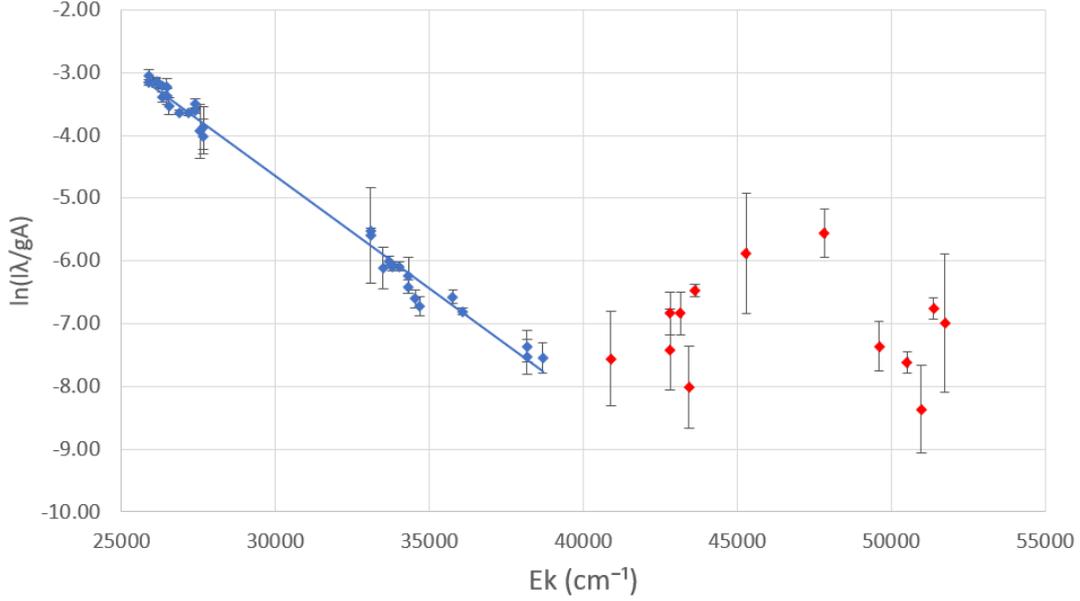


Figura 16: Boltzmann plot de las 44 líneas, separadas en dos grupos: los niveles con LTE y los niveles sin LTE. Las barras de error se deben al error en el ajuste de la línea.

las presentes en la tabla 4. Presentan un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.9891$. Obtenemos a partir del ajuste que la temperatura del plasma es de 3900 ± 100 K. Aplicando la fórmula 47 obtenemos las probabilidades de transición de las demás líneas (tabla 5). En la figura 17 representamos el ratio entre las probabilidades de transición obtenidas en este experimento y las existentes en la bibliografía [16].

λ_{ki} nm	E_k (cm $^{-1}$)	g_k	A_{ki}^{ref} ($10^7 s^{-1}$)
392.29115	25899.989	9	0.108
385.99111	25899.989	9	0.969
388.62820	26140.179	7	0.529
385.63713	26339.696	5	0.464
392.02578	26479.381	3	0.26
389.56562	26550.479	1	0.939
373.71313	27166.820	9	1.41
370.55658	27394.691	7	0.321
372.25627	27559.583	5	0.497
373.33173	27666.348	3	0.648
382.04249	33095.941	9	6.67
387.80180	33507.123	7	0.772
374.94851	34039.516	9	7.63
375.82327	34328.752	7	6.34
376.37888	34547.211	5	5.44
376.71915	34692.148	3	6.39
432.57616	36079.372	7	5.16
390.29455	38175.355	7	2.14
382.78224	38678.039	5	10.5

Tabla 4: Líneas de referencia

Los errores asociados a las probabilidades de transición halladas por este método se deben al error en la medida de la intensidad y a los errores provenientes de la regresión lineal. Podemos escribir:

$$(\Delta A_{ki})^2 = \left(\frac{\lambda_{ki}}{g_k \exp(a + bE_k)} \right)^2 [(\Delta I_{ki})^2 + (I_{ki})^2(\Delta a)^2 + (bI_{ki})^2(\Delta b)^2] \quad (58)$$

λ_{ki} (nm)	E_k (cm ⁻¹)	g_k	A_{ki}^{exp} (10 ⁷ s ⁻¹)	Error (%)	A_{ki}^{ref} (10 ⁷ s ⁻¹)	$A_{ki}^{exp}/A_{ki}^{ref}$
393.02964	26140.179	7	0.219	29	0.199	1.10
389.97071	26339.696	5	0.242	30	0.258	0.94
387.85730	26479.381	3	0.715	30	0.617	1.16
371.99345	26874.550	11	1.443	29	1.620	0.89
374.55610	27394.691	7	1.269	31	1.150	1.10
374.58993	27666.348	3	0.592	38	0.732	0.81
388.70480	33095.941	9	0.429	30	0.352	1.22
373.48636	33695.397	11	9.150	44	9.010	1.02
383.42222	33801.572	5	4.338	32	4.520	0.96
370.92461	34328.752	7	1.579	81	1.560	1.01
430.79020	35767.564	9	4.115	31	3.380	1.22
381.58400	38175.355	7	14.926	34	11.200	1.33

Tabla 5: Probabilidades de transición obtenidas, con sus errores y comparación con los valores de la bibliografía A_{ki}^{ref} [16].

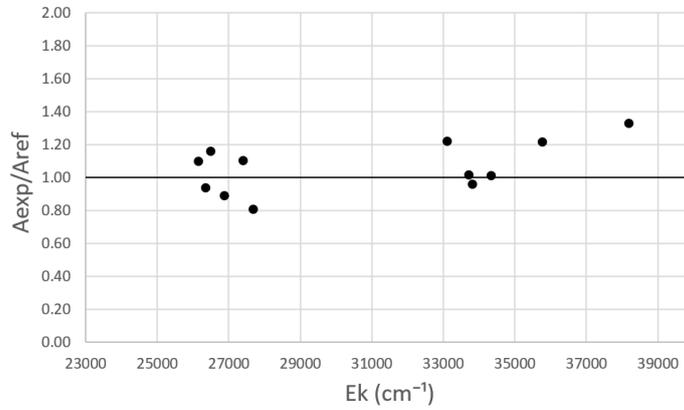


Figura 17: Comparación entre las probabilidades de transición halladas en este experimento con las de la bibliografía [16].

Observamos que los valores hallados se corresponden razonablemente con aquellos de la bibliografía. Sin embargo, no se ha llegado a una explicación satisfactoria de la ruptura de LTE a partir de cierto nivel.

6 Conclusiones

La lámpara de cátodo hueco es la manera más eficiente de obtener espectros de metales y elementos pesados. Es una buena elección por su versatilidad y estabilidad ([7], [14]). Pruebas con cátodo de hierro en nuestro laboratorio lo atestiguan.

Hemos obtenido valores de probabilidad de transición de 17 líneas del hierro neutro mediante dos métodos, con diferentes niveles de éxito. En primer lugar, al aplicar el método *branching fraction*, solamente hemos obtenido dos niveles de energía adecuados, y cuyos resultados son muy mejorables. El principal problema es la necesidad de medir cada una de las líneas provenientes de un nivel de energía. Fracasarse en la medida de una de ellas condena a las demás. Esto es la causa principal del poco éxito del método en este experimento, que sumada a otros factores (detector mejorable, posibles condiciones subóptimas de funcionamiento de la lámpara) casi lo inutiliza. Otra desventaja es la necesidad de conocer el tiempo de vida media del nivel en cuestión. En nuestro caso estos inconvenientes han sobrepasado las ventajas del método: no depender de medidas previas ni del estado termodinámico del plasma, además de la laboriosa selección de líneas de referencia apropiadas que requiere el otro método.

En segundo lugar, el método *Boltzmann plot* ha tenido éxito. Hemos comprobado la existencia de LTE para un rango amplio de niveles de energía, hallado la temperatura del plasma, y calculado probabilidades de transición de líneas en ese rango con buenos acuerdos con la literatura existente. Las ventajas con respecto al método anterior, especialmente no depender de todas las líneas de un nivel, han demostrado el buen funcionamiento de este método. Las desventajas como la necesidad de medidas previas y LTE en el plasma, para el caso del Fe I, no han resultado ser inconvenientes. Sin embargo, el método no ha resultado ser aplicable en el rango de niveles cuyo *Boltzmann Plot* no era lineal.

De cara al futuro del laboratorio con el neodimio dos veces ionizado, esto puede cambiar: es una especie no muy investigada hasta la fecha, con lo que existen pocas medidas previas y cálculos teóricos. Esto puede favorecer al método *branching fraction*, cuyos problemas podrían resolverse con un detector nuevo y encontrando las mejores condiciones de presión y corriente para la lámpara.

Referencias

- [1] Anne P. Thorne. *Spectrophysics*. Chapman and Hall, 1988.
- [2] B. P. Abbott, R. Abbott, T. D. Abbott, F. Acernese, K. Ackley, C. Adams, ..., and J. Zweizig. GW170817: Observation of Gravitational Waves from a Binary Neutron Star Inspiral. *Physical Review Letters*, 119, 10 2017.
- [3] Gediminas Gaigalas, Daiji Kato, Pavel Rynkun, Laima Radžiūtė, and Masaomi Tanaka. Extended calculations of energy levels and transition rates of nd ii-iv ions for application to neutron star mergers. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 240:29, 2 2019.
- [4] MA Gigosos, S Mar, C Perez, and I De La Rosa. Experimental Stark Widths and Shifts and Transition Probabilities of several Xe II lines. *Physical Review E*, 49(2):1575–1585, FEB 1994.
- [5] M. T. Belmonte, S. Djurović, R. J. Peláez, J. A. Aparicio, and S. Mar. Improved and expanded measurements of transition probabilities in uv ar ii spectral lines. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 445:3345–3351, 9 2014.
- [6] Maria Teresa Belmonte, Lazar Gavanski, Stevica Djurović, Santiago Mar, and Juan Antonio Aparicio. Experimental Transition Probabilities and Oscillator Strengths of Doubly Ionised Krypton in the Ultraviolet Region. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 271, 9 2021.
- [7] María Teresa Belmonte, Juliet C. Pickering, Christian P. Clear, Florence Concepción Mairey, and Florence Liggins. The laboratory astrophysics spectroscopy programme at imperial college london. *Galaxies*, 6, 10 2018.
- [8] G Nave, S Jhansson, RCM Learner, AP Thorne, and JW Brault. A New Multiplet Table for Fe-I. *Astrophysical Journal Supplement Series*, 94(1):221–459, SEP 1994.
- [9] Gordon K. Woodgate. *Elementary atomic structure*. Clarendon Press, 2002.
- [10] Jose A. Bittencourt. *Fundamentals of Plasma Physics*. Pergamon Press, 1986.
- [11] María Teresa Belmonte. *Experimental transition probabilities and Stark parameters of singly ionized noble gases*. PhD thesis, Universidad de Valladolid, 2016.
- [12] TR O’Brian, ME Wickliffe, JE Lawler, W Whaling, and JW Brault. Lifetimes, Transition Probabilities, and Level Energies in Fe-I. *Journal of the Optical Society of America B - Optical Physics*, 8(6):1185–1201, JUN 1991.
- [13] Brian H. Bransden and Charles J. Joachain. *Physics of atoms and molecules*. Prentice Hall, 2010.
- [14] D. E. Nitz, J. J. Curry, M. Buuck, A. Demann, N. Mitchell, and W. Shull. Transition Probabilities of Ce I Obtained from Boltzmann Analysis of Visible and Near-Infrared Emission Spectra. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 51, 1 2018.
- [15] E. A. Den Hartog, M. P. Ruffoni, J. E. Lawler, J. C. Pickering, K. Lind, and N. R. Brewer. Fe i oscillator strengths for transitions from high-lying even-parity levels. *Astrophysical Journal, Supplement Series*, 215, 1 2015.
- [16] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.10), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2017, April 9]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., 2022.

- [17] R.L. Kurucz. Kurucz database <http://kurucz.harvard.edu/atoms.html> , 2023.
- [18] CM Sikstrom, H Nilsson, U Litzen, A Blom, and H Lundberg. Uncertainty of oscillator strengths derived from lifetimes and branching fractions. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 74(3):355–368, AUG 1 2002.