

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear



**ESTUDIO DE IONES DE Zr, Cd Y Ag
MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE RUPTURA
INDUCIDA POR LÁSER**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
POR**

Rafael Mayo García

Bajo la dirección de la Doctora:

Montserrat Ortiz Ramis

Madrid 2005

ISBN: 978-84-669-2555-6

© Rafael Mayo García, 2004

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA ATÓMICA, MOLECULAR Y NUCLEAR



ESTUDIO DE IONES DE Zr, Cd Y Ag MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE RUPTURA INDUCIDA POR LÁSER

Memoria que presenta

RAFAEL MAYO GARCÍA

para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Directora:

MONTSERRAT ORTIZ RAMIS
Profesora Titular de Universidad

Madrid, 2004

**Ha pasado mucho tiempo desde
aquel uno de septiembre...
No importa cuánto,
le seguiré echando de menos.**

Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi profesora y directora de esta tesis D^a. Montserrat Ortiz Ramis, no sólo por las innumerables ayudas y consejos a la hora de realizar este trabajo, sino, sobre todo, por ofrecerme su confianza y la posibilidad de seguir investigando a pesar de las circunstancias que nos envolvieron a ambos.

También a la profesora D^a. María del Carmen Sánchez Trujillo, dado que gracias a ella y su grupo de investigación hemos podido disponer de las aleaciones necesarias para los distintos experimentos que se han realizado.

Igualmente, mucho de lo que aquí aparece es gracias a Belma, que me ayudó en varios aspectos de la tesis y que, por encima de todo, me ofreció su amistad y un montón de buenos ratos.

De igual modo, también quisiera recordar a las personas con las que he compartido todo este tiempo en esta Facultad y que tanto me han ayudado. En especial, a todos los que han conformado en un momento u otro el grupo de Química Industrial de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM y, entre ellos, a M^a José y David, por ser parte esencial para mí de todo el grupo.

No quisiera olvidar con especial consideración a Manuel Recuero y Raúl Pagán, dado que ellos fueron las primeras personas que me abrieron el camino de la investigación y siempre han estado ahí para ofrecerme su apoyo.

Esta tesis no hubiera llegado a buen puerto sin la posibilidad que me brindó Eurocomercial para trabajar con ellos y poder compaginar ese empleo con la Universidad. Por ello, quisiera acordarme de toda la gente con la que he compartido tantos buenos momentos en Valentín Beato y en el CPD, en especial mis compañeros en el CGP, la gente del CAU y la de Mantenimiento.

Y como no todo en esta vida es estudio y trabajo, mi más sincera gratitud es para mis amigos de toda la vida, sin los cuales apenas hubiera llegado a ser lo que soy como persona: Noelia, Mónica, José, Luis, Andrés, Cristian... y tantos y tantos más que harían esta lista casi interminable.

Ya por último, pero con el mayor de los cariños, quisiera terminar estas líneas con el recuerdo a mi familia. Esas personas tan maravillosas que me han dado, no sólo la vida, sino la fortuna de vivirla rodeado de atenciones.

A todos ellos, gracias de corazón.

Índice

Introducción	1
1. Plasmas producidos por láser	5
1.1 Introducción	5
1.2 Formación del plasma producido por láser	6
1.3 Vaporización en sólidos	8
1.4 Proceso de ablación	11
1.5 Creación del plasma por electrones	13
1.6 Pérdidas de electrones: captura, recombinación y difusión	16
1.7 Evolución del plasma	19
1.8 Estudio cuantitativo del plasma	21
1.8.1 Equilibrio Termodinámico Local	21
1.8.2 Temperatura del plasma mediante gráficos de Boltzmann	23
1.8.3 Densidad de electrones	24
1.8.4 Ecuación de Saha	25
1.8.5 Autoabsorción	27
1.9 Anchura y forma de las líneas	33
1.9.1 Ensanchamiento natural	33
1.9.2 Ensanchamiento Doppler	34
1.9.3 Ensanchamiento colisional	36
1.9.4 Ensanchamiento Stark	37
1.10 Convolución de las líneas	38
1.11 Algunos valores típicos de magnitudes medidas en PPL	40
2. Dispositivo experimental	41
2.1 Introducción	41
2.2 Láser de Nd:YAG	42
2.3 Sistema de vacío	45
2.4 Espectrómetro: el monocromador	47
2.5 Detector: OMA III	47
2.6 Retardo	50
2.7 Equipo asociado	53
2.8 Prensa	54
2.9 Fotos del sistema experimental	55
3. Método experimental	59
3.1 Introducción	59
3.2 Montaje	59
3.3 DAD	61
3.4 Calibración del sistema: Espectrómetro y OMA III ...	63
3.4.1 Eficiencia	63

3.4.2	Resolución	66
3.5	Medida de espectros	69
3.6	Procedimiento para el cálculo de incertidumbres	73
4.	Procedimientos de cálculo	75
4.1	Introducción	75
4.2	Hamiltoniano de interacción	75
4.2.1	Interacción electrostática	76
4.2.2	Interacción espín-órbita	77
4.2.3	Acoplamiento intermedio	78
4.2.4	Interacción de configuraciones	79
4.2.5	Ajuste de mínimos cuadrados	80
4.2.6	Operadores efectivos	81
4.3	Cálculos ab-initio. Hartree-Fock	83
4.3.1	Correcciones relativistas	85
4.4	Probabilidad de transición	89
4.4.1	Cálculo de la parte radial de la probabilidad de transición	91
4.4.2	Cálculos semiempíricos. Aproximación de Coulomb ...	93
4.4.3	Cálculo de la parte angular de la probabilidad de transición	95
4.5	Determinación experimental de probabilidades de transición	96
4.5.1	Razones de ramificación	97
4.5.2	Vidas medias	97
4.5.3	Regla de la suma de las fuerzas de línea	98
4.5.4	Comparación con otras líneas de probabilidad de transición conocida	100
4.6	Breve descripción del código de Cowan	100
5.	Espectrometría óptica del ZrIII	103
5.1	Introducción	103
5.2	Condiciones experimentales	105
5.3	Estudio del plasma	107
5.3.1	Temperatura	107
5.3.2	Densidad de electrones	109
5.3.3	Composición del plasma	110
5.3.4	Equilibrio Termodinámico Local	110
5.3.5	Autoabsorción	111
5.4	Determinación de las probabilidades de transición	113
5.4.1	Cálculos	113
5.4.2	Intensidades relativas	115
5.4.3	Resultados finales	118
5.5	Vidas medias	125
6	Espectrometría óptica del CdII	127
6.1	Introducción	127

6.2	Condiciones experimentales	130
6.3	Estudio del plasma	131
6.3.1	Temperatura	132
6.3.2	Densidad de electrones	134
6.3.3	Composición del plasma	134
6.3.4	Equilibrio termodinámico Local	135
6.3.5	Autoabsorción	136
6.4	Determinación de las probabilidades de transición	138
6.4.1	Cálculos	138
6.4.2	Intensidades relativas	141
6.4.3	Resultados finales	143
6.5	Vidas medias	148
7	Espectrometría óptica de la AgII	151
7.1	Introducción	151
7.2	Condiciones experimentales	153
7.3	Estudio del plasma	154
7.3.1	Temperatura	155
7.3.2	Densidad de electrones	155
7.3.3	Composición del plasma	156
7.3.4	Equilibrio Termodinámico Local	157
7.3.5	Autoabsorción	157
7.4	Determinación de las probabilidades de transición	159
7.4.1	Intensidades relativas	159
7.4.2	Resultados finales	161
8	Conclusiones	164
9	Bibliografía	167
	Apéndice I. Artículos que ha originado esta tesis	172
	Apéndice II. Ponencias que ha originado esta tesis	173

ESTUDIO DE IONES DE Zr, Cd Y Ag MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE RUPTURA INDUCIDA POR LÁSER

En este trabajo se ha hecho un estudio de los iones ZrIII, CdII y AgII mediante la técnica de la espectrometría de ruptura inducida por láser (LIBS). Para ello, se ha llevado a cabo la puesta a punto de un sistema de adquisición de espectros de emisión de plasmas producidos por láser y se ha obtenido la respuesta espectral del citado sistema en el rango de los 1900 a los 7000 Å.

Se ha realizado un estudio espectroscópico de los diferentes plasmas empleados. De esta forma se han determinado parámetros de ellos tales como su composición, su temperatura o la densidad de electrones y la autoabsorción que presentaban. También, y gracias a los parámetros mencionados, se ha determinado si los plasmas estaban en Equilibrio Termodinámico Local y si eran ópticamente delgados.

Se han medido experimentalmente las probabilidades de transición de las transiciones que parten de los niveles 4d5d y 4d5p del ZrIII, de los niveles 5p, 5d, 6s, 4d⁹5s², 6p, 4d⁹5s5p, 4f, 7p, 5f y 8p del CdII y de los niveles 5s² y 6s ³D₃ de la AgII.

Estos experimentos se han realizado con óxido de zirconio y una aleación de Zr-Cu para el caso del ZrIII, con cadmio puro y una aleación de Cd-Zn para el caso del CdII y con plata pura para el caso de la AgII. También se han calculado teóricamente mediante el método de Hartree-Fock relativista con mezcla de configuraciones las probabilidades de transición y las vidas medias de los niveles anteriormente mencionados del ZrIII y CdII.

Palabras clave: Física Atómica; Probabilidad de transición; Plasmas.

Introducción

Los trabajos presentados en esta memoria se centran en el estudio de la estructura electrónica de átomos e iones de interés por sus características especiales. El conocimiento de la estructura atómica ha sido uno de los mayores descubrimientos del siglo XX y sigue constituyendo una fuente inagotable de nuevos conocimientos.

El presente trabajo combina un estudio conjunto tanto experimental como teórico de estos problemas, aplicados al caso concreto del zirconio, el cadmio y la plata.

El método experimental empleado ha sido la espectrometría con resolución temporal, que mantiene plena vigencia para el estudio de parámetros atómicos que requieran el análisis de un gran número de transiciones.

Como fuentes espectrales, además de lámparas de cátodo hueco, usadas como elementos de calibración y comparación, hemos empleado los citados plasmas formados por láser, demostrando así que este tipo de plasmas constituye una fuente de emisión óptima para el estudio de especies ionizadas difícilmente excitables por otros métodos o cuya emisión espectral sea muy baja. Además, los plasmas producidos por láser (PPL) presentan varias propiedades físicas que los hacen por sí mismos objetos de interesantes estudios.

Como primer punto de interés podemos señalar que los PPL pueden utilizarse como fuente de luz para átomos e iones de cara a determinar fuerzas de oscilador y secciones eficaces de colisión como ya hemos indicado. Otra segunda vía de trabajo se abre a partir del

conocimiento de ciertas propiedades del plasma como pueden ser su temperatura y su composición, puesto que a partir de los plasmas producidos por láser se pueden conocer las interacciones de unas partículas con otras, con los campos del plasma o con la radiación a través de parámetros como las anchuras y las variaciones de estas últimas en las líneas espectrales así como la aparición de líneas prohibidas o el modo de relajación del propio plasma después de la excitación.

Como último punto, señalamos también que en plasmas muy densos algunas medidas como pueden ser el índice de refracción o el *scattering* Thompson tienden a ser muy complicados, por lo que la espectroscopia con PPL puede servir como diagnóstico y como paso previo para observar fenómenos como el transporte de radiación y la dinámica del plasma.

La técnica que se ha empleado en este trabajo es conocida como Espectrometría de ruptura inducida por láser –*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* o LIBS- y se pueden atribuir a ella no sólo la determinación de probabilidades de transición, sino también otras aplicaciones como, por ejemplo, la determinación de abundancia de un determinado átomo o especie iónica en una muestra. Estos análisis cuantitativos son de especial interés en la industria, como pudiera ser el análisis en aceros de elementos como el carbono, el azufre o el níquel (Radziemski y Cremers (Ref. 63), o en la astrofísica, véase como muestra el caso de la determinación en estrellas de unos u otros materiales por parte de Leckrone et al. (Ref. 48).

Como ya hemos indicado, una de las grandes ventajas de los plasmas producidos por láser es el elevado poder emisor que presentan, pero del mismo modo, las altas temperaturas que se alcanzan garantizan en la mayoría de los casos la existencia de

Equilibrio Termodinámico Local, lo que facilita la determinación de probabilidades de transición en escala absoluta. Se trata también de una técnica que puede no ser destructiva para las muestras que se analizan, lo que permite la realización de estudios de la superficie de las muestras con resolución temporal a partir del cráter que se forma en la misma a raíz del impacto del láser enfocado.

No obstante, el método presenta algunas desventajas. Debido a la gran irradiancia de los láseres utilizados, la cantidad de material evaporado en la muestra es muy elevada, por lo que puede ocurrir que el plasma creado no se comporte como una fuente de luz ópticamente delgada. Así, se puede observar en algunos casos la absorción de las líneas más intensas, especialmente las resonantes y las que decaen a un nivel metaestable. A pesar de ello, este efecto puede evitarse diluyendo la muestra en algún otro material, para lo que se suele emplear si es posible elementos ligeros.

Además, debido a las elevadas densidades de electrones, aparecen campos electrostáticos muy intensos, por lo que las líneas espectrales pueden verse afectadas por un ensanchamiento por efecto Stark y por un desplazamiento en sus longitudes de onda. En cualquier caso, la densidad de electrones del plasma va disminuyendo con el tiempo, por lo que de igual modo lo van haciendo los citados efectos. Por ello, se puede elegir una ventana de tiempos en la que el efecto Stark no sea demasiado grande y, a la vez, no comprometamos la intensidad de las líneas.

Respecto a la resolución espacial, las medidas están sujetas a variaciones debido a las inhomogeneidades del cráter creado que también afectan a la cantidad de luz recogida por el sistema experimental, por lo que se realizan un número suficientes de

medidas en diferentes puntos de la muestra a fin de solventar estos inconvenientes.

En lo referente a la parte teórica, los cálculos y la experiencia demuestran que para conocer con precisión la estructura atómica no es suficiente reproducir adecuadamente sus niveles de energía, sino que es necesario dar cuenta de las probabilidades de transición de las líneas que se producen entre dichos niveles. Aparte de su importancia práctica, las probabilidades de transición constituyen parámetros atómicos muy sensibles a la forma concreta de las funciones de onda, de modo que su cálculo, así como el de las vidas medias, constituye una de las piedras angulares de la teoría atómica. En este aspecto se ha hecho uso de las técnicas de cálculo que incluyen los efectos del acoplamiento intermedio y la interacción de configuraciones.

Es por lo tanto, y dada la extensión de algunas de las publicaciones que se han llevado a cabo en torno a los átomos de nuestro interés, el objetivo de esta tesis el completar y mejorar algunos de los resultados para probabilidades de transición de las transiciones producidas en cada elemento y comprobar, de la misma manera, si la parte teórica es capaz de explicar el experimento y, consecuentemente, la interacción de las distintas configuraciones.

Para ello, hemos desarrollado el presente trabajo en diferentes capítulos a fin de explicar convenientemente las características que han regido el proceso del mismo.

1. Plasmas producidos por láser

1.1 Introducción

El estudio de los plasmas creados por radiación de haces láser fue presentado por primera vez por Maker, Terhune y Savage en 1963. Desde entonces, este fenómeno ha sido estudiado y aplicado en un amplio rango de energías y es con él, con el que se ha realizado este trabajo. Un gráfico alusivo es la figura 1.1, donde se pueden observar los diferentes tipos de plasma.

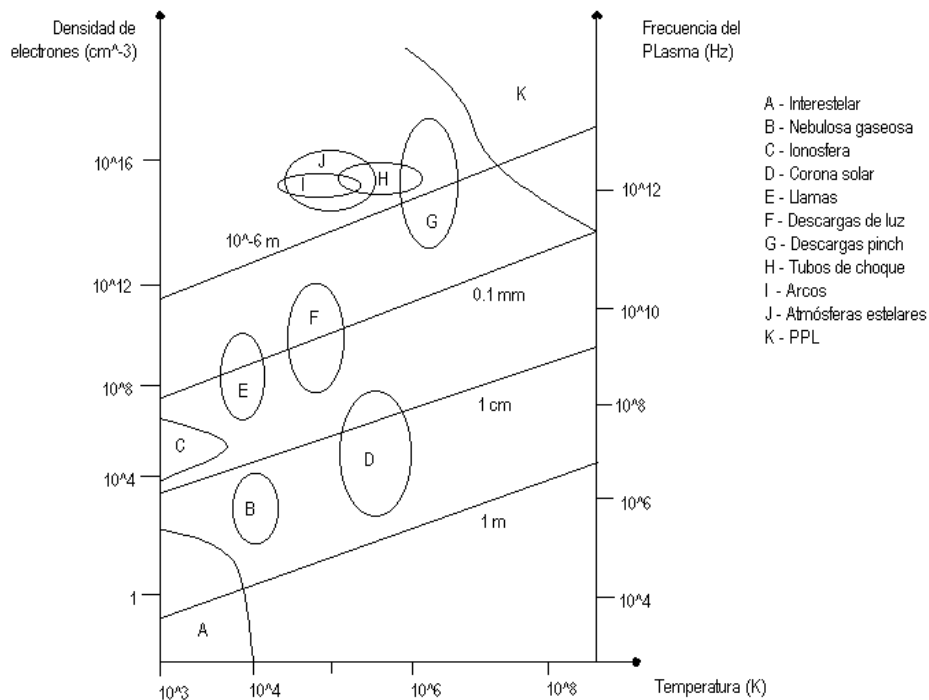


FIG 1.1 – DIFERENTES TIPOS DE PLASMA

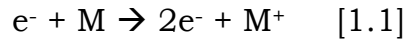
Por tanto, es conveniente comentar, aunque sea someramente, los fenómenos que se desarrollan durante la interacción del láser con el material sujeto de estudio, así como los mecanismos de formación y evolución del plasma.

1.2 Formación del plasma producido por láser

El láser es una fuente luminosa basada en la emisión estimulada de radiación por la materia que se caracteriza por sus propiedades de monocromaticidad, coherencia y emisión de la luz en un haz de dirección bien determinada. Esto permite la ablación de un material, es decir, su extracción y evaporación.

Por lo general, en los plasmas producidos por láser (PPL) el medio formado por la materia arrancada presenta un alto grado de ionización y una alta velocidad de expansión. Debido a la emisión de estas especies ionizadas y a fenómenos de recombinación y radiación de frenado o *bremsstrahlung* se suele observar un destello en la región de formación del plasma.

La formación del plasma se origina en la emisión de electrones y en su crecimiento a raíz de la interacción del impulso láser con la superficie del material irradiado. Esto es común para todos los materiales con independencia de su estado (sólido, líquido o gaseoso). El primer mecanismo de generación de electrones implica la absorción de la radiación láser por los electrones cuando colisionan con partículas neutras. Si los electrones ganan suficiente energía, pueden ionizar los átomos del material mediante colisiones según la reacción



La reacción (1.1) permite un crecimiento rápido, exponencial, de los electrones en cascada.

El segundo mecanismo de generación de electrones, llamado ionización multifotónica (MPI), implica la absorción simultánea por parte de un átomo o molécula de un número suficiente de fotones para causar su ionización. La MPI está dada por la reacción



Si ϵ_I es el potencial de ionización (o hueco de banda), el número de fotones no debe superar la parte entera de $(\epsilon_I/h\nu+1)$. La tasa de ionización de un haz láser de irradiancia I es proporcional a I^m y a la densidad de electrones, de modo que, para I constante, crece linealmente con el tiempo. La MPI sólo es importante a longitudes de onda del láser cortas ($< 1 \mu\text{m}$), puesto que la mayoría de los gases tienen potenciales de ionización mayores de 10 eV y resulta muy improbable la absorción simultánea de varios centenares de fotones.

Tanto la ionización en cascada como la MPI requieren irradiancias láser altas, generalmente superiores a 10^8 W/cm^2 , aunque en algunos materiales a veces se puede observar ablación a irradiancias anormalmente bajas. Este fenómeno se debe a un fenómeno no lineal conocido como autoenfoco, que provoca un refuerzo del haz en el foco por encima de cierto umbral de irradiancia, resultando una intensidad mucho mayor de la que cabría esperar simplemente de las leyes ordinarias de la óptica para un índice de refracción de campo pequeño.

Si el sólido es absorbente o posee lugares de absorción microscópicos, se puede imaginar un tercer mecanismo para explicar bajos umbrales de irradiancia, que se denomina escape térmico. La absorción de radiación por un sólido (en todo el volumen o donde se sitúan las impurezas) causa su vaporización. Se crea así un choque en la atmósfera circundante. La absorción de radiación por los electrones del vapor o detrás del frente de choque conduce a un calentamiento del vapor y del gas en el frente de choque. Esto origina la creación térmica de más electrones y, en consecuencia, una mayor tasa de absorción que da paso al escape térmico. El escape térmico se producirá cuando el vapor o la atmósfera circundante contengan inicialmente suficientes electrones para calentar el gas en el período de tiempo que dura el impulso.

1.3 Vaporización en sólidos

Cuando la luz del láser es absorbida por un sólido, aparece una gran variedad de mecanismos de calentamiento. Esta circunstancia conlleva, no sólo el calentamiento de la superficie, sino también la vaporización, la disociación y la excitación de los materiales y un cambio de fase en la muestra. Por otra parte, la ablación depende de los parámetros del láser, de las propiedades físicas y químicas del material y de la composición de la atmósfera ambiente.

El proceso de vaporización determina la cantidad de muestra vaporizada, la forma del plasma sobre la superficie y la composición y distribución de las partículas en la pluma del plasma. El modelo más simple que le explica supone que parte de la energía que incide en la superficie se transforma en calor, el cual eleva la energía de los electrones de la superficie. Esta energía se propaga a los alrededores

por colisiones electrónicas y, posteriormente, el material sufre un cambio de estado y se expulsa a alta velocidad formándose un cráter en la superficie del blanco.

Dependiendo de la irradiancia del haz incidente, mayor o no a unos 10^8 W/cm², el vapor abandona la superficie a más o menos velocidad respectivamente, y el plasma se produce por absorción del gas de parte del haz láser o por flujo de material fundente como consecuencia de la conducción de calor dentro del material.

El intenso calentamiento local en la superficie del material es del orden de 10^{10} K/s y la densidad de energía depositada en la superficie del blanco por una irradiancia E es Et_1 , donde t_1 es la duración del impulso. Entonces, la energía media por unidad de masa adquirida por la capa de material fundido vale

$$\frac{Et_1}{\rho\sqrt{at_1}} \quad [1.3]$$

donde ρ es la densidad de masa del blanco y a es la difusividad térmica. Para que ocurra la vaporización, la energía depositada en esta capa debe superar el calor latente de vaporización del material, L_v . Se obtiene así la siguiente condición umbral para la mínima irradiancia absorbida, E_{\min} , por debajo de la cual no hay vaporización:

$$E_{\min} = \rho L_v \sqrt{\frac{a}{t_1}} \quad [1.4]$$

En el caso de un láser “Q-switch” y para un blanco de hierro, $E_{\min} \approx 10^8$ W/cm².

Los efectos del calor sobre un sólido se pueden estudiar resolviendo la ecuación de conducción del calor en un sólido semiinfinito, aproximación que será válida siempre que el espesor de la muestra sea mucho mayor que las dimensiones de la capa fundente. Tales problemas han sido estudiados por varios autores. Siguiendo a Ready (Ref. 68), la ecuación monodimensional para la irradiación de un láser sobre un sólido semiinfinito se puede escribir

$$K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{K}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = -E\alpha e^{-\alpha x} \quad [1.5]$$

donde T es la temperatura en función del tiempo y de la profundidad, x, del sólido. La conductividad térmica del material se denota por K y α es el coeficiente de absorción.

Para el caso más simple, cuando la irradiancia es constante y el coeficiente de absorción del material es elevado, la temperatura, T_s , en la superficie del blanco después de un tiempo t está dada por

$$T_s = \frac{2E}{K} \left(\frac{at}{\pi} \right)^{1/2} \quad [1.6]$$

Cuando la irradiancia es mayor que la mínima, la vaporización aparece en la superficie de la capa fundida y la velocidad a la cual esta capa penetra en el sólido bajo condiciones cuasiestáticas está dada por

$$v = \frac{E}{\rho[L_v + C(T_v - T_a)]} \quad [1.7]$$

donde C es el calor específico del material, T_v es la temperatura de ebullición y T_a es la temperatura ambiente. Entonces, la profundidad, x_t , vaporizada después de un tiempo t , vale

$$x_t = v(t - t_v) \quad [1.8]$$

donde el tiempo t_v , hasta que se alcanza la temperatura de ebullición, es

$$t_v = \frac{\pi K \rho C}{4E^2} (T_v - T_a)^2 \quad [1.9]$$

Estas expresiones son útiles para estimar la temperatura superficial, la profundidad vaporizada y el tiempo necesario para alcanzar la temperatura de ebullición a irradiancias intermedias por encima del umbral.

Ready concluye que la construcción de teorías detalladas más allá de estas estimaciones podría ser de poca utilidad a causa de las complicaciones inherentes a las oscilaciones de relajación y a otros detalles del proceso que habría que estudiar individualmente en cada caso.

1.4 Proceso de ablación

En el proceso de ablación influyen tres tipos de parámetros según el origen de los mismos. Pasamos, a continuación, a exponerlos brevemente.

Parámetros del haz láser:

- De los estudios realizados, ya Darke y Tyson (Ref. 25) han podido constatar que la vaporización aumenta según disminuye la longitud de onda.
- La irradiancia sobre la superficie de la muestra está influida por parámetros como la energía del haz incidente, las condiciones del enfoque y la densidad del plasma sobre la superficie del blanco y, esta última, depende a su vez de la energía incidente y del enfoque.
- El tamaño del cráter presenta más profundidad en el centro en haces láser de perfil gaussiano en modo simple y enfocados, lo que disminuye su diámetro. Además, a mayor número de repeticiones del impulso, mayor degradación del material.
- A irradiancias por debajo de 10^7 W/cm², la mayoría del material se expulsa en forma de gotas líquidas, mientras que por encima de ese valor la vaporización es predominante. Sin embargo, Darke y Tyson consideran que la formación de vapor sólo se da en la pluma.

Parámetros dependientes del material:

- La reflectividad, la densidad, la orientación relativa de la red cristalina respecto al haz, el estado granulado o cristalino compacto con superficies pulidas, el calor específico, la conductividad térmica y la temperatura de ebullición del material del blanco influyen en la forma y el tamaño del cráter.
- La relación entre intensidad espectral y regularidad de las medidas es complicada en materiales con una rápida degradación, como es el caso de la plata.
- Las altas temperaturas que se producen alrededor del cráter pueden provocar la formación de aleaciones e incluso, favorecer

ciertas reacciones químicas entre componentes de la muestra o entre éstos y el gas circundante.

Parámetros de la atmósfera circundante:

- Existe una gran controversia sobre si la presión influye o no en el tamaño del diámetro del cráter.
- Un aumento de la presión hace disminuir la temperatura y se producen una menor expulsión de material y excitación del plasma, como prueba Rojas (Ref. 71).
- La anchura Stark de las líneas crece con la presión, lo que indica la participación del gas circundante al suministrar electrones al establecimiento del equilibrio termodinámico local. Aun así, esta aportación no es lineal.
- El trabajo en una atmósfera de cierto gas favorece la intensidad de los espectros frente a una de aire. En este sentido, y como uno de los ejemplos más claros, se ha utilizado el argón, puesto que además de producir el efecto anteriormente mencionado ofrece la ventaja de que sus líneas están muy bien tabuladas y de que el ensanchamiento de estas líneas es también muy útil a la hora de deducir ciertas propiedades del plasma como puede ser su densidad electrónica.

1.5 Creación del plasma por electrones

La intensidad umbral es aquella por encima de la cual el material entraría en ablación en más de la mitad de disparos, (Radziemski, Ref. 63). Varios experimentos indican que en estos casos la ablación es iniciada por la presencia de aerosoles en el volumen donde se enfoca el láser. Estas micropartículas se

calentarían por la acción del láser y emitirían electrones por efecto termoiónico. A irradiancias suficientemente elevadas el campo eléctrico del propio láser puede ser suficientemente grande para arrancar electrones de orbitales externos. Finalmente, con ausencia total de impurezas siempre podemos esperar un pequeño porcentaje de ionización en un gas.

La ablación de sólidos y de líquidos presenta ciertas peculiaridades. Generalmente los umbrales de irradiancia para la ablación de sólidos y líquidos son bastante menores que para los gases. Además, la formación de aerosoles y del plasma provoca una atenuación del haz incidente, disminuyendo así la irradiancia efectiva sobre el material.

En los metales la formación del plasma siempre está precedida de la vaporización de la superficie. La absorción en los metales ocurre en una capa de espesor en torno a las decenas de Å. Salvo en el caso de impulsos láser extremadamente cortos (< 1 ns), la longitud de difusión térmica será mucho mayor que el espesor de la capa de absorción, lo que provocará incrementos de temperatura en el metal del orden de 500 K, insuficientes para fundirlo en general. Se ha demostrado, no obstante, que la ignición no tiene lugar propiamente en el volumen del material del blanco, sino en pequeños defectos térmicamente aislados (copos) de espesor en torno a 0.1-0.3 μm y dimensiones del orden de 3 μm . En estos copos la temperatura aumentaría hasta los 5000 K, suficientes para inducir la vaporización a partir de una chispa inicial. Hay que mencionar que, a causa de que el tiempo de ignición en el vapor varía como la inversa del cuadrado de la longitud de onda, los defectos aislados, copos, no participarán en el proceso de ablación a longitudes de onda inferiores

a 2 μm . En estos casos se produce la vaporización en toda la superficie del material.

A menudo se piensa que la emisión termoiónica antes o durante la vaporización es la causa de la ignición del plasma, pero esta idea es incorrecta, ya que a unas densidades tan elevadas como las que se producen en estos plasmas, tan pronto como los electrones abandonaran la superficie, inmediatamente serían reflejados sin posibilidad de ionizar el vapor generado. El mecanismo más probable capaz de explicar los umbrales de irradiancia observados es la absorción de energía del láser por parte de los electrones liberados térmicamente en el vapor. La ignición del vapor tiene lugar en dos etapas. Durante la primera, la población del primer estado excitado crece linealmente con el tiempo y la concentración de electrones permanece constante. La segunda fase comienza cuando la ionización de los átomos del metal por choques con electrones energéticos provoca un rápido aumento de los electrones, causando la ignición.

El desarrollo y crecimiento de la cascada de electrones en el plasma se produce por la ley deducida por Radziemski (Ref. 63):

$$\frac{dn_e}{dt} = v_i n_e + W_m E_m n - v_a n_e - v_R n_e + \nabla(D\nabla n_e) \quad [1.10]$$

donde n_e es la densidad de electrones y se tienen los coeficientes W_m de ionización multifotónica (MPI), v_i de ionización por impacto con electrones, v_a de captura de electrones, v_R de recombinación y D de difusión para los electrones. Además, la tasa de ionización multifotónica es proporcional a E^m , donde E es la irradiancia del láser y m , parte entera de $(\epsilon_I/h\nu+1)$, es el número de fotones absorbidos simultáneamente para ionizar un gas.

Una vez producida una cantidad suficiente de electrones queda la cuestión del crecimiento de la cascada. Los electrones situados en un campo láser ganan energía por medio de colisiones electrón-átomo por el proceso conocido como bremsstrahlung inverso. Éste es el opuesto del bremsstrahlung ordinario mediante el cual electrones de alta energía, al atravesar un medio material distinto del vacío, emiten radiación al frenar dentro del material. Los electrones pierden energía a causa de colisiones elásticas e inelásticas con partículas neutras lo que se manifiesta en excitación rotovibracional de las moléculas y de los estados electrónicos de los átomos. Algunos electrones se pierden también por captura, pero se generan nuevos electrones por colisiones ionizantes. Si la irradiancia láser es suficientemente elevada, entonces unos pocos electrones, a pesar de todos los procesos de pérdida de energía, ganarán una energía superior a la de ionización y producirán nuevos electrones por colisiones, desencadenando así la cascada.

1.6 Pérdidas de electrones: captura, recombinación y difusión

La pérdida de los electrones generados en la cascada puede tener lugar principalmente por los siguientes mecanismos: captura electrónica, recombinación y difusión.

Muchos gases moleculares, H_2 , O_2 , H_2O ,..., pueden capturar electrones. El proceso de captura electrónica puede ocurrir principalmente por dos mecanismos:

- Captura de tres cuerpos: $e^- + AB + X \rightarrow AB^- + X$
- Captura disociativa de dos cuerpos: $e^- + AB \rightarrow A^- + B$

La sección eficaz de primer proceso decrece conforme aumenta la energía del electrón. El segundo proceso generalmente precisa una energía umbral para el electrón correspondiente a la diferencia entre la energía de disociación de AB y la energía de captura de A.

Por su parte, la recombinación ión-electrón es importante en el desarrollo de la ionización durante las últimas fases del desarrollo de la cascada, cuando la densidad de electrones es alta. En el caso de recombinación colisional también tenemos

- Recombinación de tres cuerpos: $e^- + AB^+ + X \rightarrow AB + X$
- Recombinación disociativa de dos cuerpos: $e^- + AB^+ \rightarrow A + B$

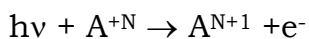
El tercer tipo de proceso de recombinación, la recombinación radiativa, es mucho menos significativa en los plasmas producidos por láser (PPL) a causa de la elevada densidad de electrones. Un último tipo de proceso, la recombinación dielectrónica, que implica estados doblemente excitados, tampoco contribuye apreciablemente salvo a energías y densidades muy altas. Generalmente se considera como una pequeña corrección a la recombinación colisional.

En átomos los fenómenos, tanto directos (\rightarrow) como inversos (\leftarrow) que hay que tener siempre en cuenta son:

- Ionización (\rightarrow), recombinación a dos electrones (\leftarrow):



- Fotoionización (\rightarrow), recombinación radiativa (\leftarrow):



El continuo observado a tiempos cortos (inferiores a 100 ns) en los PPL se debe precisamente al efecto conjunto de la recombinación y de la radiación de frenado.

La difusión de electrones fuera del volumen focal también puede ser un mecanismo importante para haces láser pequeños. En el caso de que exista difusión resulta que el aumento de electrones sigue siendo exponencial durante la formación del plasma, pero reducido en un factor proporcional al coeficiente de difusión. A bajas densidades los electrones se difunden libremente y el coeficiente de difusión se puede calcular a partir de la teoría cinética de los gases.

En cambio, cuando la densidad de electrones es elevada, la difusión está afectada por la distribución espacial de carga de los iones y de los electrones que permanecen en el volumen focal. Si la carga en la región es grande, los electrones no se pueden difundir sin arrastrar a los iones en su camino. Entonces la difusión toma carácter ambipolar y el coeficiente de difusión se reduce en la raíz cuadrada del cociente entre la masa del electrón y la del ion ($\approx 10^{-2}$).

La transición entre la difusión libre y la ambipolar tiene lugar cuando la longitud de Debye del plasma

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e}{4n_e\pi e^2}} \quad [1.11]$$

es menor que a , siendo a el radio del haz láser. El criterio de existencia de difusión ambipolar es, (Radziemski, Ref. 63),

$$n_e \text{ (cm}^{-3}\text{)} > 5.5 \cdot 10^{13} \frac{T \text{ (eV)}}{(a \text{ (}\mu\text{m)})^2} \quad [1.12]$$

Se puede demostrar, (Rojas, Ref. 71), que el principal mecanismo de pérdida de electrones en el plasma es la difusión ambipolar, ya que ningún modelo que sólo tenga en cuenta la

recombinación puede dar cuenta de la fuerte caída de los electrones con el tiempo.

1.7 Evolución del plasma

El vapor caliente inicia la creación del plasma mediante la absorción de energía del haz incidente por radiación de frenado inversa electrón-átomo y por radiación de frenado electrón-ion más tarde, añadiéndose a longitudes de onda cortas la fotoionización de estados. Los mismos procesos se dan en la atmósfera circundante.

Independientemente de que el valor de la presión sea mayor que el de la presión ambiente, el vapor se ioniza antes de expandirse debido al incremento brusco de la temperatura (excepto cerca de la irradiancia umbral), por lo que el plasma caliente interactúa con el gas de dos maneras:

- La expansión del vapor a alta presión provoca una onda de choque en la atmósfera.
- La energía se transfiere a la atmósfera mediante una combinación de conducción térmica, aporte radiativo y calentamiento por la onda de choque.

A baja irradiancia, el plasma no puede transportar energía por ser demasiado fino, tanto espacial como ópticamente, por lo que predomina la conducción, siendo el calentamiento por la onda de choque lo que manda en el caso contrario.

La atmósfera en contacto con el plasma se calienta, permitiendo así a los gases, que inicialmente eran transparentes a la

radiación láser cuando estaban fríos, comenzar a absorber el haz incidente. Una vez que se ha liberado un número crítico de electrones, la capa de gas calentada absorbe energía rápidamente y sigue la misma evolución térmica que el plasma. En cuanto la atmósfera comienza a absorber una fracción apreciable del haz láser comienza un proceso de absorción automantenido que conduce a la propagación del plasma dentro del gas, de este modo sucesivas capas de gas van sufriendo el mismo proceso dando lugar a un plasma fuertemente absorbente.

El mecanismo de transferencia de energía cambia por lo común según la evolución del plasma, desde la conducción a la radiación, momento en el cual el plasma se vuelve ópticamente espeso en el ultravioleta extremo. El plasma se transforma entonces en una onda de choque que absorbe casi toda la radiación del haz mientras se propaga, hasta que la irradiancia disminuye a niveles incapaces de soportar la onda por más tiempo.

Existen tres tipos principales de ondas de absorción láser dependiendo de las diferencias entre los diversos tipos de onda a la hora de hablar de los diferentes mecanismos de propagación del frente de plasma absorbente dentro de la atmósfera ambiente. Las características que distinguen las ondas son su velocidad, su presión y su expansión radial y las clases son:

- Ondas de combustión mantenida por láser (LSC). Se producen a baja irradiancia y en ellas el frente de avance se encuentra separado de la zona de absorción del plasma. La propagación de la onda recuerda al de una explosión química (deflagración).
- Ondas de detonación mantenida por láser (LSD). Se originan a irradiancias intermedias, cuando el frente de avance es tan fuerte que el gas con el que colisiona se calienta lo suficiente para

absorber la radiación láser sin un aporte de energía adicional por parte del plasma.

- Ondas de radiación mantenida por láser (LSR). Se forman a irradiancias muy elevadas, de modo que la propia radiación emitida por el plasma calienta el gas ambiente a temperaturas donde la absorción del láser comienza antes de que llegue el frente de choque.

Los elementos comunes a todos los tipos de ondas mantenidas por láser son el frente de avance, la región de absorción y la zona del plasma detrás de la región que se propaga.

1.8 Estudio cuantitativo del plasma

1.8.1 Equilibrio Termodinámico Local

En general, un plasma se encuentra fuera del equilibrio entre energía cinética, población de los niveles excitados y radiación emitida. Sin embargo, existe una situación intermedia conocida por Equilibrio Termodinámico Local (ETL) en que las temperaturas de población determinadas por las distribuciones de Saha y Boltzmann coinciden y la velocidad de las partículas determinada con la estadística de Maxwell es consistente con estas.

Esta aproximación de ETL es la más usada en el estudio de plasmas y emplea el hecho de definir a la temperatura electrónica como la que describe el estado de ionización y de excitación del plasma.

Además, considera que las colisiones es el proceso predominante por encima de los radiativos, por lo que las perdidas de energía por radiación son poco importantes (Griem, Ref. 35) y, como se ha indicado, establece una distribución de Boltzmann entre los niveles de energía discretos. Se pueden seguir, por tanto, varios criterios para establecer la existencia o no de ETL.

Un estudio detallado de las secciones eficaces de excitación por colisiones con electrones (Thorne, Ref. 80) conduce al siguiente criterio para verificar la existencia de Equilibrio Termodinámico Local:

$$N_e \gg 1.6 \cdot 10^{12} \sqrt{T(K)} [\Delta E]^3 \text{ cm}^{-3} \quad [1.13]$$

donde N_e es la densidad de electrones en el plasma, T es la temperatura expresada en Kelvin y ΔE es la diferencia de energías en eV entre el estado estudiado y cualquier estado al que este pueda realizar una transición. De esta forma, se escogen los que más diferencia presenten para establecer así un límite a la existencia o no de ETL.

Un criterio basado en los mismos principios pero algo más débil es el propuesto por Griem (Ref. 35):

$$N_e \geq 9 \cdot 10^{17} \sqrt{\frac{k(eV \text{ K}^{-1})T(K)}{13.6}} \left[\frac{\Delta E(eV)}{13.6} \right]^3 \text{ cm}^{-3} \quad [1.14]$$

dado que ya sólo exige que los procesos colisionales tengan unas frecuencias de un orden de magnitud superior a los radiativos, mientras que el anterior desarrollado por Thorne se deduce de suponer que la tasa de transiciones radiativas es mucho menor que

las transiciones colisionales.

1.8.2 Temperatura del plasma mediante gráficos de Boltzmann

En equilibrio termodinámico local, se aplica como hemos dicho la ecuación de Boltzmann

$$n = N \frac{g}{q} \exp\left(-\frac{E_{\text{sup}}}{kT}\right) \quad [1.15]$$

donde $g=2J_{\text{sup}}+1$ es el peso estadístico del nivel superior y E_{sup} su energía, q es la función de partición, k la constante de Boltzmann y T la temperatura del plasma. Como la intensidad por ángulo sólido I en una transición óptica se puede expresar mediante

$$I = \frac{A n h c}{4\pi\lambda} \quad [1.16]$$

siendo n la densidad de población en el nivel superior, A el coeficiente de Einstein de emisión espontánea del nivel superior al inferior, c la velocidad de la luz, h la constante de Planck y λ la longitud de onda de la citada transición, uniendo ambas expresiones y tomando logaritmos naturales se puede llegar a

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = -\frac{E_{\text{sup}}}{kT} + \ln\left(\frac{hcN}{4\pi\pi}\right) \quad [1.17]$$

Para una especie dada, el último término de esta ecuación es constante, por lo que representando $\ln(I\lambda/Ag)$ frente a E_{sup} para un número suficiente de líneas espectrales, obtenemos la recta de

pendiente $(-1/kT)$, a partir de la cual se deduce la temperatura. En la práctica, la recta se determina por un ajuste de mínimos cuadrados a los puntos experimentales, por lo que por razones estadísticas no es conveniente utilizar este gráfico para deducir la temperatura si el rango de niveles de energía de las transiciones utilizadas no abarca un intervalo de al menos 2 eV.

1.8.3 Densidad de electrones

Mediante el ensanchamiento Stark de las líneas espectrales que veremos más adelante es posible determinar la densidad de electrones; el ensanchamiento en sí se debe a la interacción del emisor con partículas cargadas, bien iones y/o electrones, con lo que se da un perfil lorentziano con una anchura a la semialtura proporcional a la densidad de electrones y casi independiente de la temperatura. Esta expresión fue determinada por Griem (Ref. 35):

$$\Delta\lambda = \omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) + 1.75\alpha \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right)^{1/4} (1 - 1.2\rho)\omega \quad [1.18]$$

donde $\Delta\lambda$ es la anchura a la semialtura (FWHM) de la transición, ω es el parámetro de ensanchamiento Stark, α es el parámetro de ensanchamiento iónico y ρ es el parámetro de apantallamiento de Debye, en unidades de cm^{-3} para N_e .

En la práctica, el parámetro de ensanchamiento Stark puede encontrarse en la bibliografía de trabajos anteriormente publicados o también puede determinarse con la ayuda de otros parámetros conocidos para líneas del mismo ion. Además, el parámetro α suele

ser pequeño en comparación con ω y como el primero de ellos está pesado con la raíz cuadrada de la densidad de electrones, su término asociado da correcciones a la anchura del orden del 1 al 3% frente al principal regido por ω , por lo que suele despreciarse en la mayoría de los casos.

El mejor método para hallar la densidad de electrones es comparar el perfil de la línea con el lorentziano a partir del mejor ajuste posible. Para ello, normalmente, se emplea la comparación con la línea H_β del hidrógeno. Sin embargo, en los trabajos de espectroscopia se acude al ajuste de una línea emitida por el plasma y dividirla por su ensanchamiento a la hora de dar una buena estimación de N_e .

1.8.4 Ecuación de Saha

Conocidas la densidad de electrones, su temperatura y la composición de las especies presentes en el plasma, se puede utilizar la ecuación de Saha para hallar las poblaciones relativas de cada especie. Para ello, habrá que calcular sus resultados iterativamente. Si N_Z y N_{Z+1} son las poblaciones respectivas de la especie de grado de ionización Z y $Z+1$ respectivamente, N_e es la densidad de electrones en m^{-3} , q son las funciones de partición determinadas por

$$q = \sum_i (2J_i + 1) \exp(-E_i/kT) \quad [1.19]$$

$T(K)$ es la temperatura del plasma y E_{ion} (cm^{-1}) es la energía de ionización de la especie Z a la $Z+1$, se llega a.

$$\frac{N_{Z+1}}{N_Z} = 4.83 \cdot 10^{21} \frac{q_{Z+1}}{N_e q_Z} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{\text{ion}}(Z)}{kT}\right) \text{ m}^{-3} \quad [1.20]$$

Si no se conocen las densidades en las que se encuentran las diferentes especies iónicas, pero sí se conoce la densidad de electrones en el plasma y se tiene la intensidad de una línea de probabilidad de transición conocida para cada una de las especies iónicas se llega con ayuda de

$$I \propto \frac{g_j A_{ji}}{q(T)} N_0 \exp(-E_j/kT) \quad [1.21]$$

a la siguiente expresión

$$\frac{N_{Z+1}}{N_Z} = \frac{I_{Z+1}}{I_Z} \frac{q_{Z+1}(T)}{q_Z(T)} \frac{g_j^Z}{g_j^{Z+1}} \frac{A_{ji}^Z}{A_{ji}^{Z+1}} \exp\left(\frac{E_j^Z - E_j^{Z+1}}{kT}\right) \quad [1.22]$$

la cual permite relacionar la densidad de iones de dos especies iónicas con la intensidad de emisión de líneas de ambos iones. De esta forma, la ecuación [1.20] queda como

$$\frac{I_{Z+1}}{I_Z} N_e = 4.83 \cdot 10^{21} \frac{g_j^{Z+1}}{g_j^Z} \frac{A_{ji}^{Z+1}}{A_{ji}^Z} \exp\left(\frac{E_j^{Z+1} - E_j^Z}{kT}\right) T^{3/2} \exp\left(\frac{E_{\text{ion}}}{kT}\right) \text{ m}^{-3} \quad [1.23]$$

que se puede aplicar para determinar la temperatura del plasma conocida la densidad de electrones.

1.8.5 Autoabsorción

La gran densidad de partículas que forman el plasma no siempre resulta una ventaja, dado que si se estudian transiciones cuyo nivel inferior tiene una alta densidad de población las líneas observadas pueden presentar autoabsorción. Así ésta se produce cuando las capas más externas y fría del plasma absorben parte de la radiación emitida por las capas más internas y su efecto se acentúa, como hemos indicado, en las transiciones resonantes de átomos e iones. No obstante, en la práctica es difícilmente observable si los niveles inferiores de la transición pueden desexcitarse fácilmente a otros y cuando estos tienen energías altas superiores a 5 eV.

Una forma de evitar que aparezca la autoabsorción es disminuir en lo posible la población de los niveles inferiores, lo que generalmente se consigue disminuyendo la concentración del elemento indicado. Cuando se trabaja con elementos sólidos es frecuente hacer varias aleaciones del elemento objeto de estudio con otro elemento, disminuyéndose la concentración del primero hasta una proporción de hasta un 1 o un 2%. Además, y si esto es posible, ha de procurarse que el elemento más abundante de la aleación sea uno con un espectro que presente pocas líneas que se solapen con el que es objeto de nuestro interés de cara a que estas líneas no coincidan con aquellas que se quiere estudiar.

De esta forma, la técnica que se emplea para evitar la autoabsorción consiste en comparar, para distintas concentraciones del elemento en la aleación, las intensidades de dos líneas, una susceptible de presentar autoabsorción –resonante, metaestable o con un nivel inferior de baja energía- y otra con un nivel inferior alto. La concentración del elemento estudiado se va disminuyendo hasta

que no se observe dependencia de la razón de intensidades de ambas líneas con la concentración.

Cuando el fenómeno es muy intenso, se puede producir una inversión, o *self-reversal*, que aparece como una hendidura en la parte central del espectro de la línea dando la impresión de que hay dos líneas en vez de una. Este fenómeno se produce cuando la diferencia de temperatura entre la parte más externa y la más interna del plasma es muy grande.

Un ejemplo, tanto de autoabsorción, como de inversión de línea se puede apreciar en la figura 1.2, tomada de Rojas (Ref. 71)

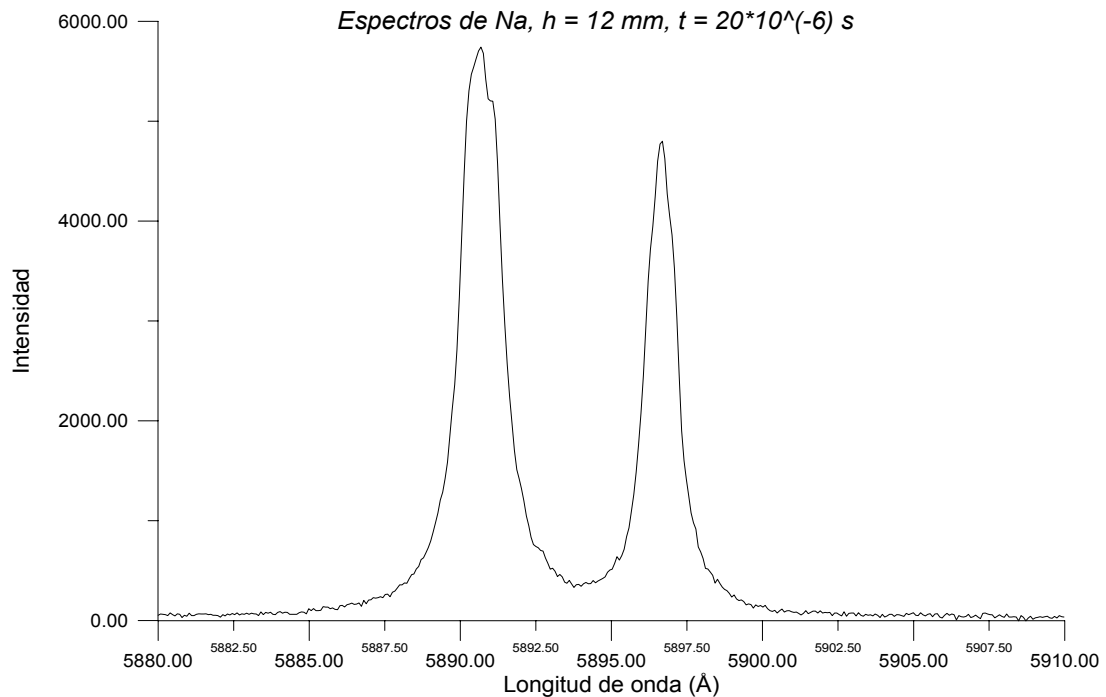


FIG. 1.2 – AUTOABSORCIÓN DE LAS LÍNEAS RESONANTES DEL SODIO

Estos dos aspectos no deben confundirse con la saturación de emisión de radiación en un gas a temperatura constante, pues en

ellos los límites están más fríos que la parte central.

El aspecto en donde más se aprecia el efecto de la autoabsorción es en el aumento de la anchura de las líneas. Además, se puede producir un impedimento a la hora de ajustar el perfil de la línea a uno teórico de Voigt.

La autoabsorción se puede cuantificar mediante un coeficiente que se define como la tasa de absorción de energía por unidad de distancia recorrida por la luz en el medio absorbente:

$$-dI_\nu = I_\nu k_\nu dx \quad [1.24]$$

que para un medio absorbente homogéneo de longitud d se tiene

$$I_\nu = I_\nu(0)e^{-k_\nu d} = I_0 e^{-k_\nu d} \quad [1.25]$$

y de ahí

$$k_\nu = \frac{1}{d} \ln(I_0/I_\nu) \quad [1.26]$$

solución que se puede aproximar si $k_\nu d \ll 1$ a

$$k_\nu = \frac{1}{d} \frac{I_0 - I_\nu}{I_0} \quad [1.27]$$

En el caso de líneas espectrales, k_ν depende del perfil de la línea y la potencia absorbida debe ser proporcional a la tasa de transiciones desde el nivel inferior al superior, por lo que se deduce que

$$- dI = I(\nu) \frac{h\nu_0}{c} P(\nu) N_i B_{ij} d\nu \quad [1.28]$$

donde $P(\nu)$ es el perfil de la línea, N_i es la población del nivel inferior, B_{ij} es el coeficiente de Einstein de la transición del nivel inferior al superior y ν_0 es la frecuencia central de la línea. Si además tenemos en cuenta el efecto de emisión estimulada apreciable en fotones que son devueltos al haz original llegamos a

$$dI = I(\nu) \frac{h\nu_0}{c} P(\nu) [N_i B_{ij} - N_j B_{ji}] d\nu \quad [1.29]$$

en donde hemos seguido denotando a i como el nivel inferior de la transición y al j como el superior de la misma.

Teniendo en cuenta que la población de los niveles viene dada por

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{q(T)} e^{-E_i/kT} \quad [1.30]$$

siendo N_0 la densidad de iones de la especie estudiada en el plasma, g el peso estadístico del nivel $(2J+1)$ y $q(T)$ la función de partición de la población de los niveles del átomo

$$q(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \quad [1.31]$$

y conocida la emisión del cuerpo negro de Planck

$$I(\nu, T)_P = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad [1.32]$$

así como las relaciones entre los coeficientes de Einstein

$$g_i B_{ij}(\nu) = g_j B_{ji}(\nu) \quad [1.33]$$

$$A_{ji}(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ji}(\nu) \quad [1.34]$$

se llega a la ecuación

$$\frac{dI(\nu)}{dx} = k(\nu)[I(\nu, T)_p - I(\nu)] \quad [1.35]$$

siendo el coeficiente de autoabsorción

$$k(\nu) = \frac{h\nu_0}{c} P(\nu) N_i B_{ji} (1 - e^{-h\nu/kT}) \quad [1.36]$$

Para un medio homogéneo de espesor D la intensidad que se observaría sería según [1.25]

$$I(\nu) = I(\nu, T)_p (1 - e^{-k(\nu)D}) \quad [1.37]$$

donde $-k(\nu)D$ es lo que se conoce como espesor óptico. De ello, e integrando esta expresión [1.37] a lo largo de todo el perfil de la línea se obtiene la intensidad total observada:

$$I(\nu) = I(\nu, T)_p \int_{\nu_0-\infty}^{\nu_0+\infty} (1 - e^{-k(\nu)D}) d\nu \quad [1.38]$$

que en el caso de un plasma ópticamente delgado, es decir, $k(\nu)D \ll 1$, resulta

$$I = \frac{h\nu_0}{4\pi} N_0 A_{ji} \frac{g_j}{q} e^{-E_j/kT} D \quad [1.39]$$

La ecuación [1.37] da cuenta del hecho de que en medios muy absorbentes las líneas espectrales tienden a un límite máximo de emisión dado por la emisión del cuerpo negro a la temperatura del plasma.

En nuestro caso, el perfil de la línea es una curva lorentziana debido al ensanchamiento Stark producido por los fuertes campos eléctricos que existen dentro del plasma -como veremos más adelante en la sección 1.9-, por lo que el citado perfil es de la forma

$$L(\nu) = \frac{2}{a\pi} \frac{1}{\left(\frac{\nu - \nu_0}{a/2}\right)^2 + 1} \quad [1.40]$$

donde ν_0 es la frecuencia central y a es la anchura en frecuencia de la curva lorentziana. De todo ello, el coeficiente de autoabsorción queda como

$$k(\nu) = \frac{h\nu_0}{c} \frac{1}{a\pi} \frac{1}{\left(\frac{\nu - \nu_0}{a/2}\right)^2 + 1} N_i B_{ij} (1 - e^{-h\nu/kT}) \quad [1.41]$$

Ahora bien, a efectos prácticos nos interesará escribir estas expresiones en función de longitudes de onda en lugar de frecuencias, por lo que la función lorentziana se escribe como

$$L(\lambda) = \frac{2}{\pi} \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} \frac{1}{c} \frac{1}{\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda/2}\right)^2 + 1} \quad [1.42]$$

en donde la aproximación que se ha usado esta vez es $\Delta\lambda/\lambda_0 \ll 1$. Finalmente, el coeficiente de absorción queda como

$$k(\lambda) = \frac{1}{4\pi^2 c} \frac{\lambda^4}{\Delta\lambda} \frac{g_i}{Q(T)} A_{ji} N_0 e^{-E_i/kT} (1 - e^{-\Delta E/kT}) \frac{1}{\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda/2}\right)^2 + 1} \quad [1.43]$$

que debe integrarse a lo largo de todo el perfil de línea.

En la práctica, debe estimarse el cociente entre la intensidad observada -[1.38]- y la emitida en el caso de un plasma ópticamente delgado -[1.39]-. Si éste tiene un valor superior a 0.98, lo que equivaldría a un efecto neto de absorción del 2%, se puede asegurar que en esas condiciones el plasma es ópticamente delgado.

1.9 Anchura y forma de las líneas

En los plasmas producidos por láser, el efecto Stark es el más importante; sin embargo, también se producen más fenómenos que determinan la forma final del espectro.

1.9.1 Ensanchamiento natural

Tiene su origen conjunto tanto en las teorías de radiación clásicas como en las cuánticas y se desarrolla a partir del principio de incertidumbre

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar \quad [1.44]$$

lo que exige que la anchura en energías de un estado electrónico del átomo sea inversamente proporcional a la incertidumbre en tiempos asociada a la posibilidad de encontrar el átomo en dicho estado.

Si expresamos la anchura natural en longitudes de onda mediante la relación

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \quad [1.45]$$

resulta

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda}{E} \frac{\hbar}{\tau} \quad [1.46]$$

Si se toma la vida media del estado como esa incertidumbre y teniendo en cuenta que las vidas medias están en el rango de los 10^{-8} a los 10^{-10} segundos, resulta que las anchuras típicas debidas a este efecto son del orden de 10^{-3} a 10^{-4} Å en torno a los 4000 Å, las cuales son despreciables frente a otros ensanchamientos.

Un estudio más detallado muestra que este tipo de ensanchamiento conduce a un perfil lorentziano.

1.9.2 Ensanchamiento Doppler

Otro aspecto que determina la forma de las líneas es el ensanchamiento Doppler; se origina a partir del efecto Doppler, que en un plasma de laboratorio se produce por la variación en el movimiento térmico de los átomos o moléculas emisores a lo largo de la línea de visión.

Este tipo de ensanchamiento se deduce de la suposición de que la distribución de velocidades de las partículas que forman el plasma sigue una distribución de Maxwell, esto es, la fracción de partículas con velocidades comprendidas entre v_x y v_x+dv_x para una temperatura T es

$$\frac{dN(v_x)}{N} = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-(v_x/\alpha)^2} dv_x \quad [1.47]$$

donde α es la velocidad central de la distribución y viene dada por

$$\alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m_A}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad [1.48]$$

con m_A la masa atómica, M el número másico, k la constante de Boltzmann y R la constante universal de los gases.

Como el desplazamiento Doppler viene dado por

$$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{v_x}{c} \quad [1.49]$$

la ecuación [1.47] queda como

$$\frac{dN(v_x)}{N} = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-c^2(\Delta v)^2/v_0^2\alpha^2} \frac{c}{v_0} dv \quad [1.50]$$

por lo que el perfil observado será de la forma

$$I(v) = I_0 e^{-[c(\Delta v)/v_0\alpha]^2} \quad [1.51]$$

que es un perfil gaussiano cuya anchura a la semialtura es

$$\Delta v = 2|v_0 - v_{1/2}| = 2\sqrt{\ln 2} \frac{v_0 \alpha}{c} = 7.16 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} v_0 \quad [1.52]$$

o bien

$$\frac{\Delta v_D}{v_0} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda_0} = 7.16 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [1.53]$$

Gráficamente, se aprecia que las alas de la distribución decrecen más rápidamente que en el caso del perfil lorentziano. Para un plasma a una temperatura entre los 10000 y los 20000 K y un ion con $M=100$, el ensanchamiento Doppler es de 0.02 a 0.04 Å en torno a los 4000 Å.

1.9.3 Ensanchamiento colisional

En plasmas de alta densidad, tanto el ensanchamiento natural como el Doppler son despreciables frente al ensanchamiento que tiene lugar, en este caso, como consecuencia de la interacción de los átomos e iones emisores con las partículas circundantes. También es conocido como ensanchamiento por presión y es el que se produce por el desplazamiento de los niveles de energía de átomos e iones que se encuentran próximos en el plasma debido a la interacción entre ambos. Este desplazamiento depende de la distancia media entre partículas y, por tanto, de la presión.

Este tipo de interacción no afecta por igual a todos los niveles de energía, sino que depende a su vez de las interacciones que tenga cada configuración dentro del átomo o ion con las otras configuraciones que lo forman. Por lo tanto, además de un ensanchamiento también se puede producir un desplazamiento de las longitudes de onda observadas.

Un caso particular de este ensanchamiento colisional o por presión es el ensanchamiento Stark que es el que más afecta a los perfiles de línea observados en los plasmas producidos por láser.

1.9.4 Ensanchamiento Stark

Es debido a la interacción de las partículas cargadas por los grandes campos eléctricos formados en el seno del plasma como consecuencia de los desplazamientos de iones y electrones. Estos campos, que a partir de 10^6 ó 10^7 V/m pueden producir variaciones de unas pocas décimas en el número de onda, dan lugar a un desplazamiento Stark de los niveles de energía y, debido a que los campos así creados varían en el tiempo, el efecto neto es un ensanchamiento de las transiciones como consecuencia del desplazamiento en el tiempo de los niveles de energía. También debido a este mismo efecto puede observarse un desplazamiento en longitudes de onda de las líneas observadas.

Por tanto, considerando al campo eléctrico como una perturbación, éste se empieza a mostrar en el término cuadrático del desarrollo perturbativo, excepto en el caso del hidrógeno en donde sí existe el término proporcional al campo. Su presencia se observa en la expansión asimétrica de las líneas, pues sus centros de gravedad varían en una dirección. Los estados más altos se ven más afectados y, debido al carácter par del término, tanto los electrones como los iones producen la extensión en la misma dirección.

El estudio teórico de este fenómeno es complicado y puede seguirse en el libro de Griem [Ref. 35], pero en líneas generales se puede resumir que el ensanchamiento es proporcional a la densidad

de electrones con un factor conocido como parámetro de ensanchamiento Stark que varía en muchos casos con la raíz cuadrada de la temperatura, aunque el comportamiento general es de la forma $\omega \propto T$.

Dadas las altas densidades de iones que se alcanzan en estos plasmas, los campos que intervienen son tan elevados que éste es el tipo de ensanchamiento más importante en los plasmas formados por láser, variando las anchuras características en el rango de 0.1 a 1 Å.

1.10 Convolución de las líneas

Una vez conocidos los efectos que se acusan en la forma de las líneas, se considera al perfil de Voigt como una convolución de los perfiles lorentziano y gaussiano. En muchos casos, cuando una línea se puede representar por una lorentziana, la combinación de la presión y el ensanchamiento natural es, de nuevo, una lorentziana y, como el efecto Doppler origina un perfil gaussiano, prácticamente toda línea es una combinación, en distintas proporciones en cada ocasión, de formas lorentziana y gaussiana.

Si los dos tipos de ensanchamiento son independientes, que es la generalidad puesto que un átomo moviéndose a una velocidad tal que produce una variación en la frecuencia emite luz con una distribución lorentziana centrada en la frecuencia ya modificada, el perfil resultante se obtiene por convolución y su integral se suele escribir en términos de la frecuencia reducida. Por tanto, con la citada frecuencia reducida (x), Kuhn (Ref. 46) deduce:

$$I(\mathbf{x}) = \int_{-\infty}^{\infty} L(y)G(\mathbf{x} - y)dy \quad [1.54]$$

en donde se define:

$$L(\mathbf{x}) = \frac{\text{cte}}{\left(1 + \frac{\mathbf{x}^2}{\beta_1^2}\right)} \quad [1.55]$$

$$G(\mathbf{x}) = \text{cte} \cdot \exp\left(-\frac{\mathbf{x}^2}{\beta_2^2}\right) \quad [1.56]$$

$$\mathbf{x} = \frac{v_0 - v}{v_0} \quad [1.57]$$

La expresión [1.54] es la intensidad de distribución y se deriva de la contribución de átomos con una distribución lorentziana $L(\mathbf{x})$, pero centrados en una frecuencia distinta a la propia debido al efecto Doppler ($\mathbf{x}-y$).

La integral que define al perfil de Voigt no es resoluble analíticamente, aunque sí se puede tabular numéricamente, pero esta circunstancia no impide conocer algunas de sus propiedades referentes a la convolución de cualquier número de distribuciones $L(\mathbf{x})$ o $G(\mathbf{x})$:

- Se produce de nuevo una integral de Voigt cuya semianchura HWHM es la suma de las semianchuras de los perfiles de Lorentz.
- El cuadrado de su anchura gaussiana es la suma del cuadrado de las componentes de Gauss.

La característica principal de un perfil de Voigt es que las alas de la línea se determinan por la componente lorentziana, mientras

que la parte central alrededor del pico y la anchura FWHM lo hacen por la gaussiana.

1.11 Algunos valores típicos de magnitudes medidas en PPL

A irradiancias intermedias, del orden de 10^8 W/cm², y en condiciones de vacío, se pueden alcanzar temperaturas típicas del orden de 10^6 que disminuyen hasta los 10^4 K en presencia de un gas a presión de 1 atm.

La energía de los electrones en el borde del plasma puede superar los 1000 eV y la energía media de los iones los 200 eV.

Las presiones en el frente de choque alcanzan valores en el intervalo de las 10^3 - 10^6 atm mientras que las velocidades de los iones se sitúan en torno a los 10^6 cm/s.

Así mismo, en el plasma pueden convivir desde agregados de partículas hasta iones de grado de ionización elevado.

En lo que respecta a las propiedades de emisión espectral, las medidas con resolución espacial y temporal muestran un predominio de la emisión de un intenso continuo en los primeros nanosegundos de tiempo cerca de la superficie del blanco. A tiempos mayores, cuando el plasma producido por el láser se expande y enfría, aparecen líneas de sucesivas especies iónicas.

2. Dispositivo Experimental

2.1 Introducción

El sistema que hemos empleado en todas nuestras medidas está diseñado para poder aprovechar al máximo las amplias posibilidades que ofrece la espectrometría óptica convencional.

Con ello, tratamos de obtener una información lo más precisa y amplia posible de todos y cada uno de los experimentos que llevamos a cabo.

El sistema experimental consta de cuatro conjuntos diferenciados unos de otros:

- el láser de potencia;
- la cámara de ablación;
- el espectrómetro, donde se incluye el detector; y
- el sistema de transmisión y recogida de datos con un ordenador.

Una gráfica del mismo es la figura 2.1; en ella, no sólo se muestran los elementos en sí, sino también el flujo de información que se lleva a cabo en él.

Al final de este capítulo, en el apartado 2.9, se pueden ver unas fotos tomadas del sistema experimental.

población gracias a una fuente de luz externa y son de cuatro niveles, siendo más eficientes que los de Rubí de tres niveles, y pueden operar con una onda continua.

El elemento activo es Neodimio triplemente ionizado en un cristal o en una matriz cristalina. En el primer caso, el Neodimio es esencialmente una impureza que toma el lugar de otro elemento de aproximadamente el mismo tamaño de ion (típicamente el Itrio o una tierra rara); de esta forma, la estructura de los niveles de energía, la longitud de onda del láser y otras propiedades ópticas de los iones de Neodimio se ven influenciadas por el material que actúa como receptor. La cantidad aproximada con que se dopa de Neodimio a estos materiales es de 1% de peso, lo que origina una concentración del orden de 10^{20} átomos/cm³, considerada como óptima para la acción láser.

La estructura cristalina más común para el Neodimio, y que es la nuestra, es el cristal sintético Y₃Al₅O₁₂ o granate, conocido con el acrónimo de YAG (*Yttrium Aluminum Garnet*). Es un material duro y quebradizo que presenta propiedades ópticas, mecánicas y, sobre todo, térmicas muy apropiadas para conseguir un haz continuo de alta calidad a temperatura ambiente.

El resonador, que es el elemento generador de la radiación láser, es en donde se encuentra el medio activo, las lámparas de excitación y el conmutador de la cavidad. Esta última consta de dos espejos: un primero semitransparente para permitir la salida del haz de radiación y un segundo, que es el trasero, completamente reflectante. La barra cristalina del elemento activo tiene una forma cilíndrica con un diámetro de 7 mm y una longitud de 200 mm y está alineada perpendicularmente con los espejos.

La inversión óptica del Neodimio triplemente ionizado se lleva a cabo por un sistema de bombeo óptico de lámparas de destello de Xenón situadas a lo largo de la cavidad. Dentro de ella, se encuentra también una célula Pockels activada por un sistema electrónico de control que es la encargada de la conmutación del haz. Esta célula Pockels es esencialmente un polarizador que está “apagado” hasta que la transición láser está completada y, a partir de entonces, se “enciende” y la ganancia se incrementa de tal forma que el nivel de población alcanza el equilibrio en unos pocos nanosegundos. Este fenómeno es lo que se conoce como *Q-switching* y produce altas potencias y cortos impulsos. El conmutador, por tanto, tiene la finalidad de obturar la cavidad durante el disparo de las lámparas de destellos, evitando así, la emisión láser en ese intervalo de tiempo y permitiendo la mayor concentración posible de energía en la inversión de población.

Finalizado el bombeo, el control envía un impulso de -3.6KV a la célula para hacerla transparente y producir una emisión láser de gran energía y elevada potencia gracias a que el conmutador permite obtener impulsos de muy corta duración.

Un aspecto a destacar del láser de Nd:YAG es lo poco severos que son los problemas térmicos en él; la potencia de pico en un impulso emitido tiende a decrecer al aumentar las repeticiones y, además, cuanto mayor es esa potencia, más tiempo se necesita entre diferentes impulsos para disipar el exceso de calor que, de otra forma, distorsionaría las propiedades ópticas de la varilla de elemento activo y degradaría la calidad del haz saliente. No debemos olvidar tampoco los efectos de saturación que limitan la cantidad de energía que se puede almacenar y extraer en la citada varilla. Nuestro caso de un resonador que oscila transversalmente nos lleva a una

extracción de sólo una parte de la energía al crearse un haz de estrecho diámetro.

Por último, nuestro láser está refrigerado por agua y tiene por características:

- Longitud de onda de 10640 Å, correspondiente al infrarrojo.
- Energía máxima de los impulsos de 300 mJ.
- Duración de los impulsos de 8 ns.
- Frecuencia de los impulsos de 20 Hz.
- Diámetro del haz a la salida de 7 mm con forma prácticamente gaussiana.

Con todo ello, disponíamos de un haz que hacíamos incidir sobre la muestra gracias a un sistema de prismas y lentes montado en un banco óptico y, por ello, regulable en distancias vertical y horizontal. La luz del láser, que emerge paralelamente al plano donde se contiene el elemento a estudiar, era primeramente reflejada mediante un prisma que ofrecía reflexión total y que la conducía ya perpendicularmente sobre esa muestra, y posteriormente atravesaba una lente de enfoque de distancia focal 10 cm que era la encargada de hacerla incidir eficazmente sobre el blanco. Tras ello, las radiaciones producidas eran enfocadas de nuevo con otra lente similar a la anterior que las llevaba hacia el monocromador.

2.3 Sistema de vacío

A fin de trabajar en una atmósfera controlada que favoreciera la medida de la luz emitida por las líneas espectrales, se dispuso de un sistema de vacío.

La muestra se situaba sobre una varilla que descansaba sobre un tornillo micrométrico dentro de una cámara de vacío con las lógicas ventanas de cuarzo o vidrio para permitir el paso de la luz. De esta forma, se podía regular la altura de la citada muestra de cara a conseguir el mejor enfoque posible, tanto respecto a la lente de enfoque que hacía incidir el láser sobre ella, como respecto al sistema detector.

De igual forma, esta varilla permitía, junto al tornillo, girar la muestra sobre su eje vertical de cara a que el haz láser no incidiera siempre sobre el mismo punto y así conseguir que no se degradara la muestra y que la reproducibilidad de los experimentos fuera la mayor posible.

Como hemos indicado, la cámara contenía una atmósfera controlada. Para ello, primeramente se hacía vacío gracias a una bomba rotatoria Pfeiffer Duo5C, con la cual se bajaba hasta los 0.2 torr. Estas medidas de presión se llevaban a cabo con un manómetro Inficon CC3 que iba conectado igualmente a la cámara de vacío.

Posteriormente, se introducía Argón procedente de una botella hasta unos 8 torr, que fue la presión a la que se realizaron los experimentos.

Para evitar que esa cantidad no aumentara dentro de la cámara debido a los propios gases emitidos por el plasma, se disponía de una bomba rotatoria que evacuaba el gas de la cámara; además, se disponía de una llave de venteo que permitía abrir el sistema sin necesidad de desmontar ninguna pieza.

2.4 Espectrómetro: El Monocromador

El espectrómetro Spex 1702/04 consiste en un monocromador Jobin-Ivon en configuración Czerny-Turner de distancia focal 1 m y apertura f/9. Su elemento dispersor es una red holográfica plana de 2400 trazas/mm con transmitancia comprendida entre 1850 y 7200 Å. En una posición de 2 mm de longitud vertical por 50 µm de anchura se sitúa la rendija de entrada y, a la salida, se encuentra el detector. Con esta disposición la resolución conseguida es de 0.3 Å en primer orden.

2.5 Detector: OMA III

Nuestro detector es el OMA III (fabricado por EG&G PARC, modelo 1421 B HQ), siglas inglesas que responden a Analizador Óptico Multicanal; está formado por una matriz lineal de 1024 fotodiodos de silicio (también llamada reticón) e intensificado por un sistema de placa microcanal. Los elementos de la matriz son pixels con un tamaño de 25 µm de anchura y 2.5 mm de longitud situados cada 25 µm. El conjunto, por tanto, suma unas dimensiones de 25.6x2.5 mm. En primer orden de difracción, estas dimensiones permiten la toma de espectros con una extensión aproximada de unos 100 Å por pantalla, puesto que el intensificador de imagen tiene 25 mm de longitud, lo que hace que sean 1000 los fotodiodos del reticón utilizables.

Otra característica de nuestro analizador es su alta eficiencia cuántica de valor máximo 0.21 cuentas/fotón en 3000 Å y de 0.14

cuentas/fotón en los 5500 Å. El rango espectral se extiende desde los 1800 Å hasta algo más de 9000 Å y la resolución temporal es de 100 ns hasta 10 ms.

Una gráfica del detector se muestra en la figura 2.2. El fotocátodo del intensificador es un material multialcalino depositado sobre una ventana de cuarzo, que emite electrones cuando sobre él inciden fotones. Los electrones emitidos son acelerados por la diferencia de potencial de 200 V que una señal de puerta aplicada al fotocátodo crea en éste y la primera cara de la placa microcanal. El

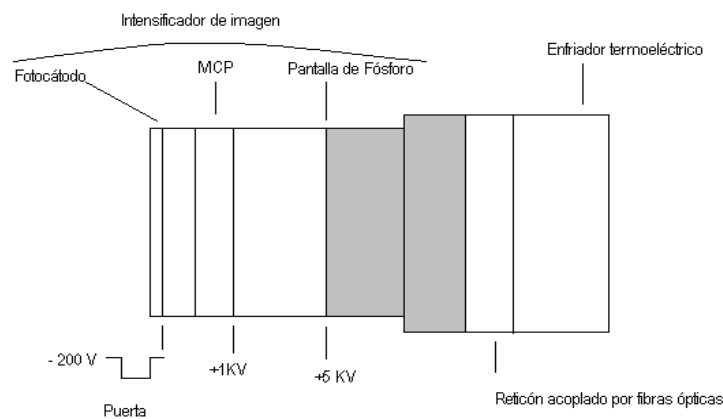


FIG 2.2 - ELEMENTOS DEL DETECTOR DEL OMA III

inicio y la duración de dicha señal son seleccionables, consiguiendo así la ventana temporal del intensificador durante la que se realiza la exposición. Los electrones son multiplicados por la MCP polarizada con 1 KV con una ganancia de 10^4 gracias a las colisiones de los electrones acelerados con las paredes parcialmente conductoras de los microtubos de vidrio perforados en las placas. A la salida de ésta, se produce una aceleración por la diferencia de potencial hasta 5 KV,

llevando hacia la pantalla de material luminiscente (fósforo) a los electrones. La luz de fluorescencia emitida se conduce hasta los fotodiodos por medio de fibra óptica.

A continuación se produce la respuesta de los fotodiodos. Estos, al estar polarizados negativamente, actúan como condensadores cargados y, al incidir sobre ellos luz, producen una corriente de electrones y huecos que, proporcionalmente al número de fotones recibidos, descarga en parte la capacidad. Un sistema multiplexor es el encargado de acceder a los fotodiodos en serie; cuando se conecta un fotodiodo determinado, el “condensador” se carga de nuevo hasta la tensión de polarización y, dado que la luz durante la exposición, tiene el mismo valor, se produce un cambio de voltaje en la salida de un preamplificador sensible a carga. Las 1024 señales en serie proporcionales al número de fotones recibido por los fotodiodos son amplificadas y posteriormente digitalizadas por el controlador. Este proceso es el de dos circuitos de cambio de registro a través de 512 transistores de efecto campo cada uno (fotodiodos pares e impares) y cada transistor es, así, como un interruptor. El tiempo total de lectura o barrido del conjunto de fotodiodos es de 16.6 ms y volveremos sobre este aspecto más adelante.

Aparte de posibles reflexiones de luz espuria, existe también un ruido inherente al propio detector debido a la corriente oscura de las cargas generadas térmicamente. Esta corriente desciende a la mitad por cada 7° que desciende la temperatura; por ello, el detector está equipado con un módulo refrigerante termoeléctrico de efecto Peltier que permite tanto descender hasta unos 20° C menos que la temperatura ambiente como añadir un refrigerante adicional. Con todo ello, efecto Peltier y refrigerante adicional, se podría llegar hasta los -5° C, aunque se necesitaría entonces de circuitos adyacentes a fin de evitar que se empañase la pantalla.

Estamos, por tanto, ante un posible problema de condensación y, en consecuencia, de fuertes descargas debidas a los altos voltajes en los fotodiodos. Por ello, es imprescindible que el conjunto funcione en una atmósfera de nitrógeno seco que servirá de aislante y nos evitará posibles cortocircuitos.

No debemos obviar tampoco que, aparte de este ruido térmico, se ha de reducir también el electrónico. Éste es producido, entre otros factores, por las masas de las conexiones de los distintos aparatos: cables, adaptadores, etc. Consecuentemente, es primordial montar todos los aparatos perfectamente a fin de minimizar el citado ruido. Como veremos más adelante, el ruido se trata de forma matemática con una transformada de Fourier a fin de evitarlo en el análisis de los espectros.

2.6 Retardo

Hemos dicho anteriormente que el tiempo total de lectura o barrido del conjunto de fotodiodos es de 16.6 ms, es decir, que el retardo que se necesita en el sistema para poder obtener una resolución temporal adecuada no ha de ser inferior a ese valor.

Por tanto, el retardo cumple una función primordial a la hora de poder trabajar con distintas medidas de la evolución del plasma, puesto que efectúa un barrido negativo que resta el fondo en tiempo real desde una medida del detector hasta la siguiente. Esto es, en cada ciclo se toma un espectro del plasma y, a continuación, se adquiere un espectro del fondo que se sustrae del anterior, de tal forma que el resultado final es una integración de varios espectros sin fondo asociado al detector. Este objetivo lo logramos mediante un

Existen, además, otros componentes, pero sin explicar de una forma detallada todos ellos, vamos a detenernos brevemente en algunos condensadores. Los marcados como (1) son de tipo electrolítico y su función es la de desacoplo; el marcado como (2) es el encargado de dar al monoestable, según su valor, el retraso deseado y el (3) efectúa la diferenciación necesaria para volver a una señal como la de entrada.

Por tanto, a este tiempo proporcionado por el circuito, hay que añadirle con anterioridad otros 8 ms destinados a permitir la recogida de la señal, es decir, la consecución por parte de los fotodiodos de casi toda la luz de fluorescencia emitida por el fósforo que tiene un tiempo de decaimiento de aproximadamente 1 ms. Un esquema de todo el proceso se puede ver en la figura 2.4

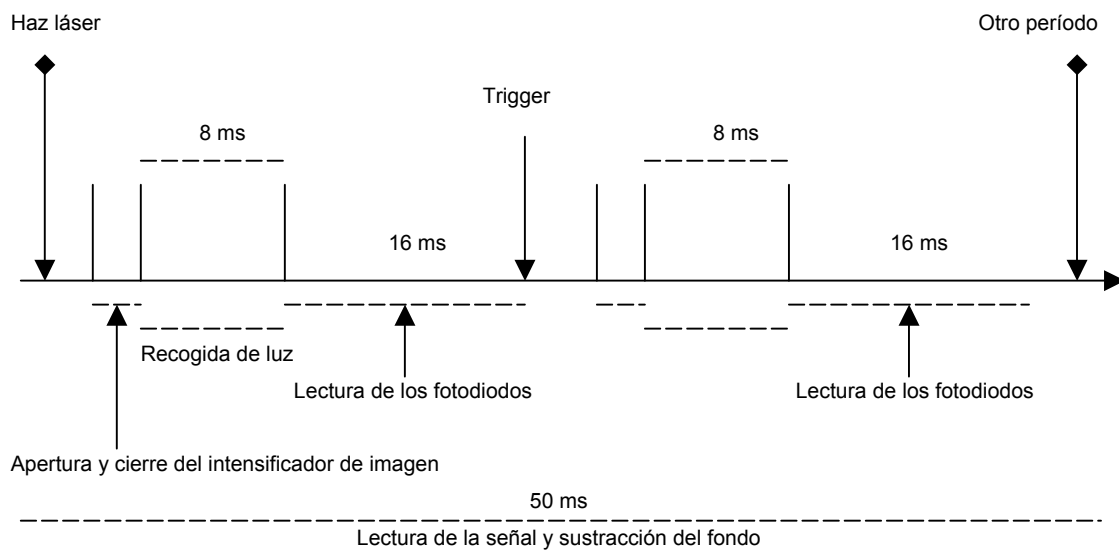


FIG. 2.4 ESQUEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS

2.7 Equipo asociado

Por último, y dentro de este capítulo, vamos a describir una serie de aparatos adicionales que requiere el detector con el fin de conseguir un funcionamiento que nos permita acceder a los datos y procesarlos posteriormente. Todo ello forma el denominado conjunto OMA III, que incorpora tanto el detector del mismo nombre fabricado por EG&G como los componentes que trabajan con él y que ahora explicamos.

- Controlador de detector. Es el encargado de preparar las señales procedentes del detector y conducir las a un convertidor analógico/digital de 14 bits. En este último se convierten las señales analógicas en digitales y se les asigna un valor máximo de 16384 cuentas por canal y por espectro; por consiguiente, poseemos la posibilidad de acumular datos de distintos espectros. El controlador también regula la secuencia de lectura del array de fotodiodos proporcionando una señal al terminar conocida como “trigger-out”.
- Interfase entre el detector y el ordenador. Está instalada en una consola que dispone de diversas ranuras para insertar las tarjetas que constituyen el controlador y el generador de impulsos y es capaz de adquirir datos gracias a un sistema controlado por un microprocesador 68000 que recoge, almacena y preprocesa los espectros digitalizados antes de enviarlos a un ordenador a través de una interfase en paralelo IEEE-488 GPIB (también se dispone de la interfase en serie RS232C). Junto a todo, otra interfase configurable en paralelo de dos puertos de 8 bits permite controlar y recibir información de dispositivos externos.
- Generador de impulsos de puerta. Proporciona impulsos TTL de puerta que originan la apertura del intensificador de imagen tras

ser ampliados. Con software procedente del ordenador se pueden determinar tanto la duración como el retardo de los impulsos respecto a una señal de disparo; ésta puede ser interna, para fuentes continuas, o externa para señales eléctricas u ópticas.

- Amplificador de impulsos de puerta. Al estar junto al detector, su misión es la de aceptar los impulsos TTL de puerta del generador y proporcionar otros impulsos de salida negativos de 200 V y de la misma anchura que los anteriores. Con ello, se aceleran los electrones emitidos por el fotocátodo del intensificador y se produce la apertura de éste.
- Ordenador PC. Almacena finalmente los espectros enviados por la interfase y, lógicamente, permite el uso de programas para el análisis y tratamiento de ellos. Además, el software proporcionado por el fabricante ofrece la posibilidad de enviar igualmente a la interfase un conjunto de instrucciones que fijan las condiciones del experimento: número de espectros a almacenar, lecturas acumuladas en cada uno, ventanas temporales, etc. Esta información va inmersa en un programa llamado DAD que explicaremos en el siguiente capítulo.
- Osciloscopio. Su función es la de observar las señales en tiempo real. Por ello, es un excelente testigo a la hora de maximizar la señal, pues podemos apreciar en él la intensidad de la misma y ajustar de este modo los prismas y el tornillo micrométrico del sistema hasta conseguir que la señal sea óptima.

2.8 Prensa

Para llevar a cabo los distintos experimentos fueron necesarias varias aleaciones con una distinta composición del elemento objeto

de estudio. Debido a ello, se requería de un sistema que pudiera realizar tales materiales.

El mismo fue proporcionado por el grupo de investigación a cargo de la Prof. M^a Carmen Sánchez Trujillo –Dpto. de Física de los Materiales de la UCM- y consistía en una prensa capaz de proporcionar un peso de hasta 3 toneladas sobre los troqueles en los que se contenía la muestra. Ésta provenía de la mezcla en el peso deseado de los distintos elementos en estado de polvo, los cuales se habían mezclado y homogeneizado previamente en una cámara de guantes.

2.9 Fotos del sistema experimental

En esta especie de apéndice de este capítulo, añadimos unas fotos tomadas en nuestro laboratorio del sistema experimental y de algunas de sus partes más en detalle.



Fig 2.5 LÁSER DE ESTADO SÓLIDO Y DEL TIPO Nd:YAG PULSADO (Q-SWITCH)
FABRICADO POR LA EMPRESA QUANTEL -MODELO YG 585-.

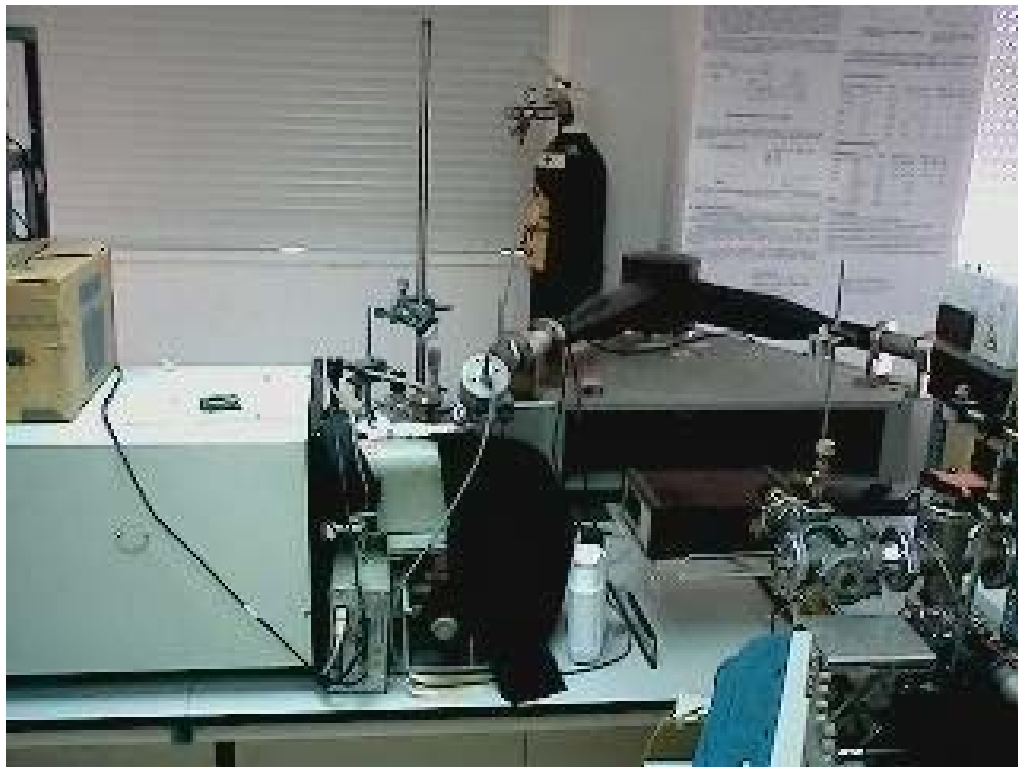


Fig 2.6 SISTEMA DE RECOGIDA DE LA EMISIÓN DEL PLASMA. SE PUEDE APRECIAR EL SISTEMA DE LENTES QUE CONDUCE EL HAZ LÁSER ASÍ COMO EL DETECTOR OMA III -FABRICADO POR EG&G PARC, MODELO 1421 B HQ-.



Fig 2.7 DE ARRIBA ABAJO: OSCILOSCOPIO PARA VIGILAR LA SEÑAL RECOGIDA POR EL OMA; ELECTRÓNICA ASOCIADA AL SISTEMA; CONTROLADOR DEL OMA Y MOTOR PARA MOVER LA RED DE DIFRACCIÓN DEL OMA. A LA DERECHA, ORDENADOR PARA EL CONTROL Y ALMACENAMIENTO DE LOS DATOS.

3 Método Experimental

3.1 Introducción

Vamos a pasar a desarrollar a continuación, tanto el montaje y funcionamiento del dispositivo experimental que acabamos de describir, como las pautas seguidas a la hora de llevar a cabo las medidas y el análisis posterior de las mismas.

3.2 Montaje

Como ya explicamos en el capítulo anterior, para todas nuestras medidas dispusimos de un sistema que ya ha sido detallado técnicamente, por lo que ahora nos dispondremos a exponer cómo trabajaba.

Para un mejor seguimiento de lo que sigue, lo representamos de nuevo, aunque en esta ocasión marcándole como Fig. 3.1, y nos detendremos, en un primer momento, en el orden cronológico en que se producen las señales en el sistema OMA III.

Como señal de disparo del láser o trigger-in (1) se puede utilizar una señal eléctrica que el láser proporciona al abrirse el “Q-switch”. Esta señal ha sido previamente ajustada en el sistema a través de un mando en el controlador del OMA con un *led* de cara a asegurarse que todo el dispositivo está bien ajustado. Cuando recibe esta señal, el generador de impulsos de puerta genera una señal cuadrada (2)

con anchura y retardo seleccionados por software (programa DAD de la Fig. 3.2 que vendrá explicado en la siguiente sección) que, tras ser amplificada (3), produce la apertura del intensificador de imagen y la consiguiente exposición del array de fotodiodos. Al finalizar la señal de puerta y la exposición, el amplificador proporciona una señal (4) que se utiliza, después de aplicarle un retardo (5), para sincronizar el comienzo de

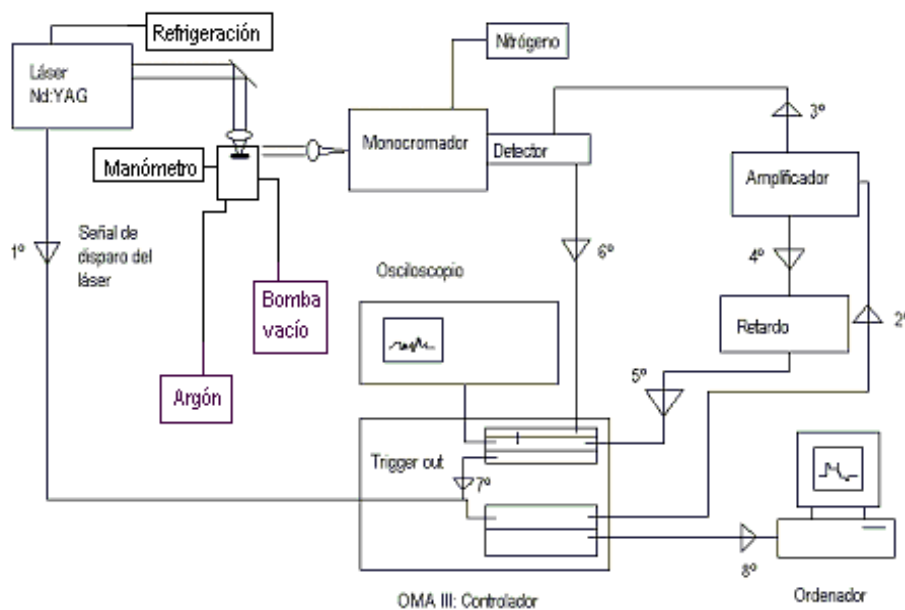


FIG. 3.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

la lectura de los datos de la matriz de fotodiodos por el controlador (6). Debido a una instrucción del mencionado programa DAD, cuando finaliza la lectura el controlador se genera el “trigger-out” (7) que tiene por finalidad volver a disparar el sistema, pero en esta ocasión, a un tiempo suficientemente largo como para que no haya ya emisión del plasma. De esta forma, se repite el proceso (2)-(5) obteniéndose el espectro correspondiente al fondo, que se resta al espectro anterior mediante el DAD; esta sustracción del fondo se realiza para cada disparo del láser y el mismo programa también permite acumular varios espectros en uno suma. Este último se almacena

temporalmente en la memoria de la interfase y, posteriormente, es enviado al ordenador (8).

Cuando el PC recibe esta información de los espectros, los almacena en formato binario y pueden ser leídos gracias a un programa suministrado por el fabricante del OMA III. Más adelante, veremos cómo trabajábamos con estos datos.

3.3 DAD

En la anterior sección nos hemos referido en varias ocasiones al software DAD o Data Acquisition Design. Éste es un programa que se envía desde el ordenador a la interfase para controlar las características que van a regir la toma de espectros y selecciona, entre otras:

- Las memorias que se van a usar
- La frecuencia
- La ventana temporal de apertura
- La precisión
- El retardo de toma de datos frente al inicio de llegada de los mismos
- El número de lecturas
- El momento de la generación del “trigger-out”

Todo esto lo podemos apreciar más claramente en la figura 3.2, en donde aparece, junto a uno de los programas DAD que se empleó, la explicación en letra cursiva de cada instrucción del mismo (el punto y coma indica que es de la misma sentencia que la posterior).

CLR.ALL.CRM	<i>Borra todas las memorias y área de comandos</i>
FREQ_50;	<i>50 H</i>
XS;	<i>Ext syncro</i>
SC	<i>Sourc comp (integrada)</i>
MEM_1;	<i>Comienza en memoria 1</i>
J_3	<i>3 memorias usadas</i>
4ON/OFF_1;	<i>Amplif ON</i>
FPW_1E-6	<i>Ventana de 100 ns</i>
DAD	
DP_1;	<i>Doble precisión</i>
MEM_1;	<i>Comienza en memoria 1</i>
SET_0	
SET.DLY_1E-6;	<i>Retardo de 100 ns</i>
DO_20;	<i>Inicio del bucle de instrucciones para 20 lecturas</i>
IGN;	<i>Ignora 1 lectura</i>
TOUT;	<i>Genera una señal "trigger-out"</i>
IGN;	<i>Ignora una lectura</i>
LOOP	<i>Fin del bucle</i>
SET.DLY_1E-6;DO_60;	
ADD;	<i>Suma una lectura en la memoria</i>
TOUT;	
SUB;	<i>Resta una lectura en la memoria</i>
LOOP;	<i>Fin del bucle</i>
INC.MEM	<i>Incorpora a la memoria</i>
SET.DLY_2E-6;DO_60;ADD;TOUT;SUB;LOOP;INC.MEM	
SET.DLY_3E-6;DO_60;ADD;TOUT;SUB;LOOP;	
CLR_0	
EXIT	

Fig. 3.2 – PROGRAMA DAD DE DISEÑO DE ADQUISICIÓN DE DATOS

Como hemos mencionado, este ejemplo de DAD es uno de los que se han utilizado. La razón de que haya varios es la diversidad en los tiempos de recogida de espectros a fin de discriminar lo mejor posible unas líneas de otras debido al tiempo de decaimiento del

elemento en estudio y a la captura radiativa. Es decir, los tiempos de decaimiento de las líneas espectrales en un átomo neutro o en sus iones es diferente, por lo que el DAD ha de ajustarse a esta circunstancia y, así, facilitar la identificación de unas u otras especies en un mismo espectro viendo su evolución temporal.

3.4 Calibración del sistema: Espectrómetro y OMA III

3.4.1 Eficiencia

La curva de eficiencia espectral del sistema espectrómetro-OMA se muestra en la Fig. 3.3. Para obtener dicha curva, se mide la

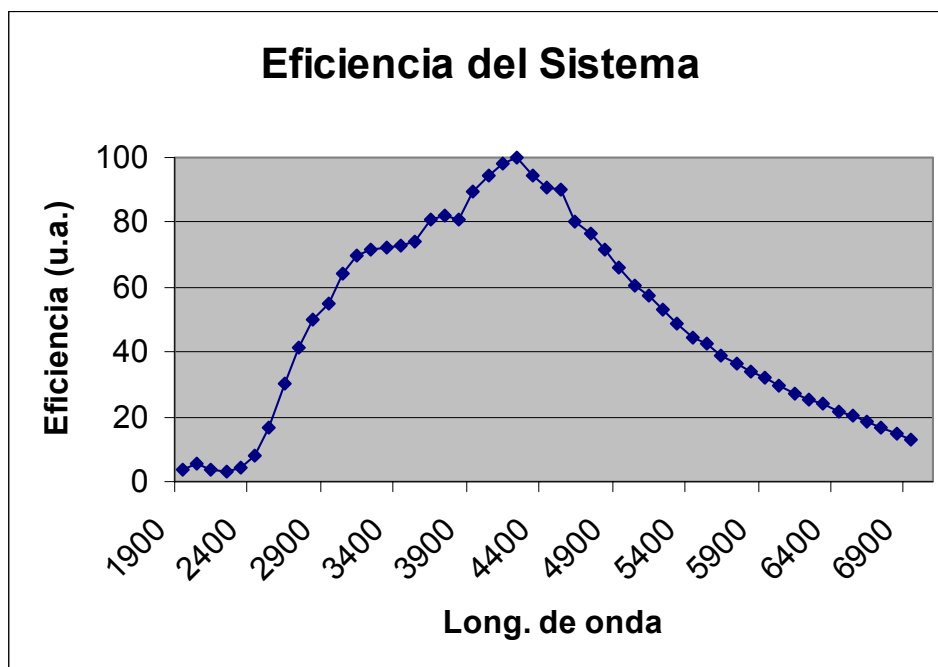


FIG 3.3 – EFICIENCIA ESPECTRAL DEL SISTEMA

respuesta del sistema en el número de cuentas del canal del reticón $N_0(\lambda)$ para una fuente de radiancia espectral conocida $R(\lambda)$; así, la eficiencia espectral $E(\lambda)$ será el cociente de ambas magnitudes:

$$E(\lambda) = N_0(\lambda)/R(\lambda) \quad [3.1]$$

De tal forma, que la intensidad real de dicha línea se obtiene dividiendo el número de cuentas obtenido entre la eficiencia, es decir:

$$I(\lambda) = N(\lambda)/E(\lambda) \quad [3.2]$$

Conocidos los pasos teóricos, pasamos a la calibración mediante el empleo de una lámpara de deuterio en el margen UV del detector, una lámpara de wolframio en el óptico y la comparación de las razones de ramificación de líneas bien conocidas de argón, tanto neutro como ionizado. En todos los casos, los resultados son los mismos con incertidumbres del 5%.

Debido a las limitaciones técnicas del detector y a la aparición de bandas de absorción de oxígeno por el sistema de Schumann por debajo de los 1900 Å, la respuesta del sistema en aire abarca desde esos 1900 Å hasta los 7000 Å. En el rango entre 1900 y 3000 Å, se utilizó la lámpara de deuterio calibrada previamente como patrón secundario de emisión, restando los efectos del fondo debidos a los reflejos y al ruido térmico mediante la obturación periódica del haz colimado de la lámpara con un interruptor de haz. Esta operación de acumulación separada de señal y fondo permite sustraer en gran medida los efectos del ruido.

La lámpara de wolframio se usó para el resto del rango en el visible, pues proporciona un continuo calibrado y se puede inferir la

eficiencia del sistema dividiendo la señal obtenida por el factor de la lámpara en diversas longitudes de onda.

La calibración final se ha obtenido solapando mediante ajuste por mínimos cuadrados las regiones comunes a ambas lámparas y cotejando el resultado con las razones de ramificación de varias líneas de argón, tanto neutro como ionizado, de probabilidades de transición bien conocidas y precisión elevadas.

Con todo ello, obtuvimos una tabla de longitudes de onda y eficiencia que es la representada en la Fig. 3.3 con un ajuste de esplines.

El resultado final de la eficiencia nos indica la respuesta del canal central del array de fotodiodos; sin embargo, además de esta eficiencia debemos considerar los efectos geométricos en el espectrómetro y las diferencias existentes entre las eficiencias cuánticas de los fotodiodos, lo que nos hace concluir que un fotodiodo alejado de la zona central presentará una respuesta distinta de la que, según la curva de eficiencia, correspondería a la longitud de onda que le ha sido asignada. Por todo ello, se han de corregir las medidas con un espectro de eficiencia de los canales del array. Aunque este proceso depende de la longitud de onda, es posible obtener un espectro de corrección válido para una región amplia de longitudes de onda. Éste no es otro que el proporcionado por la lámpara de wolframio al compararlo con la imagen de una línea estrecha bien definida de kriptón, argón, sodio o mercurio que recorría todos los canales. Los resultados se ajustaron a un polinomio de quinto grado que sirve de factor corrector para las demás medidas.

3.4.2 Resolución

Ya hemos comentado que nuestro espectrómetro es un montaje de tipo Czerny-Turner de 1 m. de distancia focal con una red de difracción holográfica plana de 2400 trazas/mm. La luz dispersada es detectada por el OMA instalado a la salida del espectrómetro; con ello, debemos conocer la dispersión lineal teórica para ángulos de dispersión pequeños. Acudimos así a Thorne [Ref. 80, capítulo 6] y encontramos que:

$$dl/d\lambda = f \cdot d\theta/d\lambda \sim f \cdot n/d \quad [3.3]$$

donde f es la distancia focal, θ es el ángulo de difracción, d es la distancia entre las trazas de la red y n es el orden de difracción. Aplicando estas fórmulas a los datos de nuestro espectrómetro obtenemos una dispersión recíproca en primer orden de

$$d\lambda/dl = 4.17 \text{ \AA/mm} \quad [3.4]$$

Si ahora aplicamos el hecho de que cada uno de los 1024 fotodiodos del OMA tiene unas dimensiones de 25 μm , el rango de longitudes de onda integrado por cada fotodiodo es aproximadamente de 0.1 \AA /canal y el array presenta una banda espectral de unos 100 \AA . Los valores reales, sin embargo, dependen del ángulo de dispersión y, por tanto, de la longitud de onda, por lo que vamos a detenernos en este aspecto para dilucidar la manera en que se ha trabajado con ello.

Longitud de onda real y del monocromador

El visor del motor eléctrico que controla la red de difracción del espectrómetro no se corresponde con la longitud de onda real del centro del espectro registrado. Además, existe la necesidad de saber la dispersión del sistema a la hora de conocer la relación entre la posición de un canal y su correspondiente longitud de onda.

La calibración en longitudes de onda y en dispersión se realizó por comparación entre series de espectros de Fe I y Fe II realizados cada 50 Å en el rango entre 2000 y 6250 Å. Las longitudes de onda se obtuvieron de las compilaciones de Striganov y Sventiiskii [Ref. 77]. Los valores de la longitud de onda se ajustaron por mínimos cuadrados a una recta y los de dispersión a una parábola para disponer de expresiones analíticas compactas. Las expresiones que utilizamos, por tanto, para determinar la relación entre la longitud de onda real y la del monocromador y la dispersión fueron:

$$\lambda_{\text{monocromador}} (\text{Å}) = 1.999761\lambda_{\text{real}} - 13.031558 \quad [3.5]$$

$$d (\text{Å/canal}) = -1.23 \cdot 10^{-9} \lambda^2 + 3.71 \cdot 10^{-6} \lambda + 0.100 \quad [3.6]$$

Así, para el caso del Zr por ejemplo, la dispersión máxima fue de 0.1026 Å/canal para los 1910.34 Å reales y la mínima fue de 0.0981 Å/canal para los 3460.35 Å reales. La dispersión final de cada medida en el OMA se obtuvo al multiplicar la citada dispersión por 512 (la mitad del número de fotodiodos) y deducir así los límites a cada lado del espectro en sí. Con ello, se obtenía un primer ajuste del espectro que, por lo general, era bastante satisfactorio. Sin embargo, una segunda calibración era necesaria comparando la primera de ellas

con longitudes de onda ya tabuladas y referenciadas, bien en el NIST o bien en artículos ya publicados.

Esto era indispensable para ajustar las líneas menos intensas gracias a la calibración más fácil que se hacía con las de mayor intensidad puesto que la elección manual en el motor del monocromador de la longitud de onda podía llevar a pequeñas imprecisiones que se veían subsanadas con esta segunda calibración.

Perfil instrumental

Para determinar correctamente las anchuras reales y los perfiles de las líneas es preciso distinguir entre perfiles instrumental del monocromador y experimental. En un espectrómetro ideal con rendijas absolutamente paralelas y alineadas, el perfil instrumental sería de forma triangular. No obstante, debido a los defectos de construcción de las rendijas, este perfil triangular tiende a redondearse en los bordes y se puede aproximar en la mayoría de los casos por una gaussiana.

Por tanto, con los espectros de las líneas de los elementos anteriormente citados producidos en plasmas de lámparas de cátodo hueco y el ajuste por mínimos cuadrados al perfil gaussiano, resulta una relación lineal entre las anchuras (anchura total a la semialtura) y la longitud de onda dada por

$$\Delta\lambda \text{ (canales)} = 3.83 - 9.828 \cdot 10^{-5} \lambda (\text{\AA}) \quad [3.7]$$

que se convierte a Å a través de la relación de dispersión [3.6].

3.5 Medida de espectros

La recogida y posterior análisis de los espectros del circonio siguieron una metodología que requería de varios programas informáticos.

Pero antes de tratar el tema, y como ejemplo, en la figura 3.4 se puede observar el espectro del circonio que se ha medido en este trabajo entre los 1997 y los 2120 Å.

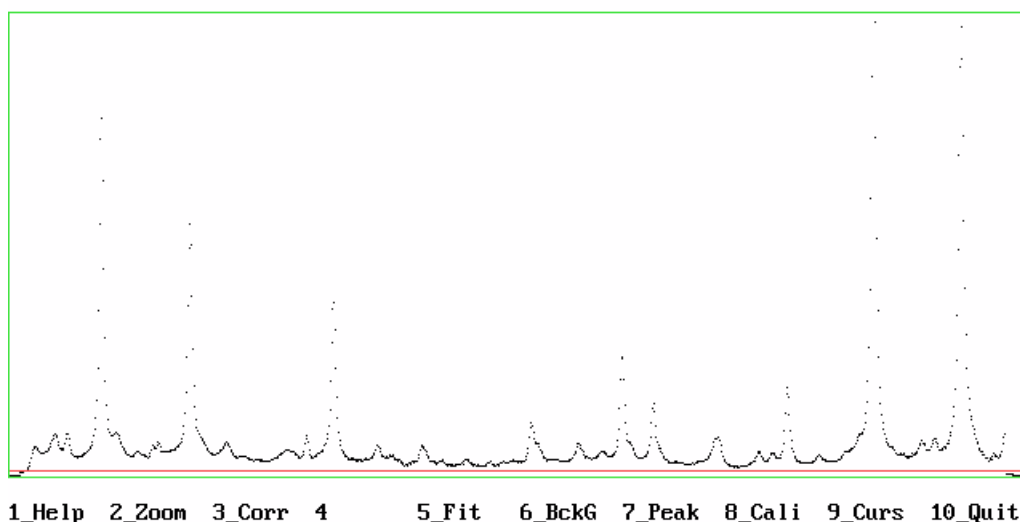


FIG 3.4 – ESPECTRO DEL Zr ENTRE 1997 y 2102 Å

El primero de los programas era el que suministraba el fabricante con el OMA III. Para trabajar con él, realizábamos las medidas con el dispositivo experimental de forma análoga cada vez: se disparaba el láser sobre la muestra y cada cierto número de medidas se movía esta última para que el haz no incidiera siempre sobre el mismo cráter. Este número depende del material, pues no todos se degradan de la misma forma frente al disparo láser, por lo que para algunos materiales como la plata la muestra se movía en

cada ocasión y para otros como el circonio se podía disparar sobre el mismo punto en una segunda ocasión. Como ya indicamos previamente, con este método tratábamos de obtener la mayor reproducibilidad posible.

Es en este momento cuando el ordenador empieza a acumular los datos con el citado programa del OMA III, pero lo hace en un formato distinto al ASCII, por lo que a continuación se requiere de un software capaz de llevar a cabo esta conversión. Son varios los programas que realizan esta operación, pero nosotros hemos empleado el IEEE, el cual devuelve una columna numérica de 1024 valores donde se recoge el número de cuentas en cada canal y que ya puede leer cualquier programa intérprete de ASCII.

Antes del análisis propio de los datos, es posible corregirlos con la eficiencia del detector; este paso se podía hacer automáticamente con el programa EFIOMA, que a partir de la lectura del espectro original y de una tabla de eficiencias normalizada, genera dos archivos que presentan los datos corregidos y las longitudes de onda reales de los mismos.

Otra manera de manejar los datos es hacer antes que nada una transformada de Fourier de los mismos y con ello tratar de evitar lo máximo posible el ruido electrónico inherente a las medidas. Así, lo primero que se obtiene es un valor en el que esa transformada representa el límite hasta donde influye el ruido, valor que posteriormente se introduce como dato en un filtro de paso bajo que limpia la medida espectral.

Tras ello, se puede ya buscar las intensidades y los perfiles de las líneas. Contamos para la tarea con el software desarrollado en esta Cátedra LINEFIT; este programa trabaja con el sistema operativo

DOS o equivalente de tal forma que sus características tan poco exigentes le permiten desarrollarse en cualquier ordenador personal. Funciona completamente desde el teclado con un menú en la pantalla que indica las posibles opciones a realizar. Se muestra, de igual modo, un gráfico que representa al espectro y los ajustes que sobre él se hagan con distinto trazo para distinguirlos.

El objetivo final de LINEFIT es ajustar las líneas espectrales a perfiles de Voigt generados numéricamente (convolución de una gaussiana y una lorentziana) y se puede llevar a cabo simultáneamente sobre un número arbitrario de líneas, lo que permite separarlas suficientemente en resolución. Los parámetros del perfil se pueden variar manualmente durante el proceso de ajuste gracias al control que se ejerce desde los gráficos de la pantalla.

Así pues, una vez grabado el espectro en el LINEFIT, lo primero a realizar es una corrección del mismo y, posteriormente, ya se pueden ajustar las líneas. Para ello, hay que calibrar el espectro dándole referencias de los límites que abarca (proceso explicado en *Longitud de onda real y del monocromador* del apartado 3.4.2) y, luego, mediante la propiedad de zoom, tanto horizontal como vertical, concordar al máximo las líneas con el ajuste. En este punto, es necesario remarcar la propiedad del programa de limitarse a sí mismo, es decir, de no permitir ciertos valores de algunas magnitudes para reflejar con ello la precisión instrumental, circunstancia que se vuelve crítica en la anchura de las líneas, que tan importante es para dictaminar parámetros del plasma como la densidad de electrones.

Las propiedades de las líneas que ofrece LINEFIT son el máximo del pico (canal en que se encuentra, longitud de onda y altura), la intensidad (en número de cuentas), la anchura en canales

(la original y la real deconvolucionada del perfil instrumental) y el porcentaje de perfil gaussiano sobre el lorentziano del ajuste.

Además, también ofrece las posibilidades de restar linealmente el ruido de fondo, buscar e integrar los picos, por líneas con intensidades superiores a un cierto umbral de discriminación y anchuras superiores a cinco canales, y corregir los defectos de píxeles.

Por último, en las figuras 3.5 y 3.6 se observan dos muestras de cómo trabaja LINEFIT; en la primera de ellas, se ve un zoom horizontal de una parte de la figura 3.4 y en la segunda los resultados que ofrece tras el ajuste la línea más intensa de la figura 3.5.

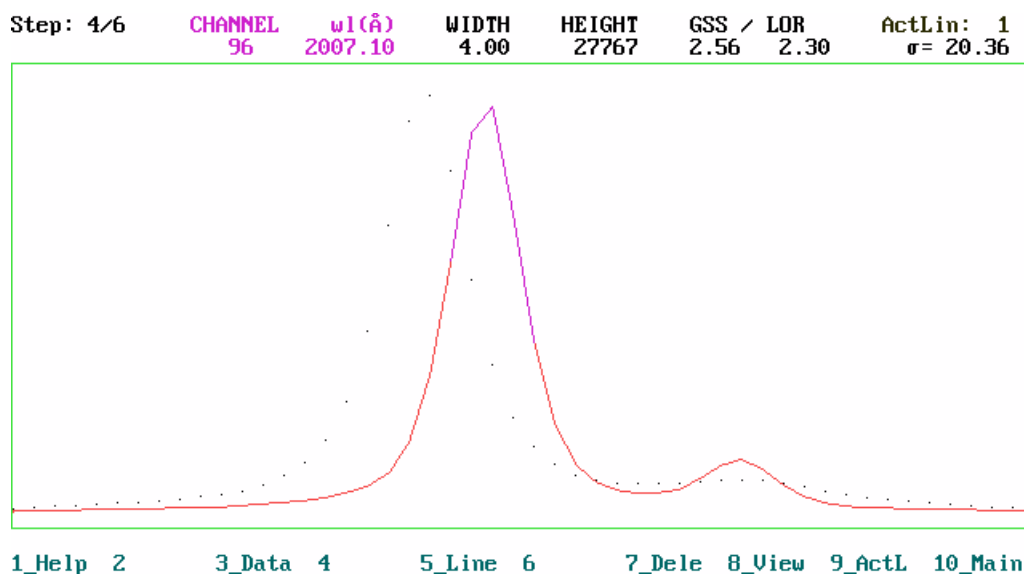


FIG 3.5 – PROCESO DE AJUSTE DE LÍNEAS EN EL Zr

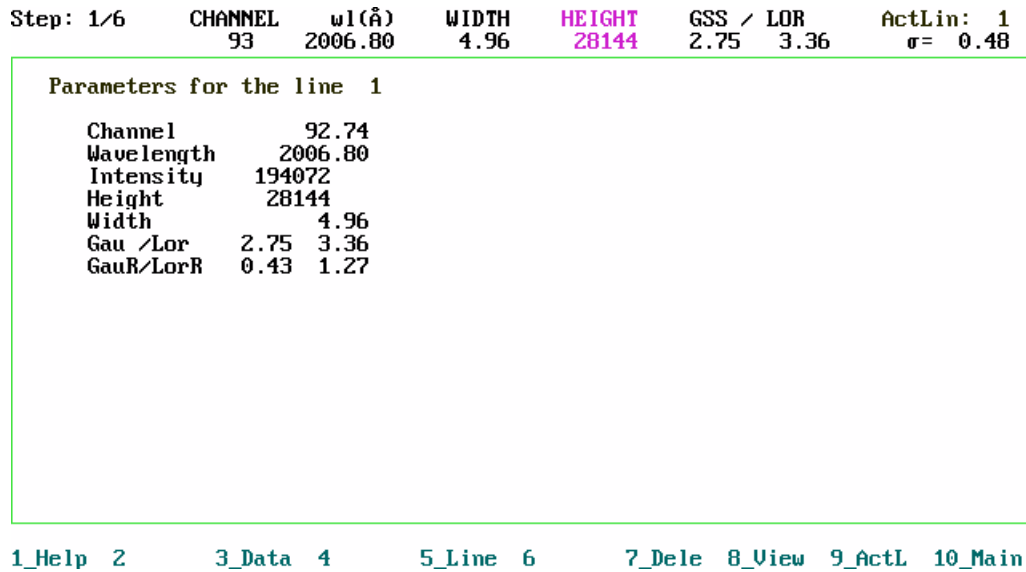


FIG 3.6 – RESULTADOS DEL AJUSTE DE LA FIG. 3.5 PARA LA LÍNEA MÁS INTENSA

3.6 Procedimiento para el cálculo de incertidumbres

Una vez que se han analizado las líneas espectrales de interés y se ha determinado su intensidad relativa ha de determinarse qué error llevan asociadas esas citadas medidas. En nuestro método experimental se pueden llegar a dar tres tipos distintos de incertidumbres:

- Incertidumbre estadística, referentes a los distintos valores que se miden de una misma línea en los distintos experimentos;
- Errores sistemáticos, relativos a la incertidumbre en los experimentos que se deduce del dispositivo experimental; y
- de otras magnitudes, los cuales se han de añadir cuando se emplean para determinar ciertos valores como la probabilidad de transición otras magnitudes deducidas a partir de las características del plasma, como es el caso de la temperatura.

De este modo, para calcular el error que ha de asociarse a un resultado final de, por ejemplo, la probabilidad de transición, se ha de sumar cuadráticamente todos los anteriores errores para obtener así la incertidumbre final, es decir,

$$(\text{Incert. final})^2 = (\text{Incert. sist})^2 + (\text{errores est.})^2 + \Delta T^2 \quad [3.8]$$

Los dos primeros de ellos siempre han de estar presentes y el último, el de la temperatura, sólo ha de sumarse cuando se ha determinado la probabilidad de transición a partir de la temperatura del plasma deducida por un gráfico de Boltzmann (Sección 1.8.2), siendo su valor el que se deduzca del ajuste de mínimos cuadrados.

Además, de la calibración del sistema (Sección 3.4.1) se pudo cuantificar que el valor que ha de emplearse para el error sistemático es del 6%. Éste se deduce del proceso que se siguió para calibrar el sistema antes de que se iniciara cualquier experimento, puesto que, como ya hemos indicado, la calibración con las lámparas de wolframio y de deuterio daba una incertidumbre del 5% y el ajuste del sistema a las líneas conocidas de argón para el solapamiento de ambas calibraciones previas era del 3%.

Nos queda, por tanto, averiguar la incertidumbre estadística de las distintas medidas. Para ello ha de emplearse la fórmula:

$$\Delta I / (n^{1/2}) = [\Sigma(I_{av} - I_i)^2 / (n-1)n]^{1/2} \quad [3.9]$$

en donde I_i se refiere a la intensidad relativa de una misma línea espectral analizada por el programa LINEFIT en cada uno de los distintos experimentos, I_{av} es la media aritmética de la intensidad en esos experimentos y n representa el número de medidas.

4 Procedimientos de cálculo

4.1 Introducción

En este trabajo se hallan probabilidades de transición experimentales que son comparadas con cálculos teóricos para ellas. Una vez determinadas experimentalmente, los cálculos teóricos pueden ayudar a describir la estructura del átomo o ion estudiado, lo que desemboca en poder designar qué esquema de interacción teórico es el más adecuado para un átomo o ion cuando se trabaja con interacción de configuraciones.

Por ello, nos vamos a detener brevemente en los conceptos teóricos que se han utilizado en este trabajo para calcular las probabilidades de transición teóricas que también se aportan.

El proceso matemático de cálculo de los conceptos que aquí se mencionan se ha llevado a cabo mediante un programa de ordenador desarrollado por Cowan (Ref. 23).

4.2 Hamiltoniano de interacción

El hamiltoniano que se ha empleado responde a las interacciones espín-órbita y electrostática residual, desestimando las correspondientes a órbita-órbita o espín-espín por ser más débiles.

4.2.1 Interacción electrostática

El hamiltoniano de interacción electrostática comprende la interacción repulsiva entre cada par de electrones del átomo, y en unidades atómicas se expresa como:

$$H_{\text{elec}} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad [4.1]$$

en donde r_{ij} representa la distancia entre cada par de electrones.

Si evaluamos este hamiltoniano usando funciones de onda en la base de Russell-Saunders o LS y lo desarrollamos, como ya hizo Sobelman (Ref. 76), en función de los símbolos $3j$ y $6j$ del álgebra de Racah, podemos escribir:

$$\langle LSM_L M_S | H_{\text{elec}} | LSM_L M_S \rangle = \sum_k (f_k F^k \pm g_k G^k) \quad [4.2]$$

con F^k y G^k las integrales de Slater-Condon, esto es,

$$F^k(i, j) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_<^k}{r_>^{k+1}} |P_i(r_1)|^2 |P_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad [4.3]$$

$$G^k(i, j) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_<^k}{r_>^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_j(r_1) P_i(r_2) dr_1 dr_2 \quad [4.4]$$

donde $P_i(r)$ son las partes radiales reducidas de la función de onda, es decir, $rR_i(r)$, y f^k y g^k son factores que en el caso de una configuración de dos electrones se expresan en función de los elementos del álgebra de Racah como

$$f^k = (-1)^{l+l'+L} (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \begin{pmatrix} l_1 & l_1 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix} \quad [4.5]$$

$$g^k = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & k \end{Bmatrix} \quad [4.6]$$

Este hamiltoniano de interacción electrostática es, lógicamente, diagonal en la base de Russell-Saunders.

4.2.2 Interacción espín-órbita

El hamiltoniano de interacción espín-órbita se expresa, también en unidades atómicas, como

$$H_{SO} = \sum_i \zeta_i(r_i) l_i s_i \quad [4.7]$$

en donde ζ representa

$$\zeta_i(r_i) = \frac{\alpha^2}{2r} \frac{d}{dr} V_i(r_i) \quad [4.8]$$

El hamiltoniano de espín-órbita también se escribe como

$$H_{SO} = A(L, S) \bar{L} \bar{S} \quad [4.9]$$

siendo $A(L, S)$ la constante de espín-órbita que satisface la relación

$$M_L M_S \sum A(L, S) = \sum_{L, S} \sum_i m_i m_{s(i)} \zeta_i \quad [4.10]$$

Estas sumas se extienden a todos los determinantes de Slater que forman cada término electrostático con unos determinados M_L y M_S . Además, ζ son las integrales de espín-órbita

$$\zeta_{nl} = \frac{\alpha^2}{2} \int_0^\infty \frac{1}{r} \left(\frac{dV}{dr} \right) |P_{nl}(r)|^2 dr \quad [4.11]$$

Esta interacción no es diagonal en la base LS, pero sin embargo, sí lo es en la jj. Recordamos aquí que la aproximación LS consiste en despreciar los elementos de matriz fuera de la diagonal principal.

4.2.3 Acoplamiento intermedio

Sumando los dos hamiltonianos anteriores, esto es, el de interacción electrostática y el de interacción espín-órbita, tenemos la expresión que designa al acoplamiento intermedio y que es la que se ha utilizado en este trabajo para realizar los cálculos.

Como ya se ha indicado anteriormente, sólo la parte de interacción electrostática es diagonal en la base Russell-Saunders, por lo que sólo si ésta es grande frente a la de espín-órbita, podremos disponer de tal propiedad.

Sin embargo, el caso general se aleja de esta aproximación y no dispondremos de una base de funciones de onda puras en la que el hamiltoniano sea diagonal; por tanto, los autovectores del hamiltoniano que describan los estados de energía del átomo serán una combinación lineal de las funciones de la base elegida para la representación.

4.2.4 Interacción de configuraciones

En todo lo expresado hasta el momento, no se ha considerado aún el efecto que sobre los niveles de energía de cada término puede tener la interacción con otros términos provenientes de configuraciones de la misma paridad. Este efecto, aumenta la distancia en energías entre los términos que interaccionan, produciéndose un resultado final de repulsión electrostática entre las configuraciones.

Así, para considerar esta circunstancia, debemos añadir a las interacciones electrostática y espín-órbita de cada configuración ya descritas unos términos en los elementos de matriz que ligan una configuración con otra. De esta forma, se conseguirá dar cuenta de la interacción entre estas configuraciones.

Estos términos no son más que unas integrales que, para el caso de dos configuraciones de dos electrones, la primera expresada como $n_1l_1-n_2l_2$, y la segunda descrita por $n_1'l_1'-n_2'l_2'$, son del tipo

$$R_k(i, j; i', j') = \int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_i(r_1)P_{i'}(r_1)P_j(r_2)P_{j'}(r_2)dr_1dr_2 \quad [4.12]$$

$$R_k(i, j; j', i') = \int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_i(r_1)P_{j'}(r_1)P_j(r_2)P_{i'}(r_2)dr_1dr_2 \quad [4.13]$$

La primera de estas integrales se llama integral directa, y la segunda integral de intercambio. Ambas aparecen en el hamiltoniano con coeficientes α^k , para las directas, y β^k , para las de intercambio; éstos son:

$$\alpha^k = (-1)^{l_2+l_1'+L} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_1'+1)(2l_2'+1)} \begin{pmatrix} l_1 & l_1' & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_2' & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2' & l_1' & k \end{Bmatrix}$$

$$\beta^k = (-1)^{l_1+l_2'} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_1'+1)(2l_2'+1)} \begin{pmatrix} l_1 & l_2' & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_1' & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1' & l_2' & k \end{Bmatrix}$$

Con todo ello, las integrales de Slater-Condon F^k y G^k pueden expresarse en función de las integrales R^k de la forma

$$F^k(i,j) = R^k(i,j;i,j) \quad [4.14]$$

$$G^k(i,j) = R^k(i,j;j,i) \quad [4.15]$$

4.2.5 Ajuste de mínimos cuadrados

Si no nos atenemos únicamente a orbitales calculados para evaluar los valores de las integrales de Slater-Condon y de interacción espín-órbita, es decir, si se utilizan además datos experimentales de los niveles de energía, es posible obtener con mayor exactitud la descripción de estos niveles en acoplamiento intermedio. Para ello, conocido el hamiltoniano de interacción y partiendo de los valores de las integrales F^k , G^k y ζ_{nl} dados, por ejemplo, por un cálculo Hartree-Fock, se pueden ir variando éstos e ir calculando los autovalores del hamiltoniano de energía. En cada paso del proceso, se calcula la desviación cuadrática media de los autovalores obtenidos respecto a las energías experimentales de la configuración y se continúan variando hasta alcanzar una desviación mínima.

Con este método, empleado cuando se conoce un número suficiente de niveles de energía, se consigue reducir la desviación inicial entre los autovalores del hamiltoniano y las integrales de Slater-Condon y de espín-órbita, desde los 500-1000 cm^{-1} hasta menos de los 100 cm^{-1} si los cálculos se han hecho mediante Hartree-Fock. Por lo que este procedimiento de cálculo es el más extendido cuando se cumple la premisa anteriormente escrita de tener un conocimiento de un número suficiente de niveles de energía.

4.2.6 Operadores efectivos

En muchos casos no es posible obtener buenos resultados al intentar realizar un ajuste de mínimos cuadrados como el descrito anteriormente. Esto sucede generalmente cuando los efectos de interacción de configuraciones empiezan a ser apreciables y la aproximación monoconfiguracional comienza a perder validez.

En la mayoría de los casos no es fácil llegar a una solución acertada mediante la introducción en el cálculo de las configuraciones que, a priori, tienden más fuertemente a interactuar dado que, a veces, alguna configuración que interacciona débilmente puede variar sensiblemente los resultados, en especial, aquellos relacionados con las líneas más débiles. De igual modo, sucede también en algunas ocasiones que configuraciones que parecen interactuar fuertemente en los cálculos no lo hacen así en realidad.

Por estas razones, para realizar este tipo de cálculos sería necesario conocer con exactitud todo del esquema de configuraciones que interactúan, lo cual es imposible en la práctica.

Para mejorar la calidad de los cálculos tanto monoconfiguracionales como multiconfiguracionales, se han introducido unos operadores efectivos que añadidos a determinados elementos del hamiltoniano de interacción tienden a simular estos efectos y mejoran, en general, los resultados.

El primero de estos operadores fue introducido por Trees [Ref. 81] y aparece en los términos diagonales del hamiltoniano de interacción en la forma $\alpha L(L+1)$, donde α es el parámetro ajustable y L es el momento angular orbital total. Este operador daría cuenta de efectos de correlación de órbitas, esto es, de interacción órbita-órbita (Cowan, Ref. 23). En su trabajo, Trees encuentra que la inclusión de este parámetro en la configuración d^5s del FeIII reducía la desviación media para 21 niveles experimentales de 857 cm^{-1} a 105 cm^{-1} .

Otro tipo de operadores efectivos que se pueden introducir serían integrales de Slater-Condon ficticias F^k y G^k para valores de k prohibidos con coeficientes f^k y g^k dados por sus expresiones, pero sin tener en cuenta los símbolos $3j$ que son los que seleccionan los posibles valores de k . Estos operadores fueron usados con éxito por Goldschmidt y Starkand [Ref. 32] para configuraciones d^np de varios elementos. Según notación del National Bureau of Standards –en la actualidad NIST– dichos operadores suelen denotarse por D^k y X^k , que representan al operador efectivo directo y de intercambio. Estos operadores pueden simular el efecto de las integrales de Slater-Condon R^k y darían, por tanto, cuenta de efectos de interacción de configuraciones (Cowan, Ref. 23).

Además de estos operadores efectivos, existen algunos otros. Sin embargo, en este trabajo sólo se utilizan los aquí descritos. La interpretación teórica de estos no es a día de hoy muy clara, sin embargo el uso de los mismos es comúnmente aceptado en una base

empírica ya que la mejora en calidad de los resultados justifica su utilización.

4.3 Cálculos ab-initio. Hartree-Fock.

Existen varios métodos de determinar orbitales atómicos y sus energías de ligadura, sin embargo, el más extendido y más exacto es el método consistente de Hartree-Fock. Éste, suele dar resultados que están dentro del 5% respecto a los resultados experimentales, aunque cuando se trabaja con átomos con $Z > 30$, comienzan a aparecer efectos relativistas que hacen que los cálculos se alejen de la realidad, apareciendo diferencias con la experimentación de hasta un 15%. Para evitar esta pérdida de precisión, como veremos más adelante, se introducen términos de corrección relativista en el potencial que solucionan este problema.

Los métodos de Hartree y de Hartree-Fock para la determinación de energías de ligadura y de orbitales atómicos se basa en la aproximación del potencial atómico a un potencial central con simetría esférica del tipo

$$V_i(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r_i} + \sum_j \int \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\bar{\mathbf{r}} \quad [4.16]$$

donde el primer sumando representa la atracción del núcleo y el segundo la repulsión con el resto de los electrones del átomo. Con este potencial, la ecuación de Schrödinger para cada uno de los electrones queda

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i(\mathbf{r}_i)\right)\varphi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad [4.17]$$

formándose de esta manera un sistema de N ecuaciones con N funciones de onda φ_i desconocidas y sus N energías de ligadura ε_i .

El problema se resuelve planteando la ecuación variacional que minimice la energía de ligadura de cada orbital y aplicando un método autoconsistente que utilice la solución de cada paso iterativo como parámetro de entrada en el siguiente, hasta que se alcance una solución estable. Se requiere, no obstante, de un primer dato para empezar a usar el proceso; como este punto de partida se toma a las funciones hidrogenoideas y se realizan las iteraciones hasta alcanzar una solución estacionaria de la ecuación variacional. Hasta aquí sería propiamente el método de Hartree.

El método también es mejorable. Utilizando funciones de onda formadas por determinantes de Slater de los orbitales electrónicos, se consigue introducir el principio de exclusión de Pauli en las ecuaciones; ello, no es más que el método de Hartree-Fock formulado bajo las expresiones:

$$\begin{aligned} &-\frac{1}{2}\nabla_i^2\phi_i(\bar{\mathbf{r}}_1) - \frac{Z}{r_i}\phi_i(\bar{\mathbf{r}}_1) + \sum_{j \neq i} \int d\bar{\mathbf{r}}_2 \frac{|\phi_j(\bar{\mathbf{r}}_2)|^2}{r_{12}}\phi_i(\bar{\mathbf{r}}_1) - \\ &-\sum_{j \neq i} \delta(m_{s(i)}, m_{s(j)}) \int d\bar{\mathbf{r}}_2 \frac{\phi_j^*(\bar{\mathbf{r}}_2)\phi_i(\bar{\mathbf{r}}_2)}{r_{12}}\phi_j(\mathbf{r}_1) = -\varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}_1) \quad [4.18] \end{aligned}$$

La parte de espín queda en el término multiplicado por $\delta(m_{s(i)}, m_{s(j)})$ que se conoce como término de canje y que aparece al utilizar los determinantes de Slater como funciones de onda.

Una vez obtenidos los orbitales se pueden calcular las integrales F^k , G^k y ζ_{nl} y, con ello, determinar los niveles de energía de los diferentes términos electrostáticos del átomo ya que el hamiltoniano de acoplo intermedio se escribe fácilmente en función de estas integrales. Los efectos de interacción de configuraciones se representan con las integrales de interacción directa y de intercambio $R^k(i,j;i',j')$ y $R^k(i,j;j',i')$.

Al utilizar la aproximación de Hartree-Fock, se observa que los valores de las integrales de Slater-Condon calculados con los orbitales obtenidos por esta aproximación son mayores que los datos experimentales, circunstancia que también puede darse en las integrales de interacción espín-órbita. En la práctica, los resultados se mejoran reduciendo a un 80% los valores de las integrales de Slater-Condon. Este porcentaje es un valor típico para átomos neutros e iones de bajo grado de ionización; sin embargo, los valores dados por el cálculo de Hartree-Fock tienden a aproximarse a los valores reales cuando el grado de ionización aumenta.

Todo este procedimiento sólo se puede justificar empíricamente.

4.3.1 Correcciones relativistas.

A todas estas consideraciones hay que añadirle el concepto relativista que hemos mencionado anteriormente. No obstante, como veremos a continuación, ya la interacción espín-órbita es relativista.

La estructura fina es debida a los efectos relativistas que son tratados propiamente por la ecuación de Dirac. Pero como éstos son

pequeños, se puede aproximar la ecuación de Dirac al caso no relativista usando las funciones de Schrödinger como funciones de orden cero en teoría de perturbaciones y quedándose hasta términos v^2/c^2 en la expansión del hamiltoniano de Dirac en potencias de v/c ; estas funciones no son más que aquellas que solucionan la ecuación de Schrödinger, pero con el espín añadido (aunque éste sin interaccionar con la órbita) y factorizado respecto de la parte espacial, esto es

$$\Psi_{n,l,m(l),m(s)} = \Psi_{n,l,m(l)}\chi(m_s) \quad [4.19]$$

Por tanto, además de la energía cinética y el potencial de Coulomb, en la ecuación de Schrödinger hay tres pequeños términos que son los tratados como teoría de perturbaciones a primer orden.

El primer término se deduce de la expresión relativista de la energía total en un campo central:

$$H = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4} + V(r) \quad [4.20]$$

de donde la energía cinética es

$$T = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4} - m_0c^2 \quad [4.21]$$

que desarrollada en serie queda finalmente como

$$T = T_0 - \frac{1}{2m_0c^2}(H_0 - V(r))^2 \quad [4.22]$$

en donde el subíndice cero se refiere al hamiltoniano de Schrödinger y el segundo sumando es la corrección (igual que la que se obtiene

desarrollando la ecuación de Dirac). Evaluando a este último con las funciones de Schrödinger para ver la variación de energía a primer orden

$$\Delta E'_n = -\frac{1}{2m_0c^2} \langle (H_0 - V(r))^2 \rangle \quad [4.23]$$

y haciendo un breve cálculo se llega a

$$\Delta E'_n = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right) \quad [4.24]$$

Este término depende tanto de l como de n y es más pequeño que E_n en un factor $\alpha^2 Z^2 \approx v^2/c^2$.

El segundo término de corrección relativista ya le hemos tratado y aparece al moverse un electrón en un campo eléctrico, que para el caso de campo central su forma general es

$$\vec{E} = \frac{1}{e} \frac{\vec{r}}{r} \frac{dV}{dr} \quad [4.25]$$

Así, si el término de corrección es proporcional a $\vec{s} \cdot (\vec{E} \times \vec{p})$, en donde ya aparece la dependencia con el espín, el resultado de éste al introducir el campo eléctrico es

$$\frac{\hbar^2}{2m_0^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{s} \cdot \vec{l} \quad [4.26]$$

Esta expresión se llama de interacción espín-órbita y se deduce del movimiento orbital relativista de un electrón con espín a través de un

campo eléctrico cuya fuente es la carga nuclear. Se puede estimar introduciendo una interacción magnética como la perturbación

$$H' = -\mu_s \cdot \vec{B} \quad [4.27]$$

donde aparece el campo magnético que sufre el electrón derivado del campo eléctrico y donde $\mu_s = -2\mu_B \vec{s}$. El resultado de [4.26] es el doble del que aparecería en la ecuación de Dirac, lo que se corrige al introducir la precesión de Thomas que considera la carga central total que sufre el electrón. La variación de energía que se obtiene, proceso análogo al explicado para la variación relativista de la masa, para esta corrección se expresa junto a la anterior como

$$\Delta E' + \Delta E'' = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2} \right), \quad j = l \pm \frac{1}{2}, l \neq 0 \quad [4.28]$$

Por último, la tercera corrección relativista sólo se aplica en el caso $l=0$, lo que produce dificultades porque la función de onda no se anula en el origen. Se denomina término de Darwin y no tiene correspondencia clásica y su expresión es:

$$-\frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} e\vec{E} \cdot \nabla \quad [4.29]$$

que da una variación de energía

$$\Delta E''' = \frac{\pi Z e^2 \hbar^2}{2m_0^2 c^2} |\psi(0)|^2, \quad l = 0 \quad [4.30]$$

que es justo, al calcular ψ :

$$\Delta E''' = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n n \quad [4.31]$$

Como la interacción espín-órbita no aparece si l es cero y si l no es cero, el término de Darwin se anula, podemos escribir una expresión final de variación de la energía válida para todo l

$$\Delta E' + \Delta E'' + \Delta E''' = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} E_n \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2} \right), \quad j = l \pm \frac{1}{2}, l \neq 0 \quad [4.32]$$

que origina una energía total

$$\Delta E_{n,j} = \frac{\alpha^2 m_0 e^4 Z^4}{2\hbar^2 n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+1/2} \right) \quad [4.33]$$

Estos cálculos se deducen del átomo de hidrógeno, lo que significa que estos tres efectos relativistas tienen el mismo orden de magnitud. Sin embargo, para átomos multielectrónicos, el término de espín-órbita es el más importante con diferencia, y por eso es el que hemos tratado con anterioridad en más detalle, siendo luego el término de corrección de masa el que se incrementa más para masas atómicas mayores a 30.

4.4 Probabilidad de transición

Podemos expresar la probabilidad de transición en aproximación dipolar eléctrica de un electrón de un estado inicial j a uno final i como

$$A_{ji} = \frac{64\pi^4 \omega^3}{3\hbar c^3 g_j} S_{ji} \quad [4.34]$$

o bien

$$A_{ji} = \frac{2.026 \cdot 10^{18}}{\lambda^3 g_j} S_{ji} \quad \text{s}^{-1} \quad [4.35]$$

con λ la longitud de onda de la transición y g_j el peso estadístico del nivel inicial $(2J_j+1)$. S_{ji} es la fuerza de línea, es decir,

$$S_{ji} = \left| \langle \gamma J \| \bar{D} \| \gamma' J' \rangle \right|^2 \quad [4.36]$$

con $\bar{D} = -e\vec{r}$ el operador dipolar eléctrico y e la carga del electrón. Gracias a la base Russell-Saunders y al álgebra de Racah, para estados puros LSJ podemos escribir mediante la composición de momentos

$$\langle \gamma L S J \| \bar{D} \| \gamma' L' S' J' \rangle = (-1)^{S+L+J'+1} \delta(S, S') \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & 1 \end{Bmatrix} \langle \gamma L \| \bar{D} \| \gamma' L' \rangle$$

expresión [4.37] que al aplicarle el teorema de Wigner-Eckart (Sobelman, Ref. 76) se convierte en

$$\langle \alpha L_c l L \| \bar{D} \| \alpha' L_c' l' L' \rangle = (-1)^{L_c+L+l'+1} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \begin{Bmatrix} l & L & L_c \\ L' & l' & 1 \end{Bmatrix} \langle \alpha l \| D_z \| \alpha' l' \rangle$$

[4.38]

Como además,

$$\langle \alpha l \| D_z \| \alpha' l' \rangle = \langle \alpha l \| z \| \alpha' l' \rangle = (-1)^{l'-l+1} \sqrt{l_{\max}} \int_0^{\infty} r P_{nl}(r) P_{n'l'}(r) dr \quad [4.39]$$

se puede llegar al resultado para la fuerza de línea

$$S_{JJ'} = (2J+1)(2J'+1)(2L+1)(2L'+1) \left\{ \begin{matrix} l & L & L_c \\ L' & l' & 1 \end{matrix} \right\}^2 \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ J' & L' & 1 \end{matrix} \right\}^2 \cdot \left[\sqrt{l_{\max}} \int_0^{\infty} r P_{nl}(r) P_{n'l'}(r) dr \right]^2 \quad [4.40]$$

que nos permite calcular la probabilidad de transición en [4.35].

La parte entre corchetes de [4.40] es la parte radial de la probabilidad de transición, que puede calcularse una vez obtenidos los orbitales de los niveles entre los que tiene lugar la transición, como veremos a continuación. El resto es la parte angular, que se determina mediante los números cuánticos que caracterizan a los niveles.

Si se trabajase con mezcla de configuraciones en la expresión de la fuerza de línea, aparecen tantas partes radiales como diferentes configuraciones se viesan implicadas, con un signo dado por

$$\rho_{ll'} = (-1)^{l'+l_{\max}} \sqrt{l_{\max}} \int_0^{\infty} r P_{nl}(r) P_{n'l'}(r) dr \quad [4.41]$$

4.4.1 Cálculo de la parte radial en la probabilidad de transición

Varios factores afectan a la determinación de la parte radial de la probabilidad de transición, siendo el principal la obtención de unos orbitales adecuados con los que calcular la integral. Generalmente se

suelen utilizar los orbitales resultantes de un cálculo de Hartree-Fock, ya que la autoconsistencia del método garantiza unos buenos resultados.

Además, se pueden usar otros métodos, como el que emplea potenciales paramétricos que, una vez ajustados al átomo en cuestión, se pueden utilizar para resolver la ecuación de Schrödinger numéricamente. Uno de ellos es el potencial de Green (Ref. 72)

$$V(r) = -\frac{1}{r} \left[(Z-1) \frac{1}{H(e^{r/d} - 1) + 1} + 1 \right] \quad [4.42]$$

que está escrito en unidades atómicas y en donde H y d son parámetros que se ajustan para cada átomo.

La parte radial de la probabilidad de transición se puede obtener por integración numérica de la expresión correspondiente una vez obtenidos los orbitales atómicos necesarios. Sin embargo, existen varias formulaciones de la parte radial que son equivalentes entre sí.

La más habitual es la que ya hemos descrito y que se conoce como aproximación longitud, esto es,

$$\rho_{ll'} = \sqrt{l_{\max}} \int_0^{\infty} r P_{nl}(r) P_{n'l'}(r) dr \quad [4.43]$$

Además de ella, existen otras dos formulaciones equivalentes. A saber, la aproximación velocidad

$$\rho_{ll'} = \sqrt{l_{\max}} \frac{1}{E_{nl} - E_{n'l'}} \int_0^{\infty} P_{nl}(r) \left(\frac{dP_{n'l'}}{dr} \pm l_{\max} \frac{P_{n'l'}}{r} \right) dr \quad [4.44]$$

y la aproximación aceleración

$$\rho_{n'l'} = \sqrt{l_{\max}} \frac{Z}{(E_{n'l} - E_{n'l'})^2} \int_0^{\infty} \frac{1}{r^2} P_{n'l}(r) P_{n'l'} dr \quad [4.45]$$

Si los orbitales utilizados en las tres aproximaciones son soluciones de la misma ecuación de Schrödinger radial, el trabajar con una u otra es equivalente. Propiedad que no sucede si en el cálculo numérico de los orbitales se varía el potencial atómico. En la práctica, en los cálculos autoconsistentes de Hartree-Fock no se mantiene un potencial constante para todos los orbitales, sino que éste se varía según exija la convergencia de los cálculos; para saber la bondad de este método, por tanto, es bueno compara la semejanza entre las partes radiales en las diferentes aproximaciones.

No obstante, la obtención de valores precisos de la parte radial por medio de la aproximación aceleración es difícil debido a que se requiere conocer con mucha precisión los orbitales en el origen debido a su dependencia con r^{-2} , por lo que apenas se usa en la práctica.

4.4.2 Cálculos semiempíricos. Aproximación de Coulomb.

Si se utilizan datos conocidos experimentalmente, es posible evaluar la parte radial de la probabilidad de transición. Para ello, se utilizan los valores de la energía de ionización ε_i y se intenta resolver una ecuación de la que resulten los orbitales radiales.

A diferencia de las ecuaciones de Hartree-Fock, en que aparecen ecuaciones acopladas. En este método se usa una ecuación independiente para cada orbital, la cual es

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - \varepsilon_i \right] P_i(r) = 0 \quad [4.46]$$

donde el parámetro ε_i es igual a la diferencia de energía total del átomo (E_a) y la energía del core (E_i).

La aproximación semiempírica consiste pues en tomar el parámetro de energía igual a la energía de ionización experimental. Por ello, la exactitud de la aproximación depende de cuál sea la diferencia entre este parámetro y $|E_a - E_i|$. Dado que el valor utilizado para el parámetro no es, en general, un autovalor de la ecuación, sus soluciones no cumplirán las condiciones de contorno de los orbitales atómicos $P(0)=0$ y $P(\infty)=0$.

En la mayoría de los casos, la integral radial depende fundamentalmente de la parte radial de los orbitales para grandes valores de r , así que la aproximación de Coulomb consiste en calcular dicha integral para esta parte radial de las funciones de onda radiales donde éstas pueden aproximarse con exponenciales.

Los efectos de polarización del core no se tienen en cuenta en esta aproximación por lo que cuando las funciones de onda del electrón óptico y las de los del core se solapan, esta aproximación comienza a fallar y los resultados del método autoconsistente de Hartree-Fock son más apropiados.

El método precisa que los orbitales implicados en el cálculo de la parte radial tengan su parte más importante fuera del core. Es necesario por lo tanto., que los números cuánticos principales de los orbitales sean mayores que el más alto de los números cuánticos de los electrones del core. Además, es necesario que se cumpla $n^* > l + 1/2$ para cualquiera de los orbitales estudiados, con n^* dado por

$$E = -R \frac{z^2}{n^{*2}} \quad [4.47]$$

siendo E la energía de ligadura del orbital y $z=Z-N$ la carga neta que afecta al electrón óptico.

En la práctica, estos cálculos se realizan con un sencillo programa de ordenador que permite obtener rápidamente valores de las partes radiales en esta aproximación.

4.4.3 Cálculo de la parte angular de la probabilidad de transición

La parte angular de la probabilidad de transición se calcula sin más que evaluar los símbolos $6j$ que aparecen en la expresión [4.40] de la fuerza de línea. El acoplamiento intermedio es el caso más general, por lo que si se tienen dos niveles

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_i \alpha_i |L_i S_i J\rangle \\ |\psi'\rangle &= \sum_i \alpha'_i |L'_i S'_i J'\rangle \end{aligned} \quad [4.48]$$

la fuerza de línea se calcula evaluando

$$S_{JJ'} = \left| \sum_i \alpha_i \alpha'_i \langle L_i S_i J \| \bar{D} \| L'_i S'_i J' \rangle \right|^2 \quad [4.49]$$

que resulta

$$S_{JJ'} = \left| \sum \alpha \alpha' \sqrt{(2J+1)(2J'+1)(2L+1)(2L'+1)} \begin{Bmatrix} l & L & L_c \\ L' & l' & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & 1 \end{Bmatrix} \right|^2 \rho_{II'}^2 \quad [4.50]$$

en donde la parte radial es común a todos los términos y el problema se reduce a conocer la composición de las funciones de onda, lo que se resuelve con las autofunciones del hamiltoniano de interacción.

4.5 Determinación experimental de probabilidades de transición

La intensidad de las líneas espectrales es proporcional a la probabilidad de transición según la ecuación

$$I_{ji} = K g_j e^{-E_j/kT} A_{ji} \quad [4.51]$$

siendo K una constante para todas las líneas del mismo espectro.

Como experimentalmente, lo que se mide es la intensidad de las líneas espectrales, esta relación permite la determinación de las probabilidades de transición relativas. Ahora bien, lo que interesa es obtener una escala absoluta, por lo que se puede acudir a varios métodos que expondremos a continuación.

4.5.1 Razones de ramificación

Según [4.51] es necesario conocer la temperatura del plasma y la energía y peso estadístico del nivel superior, así como determinar la constante K. Un primer paso para hallar el valor absoluto de la probabilidad de transición es calcular las razones de ramificación o probabilidades de transición relativas, que indican en qué proporción de intensidades se encuentran todas las líneas que parten de un mismo nivel superior, esto es, que pertenecen al mismo multiplete.

La razón de ramificación de una línea de un multiplete se define como

$$\beta_{ji} = \frac{A_{ji}}{\sum_k A_{jk}} = \frac{I_{ji}}{\sum_k I_{jk}} \quad [4.52]$$

donde el índice k se extiende a todos los posibles niveles de llegada de la transición desde el nivel superior j.

4.5.2 Vidas medias

Si la vida media de los niveles de energía es conocida y está disponible en la literatura, es posible expresar las probabilidades de transición en escala absoluta utilizando las razones de ramificación encontradas experimentalmente.

Dado que la vida media no es más que la inversa de la suma de las probabilidades de transición, es decir,

$$\tau_j = \frac{1}{\sum_k A_{jk}} \quad [4.53]$$

aunando esta expresión con [4.52] se puede llegar a

$$A_{ji} = \frac{I_{ji}}{\sum_k I_{jk}} \frac{1}{\tau_j} = \frac{\beta_{ji}}{\tau_j} \quad [4.54]$$

Cuando no existen datos disponibles de vidas medias puede utilizarse la vida media obtenida mediante alguno de los métodos anteriores, pero esta determinación estará sujeta, lógicamente, a la incertidumbre de los cálculos. Además, las vidas medias se pueden hallar por métodos experimentales totalmente independientes del conocimiento de las probabilidades de transición, como el caso de excitación electrón-fotón (Sánchez, Ref. 72).

4.5.3 Regla de la suma de las fuerzas de línea

De las expresiones [4.35] y [4.51] se puede escribir

$$I_{ji} = K \frac{g_j}{Q(T)} e^{-E_j/kT} \frac{2.026 \cdot 10^{18}}{g_j \lambda_{ji}^3} S_{ji} \quad [4.55]$$

que también se expresa como

$$S_{ji} = K' I_{ji} \lambda_{ji}^3 \quad [4.56]$$

donde K' incluye toda la dependencia en los parámetros del nivel superior que es común a todas las líneas que parten del mismo nivel.

Por otra parte, los símbolos $6j$ del álgebra de Racah tienen la propiedad

$$\sum_{J'} (2J'+1) \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ J' & L' & 1 \end{matrix} \right\}^2 = \frac{1}{2L+1} \quad [4.57]$$

donde la suma se extiende a todos los niveles de la configuración de llegada, por lo que usando [4.40] se puede obtener

$$\sum_i S_{ji} = \frac{2J+1}{2l+1} \rho^2_{II'} \quad [4.58]$$

que se conoce como regla de la suma de la fuerza de línea, y que también se expresa mediante [4.56] como

$$K' = \frac{2J+1}{2l+1} \frac{1}{\sum_k I_{jk} \lambda^3_{jk}} \rho^2_{II'} \quad [4.59]$$

que permite obtener la constante K' y la fuerza de línea.

De esta manera, junto a [4.35] la probabilidad de transición ya se puede escribir como

$$A_{ji} = 2.026 \cdot 10^{18} \frac{1}{2l+1} \frac{I_{ji}}{\sum_k I_{jk} \lambda^3_{jk}} \rho^2_{II'} \quad [4.60]$$

4.5.4 Comparación con otras líneas de probabilidad de transición conocida

En algunos casos no se conoce la intensidad de todas las líneas que llegan a un mismo término, por lo que la regla de la suma no se puede usar. Aún así, si además no existen datos de vidas medias, es posible trasladar los valores de probabilidades de transición relativas a escala absoluta por medio de la comparación de intensidades con otras líneas de probabilidad de transición conocida.

Operando en la expresión [4.51] se puede llegar a

$$\frac{I_{ji}}{I_{kl}} = \frac{g_j}{g_k} \frac{A_{ji}}{A_{kl}} e^{(E_k - E_j)/kT} \quad [4.61]$$

que permite obtener, si se conoce la temperatura del plasma, la probabilidad de transición de una línea en función de su intensidad y la probabilidad de transición e intensidad de otra línea del mismo espectro.

También puede utilizarse la ley de Saha para relacionar líneas de diferentes especies iónicas conocida la temperatura y densidad de electrones del plasma.

4.6 Breve descripción del Código de Cowan

En este apartado, vamos a explicar someramente cómo trabaja el código de Cowan [Ref. 23].

Básicamente, el código emplea tres programas iniciales que están encargados de distintos aspectos:

- RCN, que calcula funciones de onda radiales monoconfiguracionales. Su salida proporciona los valores de la energía E_{av} de la configuración y de las integrales F_k , G_k y ζ necesarias para obtener los niveles de energía.
- RCN2, que calcula integrales radiales multiconfiguracionales, integrales dipolares e integrales de Bessel a raíz de un fichero originado por RCN.
- RCG, que calcula entre otras cosas, a partir de un fichero salida de RCN2, factores angulares, niveles energéticos y probabilidades de transición E1, E2 o M1.

Además de estos programas iniciales, y cuando se desea obtener una mayor precisión, existe un cuarto programa:

- RCE, que permite variar los valores anteriores de RCN y RCN2 para hacer un ajuste de mínimos cuadrados de los niveles energéticos a través de un proceso iterativo. Los nuevos valores ajustados pueden ser de nuevo introducidos como datos en RCG.

En el programa RCN existen cuatro aproximaciones diferentes al método de Hartree-Fock:

- Hartree (H)
- Hartree-Fock-Slater (HFS)
- Hartree más intercambio estadístico (HX)
- Hartree-Fock relativista (HFR)

De todas ellas, la opción que proporciona una mayor eficiencia computacional es HFR.

Los pasos que efectúa el programa se pueden resumir como sigue:

1. Se selecciona la tarjeta con las opciones de entrada

2. RCN calcula las funciones de onda radiales
3. RCN2 calcula las integrales radiales
4. RCG calcula los factores angulares
5. Se completa la solución a los autovectores
6. RCN2 calcula las integrales dipolares
7. RCG calcula las probabilidades de transición
8. RCN2 calcula las integrales de Bessel
9. RCG calcula las fuerzas de oscilador
10. Se calcula la interacción de configuraciones y el fichero específico del ion que se desee en acoplamiento LS

5. Espectrometría óptica del ZrIII

5.1 Introducción

El circonio doblemente ionizado, Zr III, es un miembro de la secuencia isoelectrónica del estroncio. Su configuración en el estado de mínima energía es $[\text{Kr}]4d^2$ y las excitadas son del tipo $4dnl$ o $5snl$. Un primer estudio del mismo lo realizó Kiess en 1956 (Ref. 43).

Este trabajo fue posteriormente revisado y mejorado por Khan et al. (Ref. 42] en 1981, que clasificaron 380 líneas y 137 niveles de energía con un espectrógrafo de incidencia normal de 3 m usando una fuente de descarga condensada.

Más tarde, en 1991 Redfors [Ref. 69] calculó fuerzas de oscilador con el Código de Cowan en modo relativista (HFR) en la región comprendida entre los 1900 y los 3100 Å.

Otros trabajos teóricos fueron los aportados por Malloy et al. [Ref. 50] or Sen y Puri [Ref. 74] en 1978 y 1989 respectivamente. Por su parte, Migdalek y Stanek [Ref. 52] hicieron un estudio de la secuencia isoelectrónica del estroncio en 1993.

En 1997, Reader y Acquista hicieron el trabajo más extenso clasificando 482 líneas y 139 niveles de energía con un espectrógrafo de vacío de incidencia normal de 10.7 m. Sus cálculos se llevaron a cabo con unos parámetros de la energía fijados por Hartree-Fock y un ajuste de mínimos cuadrados (HFR+LSF) de cara a calcular fuerzas

de oscilador y probabilidades de transición, así como el nivel de ionización.

Recientemente, se han detectado líneas del Zr III en el espectro de la estrella de tipo B χ -Lupi gracias al espectrómetro Goddard de alta resolución instalado en el telescopio Hubble (Leckrone, Ref. 48), lo que ha reabierto el interés por el circonio, produciéndose así otros trabajos encaminados al cálculo de fuerzas de oscilador, como el de Charro et al. (Ref. 18), publicado en 1999. En él se calcularon fuerzas de oscilador para algunas transiciones dipolares permitidas en un esquema de acoplamiento LSJ usando el método relativista con defecto cuántico RQDO con y sin polarización explícita del core.

Además, y en este sentido, se puede acudir a las compilaciones que sobre ese experimento han hecho Leckrone [Ref. 48] en 1999 y Morton [Ref. 57] en 2000.

El nuevo interés astrofísico al que nos referíamos llevó a Popović et al [Ref. 61] en 2001 a calcular las anchuras de 30 líneas espectrales del ZrIII por impacto electrónico usando el método semiempírico modificado.

El último trabajo aparecido hasta la fecha es el de Beck y Pan (Ref. 7) de 2004 en el que se calculan fuerzas de oscilador para transiciones que parten desde 4d5p con niveles con J igual a 1. Para ello, se trabajó con el método de interacción de configuraciones en modo relativista con un hamiltoniano *ab initio* –Dirac-Breit–.

En la actualidad, es de gran interés para el estudio de la estructura atómica o para el estudio de datos astrofísicos disponer de unos datos precisos de probabilidades de transición del ZrIII. Por ello, el objetivo de este trabajo es completar y mejorar algunos de los

resultados para probabilidades de transición de las transiciones producidas en este elemento en el aspecto teórico y proveer, sobre todo, de resultados experimentales de probabilidades de transición, dado que, hasta donde nosotros conocemos, no se ha hecho hasta la fecha un estudio similar.

Así, se presentan por primera vez los datos de 120 probabilidades de transición experimentales que parten de los niveles 4d5p and 4d5d del ZrIII. Para ello, se ha realizado un estudio por espectrometría óptica del plasma formado al enfocar un láser sobre óxido de circonio y sobre una aleación de cobre y circonio con distintas proporciones.

También se han medido las razones de ramificación de líneas 4d5d a 4d5p del ZrIII mediante la determinación de la intensidad de emisión de las líneas producidas en el citado plasma. Estos valores relativos de probabilidades de transición se han puesto en escala absoluta mediante el cálculo de vidas medias. A la hora de encontrar las probabilidades de transición para las líneas con nivel superior 4d5p a 4d5s y 4d² se ha trabajado con la temperatura.

Además de la temperatura, se han obtenido otros parámetros del plasma, como la densidad de electrones o el coeficiente de autoabsorción.

5.2 Condiciones experimentales

Ya se han detallado en las secciones anteriores todos los pasos seguidos a la hora de realizar la experimentación, pero repetimos aquí someramente las principales.

Se utilizaron óxido de circonio y aleaciones de cobre y circonio en diferentes proporciones como muestra sobre la que se disparaba el láser. La razón de usar el primer material era la correcta identificación de las líneas, aspecto que es primordial para asegurarse correctamente calibrar los espectros con las líneas más intensas para posteriormente no errar en la medida de las que no lo son tanto. Dado que el circonio reacciona violentamente con el nitrógeno, no se acudió al elemento puro puesto que, en primera instancia, las medidas se llevaron a cabo en aire.

Las aleaciones de cobre y circonio con bajo contenido de circonio se utilizaron para evitar los efectos de la autoabsorción; en particular, se hicieron aleaciones con contenidos en circonio desde el 13% hasta el 2%, comprobándose la invariabilidad de las razones de ramificación para los distintos contenidos.

Los espectros obtenidos se hicieron a 100, 200, 300 y 500 ns de retraso desde la formación del plasma. Las medidas de razones de ramificación se realizaron con los espectros tomados a 300 ns porque para este tiempo las líneas aparecían mucho mejor resueltas que para tiempos menores y más intensas que para 500 ns donde ya empiezan a desaparecer algunas de las líneas más débiles. Presentaba, por tanto, la mejor relación señal-ruido.

La relación de dispersión del sistema variaba entre los 0.103 Å/canal alrededor de los 1900 Å y los 0.098 Å/canal para los 3500 Å. La resolución del sistema es de 0.36 Å en este rango de longitudes de onda; sin embargo, para las líneas que aparecían poco resueltas se obtuvieron espectros en segundo orden de difracción, doblando así la citada resolución. Lógicamente, cuando se trabajó de este modo se emplearon filtros de vidrio para cortar las longitudes de onda menores de 3000 Å.

Para discriminar la posibilidad de solapamiento con otras líneas de cobre se disponía de espectros de este material puro obtenido en condiciones análogas.

La degradación de las muestras no resultó ser excesivamente severa, lo que permitió obtener intensidades muy elevadas con una reproducibilidad muy buena que se incrementó estadísticamente realizando un gran número de espectros.

Por último, los análisis de los espectros fueron ajustados a los perfiles de Voigt con el programa LINEFIT implementado en este Laboratorio de Física Atómica y Molecular.

5.3 Estudio del plasma

Previamente a la determinación de las probabilidades de transición, tanto teóricas como experimentales, vamos a hacer un estudio detallado de los parámetros del plasma. Se comprobará además si el plasma cumple las condiciones de equilibrio termodinámico local y si presenta o no autoabsorción.

5.3.1 Temperatura

En las secciones 1.8.2 y 1.8.4 se describen dos métodos para la determinación de la temperatura y en este apartado se demostrará que ambos métodos son equivalentes. Para ello, se utilizarán los resultados obtenidos en la aleación de cobre y circonio con un 5% de

este último material y con un retardo desde la formación del plasma de 300 ns.

En primer lugar se realiza un gráfico de Boltzmann para varias líneas de CuII de probabilidad de transición conocida [Crespo, Ref. 24] de donde se obtiene un valor de 11300 ± 500 K.

En segundo lugar, se lleva a cabo otro gráfico de Boltzmann, pero esta vez con líneas de ZrIII. El resultado se puede apreciar en la figura 5.1 y se obtiene un valor de 11500 ± 200 K.

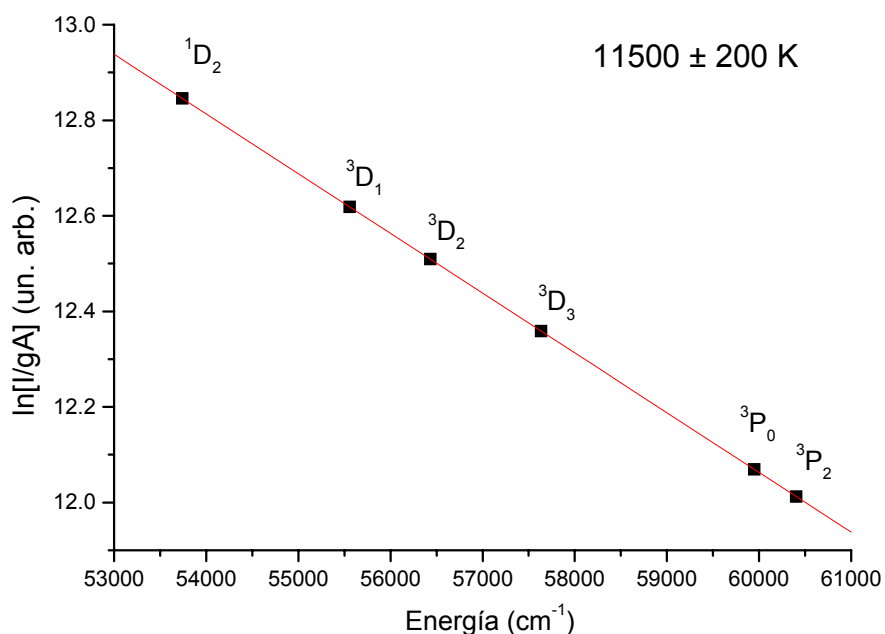


FIG. 5.1 GRÁFICO DE BOLTZMANN PARA EL ZrIII

A pesar de que este resultado es menos fiable que el anterior dado que la diferencia de energías entre los niveles implicados no sobrepasa los 2 eV, hemos querido incluirle como comparación con los otros métodos.

En último lugar, se aplica la ley de Saha a las intensidades de las líneas 2294.04, 2357.43 y 2361.76 Å de ZrII y a las líneas 1939.60, 2448.90 y 2698.34 Å de ZrIII. Se utilizan los valores de Sikström [Ref. 75] de probabilidades de transición para las líneas de ZrII y los valores determinados en este trabajo (Tablas 5.3 y 5.4) para las líneas de ZrIII. En este caso, la temperatura resultó ser 11650 ± 500 K, valor que resulta compatible dentro del error con el determinado con el gráfico de Boltzmann para el CuII y que confirma la compatibilidad de ambos métodos para la determinación de la temperatura.

5.3.2 Densidad de electrones

Como ya se ha indicado en la introducción a este apartado número 5, Popović et al [Ref. 61] calcularon las anchuras de 30 líneas espectrales del ZrIII por impacto electrónico usando el método semiempírico modificado.

Así, para el caso de la línea $4d5p \ ^3P_0 \rightarrow 4d^2 \ ^3P_1$, localizada en los 1937.25 Å del ZrIII si se mide en vacío, el valor que proporcionan para el ensanchamiento Stark es $\omega=0.0314$ Å (FWHM) a una densidad de electrones de 10^{16} cm^{-3} y una temperatura de 10000 K.

En este trabajo, la anchura de dicha línea resultó ser 0.55 Å, lo que conduce a un valor de $1.75 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para la densidad de electrones en la región de máxima emisión del plasma al aplicar la ecuación [1.18] dado que, como ya indicamos, para estos casos el parámetro de ensanchamiento iónico α se toma como cero dado que su peso suele ser menor al 2%.

5.3.3 Composición del plasma

De cara a determinar la proporción de las distintas especies en el plasma se acude a la ecuación de Saha. Así, utilizando la temperatura obtenida en el apartado 5.3.1 y la densidad de electrones en el apartado 5.3.2 podemos concluir utilizando el método expuesto en la Sección 1.8.4 que las especies iónicas se encuentran en las relaciones:

$$\frac{N_{\text{ZrII}}}{N_{\text{ZrI}}} = 30.19 \quad ; \quad \frac{N_{\text{CuII}}}{N_{\text{CuI}}} = 6.30$$

$$\frac{N_{\text{ZrIII}}}{N_{\text{ZrII}}} = 0.03 \quad ; \quad \frac{N_{\text{CuIII}}}{N_{\text{CuII}}} = 1.94 \cdot 10^{-4}$$

Además, la proporción entre iones de cobre y de zirconio es:

$$\frac{N_{\text{CuII}}}{N_{\text{ZrII}}} = 196.88$$

No añadimos la proporción $N_{\text{CuIII}}/N_{\text{ZrIII}}$ dado que no hay datos de probabilidades de transición del CuIII en nuestro margen de trabajo marcado por el sistema experimental para poder hacer el cálculo

5.3.4 Equilibrio termodinámico local

Para que se pueda asegurar la existencia de equilibrio termodinámico local, se ha de cumplir un requisito que ya fue formulado por Thorne (Ref. 80) y que aquí repetimos de nuevo

$$N_e (\text{cm}^{-3}) \gg 1.6 \cdot 10^{12} \sqrt{T(K)} \Delta E^3$$

De esta forma, para una diferencia de energías de 6.42 eV, que es la correspondiente a la transición más energética estudiada, dicho criterio exigiría unas densidades de electrones de $4.62 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ para un retardo de 300 ns. Como nuestra densidad electrónica resulta ser $1.75 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, se puede considerar como cierta la existencia de equilibrio termodinámico local.

5.3.5 Autoabsorción

Como ya vimos, la intensidad total observada es la integral a lo largo de todo el perfil de la línea

$$I(\nu) = I(\nu, T)_p \int_{\nu_0 - \infty}^{\nu_0 + \infty} (1 - e^{-k(\nu)D}) d\nu$$

la cual ha sido calculada numéricamente mediante un programa de ordenador para la mayoría de las líneas estudiadas candidatas a la autoabsorción y se ha obtenido su cociente con el resultado de la evaluación de la aproximación de dicha expresión para plasmas ópticamente delgados.

Los efectos de autoabsorción estimados en este trabajo son la desviación de dicho cociente respecto a su media, siendo el mayor de ellos de un 2%, correspondiente a la línea de 2006.82 Å, por lo que puede considerarse que el plasma es ópticamente delgado.

No obstante, se adjunta la tabla 5.1 donde se puede apreciar el cálculo de la autoabsorción para todas las líneas con una mayor susceptibilidad de ella.

λ	$k(\lambda)$	Cociente	Autoabsorción (%)
1921.29	0.26	0.987	0.59
1936.01	0.45	0.981	1.13
1936.59	0.38	0.984	0.81
1939.60	0.40	0.982	1.32
1940.43	0.19	0.987	0.91
1945.94	0.44	0.981	1.31
1965.56	0.40	0.982	1.07
1986.09	0.35	0.985	0.73
2004.63	0.41	0.981	0.94
2006.82	0.62	0.973	2.01
2060.83	0.22	0.988	0.75
2086.78	0.55	0.980	1.76
2100.28	0.27	0.986	0.83
2102.29	0.33	0.985	0.69
2116.31	0.20	0.988	0.65
2116.62	0.47	0.981	1.53
2139.85	0.13	0.991	0.23
2159.24	0.17	0.989	0.60
2231.01	0.23	0.983	0.78
2287.48	0.01	0.999	0.19
2321.93	0.03	0.998	0.15
2382.66	0.01	0.999	0.13
2406.23	0.02	0.999	0.24
2420.68	0.08	0.993	0.08
2593.70	0.03	0.998	0.13
2628.27	0.05	0.997	0.05
2682.19	0.10	0.991	0.10
2686.32	0.11	0.992	0.21
2690.54	0.06	0.995	0.09
2836.24	0.09	0.992	0.29

Tabla 5.1 ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS DE AUTOABSORCIÓN EN EL PLASMA DE Cu-Zr

5.4 Determinación de las Probabilidades de Transición

Los resultados que presentamos a continuación comprenden las líneas del Zr III que tienen como nivel superior el $4d5p(^2D)$ y el $4d5d(^2D)$. Por tanto, describimos a continuación en la Figura 5.1 el diagrama de Grotrian de los niveles atómicos estudiados entre los que se pueden producir transiciones.

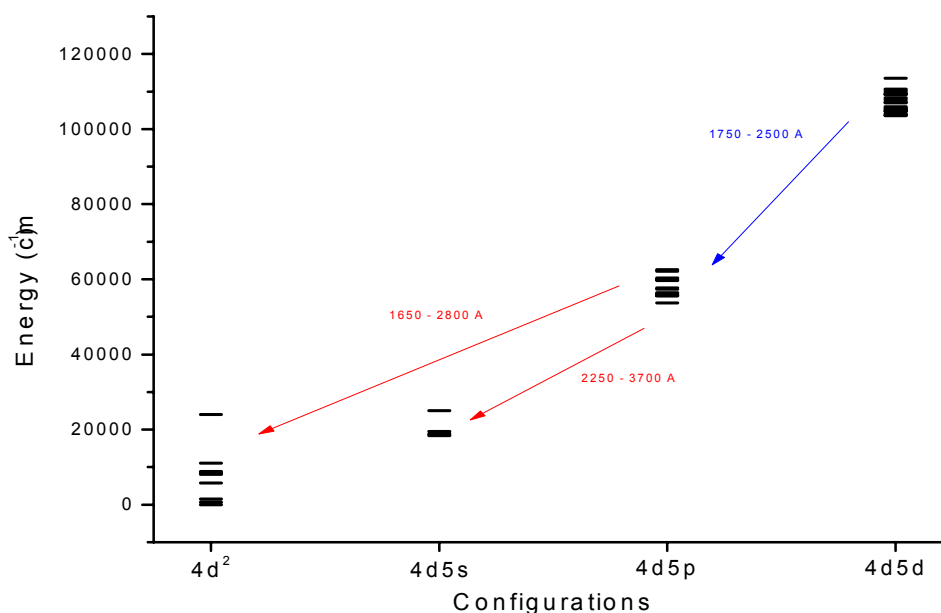


Fig 5.1 – DIAGRAMA DE GROTRIAN PARA NIVELES DEL Zr III ESTUDIADOS

5.4.1 Cálculos

Se ha realizado un cálculo para obtener la descripción del acoplamiento intermedio de las configuraciones en juego del zirconio doblemente ionizado. El cálculo consistió en un método Hartree-Fock

relativista con mezcla de configuraciones y, posteriormente, en un ajuste de los autovalores del hamiltoniano de interacción a los niveles de energía experimentales de las configuraciones $4d^2$, $4d5s$, $4d5p$ y $4d5d$ dados por Reader (ref. 65).

La mezcla de configuraciones para los niveles pares fue $4d^2+4d5s+5s^2+4d6s+4d5d+6p^2$ mientras que para los impares fue $4d5p+5s5p+4d6p+5s6p+4d4f$. Hemos resaltado la configuración $6p^2$, que no es propiamente del ZrIII dado que su energía está ligeramente por encima de la energía de ionización, pero que fue incluida para conseguir una mayor convergencia en los cálculos.

Con ello, los parámetros del cálculo realizado para las configuraciones estudiadas son:

4d ²	E _{av}	7077
	F ² (4d,4d)	50280
	F ⁴ (4d,4d)	32663
	ζ (4d)	421

4d5s	E _{av}	21913
	G ² (4d,5s)	16379
	ζ (4d)	467

4d5p	E _{av}	58603
	F ² (4d,5p)	21233
	G ¹ (4d,5p)	9997
	G ³ (4d,5p)	8185
	ζ (4d)	482
	ζ (5p)	963

4d5d	E _{av}	107091
	F ² (4d,5d)	11155
	F ⁴ (4d,5d)	5213
	G ⁰ (4d,5d)	4620
	G ² (4d,5d)	4319
	G ⁴ (4d,5d)	3356
	ζ (4d)	492
	ζ (5d)	70

Tabla 5.2 VALORES DE LAS INTEGRALES DE SLATER-CONDON Y DE ESPÍN-ÓRBITA RESULTANTES DEL CÁLCULO EN cm⁻¹

Además de la descripción en acoplamiento intermedio de los niveles implicados en las transiciones estudiadas que es necesaria para el cálculo de la parte angular de la probabilidad de transición, se ha determinado la parte radial por medio de un cálculo de Hartree-Fock en aproximación de longitud, la cual se utilizó para la determinación de las probabilidades de transición.

Con todos los datos así calculados se han determinado los valores teóricos de las probabilidades de transición de todas las posibles líneas que parten de todos los niveles superiores de las transiciones estudiadas con la finalidad de calcular sus vidas medias y, con ellas, poner en escala absoluta las probabilidades de transición relativas o razones de ramificación determinadas experimentalmente en este trabajo allá donde fuera posible.

5.4.2 Intensidades relativas

En este trabajo se han medido las intensidades relativas de las líneas que parten de las configuraciones $4d5p$ (2D) Y $4d5d$ (2D) del ZrIII que caen en el rango espectral que abarca el sistema experimental (1900-7000 Å). Estos valores han sido determinados promediando las intensidades obtenidas en ocho espectros; cada una de estas intensidades se determinó como el área cubierta por el perfil de Voigt que mejor ajustaba el perfil de cada línea.

Los experimentos se han llevado a cabo con óxido de circonio primeramente para determinar las líneas y, posteriormente, con aleaciones de Cu y Zr para dictaminar las intensidades relativas. Estas aleaciones comprendieron una composición desde un 13 hasta un 2% de Zr, siendo utilizada la primera de ellas para dictaminar las

intensidades finales y el resto, aleaciones con proporciones de zirconio del 6.5, 5 y 2%, para ir evaluando los efectos de autoabsorción para las líneas más intensas.

Una vez dictaminadas las intensidades relativas, se procedió a pasar esos valores a escala absoluta.

Transformación a escala absoluta para el caso 4d5p

Del nivel superior 4d5p parten muchas líneas intensas que caen fuera de nuestro margen espectral, por lo que para poder pasar a escala absoluta las intensidades relativas no se podían usar las razones de ramificación experimentales, dado que el porcentaje de esas líneas en la familia de transiciones que parten de un mismo nivel era muy elevada como para poder despreciarlo.

Por ello, se trabajó con la temperatura obtenida a raíz del gráfico de Boltzmann para el CuII. Así, lo primero que se hizo fue obtener las probabilidades de transición que partían del nivel del ZrIII 4d5p 3P_0 puesto que sólo eran dos y ambas caían dentro de nuestro régimen de medida. Se pasaron a escala absoluta usando, esta vez sí, las razones de ramificación experimentales y la vida media teórica calculada en este trabajo. A partir de ahí, y para el resto de las líneas provenientes de 4d5p, se obtuvieron las probabilidades de transición experimentales por comparación con la línea ya conocida a 2406.23 Å según la ecuación [4.61].

Los errores experimentales para estas probabilidades de transición han sido estimados como la suma cuadrática de las incertidumbres estadísticas, estimadas alrededor de un 8%, los

errores sistemáticos, calibrados en un 6%, y el error proveniente de la temperatura, un 2%.

Además, la discrepancia final para nuestros cálculos y los resultados experimentales está sobre el 21%, mientras que la diferencia entre las probabilidades de transición experimentales y las reportadas por las distintas referencias oscilan entre el 14% para el trabajo de Beck et al. (Ref. 7) y el 40% para el de Charro et al. (Ref. 18).

Transformación a escala absoluta para el caso 4d5d

Para el caso de las líneas que partían del nivel 4d5d se trabajó con las razones de ramificación experimentales. En este caso, las líneas que caían fuera del margen espectral o bien no se podían medir, eran muy débiles en comparación con el resto, por lo que como su porcentaje en cada conjunto de transiciones provenientes de un mismo nivel era alrededor de un 1%, se despreciaron.

Distintamente al caso 4d5p, los errores experimentales se estimaron únicamente como la suma cuadrática de las incertidumbres estadísticas, estimadas alrededor de un 10%, y los errores sistemáticos, de nuevo en un 6%.

La comparación entre nuestros resultados experimentales y los cálculos arrojan unas diferencias que se sitúan hasta el 36% para algunos de los resultados de Reader et al. (Ref. 65) y hasta el 59% para los de Charro et al. (Ref. 18), quizá debido a la menor intensidad relativa de las líneas. Aún más significativo es el caso entre nuestros valores y los deducidos por Charro et al. para la línea 4d5d (2D) $^3D_3 \rightarrow$

4d5p (²D) ³F₄, que puede deberse a la mezcla de configuraciones del nivel superior con 4d5d ³G₃ y 4d5d ¹F₃.

5.4.3 Resultados finales

En las tablas 5.3 y 5.4 se presentan datos de los artículos de Redfors (Ref. 69), Reader et al. (Ref. 65), Charro et al. (Ref. 18) y Beck et al. (Ref. 7) junto a los obtenidos en esta memoria, tanto teóricos como experimentales.

Redfors calculó fuerzas de oscilador con el Código de Cowan en modo relativista (HFR) en la región comprendida entre los 1900 y los 3100 Å. Para pasar las fuerzas de oscilador a probabilidades de transición se utilizó la conocida expresión:

$$g_{\text{inf}} f = 1.499 \cdot 10^{-8} \lambda^2 g_{\text{sup}} A \quad [5.1]$$

Los valores de Reader se obtuvieron con una técnica expuesta por el mismo autor en otras referencias, Ref. 66 y Ref. 67, mediante el método HFR+LSF y optimizados mediante el programa ELCALC (Ref. 27).

Además, el trabajo de Reader se produjo en vacío, por lo que hubo que pasar las longitudes de onda de las transiciones a aire a fin de poder comparar con nuestros resultados. Para ello, empleamos la fórmula de Cauchy para la dispersión

$$(n - 1)10^7 = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad [5.2]$$

donde n es el índice de refracción y A , B y C son constantes que tienen un valor determinado dependiendo de la temperatura y presión a la que se esté trabajando. Una vez conocido el factor $(n-1)$, la corrección que se debe restar a la longitud de aire en vacío es el resultado de multiplicar $(n-1)$ por la longitud de onda en sí. Las constantes A , B y C se encuentran en la literatura.

Por su parte, Charro et al. calcularon fuerzas de oscilador para algunas transiciones dipolares permitidas en un esquema de acoplamiento LSJ usando el método relativista con defecto cuántico RQDO con y sin polarización explícita del core. De la misma forma que para los datos de Redfors, los resultados de Charro se pasaron a probabilidades de transición mediante la ecuación [5.1].

Lógicamente, la misma expresión se empleó para pasar los valores calculados por Beck y Pan (Ref. 7) con el método de Interacción de Configuraciones en modo relativista.

Por tanto, en la tabla podremos apreciar que se han calculado las probabilidades de transición de todas las transiciones permitidas E1 del Zr III que parten desde niveles 4d5p y 4d5d, un total de 206, de las cuales se han podido detectar y clasificar experimentalmente 120 (hay que tener en cuenta que de las 206 líneas iniciales, 49 se encuentran por debajo de los 1900 Å y nuestro sistema experimental no contaba con la posibilidad de hacer medidas en esa región del ultravioleta). Recalamos aquí de nuevo que esos 120 valores son totalmente inéditos y es la primera vez que se obtienen de modo experimental.

De los resultados, se aprecia una buena concordancia entre los datos de las distintas referencias, sobre todo para los casos de

Redfors, Reader y Beck, y los de este trabajo para las probabilidades de transición.

Señalamos también que los resultados aquí expuestos han sido aceptados para su publicación en la revista *Journal of Quantive Spectra and Radiative Transfer* (2004)

Tabla. 5.3 PROB. DE TRANSICIÓN DE LAS LÍNEAS DESDE 4d5p

Transición		λ	Probabilidades de Transición absolutas (10^8 s^{-1})						
			Exp	Cálculos					
Nivel Sup	Nivel Inf		E.T.	E.T. ^a	Ref 65 ^b	Ref 69 ^c	Ref 18 ^d	Ref 18 ^e	Ref 7 ^f
4d5p (² D) ¹ D ₂	4d ² (³ F) ³ F ₂	1863.97		5.88	6.07	5.29			
	4d ² (³ F) ³ F ₃			0.003					
	4d ² (¹ D) ¹ D ₂	2086.78	16.30 ± 1.12	17.05	16.80	19.74	19.92	17.62	
	4d ² (³ P) ³ P ₂	2231.01	0.10 ± 0.02	0.12	0.13	0.16			
	4d5s (² D) ³ D ₁	2836.24	3.63 ± 0.41	3.13	3.28	2.81			
	4d5s (² D) ³ D ₂	2869.14	2.99 ± 0.43	2.68	2.62	2.28			
	4d5s (² D) ¹ D ₂	3497.90	3.58 ± 0.39	4.05	3.72	3.60	7.91	6.27	
	4d5p (² D) ³ D ₁	4d ² (³ F) ³ F ₂	1797.47		18.43	18.30	19.27	19.62	18.58
4d ² (¹ D) ¹ D ₂		2004.63	0.02 ± 0.01	0.01	0.01				
4d ² (³ P) ³ P ₀		2102.29	1.21 ± 0.24	1.28	1.22	1.58	1.30	1.21	0.88
4d ² (³ P) ³ P ₁		2114.09		0.40	0.36	0.53	0.94	0.90	
4d5s (² D) ³ D ₁		2686.32	7.27 ± 0.71	7.47	7.30	7.51	7.21	5.55	
4d5s (² D) ³ D ₂		2715.82	4.65 ± 0.53	3.84	3.83	3.86			
4d ² (¹ S) ¹ S ₀		3159.95	0.04 ± 0.01	0.04	0.04				
4d5s (² D) ¹ D ₂		3272.66	< 0.17	0.11	0.11	0.09			
4d5p (² D) ³ F ₂		4d ² (³ F) ³ F ₂	1799.35		6.16	6.17	7.31	10.30	9.79
	4d ² (³ F) ³ F ₃	1821.73		0.10	0.03				
	4d ² (¹ D) ¹ D ₂	2006.82	10.14 ± 0.82	10.76	11.40	9.75			
	4d ² (³ P) ³ P ₁	2116.62	0.23 ± 0.03	0.38	0.17	0.22			
	4d ² (³ P) ³ P ₂	2139.85	< 0.12	0.09	0.10				
	4d5s (² D) ³ D ₁	2690.54	9.54 ± 0.94	9.45	8.66	9.87	13.55	10.51	
	4d5s (² D) ³ D ₂	2720.13	2.58 ± 0.29	2.10	2.23	3.06	2.43	1.89	
	4d5s (² D) ³ D ₃	2775.30		0.61	0.71	0.77			
	4d5s (² D) ¹ D ₂	3278.91	2.64 ± 0.31	2.76	2.73	2.05			
4d5p (² D) ³ F ₃	4d ² (³ F) ³ F ₂	1782.68		1.41	1.43	1.45	1.47	1.36	
	4d ² (³ F) ³ F ₃	1804.62		16.47	16.60	17.04	17.21	15.77	
	4d ² (³ F) ³ F ₄	1831.24		0.29	0.37	0.54			
	4d ² (¹ D) ¹ D ₂	1986.09	0.07 ± 0.02	0.06	0.05				
	4d ² (³ P) ³ P ₂	2116.31	0.36 ± 0.04	0.22	0.22	0.33			
	4d ² (¹ G) ¹ G ₄	2220.22		0.05	0.07				
	4d5s (² D) ³ D ₂	2682.19	17.50 ± 1.47	17.34	16.60	17.67	20.40	15.76	
	4d5s (² D) ³ D ₃	2735.82	8.02 ± 0.69	7.98	8.15	8.71			
	4d5s (² D) ¹ D ₂	3223.95	0.20 ± 0.03	0.19	0.19	0.19			
4d5p (² D) ³ D ₂	4d ² (³ F) ³ F ₂	1771.29		1.71	1.54	1.54			
	4d ² (³ F) ³ F ₃	1792.95		29.56	29.50	31.41	31.96	29.05	
	4d ² (¹ D) ¹ D ₂	1971.96		0.02	0.00				
	4d ² (³ P) ³ P ₁	2077.90		2.67	2.49	3.23	2.97	2.78	
	4d ² (³ P) ³ P ₂	2100.28	0.21 ± 0.03	0.21	0.15	0.26			
	4d5s (² D) ³ D ₁	2628.27	4.97 ± 0.48	5.68	5.93	6.38			
	4d5s (² D) ³ D ₂	2656.50	10.61 ± 1.09	10.16	9.74	9.45	11.82	8.98	
	4d5s (² D) ³ D ₃	2709.10	5.12 ± 0.51	4.08	4.05	3.97			
	4d5s (² D) ¹ D ₂	3186.91	0.06 ± 0.01	0.09	0.05				
4d5p (² D) ³ D ₃	4d ² (³ F) ³ F ₃	1764.17		0.73	0.62	0.63			
	4d ² (³ F) ³ F ₄	1789.54		42.55	42.30	44.54	54.37	50.62	
	4d ² (¹ D) ¹ D ₂	1937.15		0.04	0.03				
	4d ² (³ P) ³ P ₂	2060.83	3.22 ± 0.34	3.72	3.42	4.64	5.65	5.34	
	4d ² (¹ G) ¹ G ₄	2159.24	0.34 ± 0.07	0.32	0.33				
	4d5s (² D) ³ D ₂	2593.70	10.11 ± 0.84	9.75	9.95	10.63			
	4d5s (² D) ³ D ₃	2643.82	17.42 ± 1.15	19.16	18.70	18.61	21.38	16.70	
	4d5s (² D) ¹ D ₂	3097.84		0.07					

^a HFR+LSF^b HFR+LSF^c HFR^d RQDO^e RQDO con efectos de polarización en el operador de transición^f RCI

Tabla. 5.3 PROB. DE TRANSICIÓN DE LAS LÍNEAS DESDE 4d5p (cont)

Transición		λ	Probabilidades de Transición absolutas (10^8 s^{-1})						
Nivel Sup	Nivel Inf		Exp	Cálculos					
			E.T.	E.T. ^a	Ref 65 ^b	Ref 69 ^c	Ref 18 ^d	Ref 18 ^e	Ref 7 ^f
4d5p (² D) ³ F ₄	4d ² (³ F) ³ F ₃	1753.74		1.43	1.44	1.47	1.49	1.40	
	4d ² (³ F) ³ F ₄	1778.86		20.50	20.70	20.60	18.97	18.78	
	4d ² (¹ G) ¹ G ₄	2143.71		0.02	0.02				
	4d5s (² D) ³ D ₃	2620.58	33.40 ± 1.91	35.77	35.20	37.79	31.96	25.16	
4d5p (² D) ³ P ₁	4d ² (³ F) ³ F ₂	1674.51		0.49	0.52	0.52			
	4d ² (¹ D) ¹ D ₂	1852.79		1.41	1.32	1.17			
	4d ² (³ P) ³ P ₀	1936.01	2.60 ± 0.25	2.94	2.93	2.95	4.45	4.27	2.58
	4d ² (³ P) ³ P ₁	1945.94	3.39 ± 0.31	3.03	3.01	3.21	3.33	3.17	
	4d ² (³ P) ³ P ₂	1965.56	3.53 ± 0.29	3.66	3.66	3.87	5.44	5.18	
	4d5s (² D) ³ D ₁	2420.68	5.07 ± 0.47	4.88	4.89	4.86	3.31	2.60	
	4d5s (² D) ³ D ₂	2444.61	7.10 ± 0.65	6.48	6.36	6.57	9.49	7.26	
	4d ² (¹ S) ¹ S ₀	2798.69	0.41 ± 0.08	0.27	0.26	0.34			0.19
	4d5s (² D) ¹ D ₂	2886.75	1.14 ± 0.18	0.99	0.91	0.76			
	5s ² (¹ S) ¹ S ₀	8934.25		0.005					
4d5p (² D) ³ P ₀	4d ² (³ P) ³ P ₁	1936.59	4.25 ± 0.38	4.16	4.11	4.27	4.48	4.27	
	4d5s (² D) ³ D ₁	2406.23	4.37 ± 0.51	4.35	4.27	4.28	4.49	3.46	
4d5p (² D) ³ P ₂	4d ² (³ F) ³ F ₂	1656.22		0.05	0.05				
	4d ² (³ F) ³ F ₃	1675.15		0.36	0.42	0.42			
	4d ² (¹ D) ¹ D ₂			0.004					
	4d ² (³ P) ³ P ₁	1921.29	4.48 ± 0.49	4.42	4.32	4.34	5.42	5.42	
	4d ² (³ P) ³ P ₂	1940.43	16.68 ± 1.21	16.49	16.30	16.92	16.83	15.95	
	4d5s (² D) ³ D ₁	2382.66	0.36 ± 0.08	0.37	0.38	0.39			
	4d5s (² D) ³ D ₂	2405.86	4.97 ± 0.45	4.97	5.05	5.15			
	4d5s (² D) ³ D ₃	2448.90	18.12 ± 1.29	15.21	14.90	15.36	17.91	14.02	
4d5s (² D) ¹ D ₂	2832.84	0.47 ± 0.09	0.40	0.39	0.32				
4d5p (² D) ¹ P ₁	4d ² (³ F) ³ F ₂	1609.31		0.16	0.16				
	4d ² (¹ D) ¹ D ₂	1773.29		2.86	2.76	2.38			
	4d ² (³ P) ³ P ₀	1848.83		0.83		0.78			0.49
	4d ² (³ P) ³ P ₁	1858.46		0.43	0.41	0.38			
	4d ² (³ P) ³ P ₂	1876.35		1.49	1.41	1.31			
	4d5s (² D) ³ D ₁	2287.48	0.12 ± 0.02	0.12					
	4d5s (² D) ³ D ₂	2308.12	1.38 ± 0.19	1.73	1.69	1.65			
	4d ² (¹ S) ¹ S ₀	2621.25	2.63 ± 0.20	2.22	2.30	3.07	3.20	3.01	2.04
	4d5s (² D) ¹ D ₂	2698.34	9.17 ± 0.88	9.49	9.21	8.55	10.54	8.25	
5s ² (¹ S) ¹ S ₀	7347.10		0.04					0.03	
4d5p (² D) ¹ F ₃	4d ² (³ F) ³ F ₂			0.002					
	4d ² (³ F) ³ F ₃	1614.73		0.10	0.12				
	4d ² (³ F) ³ F ₄	1636.00		0.32	0.34				
	4d ² (¹ D) ¹ D ₂	1758.53		1.85	2.16	1.97	2.37	2.16	
	4d ² (¹ G) ¹ G ₄	1939.60	50.02 ± 2.47	52.25	51.60	52.33	52.67	51.07	
	4d5s (² D) ³ D ₂	2283.17		0.09	0.07	0.17			
	4d5s (² D) ³ D ₃	2321.93	0.66 ± 0.11	0.67		0.45			
	4d5s (² D) ¹ D ₂	2664.30	25.50 ± 1.96	24.49	22.40	28.38	24.90	19.74	

^a HFR+LSF^b HFR+LSF^c HFR^d RQDO^e RQDO con efectos de polarización en el operador de transición^f RCI

Tabla. 5.4 PROB. DE TRANSICIÓN DE LAS LÍNEAS DESDE 4d5d

Transición		λ	Probabilidades de Transición absolutas (10^8 s^{-1})				
			Exp	Cálculos			
Nivel Sup	Nivel Inf		E.T.	E.T. ^a	Ref 65 ^b	Ref 18 ^d	Ref 18 ^e
4d5d (² D) ¹ F ₃	4d5p (² D) ¹ D ₂	2001.92	46.91 ± 2.29	50.82	47.50	54.10	48.27
	4d5p (² D) ³ F ₂	2081.48	2.34 ± 0.22	2.57	3.58		
	4d5p (² D) ³ F ₃	2104.26		0.22			
	4d5p (² D) ³ D ₂	2120.36		0.37	0.64		
	4d5p (² D) ³ D ₃	2162.15	7.99 ± 0.65	7.21	8.00		
	4d5p (² D) ³ F ₄	2177.97		0.01			
	4d5p (² D) ³ P ₂	2312.69		0.29	0.32		
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2438.63	16.18 ± 1.13	14.23	13.80	10.10	8.97
4d5d (² D) ³ D ₁	4d5p (² D) ¹ D ₂	1996.30	0.87 ± 0.08	0.90	0.57		
	4d5p (² D) ³ D ₁	2077.90		22.61		14.37	12.05
	4d5p (² D) ³ F ₂	2072.96		0.18		1.01	0.75
	4d5p (² D) ³ D ₂	2114.05		5.70	5.94	4.63	4.10
	4d5p (² D) ³ P ₁	2270.70	0.81 ± 0.08	0.87	0.56	0.54	0.62
	4d5p (² D) ³ P ₀	2283.56	1.68 ± 0.15	1.54	1.42	1.41	1.54
	4d5p (² D) ³ P ₂	2304.11		0.003		0.20	0.17
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2394.94		0.10			
4d5d (² D) ³ D ₂	4d5p (² D) ¹ D ₂	1981.05	2.69 ± 0.22	2.11	1.89		
	4d5p (² D) ³ D ₁	2061.42	7.70 ± 0.67	7.55	7.35	4.71	4.29
	4d5p (² D) ³ F ₂	2058.95		0.02	0.12	0.18	0.14
	4d5p (² D) ³ F ₃	2077.56		0.01		3.35	2.81
	4d5p (² D) ³ D ₂	2096.96	24.19 ± 1.89	29.60	29.10	20.48	18.21
	4d5p (² D) ³ D ₃	2137.82	6.27 ± 0.52	6.41	6.40	4.80	3.98
	4d5p (² D) ³ P ₁	2250.98	4.86 ± 0.44	4.74	4.51	6.32	4.74
	4d5p (² D) ³ P ₂	2282.92		0.11		3.01	2.69
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2380.60		0.30	0.26		
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2407.75		0.01			
4d5d (² D) ³ G ₃	4d5p (² D) ¹ D ₂	1960.60	16.83 ± 1.30	10.30	12.20		
	4d5p (² D) ³ F ₂	2036.87	38.08 ± 2.00	45.57	26.30	32.96	24.92
	4d5p (² D) ³ F ₃	2058.67	5.32 ± 0.49	5.53	6.50	6.39	5.40
	4d5p (² D) ³ D ₂	2074.06	9.02 ± 0.81	8.78	11.20		
	4d5p (² D) ³ D ₃	2114.04		6.27	14.90		
	4d5p (² D) ³ F ₄	2129.13		0.06		0.06	0.05
	4d5p (² D) ³ P ₂	2257.74	2.88 ± 0.24	1.99	4.28		
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2377.61		0.06			
4d5d (² D) ³ D ₃	4d5p (² D) ¹ D ₂	1951.19		0.01	0.86		
	4d5p (² D) ³ F ₂	2026.71	19.17 ± 1.51	17.05	33.30		
	4d5p (² D) ³ F ₃	2048.30		0.52		0.42	0.36
	4d5p (² D) ³ D ₂	2063.54	2.45 ± 0.23	2.46		4.31	
	4d5p (² D) ³ D ₃	2103.10	36.48 ± 2.71	35.69	25.30	28.51	25.34
	4d5p (² D) ³ F ₄	2118.04	0.99 ± 0.10	0.08		3.35	2.94
	4d5p (² D) ³ P ₂	2245.26	9.31 ± 0.83	9.25	5.93	6.09	6.29
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2363.79	5.59 ± 0.52	6.38	6.12		
4d5d (² D) ³ G ₄	4d5p (² D) ³ F ₃	2035.36	84.25 ± 4.1	85.59	84.00	99.20	84.54
	4d5p (² D) ³ D ₃	2089.46	11.77 ± 0.75	10.12	10.90		
	4d5p (² D) ³ F ₄	2104.21	3.09 ± 0.30	3.73	3.66	4.34	3.93
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2346.58	0.50 ± 0.06	0.54	0.57		

^a HFR+LSF^b HFR+LSF^d RQDO^e RQDO con efectos de polarización en el operador de transición

Tabla. 5.4 PROB. DE TRANSICIÓN DE LAS LÍNEAS DESDE 4d5d (cont)

Transición		λ	Probabilidades de Transición absolutas (10^8 s^{-1})				
			Exp	Cálculos			
Nivel Sup	Nivel Inf		E.T.	E.T. ^a	Ref 65 ^b	Ref 18 ^d	Ref 18 ^e
4d5d (² D) ¹ P ₁	4d5p (² D) ¹ D ₂	1925.94		0.57	0.85		
	4d5p (² D) ³ D ₁	2001.82		0.08			
	4d5p (² D) ³ F ₂	1999.48	9.01 ± 0.82	10.27	9.41		
	4d5p (² D) ³ D ₂	2035.32		0.04			
	4d5p (² D) ³ P ₁	2180.10	1.54 ± 0.14	1.07	1.53		
	4d5p (² D) ³ P ₀	2191.97	5.49 ± 0.49	5.84	5.23		
	4d5p (² D) ³ P ₂	2211.89	0.59 ± 0.06	0.54	0.61		
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2301.47	13.05 ± 0.96	11.73	11.90	11.71	10.58
4d5d (² D) ³ S ₁	4d5p (² D) ¹ D ₂	1874.26		0.02			
	4d5p (² D) ³ D ₁	1946.03		0.06			
	4d5p (² D) ³ F ₂	1943.82		0.04			
	4d5p (² D) ³ D ₂	1977.65		0.002			
	4d5p (² D) ³ P ₁	2114.09		7.95		7.61	6.72
	4d5p (² D) ³ P ₀	2125.24	4.16 ± 0.37	3.89	3.65	3.69	3.25
	4d5p (² D) ³ P ₂	2143.97	13.79 ± 1.21	13.33	13.10	12.34	11.61
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2228.02	6.24 ± 0.54	6.50	6.55		
4d5d (² D) ³ F ₂	4d5p (² D) ¹ D ₂	1864.76		9.10	9.59		
	4d5p (² D) ³ D ₁	1935.80	34.35 ± 0.16	32.85	32.90	37.92	32.04
	4d5p (² D) ³ F ₂	1933.62	15.32 ± 0.81	14.93	14.50	16.06	9.81
	4d5p (² D) ³ F ₃	1953.26	2.92 ± 0.28	2.17	2.14	2.08	1.84
	4d5p (² D) ³ D ₂	1967.11	4.74 ± 0.39	4.80	4.27	4.31	3.97
	4d5p (² D) ³ P ₁	2102.06		0.01			
	4d5p (² D) ³ P ₂	2131.59		0.19			
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2214.66		0.15	0.18		
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2238.12	1.46 ± 0.13	1.06	1.28		
	4d5d (² D) ³ F ₃	4d5p (² D) ¹ D ₂	1846.28		0.05		
4d5p (² D) ³ F ₂		1912.65		0.32	0.61	1.09	0.85
4d5p (² D) ³ F ₃		1931.86	31.18 ± 1.66	34.30	34.10	26.28	22.52
4d5p (² D) ³ D ₂		1945.42	53.51 ± 2.07	50.36	49.80	58.17	47.59
4d5p (² D) ³ D ₃		1980.53	2.54 ± 0.22	2.88	2.55	3.10	2.38
4d5p (² D) ³ F ₄		1993.78	3.99 ± 0.30	3.87	3.82	3.02	2.72
4d5p (² D) ³ P ₂		2106.14		0.003			
4d5p (² D) ¹ F ₃		2210.08		0.006			
4d5d (² D) ³ F ₄		4d5p (² D) ³ F ₃	1913.54	3.95 ± 0.30	3.03	3.45	2.68
	4d5p (² D) ³ D ₃	1961.28	72.52 ± 2.82	72.52	71.40	78.91	65.56
	4d5p (² D) ³ F ₄	1974.27	36.48 ± 1.51	38.53	38.00	36.97	32.35
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2186.14		0.002			
4d5d (² D) ³ P ₀	4d5p (² D) ³ D ₁	1865.20		2.50	2.28		
	4d5p (² D) ³ P ₁	2019.06	5.63 ± 0.52	5.72	5.68	5.89	5.40
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2122.74	0.72 ± 0.07	0.62	0.52		
4d5d (² D) ¹ D ₂	4d5p (² D) ¹ D ₂	1797.18		8.16	8.77	10.33	9.60
	4d5p (² D) ³ D ₁	1863.10		0.04			
	4d5p (² D) ³ F ₂	1861.05		8.85	9.96		
	4d5p (² D) ³ F ₃	1879.24		1.64	1.61		
	4d5p (² D) ³ D ₂	1892.09		0.46			
	4d5p (² D) ³ D ₃	1925.27	2.16 ± 0.20	2.12	1.85		
	4d5p (² D) ³ P ₁	2016.57	7.67 ± 0.66	7.82	7.50		
	4d5p (² D) ³ P ₂	2043.74	5.42 ± 0.49	5.96	4.87		
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2119.99	12.99 ± 1.79	11.60	13.00	12.91	12.02
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2141.48	2.12 ± 0.19	1.77	2.83	2.85	2.44

^a HFR+LSF^b HFR+LSF^d RQDO^e RQDO con efectos de polarización en el operador de transición

Tabla. 5.4 PROB. DE TRANSICIÓN DE LAS LÍNEAS DESDE 4d5d (cont)

Transición		λ	Probabilidades de Transición absolutas (10^8 s^{-1})				
			Exp	Cálculos			
Nivel Sup	Nivel Inf		E.T.	E.T. ^a	Ref 65 ^b	Ref 18 ^d	Ref 18 ^e
4d5d (² D) ³ P ₁	4d5p (² D) ¹ D ₂	1786.62		0.02			
	4d5p (² D) ³ D ₁	1851.69		0.39	0.31		
	4d5p (² D) ³ F ₂	1849.69		0.69			
	4d5p (² D) ³ F ₃	1880.32		5.40	4.85	7.40	6.87
	4d5p (² D) ³ P ₁	2003.24	3.35 ± 0.31	3.25	3.25	3.59	2.84
	4d5p (² D) ³ P ₂	2013.26	4.45 ± 0.40	4.78	4.79	23.87	18.93
	4d5p (² D) ³ P ₂	2030.05	11.01 ± 0.87	11.89	11.40	12.14	10.52
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2105.26	0.60 ± 0.06	0.60	0.58		
4d5d (² D) ³ G ₅	4d5p (² D) ³ F ₄	2070.37	129.75 ± 3.55	118.10	117.00	127.46	107.85
4d5d (² D) ¹ G ₄	4d5p (² D) ³ F ₃	1832.43		1.69	1.84		
	4d5p (² D) ³ D ₃	1876.20		0.01			
	4d5p (² D) ³ F ₄	1888.08		0.27			
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2080.92	96.68 ± 4.55	97.11	99.80	113.23	98.14
4d5d (² D) ³ P ₂	4d5p (² D) ¹ D ₂	1769.61		1.64	1.47		
	4d5p (² D) ³ F ₂	1831.51		1.58	1.43		
	4d5p (² D) ³ D ₁	1833.47		0.01		0.19	0.17
	4d5p (² D) ³ F ₃	1849.15		0.18			
	4d5p (² D) ³ D ₂	1863.54		0.15		1.73	1.63
	4d5p (² D) ³ D ₃	1893.68		4.19	3.74	6.77	5.34
	4d5p (² D) ³ P ₁	1981.93	2.13 ± 0.18	1.43	1.72	2.29	2.50
	4d5p (² D) ³ P ₂	2008.18	21.84 ± 1.29	23.90	24.50	24.81	23.16
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2081.74	10.12 ± 0.67	11.02	10.20		
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2102.47	1.23 ± 0.11	1.13	1.39		
4d5d (² D) ¹ S ₀	4d5p (² D) ³ D ₁	1725.52		0.07			
	4d5p (² D) ³ P ₁	1856.35		0.50	0.43		
	4d5p (² D) ¹ P ₁	1943.64	7.40 ± 0.54	7.38	7.43	7.95	7.42

^a HFR+LSF^b HFR+LSF^d RQDO^e RQDO con efectos de polarización en el operador de transición

5.5 Vidas medias

Como hemos indicado anteriormente, en los cálculos se obtuvieron valores para las vidas medias de cara a poder utilizarlos posteriormente junto a las razones de ramificación experimentales dado que no se disponía de datos acerca de las citadas vidas medias en la literatura.

Por ello, los adjuntamos aquí en la tabla 5.5.

Nivel	τ (ns)	Nivel	τ (ns)
4d5d (² D) ¹ F ₃	0.92	4d5p (² D) ¹ D ₂	1.52
4d5d (² D) ³ D ₁	0.94	4d5p (² D) ³ D ₁	0.95
4d5d (² D) ³ D ₂	0.98	4d5p (² D) ³ F ₂	1.55
4d5d (² D) ³ G ₃	0.89	4d5p (² D) ³ F ₃	1.59
4d5d (² D) ³ D ₃	0.98	4d5p (² D) ³ D ₂	0.92
4d5d (² D) ³ G ₄	0.90	4d5p (² D) ³ D ₃	0.92
4d5d (² D) ¹ P ₁	1.00	4d5p (² D) ³ F ₄	1.56
4d5d (² D) ³ G ₅	0.93	4d5p (² D) ³ P ₁	1.24
4d5d (² D) ³ S ₁	0.95	4d5p (² D) ³ P ₀	1.18
4d5d (² D) ³ F ₂	0.77	4d5p (² D) ³ P ₂	1.18
4d5d (² D) ³ F ₃	0.76	4d5p (² D) ¹ P ₁	1.55
4d5d (² D) ³ F ₄	0.79	4d5p (² D) ¹ F ₃	0.88
4d5d (² D) ³ P ₀	1.13		
4d5d (² D) ¹ D ₂	1.03		
4d5d (² D) ³ P ₁	1.11		
4d5d (² D) ¹ G ₄	0.91		
4d5d (² D) ³ P ₂	1.11		
4d5d (² D) ¹ S ₀	1.26		

Tabla 5.5 VIDAS MEDIAS CALCULADAS EN ESTE TRABAJO (HFR+LSF)

6. Espectrometría óptica del CdII

6.1 Introducción

El cadmio ionizado, CdII, es un miembro de la secuencia isoelectrónica de la plata y tiene una configuración en el estado de mínima energía $[\text{Kr}]4d^{10}5s$ y las excitadas son del tipo $4d^{10}nl$ o $4d^95snl$. Es un elemento que ha sido ampliamente estudiado, pero principalmente en lo referente a la medida de las vidas medias y no tanto en la determinación directa experimental de las probabilidades de transición. Por ello, estos trabajos se han centrado principalmente en las transiciones resonantes. Además, un interés teórico se produjo a partir de los años 1960 en trabajar en las propiedades de los elementos con un solo electrón de valencia fuera del core.

Las propiedades radiativas del cadmio ionizado son también de mucho interés como base para trabajar con fuentes de luz como pueden ser los láseres de vapor. Las referencias sobre un primer estudio, todos ellos centrados en las vidas medias, sobre el cadmio conducen a Miles y Wiese [Ref. 54], al que siguieron otros realizados por Koenig y Ellet (Ref. 45) con una técnica de decaimiento espacial, King y Stockbarger (Ref. 44), Bieniewski (Ref. 10) y Moise (Ref. 55) haciendo el estudio en absorción, Webb y Messinger (Ref. 83) por excitación de electrones o Matland et al. (Ref. 51) y Byron et al. (Ref. 14) por excitación óptica.

Un estudio meramente teórico de probabilidades de transición fue el realizado por Garstang (Ref. 31).

Posteriormente, aparecieron los trabajos, también de vidas medias, de Baumann y Smith (Ref. 6) con una técnica de desplazamiento de fase, de Schaefer (Ref. 73) con el *invertron* Holzberlein como fuente y el método de coincidencia retardada, de Andersen y Sorensen (Ref. 1) y Rambow y Schearer (Ref. 64) a través del efecto Hanlé o de Andersen et. al (Ref. 2) con el campo cero.

Cheng y Kim (Ref. 19) estudiaron las energías de excitación y las fuerzas de oscilador con el método Hartree-Fock relativista, mientras que Chichkov y Shevelko (Ref. 20) abarcaron tanto las fuerzas de oscilador, como las probabilidades de transición y las secciones eficaces de fotoionización con la aproximación de un electrón con polarización del core por un campo externo eléctrico monocromático. Otro trabajo teórico de fuerzas de oscilador es el de Lavin et. al (Ref. 47) utilizando el método relativista de defecto orbital RDDO o los de Warner et. al (Ref. 82), Bieron et al (Ref. 11) y Hibbert (Ref. 38).

Debido a los hallazgos astronómicos del espectrómetro de alta resolución Goddard (GHRS) en el telescopio Hubble se produjeron estudios como el de Cardelli et. al (Ref. 17) o el de Popović et. al (Ref. 62) centrado en las anchuras Stark de líneas de interés astrofísico.

Así, la mayoría de los datos disponibles para las probabilidades de transición son resultado de los cálculos realizados a partir de las medidas de vidas medias.

Por tanto, es el propósito de este trabajo sobre el cadmio aportar nuevos datos experimentales sobre las probabilidades de transición habiéndolas medido directamente y, así, servir de comparación para los estudios anteriores. De esta forma, la investigación se dividió en dos partes; la primera de ellas se centró en

las probabilidades de transición de los niveles más bajos y la segunda estudió los niveles superiores. El motivo de ello fue la colaboración que se presentó para realizar un estudio más extenso junto al Instituto de Física del Estado Sólido de Sofía (Bulgaria) y la Universidad de Lünd (Suecia) sobre las vidas medias y las probabilidades de transición del Cd II. Dado que medir vidas medias en niveles que no estén suficientemente poblados es complicado, el trabajo se centró, como hemos indicado, en las propiedades radiativas de los estados más bajos.

Así, se presentan los datos de 48 probabilidades de transición experimentales, de las cuales 38 no han sido publicadas hasta la actualidad. Las 10 restantes –las que tienen como origen los niveles $5p(^1S)$, el $5d(^1S)$, el $6s(^1S)$ y el $4d^95s(^2D)$ –, algunas resonantes, son parte del trabajo conjunto anteriormente citado. Para ello, se ha realizado un estudio por espectrometría óptica del plasma formado al enfocar un láser sobre cadmio puro y sobre una aleación de cinc y cadmio en distintas proporciones.

Aunque se han medido las razones de ramificación de las líneas allá donde era posible mediante la determinación de la intensidad de emisión de las líneas producidas en el citado plasma, estos valores relativos de probabilidades de transición se han puesto en escala absoluta mediante la regla de suma. No obstante, para aquellas transiciones que ellas sola formaban todo el conjunto de transiciones posibles de un nivel superior se ha trabajado con la temperatura.

Además de la temperatura, se han obtenido otros parámetros del plasma, como la densidad de electrones o el coeficiente de autoabsorción.

De los resultados que siguen, se aprecia una buena concordancia entre los datos de las distintas referencias.

6.2 Condiciones experimentales

En las secciones anteriores ya se han descrito todos los pasos seguidos a la hora de realizar la experimentación, pero nos detendremos en este punto en algunos referentes al caso particular del trabajo con cadmio.

Cadmio puro y aleaciones de zinc y cadmio en diferentes proporciones se utilizaron como muestra sobre la que se disparaba el láser. Como en el caso del zirconio, la causa de usar el primer material era la correcta identificación de las líneas, aspecto que es primordial para asegurarse correctamente calibrar los espectros con las líneas más intensas para posteriormente no errar en la medida de las que no lo son tanto.

Para evitar los efectos de la autoabsorción se utilizaron las aleaciones de zinc y cadmio con bajo contenido de cadmio; así, se hicieron aleaciones con contenidos en cadmio desde el 20% hasta el 2%, comprobándose la invariabilidad de las razones de ramificación para los distintos contenidos.

Los espectros obtenidos se hicieron a 100, 200, 300 y 500 ns de retraso desde la formación del plasma. La mejor relación señal-ruido se encontraba esta vez en los 300 ns, por lo que el análisis de los espectros se realizó en este tiempo.

La relación de dispersión del sistema variaba entre los 0.103 Å/canal alrededor de los 1900 Å y los 0.089 Å/canal para los 5400 Å. La resolución del sistema es de 0.36 Å en este rango de longitudes de onda; sin embargo, se obtuvieron espectros en segundo orden de difracción, doblando así la citada resolución, debido a las distintas sospechas de solapamiento de nuestras líneas de interés con oras del zinc. Lógicamente, cuando se trabajó de este modo se emplearon filtros de vidrio para cortar las longitudes de onda menores de 3000 Å.

Lógicamente, para discriminar la posibilidad de este solapamiento con líneas de zinc se disponía de espectros de este material puro obtenido en condiciones análogas.

La degradación de las muestras no resultó ser excesivamente severa, lo que permitió obtener intensidades muy elevadas con una reproducibilidad muy buena que se incrementó estadísticamente realizando un gran número de espectros.

Por último, los análisis de los espectros fueron ajustados a los perfiles de Voigt con el programa LINEFIT y su posterior cálculo con las técnicas descritas en la sección anterior.

6.3 Estudio del plasma

A partir de este punto y antes de llegar a los resultados para las probabilidades de transición tanto por métodos de cálculo como por procedimientos experimentales, vamos a determinar las distintas características del plasma. Con ello, nos aseguraremos si estamos en equilibrio termodinámico local, si el plasma es ópticamente delgado y

evaluaremos así mismo los efectos de la autoabsorción, estando ésta muy presente al estudiarse líneas resonantes.

6.3.1 Temperatura

Describimos a continuación los métodos empleados para obtener la temperatura del plasma. Lo primero que se hizo fue un gráfico de Boltzmann a los niveles del CdII para las medidas realizadas a 300 ns de retardo y en la aleación al 5% de contenido en cadmio para los niveles más bajos, esto es, $5p(^1S)$, el $5d(^1S)$, el $6s(^1S)$, el $4d^9 5s(^2D)$. El mismo se puede apreciar en la figura 6.1 y de la pendiente de la gráfica se desprende que la temperatura del plasma es de 15500 ± 1800 K.

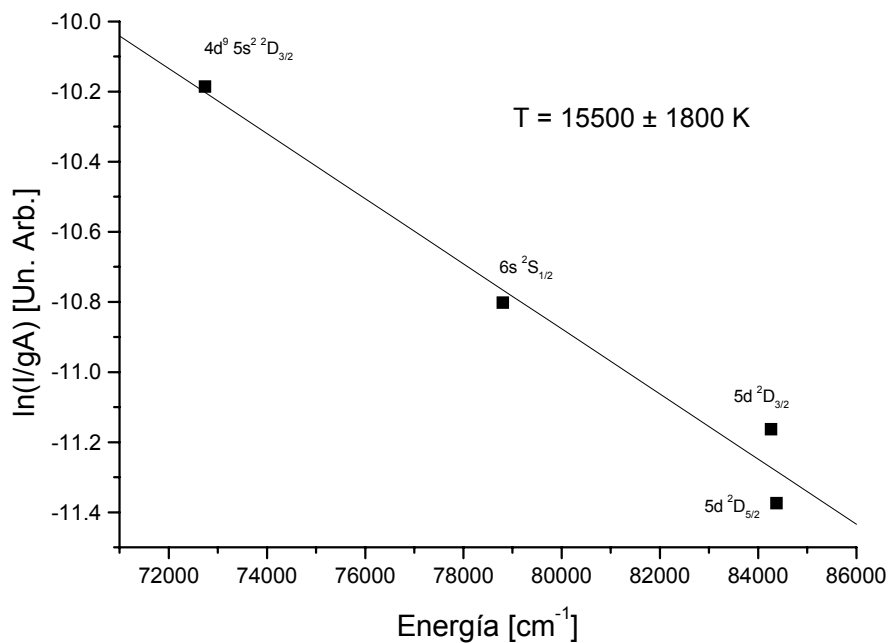


Fig. 6.1 OBTENCIÓN DE LA TEMPERATURA PARA EL CdII PARA LOS NIVELES MÁS BAJOS

El segundo método para obtener la temperatura es la aplicación de la ecuación de Saha a distintas transiciones de distintos iones de, este caso, el cadmio. Para el átomo neutro se utilizan las líneas en 2289, 2881 y 2764 Å y los valores para probabilidades de transición publicados por Andersen y Sørensen (Ref. 1), mientras que para el cadmio ionizado se acude a las líneas en 2144.39, 2265.02 y 2312.75 Å y las probabilidades de transición obtenidas en este trabajo, tabla 6.3. En esta ocasión, el valor para la temperatura resulta ser 15900 ± 800 K, que resulta compatible con el obtenido a través del gráfico de Boltzmann dentro de los errores establecidos.

Debido a que el trabajo con el CdII se dividió en dos partes como ya hemos indicado, se dedujo también la temperatura para los niveles más altos del ion dado que había mucha diferencia energética entre estos niveles y los primeros para los que se calculó la temperatura. En este caso, el gráfico de Boltzmann que se obtuvo fue el que se representa en la Figura 6.2

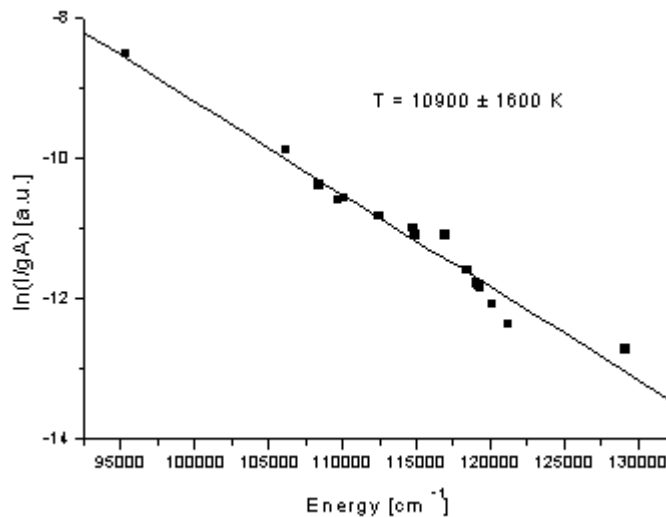


Fig. 6.2 OBTENCIÓN DE LA TEMPERATURA PARA EL CdII PARA LOS NIVELES MÁS ALTOS

Como se puede apreciar, la temperatura para estos niveles $6p(^1S)$, $4d^95s5p(^3D)$, $4d^95s5p(^1D)$, $4f(^1S)$, $7p(^1S)$, $5f(^1S)$ y $8p(^1S)$ que se dedujo fue 10900 ± 1600 K. Lógicamente, la temperatura para estos niveles superiores es menor que la anterior para los estados más bajos dado que la población de los primeros es menor.

6.3.2 Densidad de electrones

Como ya se ha indicado en la introducción a estos resultados para el CdII, Popović et al [Ref. 62] calcularon las anchuras de 8 líneas espectrales del CdII por impacto electrónico usando el método semiempírico modificado, así como la influencia en la precisión del cálculo del ensanchamiento Stark por parte de las fuerzas de oscilador.

De esta forma, acudiendo a los datos del citado artículo para la línea de la transición $5p \ ^2P_{1/2} \rightarrow 5s \ ^2S_{1/2}$, localizada en los 2265.02 \AA , se ha llegado el valor de $1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para la densidad electrónica, dado que Popović et al. dan un valor para el ensanchamiento Stark de la citada línea de $\omega = 0.0061 \text{ \AA}$ (FWHM) a 10000 K .

6.3.3 Composición del plasma

La proporción de las distintas especies en el plasma se puede deducir como ya indicamos en el apartado 1.8.4 con la ecuación de Saha. Así, utilizando las temperaturas obtenidas en el apartado 6.3.1 - $T(\text{Estudio 1}) = 15500 \text{ K}$; $T(\text{Estudio 2}) = 10900 \text{ K}$ - y la densidad de electrones en el apartado 6.3.2 llegamos a:

$$\text{Estudio1} \rightarrow \frac{N_{\text{CdII}}}{N_{\text{CdI}}} = 124.56 ; \text{Estudio2} \rightarrow \frac{N_{\text{CdII}}}{N_{\text{CdI}}} = 5.99$$

$$\text{Estudio1} \rightarrow \frac{N_{\text{CdIII}}}{N_{\text{CdII}}} = 0.13 ; \text{Estudio 2} \rightarrow \frac{N_{\text{CdIII}}}{N_{\text{CdII}}} = 3.76 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Estudio1} \rightarrow \frac{N_{\text{ZnII}}}{N_{\text{ZnI}}} = 98.07 ; \text{Estudio 2} \rightarrow \frac{N_{\text{ZnII}}}{N_{\text{ZnI}}} = 3.99$$

$$\text{Estudio1} \rightarrow \frac{N_{\text{ZnIII}}}{N_{\text{ZnII}}} = 0.06 ; \text{Estudio 2} \rightarrow \frac{N_{\text{ZnIII}}}{N_{\text{ZnII}}} = 1.23 \cdot 10^{-4}$$

Mientras que la proporción entre iones de zinc y de cadmio resulta ser:

$$\text{Estudio1} \rightarrow \frac{N_{\text{ZnII}}}{N_{\text{CdII}}} = 35.58 ; \text{Estudio1} \rightarrow \frac{N_{\text{ZnII}}}{N_{\text{CdII}}} = 45.61$$

Para poder realizar todos estos cálculos se han utilizado los valores para el zinc de Gullberg y Litzén (Ref. 36) y Sugar y Musgrove (Ref. 78).

6.3.4 Equilibrio Termodinámico Local

Para que se pueda asegurar la existencia de equilibrio termodinámico local, se ha de cumplir un requisito que ya fue formulado por Thorne (Ref. 80), esto es,

$$N_e (\text{cm}^{-3}) \gg 1.6 \cdot 10^{12} \sqrt{T(K) \Delta E^3}$$

Calculando los valores para esta expresión, para una diferencia de energías de 2.6 eV, que es la correspondiente a la transición más energética estudiada para los niveles 5p(¹S), el 5d(¹S), el 6s(¹S), el 4d⁹5s(²D), dicho criterio exigiría unas densidades de electrones de $3.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para un retardo de 300 ns. Acabamos de deducir que nuestra densidad electrónica es $1.1 \cdot 10^{17}$, por lo que se puede considerar como cierta la existencia de equilibrio termodinámico local.

En el caso de los niveles más altos se puede seguir afirmando que existía Equilibrio Termodinámico Local. La condición de Thorne se ha de aplicar a una temperatura de 10900 K y un incremento de energía de 6.45 eV, lo que conduce a un resultado de $4.48 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, el cual es satisfecho de nuevo por nuestra densidad electrónica de $1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

6.3.5 Autoabsorción

De nuevo aquí escribimos la manera de obtener la intensidad total observada, la cual es la integral a lo largo de todo el perfil de la línea

$$I(\nu) = I(\nu, T)_p \int_{\nu_0 - \infty}^{\nu_0 + \infty} (1 - e^{-k(\nu)D}) d\nu$$

Para calcularla numéricamente, se ha utilizado un programa de ordenador y se ha aplicado a la mayoría de las líneas estudiadas candidatas a la autoabsorción, obteniéndose así su cociente con el

resultado de la evaluación de la aproximación de dicha expresión para plasmas ópticamente delgados.

Con todo ello, los efectos de autoabsorción estimados en este trabajo son la desviación de dicho cociente respecto a su media, siendo el mayor de ellos de un 2.4%, correspondiente a la línea de 2312.75 Å, por lo que puede considerarse que el plasma es ópticamente delgado.

De todas formas, añadimos de igual modo los distintos cálculos para las líneas que parten de los niveles más bajos, los cuales se pueden apreciar en la tabla 6.1.

λ	$k(\lambda)$	Cociente	Autoabsorción (%)
2144.39	0.73	0.962	2.16
2194.55	0.42	0.983	0.87
2265.02	0.18	0.991	0.21
2312.75	0.84	0.968	2.35
2321.05	0.25	0.989	0.19
2572.93	0.58	0.977	1.48
2748.55	0.67	0.972	1.73
3250.29	0.16	0.992	0.18
3535.67	0.60	0.976	1.50
4415.65	0.13	0.994	0.21

Tabla 6.1 ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS DE AUTOABSORCIÓN EN EL PLASMA DE Zn-Cd

Para el resto de líneas que parten de los niveles más altos 6p, 4d⁹5s5p, 4f, 7p, 5f y 8p el coeficiente de autoabsorción $k(\lambda)$ es de un valor muy bajo; baste mencionar que para la línea que presenta una mayor autoabsorción, que es la que se produce en 1994.79 Å el valor es de $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ el cual cumple con creces la condición $k(\lambda)D \ll 1$ que ya expusimos en la sección 1.8.5 para un espesor de 1 mm.

6.4 Determinación de las Probabilidades de Transición

Los resultados que presentamos a continuación comprenden las líneas del CdII que tienen como nivel superior el $5p(^1S)$, el $5d(^1S)$, el $6s(^1S)$, el $4d^95s(^2D)$, el $6p(^1S)$, el $4d^95s5p(^3D)$, el $4d^95s5p(^1D)$, el $4f(^1S)$, el $7p(^1S)$, el $5f(^1S)$ y el $8p(^1S)$.

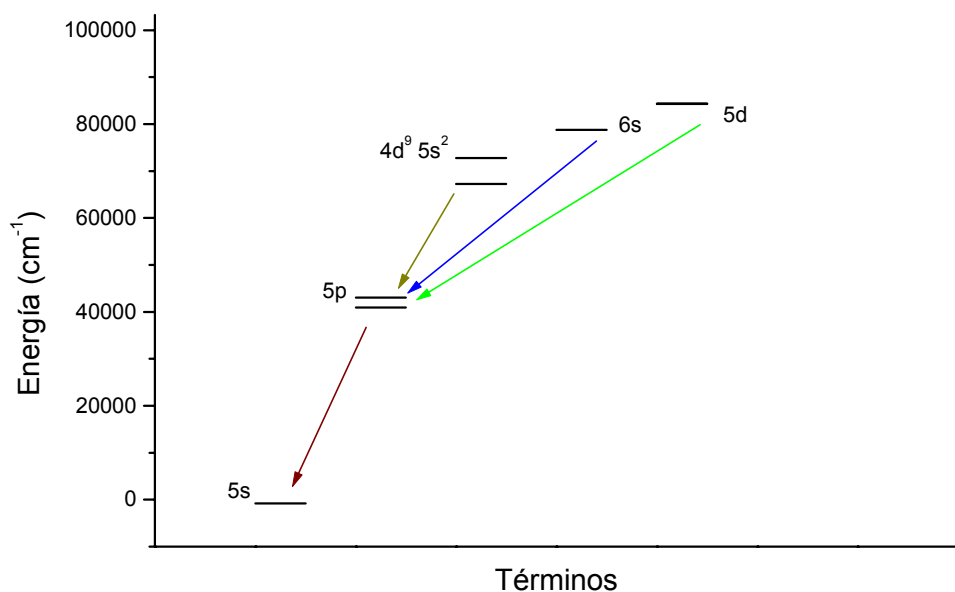


Fig. 6.2 DIAGRAMA DE GROTRIAN CON LOS NIVELES MÁS BAJOS ESTUDIADOS DEL CdII

En la Figura 6.2 se ha representado el diagrama de Grotrian de algunos de los niveles atómicos estudiados entre los que se pueden producir transiciones.

6.4.1 Cálculos

El cálculo para obtener la descripción del acoplamiento intermedio de las configuraciones en juego del cadmio ionizado

consistió en un método Hartree-Fock relativista con mezcla de configuraciones y, posteriormente, en un ajuste de los autovalores del hamiltoniano de interacción a los niveles de energía experimentales de las configuraciones 5s, 5p, 5d, 6s y 4d⁹5s dados por Fraga et al. (Ref. 30).

La mezcla de configuraciones para los niveles pares fue 5s + 4d⁹5s² + 6s + 5d + 7s + 6d, mientras que para los impares fue 5p + 4f + 6p + 5f + 7p + 8p. Además, se consideraron los efectos de interacción de los niveles 4d⁹5p² + 4d⁹5s6s + 4d⁹6s² + 4d⁹5p6p y de 4d⁹5s5p + 4d⁹5s4f + 4d⁹5s6p. Todos estos niveles fueron introducidos en el cálculo con su peso ponderado.

Así, los parámetros del cálculo realizado para las configuraciones estudiadas son:

5s	E_{av}	0	4d ⁹ 5s ²	E_{av}	74046
				ζ^1 (4d,5s)	2197

Tabla 6.2 VALORES DE LAS INTEGRALES DE SLATER-CONDON Y DE ESPÍN-ÓRBITA RESULTANTES DEL CÁLCULO EN cm⁻¹

6s	E_{av}	78947	5d	E_{av}	84518
				ζ^5 (5d)	46
5p	E_{av}	42965			
	ζ^3 (5p)	1392			

Tabla 6.2 Continuación. VALORES DE LAS INTEGRALES DE SLATER-CONDON Y DE ESPÍN-ÓRBITA RESULTANTES DEL CÁLCULO EN cm⁻¹

4f	E_{av}	103321	6p	E_{av}	90960
				ζ^5 (6p)	401

Tabla 6.2 Continuación. VALORES DE LAS INTEGRALES DE SLATER-CONDON Y DE ESPÍN-ÓRBITA RESULTANTES DEL CÁLCULO EN cm^{-1}

5f	E_{av}	113429	7p	E_{av}	107774
				ζ^5 (7p)	176

8p	E_{av}	115855
	ζ^5 (8p)	93

Tabla 6.2 Continuación. VALORES DE LAS INTEGRALES DE SLATER-CONDON Y DE ESPÍN-ÓRBITA RESULTANTES DEL CÁLCULO EN cm^{-1}

4d ⁹ 5s5p	E_{av}	114146
	ζ^1 (4d ⁹ 5s5p)	2210
	ζ^3 (4d ⁹ 5s5p)	1810
	F^2 (5s,6s)	16175
	G^2 (5s,4d ⁹ 5s ²)	11023
	G^1 (5s,6s)	5623
	G^3 (5s,6s)	4766
	G^1 (4d ⁹ 5s ² ,6s)	36708

Tabla 6.2 Continuación. VALORES DE LAS INTEGRALES DE SLATER-CONDON Y DE ESPÍN-ÓRBITA RESULTANTES DEL CÁLCULO EN cm^{-1}

La parte radial se ha determinado por medio de un cálculo de Hartree-Fock en aproximación de longitud y ella se empleó para la determinación de las probabilidades de transición. Finalmente, se obtuvo el valor de las vidas medias de los distintos niveles.

6.4.2 Intensidades relativas

En este trabajo se han medido las intensidades relativas de las líneas que parten de las configuraciones $5p(^1S)$, $5d(^1S)$, $6s(^1S)$, $4d^95s(^2D)$, $6p(^1S)$, $4d^95s5p(^3D)$, $4d^95s5p(^1D)$, $4f(^1S)$, $7p(^1S)$, $5f(^1S)$ y $8p(^1S)$ del CdII. Todas ellas caen en el rango espectral que abarca el sistema experimental (1900-7000 Å). Estos valores han sido determinados promediando las intensidades obtenidas en ocho espectros; cada una de estas intensidades se determinó como el área cubierta por el perfil de Voigt que mejor ajustaba el perfil de cada línea.

Como primera aproximación, los experimentos se llevaron a cabo con cadmio puro de cara a determinar las líneas y, posteriormente, con aleaciones de Zn y Cd para dictaminar las intensidades relativas. Estas aleaciones comprendieron una composición desde un 15 hasta un 2% de Cd, siendo utilizada una intermedia al 10% de contenido en cadmio para dictaminar las intensidades finales.

Las aleaciones con proporciones de cadmio del 5 y 2% se emplearon para ir evaluando los efectos de autoabsorción para las líneas más intensas. Por el contrario, para aquellas transiciones más débiles y que partían de un nivel superior más alto sólo se trabajó con cadmio puro.

Una vez dictaminadas las intensidades relativas, se procedió a pasar esos valores a escala absoluta.

Transformación a escala absoluta

El paso de escala relativa a escala absoluta para las probabilidades de transición se efectuó con las razones de ramificación experimentales, las vidas medias también experimentales que se midieron en la Universidad de Lünd allá donde se disponía de ellas y las vidas medias teóricas calculadas en este trabajo donde esos datos experimentales no existían.

Para el caso en que sólo una línea decaía de un nivel superior o bien sólo una de ellas de entre toda la familia era capaz de medirse, la temperatura obtenida mediante un gráfico de Boltzmann se utilizó para obtener la probabilidad de transición absoluta. De esta forma, de las líneas en *2144.39*, 2251.54, 2265.02, 2312.75, 2707.00, 3232.26, 3388.88, 3495.43, 3826.70, 4357.71 y 4415.65 Å se obtuvieron unos valores asumiendo la existencia de equilibrio termodinámico local comparando los valores de su intensidad con aquellos para el resto de las líneas. Los errores para las probabilidades de transición de estas líneas obtenidas mediante la temperatura se estimó alrededor de un 11% para las que se han escrito en cursiva –correspondientes al primer estudio- y en un 15% para el resto.

Mención aparte merece la línea en 2265.02 Å, dado que para conocer con exactitud el valor real de su intensidad hubo que medirla en segundo orden para evitar así los efectos de la línea en 2265.51 Å del ZnII.

Los errores experimentales son el resultado de la suma cuadrática de las incertidumbres estadísticas, entorno al 8%, y de los errores sistemáticos, sobre un 6%, para aquellas líneas en las que se usaron las razones de ramificación. Para aquellas que se

dedujeron a partir de la temperatura se añadió, como ya indicamos en la sección 3.5, el error proveniente del ajuste en el gráfico de Boltzmann y que acabamos de cifrar en el 11% ó el 15% dependiendo de qué línea se tratara.

6.4.3 Resultados finales

En la tabla 6.3 podemos apreciar los resultados finales para la probabilidad de transición de las líneas estudiadas más bajas, tanto los obtenidos en este trabajo, de carácter experimental y teórico, como de los que se dispone en la literatura. De nuevo, para pasar las fuerzas de oscilador a probabilidades de transición en aquellas referencias donde así se mostraban los resultados, se utilizó la conocida expresión:

$$g_{\text{inf}} f = 1.499 \cdot 10^{-8} \lambda^2 g_{\text{sup}} A$$

Al pie de la misma tabla se puede apreciar el método usado en los distintos trabajos para obtener los resultados.

Estos resultados han sido aceptados para su publicación en la revista Physical Review A (2004).

Tabla 6.3 RESULTADOS DE PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN PARA EL CdII

Transición	λ [Å]	gA [10^8 s^{-1}]		Otros Trabajos															
		Este Trabajo Exp	Teór	C1	C2	E1	E2	E3	E4	E5	E6	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
$5p^2P_{3/2} \rightarrow 5s^2S_{1/2}$	2144.39	16.8 ± 2.0	17.00	15.70	16.00	13.30	11.60	15.10	11.80			14.80							
$5p^2P_{1/2} \rightarrow 5s^2S_{1/2}$	2265.02	6.8 ± 0.8	7.36	6.68	6.24	5.46	4.94	6.50	4.16			6.24							
$5d^2D_{3/2} \rightarrow 5p^2P_{1/2}$	2194.55	18.2 ± 1.6	24.50	26.00	19.10					16.89									
$5d^2D_{3/2} \rightarrow 5p^2P_{3/2}$	2321.05	4.0 ± 0.3	4.24	4.41	3.23					2.97									
$5d^2D_{5/2} \rightarrow 5p^2P_{3/2}$	2312.75	35.3 ± 4.2	38.60	40.00	37.50					23.96									
$6s^2S_{1/2} \rightarrow 5p^2P_{1/2}$	2572.93	3.5 ± 0.3	3.26	3.97	3.59					3.43									
$6s^2S_{1/2} \rightarrow 5p^2P_{3/2}$	2748.55	5.2 ± 0.5	5.49	6.51	5.89					5.65									
$4d^8 5s^2 D_{3/2} \rightarrow 5p^2 P_{1/2}$	3250.29	0.14 ± 0.01	0.15						0.09										
$4d^8 5s^2 D_{3/2} \rightarrow 5p^2 P_{3/2}$	3535.67	0.04 ± 0.01	0.03																
$4d^8 5s^2 D_{5/2} \rightarrow 5p^2 P_{3/2}$	4415.65	0.08 ± 0.01	0.10																

Exp: Resultados experimentales

Teór: HFR+CI

C1, C2: HFR+CI (Biémont E, comunicación privada. Ver artículo de Xu *et al.* en el apéndice de esta tesis)E1: Warner *et al.*⁸²E2: Bieron *et al.*¹¹E3: Hibbert³⁸E4: Valor calculado a partir de vidas medias experimentales (phase-shift)⁶E5: Valor calculado a partir de vidas medias experimentales (Zero-field level-crossing)²E6: Valor calculado a partir de vidas medias experimentales (beam foil)¹C1: CAHS and core polarization effects¹⁷C2: QDO⁴⁷C3: RQDO⁴⁷C4: RQDO with polarization⁴⁷

En la tabla 6.4 mostramos los resultados finales para la probabilidad de transición del resto de líneas estudiadas, en este caso las que tenían como nivel superior $6p(^1S)$, $4d^95s5p(^3D)$, $4d^95s5p(^1D)$, $4f(^1S)$, $7p(^1S)$, $5f(^1S)$ y $8p(^1S)$. Podemos apreciar en ella tanto los resultados teóricos calculados en esta memoria como los valores experimentales medidos con nuestro sistema.

Estos resultados son inéditos en la literatura y se han remitido a la revista *Physica Scripta* para su publicación (2004).

Nivel superior	Nivel inferior	λ (Å)	log gF	gA (10^7 s^{-1})	
				Teoría	Teoría Exp
6p (^1S) $^2\text{P}_{3/2}$	4d ⁹ 5s ² (^2D) $^2\text{D}_{5/2}$	3826.70	-3,370	0.02	0.02 ± 0.01
4d ⁹ 5s5p (^3D) $^4\text{P}_{5/2}$	4d ⁹ 5s ² (^2D) $^2\text{D}_{5/2}$	2707.00	-2,814	0.11	0.14 ± 0.04
4f (^1S) $^2\text{F}_{5/2}$	4d ⁹ 5s ² (^2D) $^2\text{D}_{3/2}$	2981.90	-1,970	0.67	0.76 ± 0.14
	5d (^1S) $^2\text{D}_{3/2}$	5337.48	0.643	105.5	106.4 ± 11.0
	5d (^1S) $^2\text{D}_{5/2}$	5381.88	-0.506	7.40	7.83 ± 1.50
4f (^1S) $^2\text{F}_{7/2}$	4d ⁹ 5s ² (^2D) $^2\text{D}_{5/2}$	2551.97	-2,369	0.37	0.44 ± 0.09
	5d (^1S) $^2\text{D}_{5/2}$	5378.13	0.765	138.3	145.1 ± 15.0
4d ⁹ 5s5p (^3D) $^4\text{F}_{7/2}$	4d ⁹ 5s ² (^2D) $^2\text{D}_{5/2}$	2469.73	-1,660	1.93	3.36 ± 0.50
	5d (^1S) $^2\text{D}_{5/2}$	5025.48	-0.108	19.20	19.07 ± 2.00
4d ⁹ 5s5p (^3D) $^4\text{F}_{5/2}$	4d ⁹ 5s ² (^2D) $^2\text{D}_{3/2}$	2834.07	-2,249	0.37	0.47 ± 0.09
	5d (^1S) $^2\text{D}_{3/2}$	4881.72	-0.617	6.38	6.82 ± 1.50
	5d (^1S) $^2\text{D}_{5/2}$	4918.83	-1,754	0.46	0.56 ± 0.02
7p (^1S) $^2\text{P}_{3/2}$	6s (^1S) $^2\text{S}_{1/2}$	3388.88	-1,971	0.60	0.68 ± 0.14
4d ⁹ 5s5p (^3D) $^4\text{D}_{7/2}$	5d (^1S) $^2\text{D}_{5/2}$	4357.71	-2,466	0.13	0.17 ± 0.03
4d ⁹ 5s5p (^3D) $^4\text{D}_{5/2}$	4d ⁹ 5s ² (^2D) $^2\text{D}_{5/2}$	2187.81	-2,197	0.72	0.86 ± 0.18
	4d ⁹ 5s ² (^2D) $^2\text{D}_{3/2}$	2495.58	-2,940	0.10	0.14 ± 0.03
	5d (^1S) $^2\text{D}_{3/2}$	3957.23	-2,291	0.20	0.18 ± 0.04
4d ⁹ 5s5p (^1D) $^2\text{F}_{7/2}$	5d (^1S) $^2\text{D}_{5/2}$	2540.81	-1,309	2.63	2.53 ± 0.47
	6d (^1S) $^2\text{D}_{5/2}$	5277.83	0.022	3.99	4.08 ± 0.61
5f (^1S) $^2\text{F}_{7/2}$	5d (^1S) $^2\text{D}_{5/2}$	3495.43	-0.23	33.41	38.81 ± 3.90
8p (^1S) $^2\text{P}_{1/2}$	5d (^1S) $^2\text{D}_{3/2}$	3232.26	-2,644	0.15	0.12 ± 0.03
8p (^1S) $^2\text{P}_{3/2}$	4d ⁹ 5s ² (^2D) $^2\text{D}_{5/2}$	1942.91	-1,916	1.91	2.81 ± 0.42
	5d (^1S) $^2\text{D}_{5/2}$	3238.73	-2,446	0.24	0.29 ± 0.06

Tabla 6.4. RESULTADOS DE PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN PARA EL CdII

Nivel superior	Nivel inferior	λ (Å)	log gF		gA (10⁷ s⁻¹)	
			Teoría	Teoría	Exp	
4d ⁹ 5s5p (³ D) ² F _{7/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{5/2}	1994.79	0.778	1517	900 ± 89	
	5d (¹ S) ² D _{5/2}	3385.48	-1,707	2.59	2.66 ± 0.39	
4d ⁹ 5s5p (³ D) ² P _{3/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{5/2}	2007.50	0.462	733.8	763.8 ± 75.0	
	6s (¹ S) ² S _{1/2}	2771.92	-2,025	1.58	2.34 ± 0.35	
4d ⁹ 5s5p (³ D) ² D _{5/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{5/2}	1921.60	0.633	1186	1182 ± 110	
	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{3/2}	2155.05	-0.366	99.65	134.96 ± 15.00	
	5d (¹ S) ² D _{3/2}	3164.40	-2,543	0.43	0.44 ± 0.08	
	5d (¹ S) ² D _{5/2}	3179.96	-2,354	0.66	0.51 ± 0.10	
4d ⁹ 5s5p (³ D) ² P _{1/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{3/2}	2251.54	0.169	369.4	381.8 ± 35.0	
4d ⁹ 5s5p (³ D) ² F _{5/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{5/2}	2096.00	-0.313	148.0	231.2 ± 26.0	
	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{3/2}	2376.83	0.614	1056	756 ± 80	
	5d (¹ S) ² D _{3/2}	3666.74	-1,834	2.50	0.16 ± 0.03	
4d ⁹ 5s5p (³ D) ² D _{3/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{5/2}	1964.91	-1,254	18.27	31.25 ± 3.50	
	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{3/2}	2209.69	0.498	876.8	778.6 ± 75.0	
	5d (¹ S) ² D _{3/2}	3283.56	-2,275	1.00	0.56 ± 0.11	

Tabla 6.4 (Cont). RESULTADOS DE PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN PARA EL CdII

6.5 Vidas medias

Como hemos indicado anteriormente, en los cálculos se obtuvieron valores para las vidas medias. Por ello, en la tabla 6.5 adjuntamos los correspondientes a los niveles $6p(^1S)$, el $4d^95s5p(^3D)$, el $4d^95s5p(^1D)$, el $4f(^1S)$, el $7p(^1S)$, el $5f(^1S)$ y el $8p(^1S)$ con las comparaciones con otros trabajos donde ha sido posible encontrar referencias.

Mientras, en la tabla 6.6 adjuntamos el resto de datos del estudio conjunto que se ha hecho para el cadmio junto al Instituto de Física del Estado Sólido de Sofía y la Universidad de Lünd: los correspondientes a los niveles $5p(^1S)$, el $5d(^1S)$, el $6s(^1S)$, el $4d^95s(^2D)$.

State	τ [ns]		
	Este Trab Teóricos	Otros Exp [1]	Exp [2]
6p (1S) $^2P_{3/2}$	16.8		
4d ⁹ 5s5p (3D) $^4P_{5/2}$	5349		
4f (1S) $^2F_{5/2}$	5.3	6.7	6.2
4f (1S) $^2F_{7/2}$	5.8		6.7
4d ⁹ 5s5p (3D) $^4F_{7/2}$	37.9		
4d ⁹ 5s5p (3D) $^4F_{5/2}$	83.2		
7p (1S) $^2P_{3/2}$	30.6		
4d ⁹ 5s5p (3D) $^4D_{7/2}$	6229		
4d ⁹ 5s5p (3D) $^4D_{5/2}$	575		
4d ⁹ 5s5p (1D) $^2F_{7/2}$	96.5		
5f (1S) $^2F_{7/2}$	11.7		
8p (1S) $^2P_{1/2}$	72.7		
8p (1S) $^2P_{3/2}$	92.5		
4d ⁹ 5s5p (3D) $^2F_{7/2}$	0.5		
4d ⁹ 5s5p (3D) $^2P_{3/2}$	0.3		
4d ⁹ 5s5p (3D) $^2D_{5/2}$	0.5		
4d ⁹ 5s5p (3D) $^2P_{1/2}$	0.3		
4d ⁹ 5s5p (3D) $^2F_{5/2}$	0.5		
4d ⁹ 5s5p (3D) $^2D_{3/2}$	0.4		

Tabla 6.5 . RESULTADOS DE VIDAS MEDIAS PARA EL CdII

Tabla 6.6 VIDAS MEDIAS DEL CdII

Nivel	Vidas medias [ns]		Trabajos Anteriores							
	Este Trabajo		Exp.							
	Exp. 1	Exp. 2	B	C	D	E1	E2	E3	E4	E5
$5p\ 2P^{\circ} 1/2$	3.2±0.3	3.0 ± 0.3	2.78	2.92	2.99	3.4	3.4	4.8		
$5p\ 2P^{\circ} 3/2$	2.5±0.3	2.4 ± 0.3	2.43	2.50	2.55	3.4	3.4	3.4	2.86	3.0
$6s\ 2S 1/2$	2.1±0.2	2.1 ± 0.2	2.31	1.79	1.90	2.2	2.2	5.7		
$5d\ 2D 3/2$	1.8±0.2	1.8 ± 0.1	1.42	1.23	1.32	2.6	2.6			2.0
$5d\ 2D 5/2$	1.6±0.2	1.7 ± 0.2	1.60	1.40	1.50	2.6	2.6			2.3
$4d^{\circ}\ 5s^{\circ} 2D_{3/2}$		222.2 ± 20.0	245							
$4d^{\circ}\ 5s^{\circ} 2D_{5/2}$		750 ± 80.0	602							

Exp1 – Laser-induced fluorescence spectroscopy + multichannel delayed coincidence method

Exp2 - Valor calculado a partir de probabilidades de transición experimentales (LJBS)

B – HFR+CI

C,D – HFR+CI (Biémont E, comunicación privada. Ver artículo de Xu *et al.* en el apéndice de esta tesis)E1 - Beam-foil¹E2 - Delayed coincidence⁷³E3 - Phase shift⁶E4 - Hanle⁶⁴E5 - Hanle²

7. Espectrometría óptica de la AgII

7.1 Introducción

La plata ionizada, AgII, es un miembro de la secuencia isoelectrónica del paladio y tiene una configuración en el estado de mínima energía $[\text{Kr}]4d^{10}$. Sus niveles han sido objeto de varios estudios, tanto teóricos como experimentales, dado que presenta un gran interés, no sólo por el mero conocimiento físico de la estructura atómica, sino también por verse implicados en aspectos como transiciones láser –Jonhson et al (Ref. 40)- o por ser algunos de sus niveles puntos clave para poder estimar la abundancia solar de la plata –Irving et al (Ref. 39)-.

Ya en las monografías de 1953 sobre probabilidades de transición experimentales del National Boureau of Standards aparecían resultados para la plata ionizada hechos por Corliss y Bozman (Ref. 22). Resultados que se vieron ampliados por Mølhavé y Sørensen (Ref. 56) en un trabajo de 1971 con la técnica *beam-foil*.

En 1975, Benschop et al. (Ref. 8) obtuvieron varios espectros y clasificaron de nuevo los niveles de energía usando un cálculo de ajuste de mínimos cuadrados, mientras que Reid et al. (Ref. 70) estudiaron algunas de las transiciones de la AgII en 1977.

También fueron trabajos sobre la plata los publicados sobre fuerzas de oscilador de Younger (Ref. 85) o sobre vidas medias de Plekhotkina (Ref. 60) a principios de los años 80 y de Theodosiou (Ref. 79), este último usando un potencial de Hartree-Slater para

representar el core iónico en 1986. Más tarde, Blagoev et al. (Ref. 12) estudiaron las transiciones de la plata ionizada con el método de Hartree-Fock en 1990.

Irving et al. (Ref. 39) se centraron en las vidas medias del nivel $4d^95p$, mientras que Ferrero et al. (Ref. 29) en 1995 midieron intensidades de emisión de líneas en un plasma producido por láser, así como llevaron a cabo cálculos con el método Hartree-Fock relativista con ajuste de mínimos cuadrados. Ambas técnicas se emplearon también en el estudio de Biémont et al (Ref. 9) en 1997.

Por último, se puede acudir igualmente a los artículos publicados por Loginov y Tuchkin (Ref. 49) y Bogdanovich y Martinson (Ref. 13), ambos con cálculos teóricos sobre vidas medias y probabilidades de transición, o la compilación de Morton (Ref. 57) sobre elementos pesados medidos con el telescopio Hubble.

Por tanto, es el propósito de este trabajo sobre la plata aportar nuevos datos experimentales sobre las probabilidades de transición, dado que a pesar del número de trabajos que acabamos de citar, sólo los de Blagoev et al. y los de Plekhotkina se han centrado en los mismos niveles que nosotros, siendo los de esta última, además, los únicos experimentales.

Así, se presentan los datos de 20 probabilidades de transición experimentales correspondientes a los niveles de partida $4d^85s^2$ y $4d^96s$, todos ellos inéditos hasta la fecha. Para ello, se ha realizado un estudio por espectrometría óptica del plasma formado al enfocar un láser sobre plata pura y se han medido las razones de ramificación de las líneas de interés. Estos valores relativos de probabilidades de transición se han puesto en escala absoluta mediante las vidas medias teóricas reportadas por otros autores.

Se han obtenido diversos parámetros del plasma, como la temperatura, la densidad de electrones o el coeficiente de autoabsorción.

De los resultados que siguen, se aprecia una relativa concordancia entre los datos de las distintas referencias.

7.2 Condiciones experimentales

En las secciones anteriores ya se han descrito todos los pasos seguidos a la hora de realizar la experimentación, pero nos detendremos en este punto en algunos referentes al caso particular del trabajo con plata.

En esta ocasión, el estudio se ha hecho sobre plata pura dado que se estimaron los niveles objeto de estudio como suficientemente energéticos como para poder sufrir efectos de autoabsorción notables. Así, no se trabajó con aleaciones dado que las intensidades relativas de las líneas no eran lo suficientemente grandes como para no verse afectadas de una manera clara por las correspondientes al otro elemento parte de la aleación.

Se obtuvieron espectros a 100, 200, 300 y 500 ns de retraso desde la formación del plasma. La mejor relación señal-ruido se encontraba esta vez en los 200 ns, por lo que el análisis de los espectros se realizó en este tiempo.

La relación de dispersión del sistema variaba entre los 0.102 Å/canal alrededor de los 2400 Å y los 0.087 Å/canal para los 5100 Å. La resolución del sistema es de 0.36 Å en este rango de longitudes de

onda; sin embargo, se obtuvieron espectros en segundo orden de difracción, doblando así la citada resolución. Lógicamente, cuando se trabajó de este modo se emplearon filtros de vidrio para cortar las longitudes de onda menores de 3000 Å.

Para el caso de la plata, la degradación de las muestras resultó ser bastante apreciable, lo que obligó a posicionar en cada medida el disparo del láser sobre la muestra en un distinto punto de cara a conseguir una reproducibilidad lo más alta posible.

Por último, los análisis de los espectros fueron ajustados a los perfiles de Voigt con el programa LINEFIT de esta Cátedra y su posterior cálculo con las técnicas descritas en la sección anterior.

7.3 Estudio del plasma

Antes de llegar a los resultados para las probabilidades de transición, vamos a determinar las distintas características del plasma. Con ello, nos aseguraremos si estamos en equilibrio termodinámico local, si el plasma es ópticamente delgado y evaluaremos así mismo los efectos de la autoabsorción.

Dado el carácter de poca intensidad de emisión en algunas líneas objeto de estudio, no pudimos alear el metal con, por ejemplo, aluminio, y tuvimos que trabajar con plata pura como ya hemos indicado. Además del beneficio para evitar la autoabsorción en el trabajo con aleaciones, existe también la posibilidad de acudir a los datos sobre el material con que se alea, por ejemplo el ensanchamiento Stark, de cara a conocer los parámetros del plasma. Como no existen datos sobre la plata de tal parámetro en la literatura

ni en el caso del elemento neutro ni en el de ningún ion, tuvimos que aplicar el estudio que sigue a continuación exclusivamente a la ley de Saha.

7.3.1 Temperatura

Distintamente a otras ocasiones, no se pudieron emplear varios métodos para obtener la temperatura del plasma, dado que no podíamos obtener la densidad de electrones a partir del criterio de Griem e introducir este dato en la ecuación de Saha. Por ello, lo único que se hizo fue un gráfico de Boltzmann a los niveles de la AgII para las medidas realizadas a 200 ns de retardo, lo que arrojó una temperatura para el plasma de 15700 ± 900 K.

No obstante, ya se ha visto en los casos precedentes del zirconio y del cadmio que los valores que se obtienen para la temperatura a través de la ecuación de Saha son compatibles con los deducidos a partir de un gráfico de Boltzmann, por lo que podemos asumir el valor de 15700 ± 900 K como perfectamente válido.

7.3.2 Densidad de electrones

Ya hemos mencionado anteriormente que no se dispone de datos sobre ensanchamientos Stark para la plata, por lo que se empleó, ahora sí, la ecuación de Saha para deducir el valor de la densidad de electrones.

Como para operar con ella se necesitan datos de distintas iones, se acudió al trabajo publicado por Migdalek y Garmulewicz (Ref. 53), de donde se consiguieron los resultados necesarios para las probabilidades de transición entre los niveles $5d\ ^2D_{5/2} \rightarrow 5p\ ^2P_{3/2}$, $5d\ ^2D_{3/2} \rightarrow 5p\ ^2P_{3/2}$ y $5d\ ^2D_{3/2} \rightarrow 5p\ ^2P_{1/2}$, y al de Pickering y Zilio (Ref. 59) para los niveles de energía. Con estos valores para el átomo neutro y los que se disponían en este trabajo, se obtuvo para la densidad de electrones el valor de $4.2 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$.

7.3.3 Composición del plasma

La proporción de las distintas especies en el plasma se puede deducir como ya indicamos en el apartado 1.8.4 con la ecuación de Saha. Así, utilizando la temperatura obtenida en el apartado 7.3.1 y la densidad de electrones en el apartado 7.3.2 podemos concluir que las especies iónicas se encuentran en las relaciones:

$$\frac{N_{\text{AgII}}}{N_{\text{AgI}}} = 380.20$$

$$\frac{N_{\text{AgIII}}}{N_{\text{AgII}}} = 0.17$$

Para poder realizar todos estos cálculos se han utilizado de nuevo los valores para la plata de Migdalek y Garmulewicz (Ref. 53) y de Pickering y Zilio (Ref. 59)

7.3.4 Equilibrio Termodinámico Local

Para que se pueda asegurar la existencia de equilibrio termodinámico local, se ha de cumplir un requisito que ya fue formulado por Thorne (Ref. 80), esto es,

$$N_e (\text{cm}^{-3}) \gg 1.6 \cdot 10^{12} \sqrt{T(K) \Delta E^3}$$

La transición más energética estudiada posee una diferencia de energías de 5 eV, lo que nos lleva a que cuando calculamos los valores para esta expresión, dicho criterio exigiría unas densidades de electrones de $2.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ para un retardo de 200 ns. Acabamos de deducir que nuestra densidad electrónica es $4.2 \cdot 10^{16}$, por lo que se puede considerar como cierta la existencia de equilibrio termodinámico local.

7.3.5 Autoabsorción

En el caso de nuestro trabajo de la plata resulta especialmente interesante obtener el grado de autoabsorción que han sufrido las líneas en el experimento dado que en esta ocasión no se ha hecho incidir el plasma sobre una aleación, sino sobre el elemento puro dado que los niveles eran, en principio, lo suficientemente altos como para desechar esa opción.

Una vez más, por tanto, necesitamos resolver la ecuación de la intensidad y su cociente respecto a la aproximación para plasmas ópticamente delgados para evaluar la autoabsorción y de nuevo se ha

utilizado un programa de ordenador, aplicándole a la mayoría de las líneas estudiadas candidatas a la citada autoabsorción.

Con todo ello, sus efectos estimados en este trabajo son la desviación de dicho cociente respecto a su media, siendo el mayor de ellos de un 1.7%, correspondiente a la línea de 2606.0 Å, por lo que puede considerarse que el plasma es ópticamente delgado.

De todas formas, añadimos de igual modo los distintos cálculos para todas las líneas estudiadas más significativas, los cuales se pueden apreciar en la tabla 7.1. Cálculos que han sido posibles gracias a los niveles energéticos proporcionados por Kalus et al. (Ref. 41) y Payling y Larkins (Ref. 58).

λ	$k(\lambda)$	Cociente	Autoabsorción (%)
3683.3	0.06	0.995	0.64
4085.9	0.06	0.996	0.62
3180.7	0.07	0.994	0.71
4788.4	0.01	0.999	0.12
3682.5	0.01	0.999	0.08
3267.3	0.00	1.000	0.04
3909.3	0.01	0.999	0.13
5027.3	0.03	0.998	0.27
3495.3	0.03	0.997	0.26
2477.1	0.31	0.981	0.74
2606.0	0.93	0.960	1.74
2711.9	0.49	0.980	0.96
2934.0	0.31	0.979	0.77

Tabla 7.1 ESTIMACIÓN DE LOS EFECTOS DE AUTOABSORCIÓN EN EL PLASMA DE Ag

7.4 Determinación de las Probabilidades de Transición

Los resultados que presentamos a continuación comprenden algunas de las líneas de la AgII que tienen como nivel superior el $4d^85s^2$ y el $4d^96s$.

En la Figura 7.1 se representa el esquema de niveles atómicos de la plata ionizada y las transiciones estudiadas.

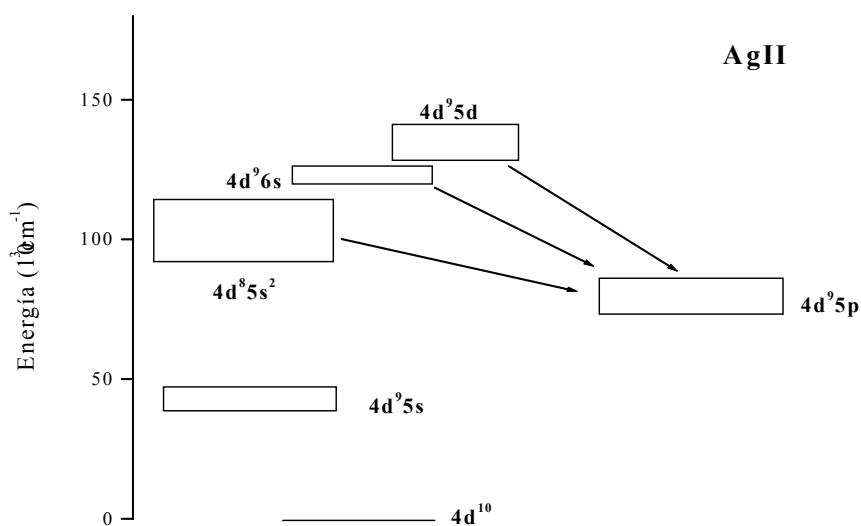


Fig. 7.1 DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE ENERGÍAS DE LA AgII

7.4.1 Intensidades relativas

Las intensidades relativas de las líneas estudiadas que parten de las configuraciones antes mencionadas de la AgII caen en el rango espectral que abarca el sistema experimental (1900-7000 Å). Estos valores han sido determinados promediando las intensidades

obtenidas en ocho espectros; cada una de estas intensidades se determinó como el área cubierta por el perfil de Voigt que mejor ajustaba el perfil de cada línea.

Los experimentos se llevaron a cabo con plata pura de cara a conseguir la suficiente intensidad de emisión de las líneas como para que ésta se viera afectada lo menos posible por el ruido electrónico del sistema experimental. Se adjunta a modo de ejemplo un espectro tomado en el laboratorio y la evolución temporal del mismo

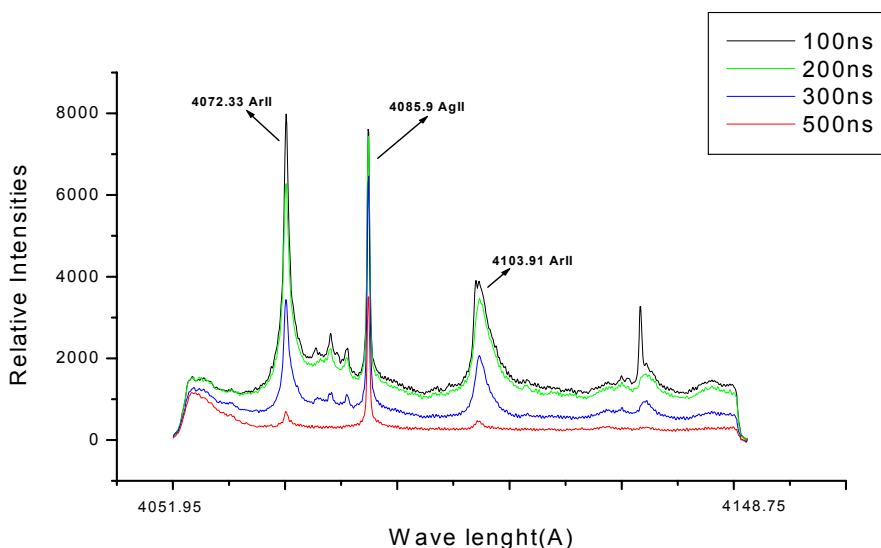


Fig. 7.2 EVOLUCIÓN TEMPORAL DEL PLASMA DE AgII

Una vez dictaminadas las intensidades relativas, se procedió a pasar esos valores a escala absoluta. Este paso de escala relativa a escala absoluta para las probabilidades de transición se efectuó con las razones de ramificación experimentales y los datos disponibles de vidas medias -Blagoev et al. (Ref. 12)-. Hay que reseñar no obstante, que no se pudieron medir la totalidad de las líneas que parten desde el nivel $4d^9 6s \ ^3D_3$. Sin embargo, las dos que faltan, correspondientes

a las transiciones $4d^96s\ ^3D_3 \rightarrow 4d^95p\ ^3D_2$ (línea en 2829.4 Å) y $4d^96s\ ^3D_3 \rightarrow 4d^95p\ ^3F_2$ (línea en 2971.3 Å), no suponían experimentalmente en su intensidad relativa más de un 1.5% de la línea más intensa de todas las que decaen desde $4d^96s\ ^3D_3$, por lo que se desestimó su aportación a las razones de ramificación.

Análogamente a los demás casos, los errores experimentales se estimaron como la suma cuadrática de las incertidumbres estadísticas, estimadas alrededor de un 8%, y los errores sistemáticos, de nuevo el 6%.

7.4.2 Resultados finales

En las tablas 7.2 y 7.3 podemos apreciar los resultados finales para la probabilidad de transición de las líneas estudiadas. En la primera de ellas, la tabla 7.2, aparecen los datos aportados por Blagoev et al. (Ref. 12) tanto en sus cálculos con la aproximación longitud de la parte radial como con la aproximación velocidad, habiéndose conseguido nuestros valores a partir de las vidas medias teóricas aportadas por los mismos autores.

Como se aprecia en la tabla 7.2, existen unas discrepancias entre los cálculos y los resultados experimentales muy notables. Es más, incluso los mismo cálculos ofrecen variaciones muy significativas. Ello pudiera deberse a que no se tuvo en cuenta en los cálculos todos las posibles efectos de correlación dado que la precisión en la superposición de las configuraciones en los cálculos de Hartree-Fock utilizada en el trabajo de Blagoev (Ref. 12) para transiciones de dos electrones es similar al caso de una sola

configuración para una transición de un solo electrón del mismo método.

Lógicamente, esas discrepancias alejan los resultados teóricos de los experimentales.

Nivel Sup	Nivel Inf	λ (Å)	A_{ik} (10^5 s ⁻¹)		
			Este Trabajo	Ref. 12 ^a	Ref. 12 ^b
5s ² ¹ G ₄	5p ³ D ₃	3683.3	8.12 ± 0.75	6	5
	5p ¹ F ₃	4085.9	6.86 ± 0.65	9	10
	5p ³ F ₃	3180.7	10.63 ± 0.69	14	14
	5p ³ F ₄	3339.3	1.37 ± 0.14	-	-
5s ² ¹ D ₂	5p ¹ P ₁	4788.4	1.4 ± 0.14	1	6
	5p ³ P ₁	3682.5	2.4 ± 0.23	2	0.7
	5p ³ P ₂	3267.3	2 ± 0.19	10	7
	5p ³ D ₂	3909.3	2.05 ± 0.20	2	0.2
	5p ³ F ₂	4185.5	1.48 ± 0.15	-	-
	5p ¹ D ₂	5027.3	2.9 ± 0.26	4	0.7
	5p ³ D ₃	4111.9	1.48 ± 0.15	1	0.2
	5p ¹ F ₃	4620	1.49 ± 0.15	0.6	2
	5p ³ F ₃	3495.3	4.97 ± 4.11	-	-
5p ³ D ₁	4891.3	0.60 ± 0.06	-	-	

^a HF con aproximación longitud de la parte radial

^b HF con aproximación velocidad de la parte radial

Tabla 7.2. PROB. DE TRANSICIÓN PARA LAS TRANSICIONES 4d⁸5s² → 4d⁹5p DE AgII

Mientras, en la tabla 7.3 no hay referencias para las probabilidades de transición, por lo que no existen valores directos

con los que comparar resultados. Así, los resultados obtenidos en esta tabla 7.3 se han deducido de la vida media obtenida experimentalmente por Plekhotkina (Ref. 60) de 3.2 ns para el citado nivel.

<u>Nivel Sup</u>	<u>Nivel Inf</u>	<u>λ (Å)</u>	<u>A_{ik} (10^7 sec^{-1})</u>
			<u>Este Trabajo</u>
6s 3D_3	5p 3P_2	2477.1	7.13 ± 0.59
	5p 3F_3	2606	2.16 ± 0.18
	5p 3F_4	2711.9	12.76 ± 0.82
	5p 3D_3	2934.02	8.59 ± 0.61
	5p 1F_3	3183.9	0.21 ± 0.02
	5p 1D_2	3372.2	0.14 ± 0.02

Tabla 7.3. PROB DE TRANSICIÓN PARA LAS TRANSICIONES $4d^96s \rightarrow 4d^95p$ DE AgII

Por último, señalar que los citados resultados han sido aceptados para su publicación en la revista SPIE Laser Technology: Progress in Lasers.

8. Conclusiones

1. Se ha llevado a cabo la puesta a punto de un sistema de adquisición de espectros de emisión de plasmas producidos por láser y se ha obtenido la respuesta espectral del citado sistema en el rango de los 1900 a los 7000 Å.
2. Se ha realizado un estudio espectroscópico de los diferentes plasmas empleados. De esta forma se han determinado parámetros de ellos tales como su composición, su temperatura o la densidad de electrones y la autoabsorción que presentaban. También, y gracias a los parámetros mencionados, se ha determinado si los plasmas estaban en Equilibrio Termodinámico Local y si eran ópticamente delgados. Tales plasmas fueron producidos por:
 - a. Una aleación de cobre y zirconio
 - b. Una aleación de zinc y cadmio
 - c. Plata pura
3. Para la aleación de cobre y zirconio se han obtenido espectros en la región comprendida entre los 1900 y los 3700 Å. Con ellos, se ha visto la evolución temporal del plasma y se han identificado las líneas presentes provenientes de distintas especies iónicas tanto del cobre como del zirconio.
4. Se han estudiado más detalladamente las líneas del ZrIII que corresponden a las transiciones dipolares eléctricas que tienen su origen en las configuraciones 4d5d y 4d5p. Se han calculado las probabilidades de transición de esas 206 líneas y las vidas medias de los 30 niveles superiores que se veían implicados en acoplamiento intermedio y en aproximación de Hartree-Fock. Además, se han determinado 120 probabilidades de transición experimentales, todas desconocidas hasta el

momento. Para pasar estos valores a escala absoluta se han empleado las vidas medias calculadas en este trabajo para el caso 4d5p y la comparación de las intensidades de las líneas con otras de probabilidad de transición conocida haciendo uso de la temperatura del plasma para el caso 4d5d.

5. En el caso de la aleación de zinc y cadmio se han medido espectros en la región comprendida entre los 2100 y los 5600 Å. Se ha estudiado la evolución temporal del plasma y se han identificado las líneas presentes provenientes de distintas especies iónicas tanto del zinc como del cadmio. Parte de ello, además, encuadrado en un trabajo más extenso con el Instituto de Física del Estado Sólido de Sofía y la Universidad de Lünd para medir tanto vidas medias como probabilidades de transición.
6. En nuestro caso, nos hemos detenido más concretamente en las líneas del CdII que tienen su origen en las configuraciones 5p, 5d, 6s, 4d⁹5s², 6p, 4d⁹5s5p, 4f, 7p, 5f y 8p. Se han calculado las probabilidades de transición de las 48 líneas que parten de los citados niveles y las vidas medias de los 7 niveles superiores que se veían implicados en acoplamiento intermedio y en aproximación de Hartree-Fock. Se han determinado igualmente las 48 probabilidades de transición experimentales. Para pasar estos valores a escala absoluta se han empleado tanto las vidas medias experimentales obtenidas en Lünd como las calculadas en este trabajo donde las primeras no existían para aquellos casos donde había más de una transición desde un mismo nivel superior, y la temperatura del plasma para los casos en que sólo una línea formaba el conjunto de transiciones.
7. En el trabajo con plata pura se han obtenido espectros en la región comprendida entre los 2400 y los 5100 Å. Se ha determinado la evolución temporal del plasma y se han

identificado las líneas presentes provenientes de distintas especies iónicas de la plata.

8. Hemos medido las líneas de la AgII que tienen su origen en las configuraciones $5s^2 \ ^1G_4$, $5s^2 \ ^1D_2$ y $6s \ ^3D_3$, por lo que se han obtenido las probabilidades de transición experimentales de 20 líneas que parten de los citados niveles, todas desconocidas hasta el momento. Para pasar estos valores a escala absoluta se han empleado los valores de las vidas medias disponibles en la literatura.
9. Estos trabajos han dado lugar a comunicaciones en Congresos nacionales e internacionales y a publicaciones en revistas especializadas como se muestra en el Apéndice.

9. Bibliografía

1. Andersen T y Sørensen G – JQSRT **13**, 369 (1973)
2. Andersen T, Poulsen O y Ramanujam PS – JQSRT **16**, 521 (1976)
3. Aragón C - “Estudio de plasmas generados por láser mediante espectrometría óptica y partículas cargadas” (Tesis), UCM (1992)
4. Aragón C, Aguilera JA y Campos J - Applied Spect. **47**, 606 (1993)
5. Baravian G, Godart J y Sultan G - Phys. Rev. A **25**, 1483 (1982)
6. Baumann SR y Smith WH - J. Opt. Soc. Am. **60**, 345 (1970)
7. Beck DR y Pan L. - Phys. Scr. **69**, 91 (2004)
8. Benschop H, Joshi YN y Vankleef TAM – Can. J. Phys **53**, 700 (1975)
9. Biémont E, Pinnington EH, Kernahan JA y Rieger G - J. Phys. B **30**, 2067 (1997)
10. Bieniewski TM – “Atomic Collision Processes, Proceedings”, MRC McDowell-John Wiley (1964)
11. Bieron JR, Marcinek R y Migdalek J – J. Phys. B **24**, 31 (1991)
12. Blagoev K, Dimitrov N, Benhalla A, Bogdanovich P, Momkauskaite A y Rudzikas ZB - Phys. Scr. **41**, 213 (1990)
13. Bogdanovich P y Martinson I - Phys. Scr. **60**, 217 (1999)
14. Byron JR, McDermott MN y Novick R – Phys. Rev. **134**, A615 (1964)
15. Campos J y Orza JM (Coord) - “Láser y sus aplicaciones”, CSIC (1986)
16. Campos J y Ortiz M - “Trends in atomic and molecular physics”, Ed. M. Yañez, UAM (1991)
17. Cardelli JA, Federman SR, Lambert DL y Theodosiou CE - Astrophys. J. **416**, L41 (1993)
18. Charro E, López-Ayuso JL y Martín I - J. Phys. B **32**, 4555 (1999)

19. Cheng K-T y Kim Y-K - J. Opt. Soc. Am. **69**, 125 (1979)
20. Chichkov BN y Shevelko VP - Phys. Scr. **23**, 1055 (1981)
21. Colón C, Hatem G, Verdugo E, Ruiz P y Campos J - J. Appl. Phys. **73** (10), 4752 (1993)
22. Corliss CH y Bozman WR - NBS Monogr. **53** (1962)
23. Cowan RD - "The theory of atomic structure and spectra", U.California Press (1981)
24. Crespo JR, Kenner B, Neger T y Jäger H - JQSRT **52**, 111 (1994)
25. Darke SA and Tyson JF - J. Anal. At. Spec. 9, (1994)
26. Docchio F, Dossi L y Sacchi CA - Lasers in the Life Sciences 1, 87 (1986)
27. ELCALC, programa escrito por Radziemski LJ - J. Opt. Soc. Am. **59**, 424 (1969)
28. Ferrero FS, Manrique J, Zwegers M y Campos J - J. Phys. B. **30**, 893 (1997)
29. Ferrero FS, Cerezo C, Cigona MJF y Campos J - JQSRT **54**, 971 (1995); **55**, 533 (1996)
30. Fraga S, Karwowski J y Saxena KMA - "Handbook of atomic data", Elsevier (1976)
31. Garstang RH - Astrophys. J. **148**, 579 (1967)
32. Goldschmidt ZB y Starkand J - J. Phys. B **3**, L141 (1970)
33. González AM - "Estudio de excitación y emisión de niveles atómicos en medios ionizados" (Tesis), UCM (1995)
34. González AM, Ortiz M, y Campos J - JQSRT **57**, 825 (1997)
35. Griem HR - "Plasma spectroscopy", McGraw-Hill (1964)
36. Gullberg D y Litzén U - Phys. Scr. **61**, 652 (2000)
37. Hatem G - "Estudio de átomos y moléculas en plasmas generados por láser" (Tesis), UCM (1994)
38. Hibbert A - Nucl. Instr. Meth. **202**, 323 (1982)
39. Irving RE, Maniak ST, Beideck DJ, Bengtsson P, Curtis LJ, Hellborg R, Kalus G y Martinson I - Phys. Scr. **51**, 351 (1994)

40. Johnson WL, McNeil JR y Collins GJ – Appl. Phys. Lett **29**, 101 (1976)
41. Kalus G, Litzén U, Launay F y Tchang-Brillet WUL - Phys. Scr. **65**, 46 (2002)
42. Khan ZA, Chaghtai MSZ y Rahimullah K - Physica Scripta **23**, 29 (1981)
43. Kiess CC - J. Res. Natl. Bur. Std. (U.S.) **56**, 167 (1956)
44. King RB y Stockbarger DC – Astrophys. J. **91**, 488 (1940)
45. Koenig HD y Ellet A – Phys. Rev. **39**, 576 (1932)
46. Kuhn HG - “Atomic spectra”, Longman Ltd. (1962)
47. Lavin C, Almaraz MA y Martin I - Z. Phys. D **34**, 143 (1995)
48. Leckrone DS, Proffitt CR, Wahlgren GM, Johansson SG y Brage T - Physica Scripta **47**, 149 (1993)
49. Loginov AV y Tuchkin VI - Opt. Spectrosc. **86**, 148 (1999)
50. Malloy PJ y Czyzak SJ - Astrophys. Space Sci. **58**, 365 (1978)
51. Matland CG – Phys. Rev. **91**, 436 (1953)
52. Migdalek J y Stanek M - Z. Phys. D **27**, 9 (1993)
53. Migdalek J y Garmulewicz M – J. Phys. B **33**, 1735 (2000)
54. Miles BM y Wiese WL – NBS Special Publication **320** (1970)
55. Moise NL – Astrophys. J. **144**, 763 (1966)
56. Mølhav L y Sørensen G - "Proceedings of the Second European Conference on Beam-Foil Spectroscopy and Connected Topics," Lyon (1971)
57. Morton DC - Astrophys. J. Suppl. Ser. **130**, 403 (2000)
58. Payling R y Larkins PL – “Optical emission lines of the elements” John Wiley and Sons (1999)
59. Pickering JC y Zilio V - Eur. Phys. J. D **13**, 181 (2001)
60. Plekhotkina GL - Opt. Spectrosc. (USSR) **51**, 106 (1981)
61. Popović LČ, Milovanović N y Dimitrijević MS - Astron. Astrophys **365**: 656 (2001)
62. Popović LČ, Vince I y Dimitrijević MS - Astron. Astrophys Suppl. Series **102**, 17 (1993)

63. Radziemski LJ y Cremers DA (Editores) - "Laser induced plasmas and applications", Marcel Dekker Inc. (1989)
64. Rambow FHK y Scheerer LD - Phys. Rev. A **14**, 1735 (1976)
65. Reader J y Acquista N - Physica Scripta **55**, 310 (1997)
66. Reader J y Acquista N - J. Opt. Soc. Am. **69**, 239 (1979)
67. Reader J, Epstein GL y Ekberg JO - J. Opt. Soc. Am. **62**, 273 (1972)
68. Ready JF - "Effects of high power laser radiation" - New York Academic Press (1971)
69. Redfors A - Astron. Astrophys. **249**, 589 (1991)
70. Reid RD, Gerstenberger DC, McNeil JR y Collins GJ - J. Appl. Phys. **48**, 3994 (1977)
71. Rojas JM - "Espectrometría de iones producidos mediante procesos de fotoionización y colisión por electrones" (Tesis), UCM (2000)
72. Sánchez FM - "Estudio de ionización no resonante por láser" (Tesis), UCM (1997)
73. Schaefer AR - JQSRT **11**, 197 (1971)
74. Sen KD y Puri A. - Chem. Phys. Lett **156**, 505 (1989)
75. Sikström CM, Lundberg H, Wahlgren GM, Li ZS, Lynga C, Johansson S y Leckrone DS - Astron. Astrophys. **343**, 297 (1999)
76. Sobelman II - "Atomic spectra and radiative transitions", Springer-Verlag (1979)
77. Striganov AR y Sventitskii NS - "Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms", NY:IFI-Plenum (1968)
78. Sugar J y Musgrove A - J. Phys. Chem. Ref. Data **24**, 1803 (1995)
79. Theodosiou CE - J. Opt. Soc. Am. B **3**, 1107 (1986)
80. Thorne A - "Spectrophysics", Chapman and Hall Ltd. (1988)
81. Trees RE - Phys. Rev. **83**, 756 (1951)
82. Warner B y Kirkpatrick RC - MNRAS **142**, 265 (1969)
83. Webb HW y Messenger HA - Phys. Rev. **66**, 77 (1944)

84. Woodgate GK - "Elementary atomic structure", McGraw-Hill (1970)
85. Younger SM - Phys. Rev. A **22**, 2682 (1980)
86. Zwegers M - "Spectroscopy of Ag- and NiII-ions with laser-produced plasmas" (Trabajo 3^{er} ciclo), UCM (1995)

Apéndice I. Ponencias que ha originado esta tesis

Mayo R, Ortiz M y Campos J.

Estudio del Zr III

XXVIII Biental de la Real Sociedad Española de Física (Sevilla, 2001)

Mayo R, Ortiz M y Campos J

Transition probabilities of some lines of Zr III

XXXIV Reunión del EGAS (Sofia, 2002)

Campos J, Ortiz M, García RM, Blagoev K y Malcheva G

Transition probabilities in Ag II spectrum

XXXV Reunión del EGAS (Bruselas, 2003)

Mayo R, Ortiz M y Campos J

Probabilidades de transición del Cd II

XXIX Biental de la Real Sociedad Española de Física (Madrid, 2003)

Campos J, Ortiz M, García RM, Blagoev K y Malcheva G.

Transition probabilities of some lines in Ag II and CuII spectra

VIII International Conference of Laser and Laser Information Technologies (Smoljan, 2003)

Mayo R, Campos J, Blagoev K, Malcheva G y Ortiz M

Experimental transition probabilities in some high upper levels of Cd II

VIII European Conference on Atomic and Molecular Physics (Rennes, 2004)

Xu HL, Persson A, Svanberg S, Blagoev K, Malcheva G, Pentchev V, Biémont E, Campos J, Ortiz M y Mayo R.

Radiative lifetime and transition probabilities in Cd I and Cd II

VIII European Conference on Atomic and Molecular Physics (Rennes, 2004)

Ortiz M, Mayo R, Campos J, Blagoev K and Malcheva G

The possibility of LIBS for transition probabilities determination

Thirteenth International School on Quantum Electronics (Bourgas, 2004)

Apéndice II. Artículos que ha originado esta tesis

Ortiz M, Mayo R, Blagoev K y Malcheva G.

Transition probabilities of some AgII and Cu II lines

SPIE Laser Technology: Progress in Lasers **5449**, 367 (2004)

Xu HL, Persson A, Svanberg S, Blagoev K, Malcheva G, Pentchev V, Biémont E, Campos J, Ortiz M y Mayo R.

Radiative lifetime and transition probabilities in Cd I and Cd II

Physical Review A **70** 4, 042508 (2004)

Mayo R, Ortiz M y Campos J.

Experimental transition probabilities for lines arising from the 4d5p and 4d5d configurations of ZrIII

Aceptado para su publicación en Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer (Editor Code MS#04-006).

Mayo R, Campos J, Blagoev K, Malcheva G y Ortiz M

Determination of transition probabilities of some high configurations of Cd II lines by laser induced breakdown spectroscopy

Pendiente de su aceptación en Physica Scripta

Ortiz M, Mayo R, Campos J, Blagoev K and Malcheva G

Possibility of LIBS for transition probabilities determination

Pendiente de su aceptación en SPIE: School on Quantum Electronics

Transition probabilities of some AgII and Cu II lines

M. Ortiz, R. Mayo

Department of Atomic, Molecular and Nuclear Physics, Faculty of Physics, Complutense University of Madrid, 28040 Madrid, Spain

K. Blagoev, G. Malcheva

Institute of Solid State Physics, 72 Tzarigradsko Chaussee, 1784 Sofia, Bulgaria

1. Abstract

Experimental transition probabilities arising from $4d^8 5s^2$, $4d^9 6s$ and $4d^9 5d$ levels of Ag II and $3d^8 4s^2$ level of Cu II were measured. A time-resolved system with a Nd-YAG laser that produced free neutral and ionised silver and copper plasma by ablation was used. Transition probabilities were deduced by measured branching ratio and experimental and theoretical data for radiative lifetimes. A comparison between our values and the theoretical ones is made where available.

Keywords: silver ion, copper ion, transition probability, time-resolved spectroscopy

2. Introduction

Accurate atomic data such as radiative lifetimes and transition probabilities are of great interest in many fields. From a theoretical point of view, they are sensitive to the electronic coupling schemes and to configuration interaction, and are thus important for testing the theoretical models. In astrophysics, evaluation and extraction of information from observed stellar spectra heavily rely on the availability of atomic data.

In laser physics, lifetimes and transition probabilities are decisive for predictions of potential laser action in specific media. Further, the radiative properties of atoms and ions are also of great importance in plasma physics and laser chemistry.

For the Silver theoretical data of radiative lifetimes have been provided using a realistic potential (Hartree-Slater) to represent the ionic core by Theodosiou [2] for the $4d^8 5s^2$ and $4d^9 5d$ levels. Besides of that, theoretical values for the transition probabilities have been also published by Blagoev et al. [1] with the Hartree-Fock method for the same levels. In the case of $4d^9 6s$, experimental data for the radiative lifetimes are reported by Plekhotkina [3].

For the Cooper there is no data for the $3d^8 4s^2$ level at all except those for the transition probabilities by Blagoev et al. [1].

The main purpose of this work is to provide experimental values for the levels studied and, in this way, to complement the available spectroscopic information for Silver and Cooper. On the other hand further purpose of this work was the comparison with the theoretical calculations where available which is useful for testing the adequacy of theoretical models.

In recent years the development of laser spectroscopic techniques both in the time and wavelength domains has made laser measurements of transition probabilities in high-energy atomic or ionic levels feasible. In the current study, transition probabilities of excited states up to 120000 cm^{-1} in Ag II and up to 96000 cm^{-1} in Cu II were measured by laser produced plasma and time-resolved spectroscopy.

3. Experimental measurements

The ground states of Ag II and Cu II are $[\text{Kr}] 4d^{10} 1S_0$ and $[\text{Ar}] 3d^{10} 1S_0$ respectively. Transition probabilities from the 3 arising levels of Ag II $4d^8 5s^2$ and $4d^9 6s$ were measured, meanwhile the arising level $3d^8 4s^2$ of Cu II was the one chosen for this work. The levels studied for the Silver and Cooper are shown in Fig. 1.

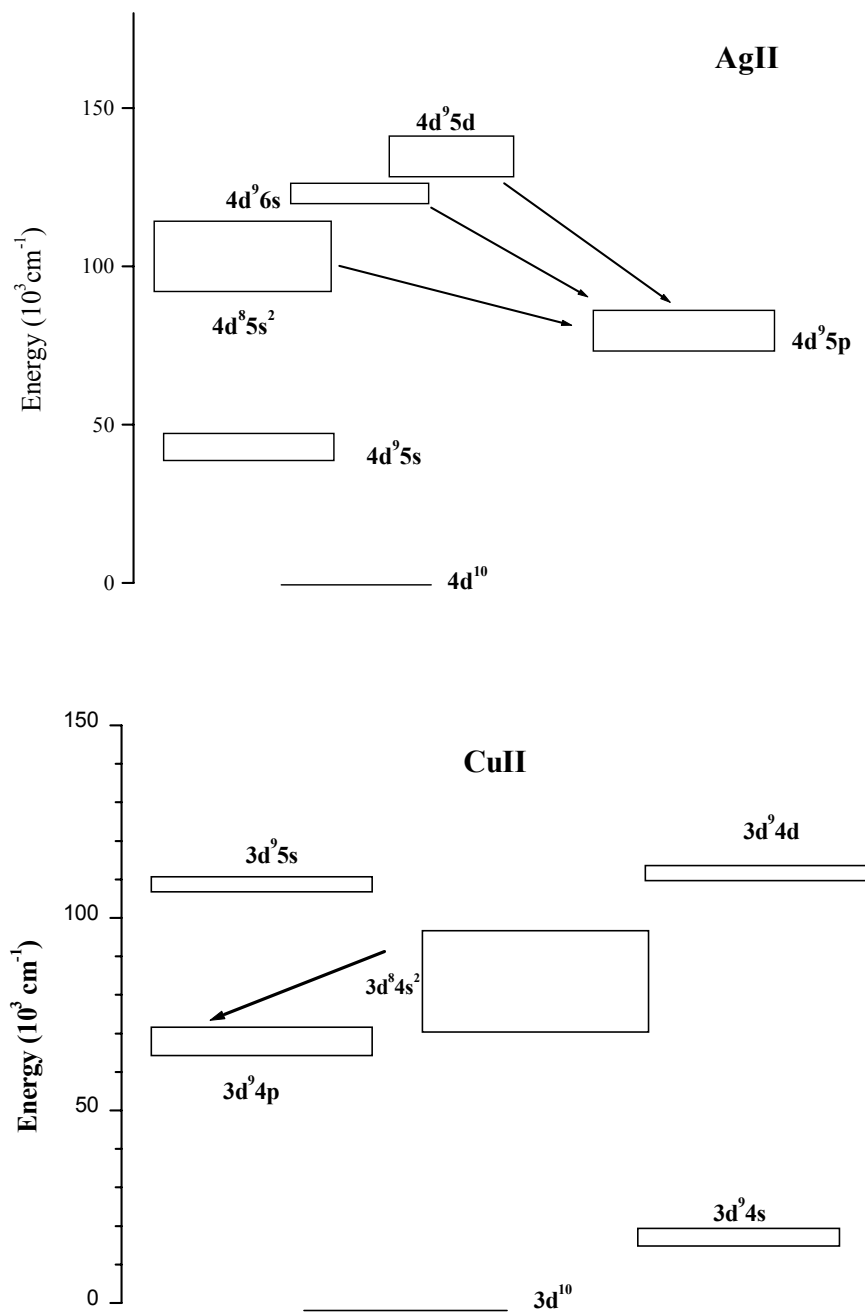


Fig. 1 Schematic energy diagrams for Ag II and Cu II

The experimental set-up used in transition probabilities is schematically in Fig. 2.

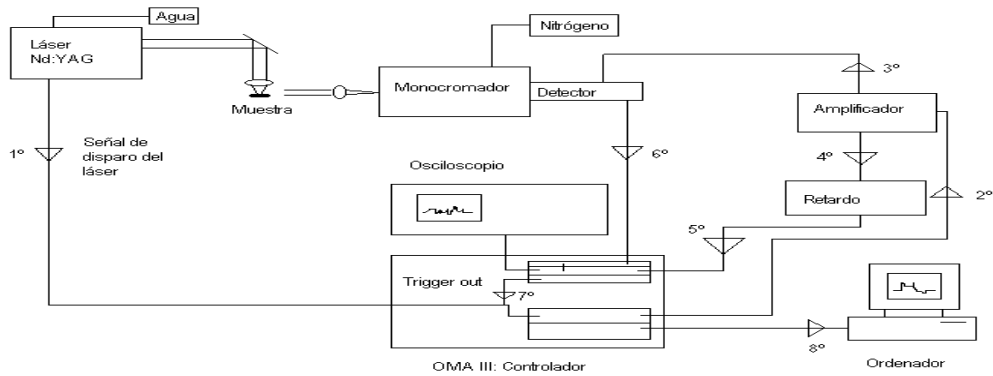


Fig. 2 Experimental Set-up

Plasma produced by laser ablation was employed as a source of AgII and CuII spectrum, although it was possible to find more species of both silver and cooper, such as the neutral atom or other higher ions. Due to this, excitation procedure easily provides highly ionised spieces.

A focused Nd:YAG laser beam was used to generate the plasma on the surface of a silver or a cooper target in a controlled Argon atmosphere (~ 8 Torr). The Nd:YAG laser generates 240 mJ pulses of 7ns duration at 20 Hz frequency and 1064 nm wavelength.

The light emitted by the laser produced plasma was focused on the input slit of grating monochromator which has resolution 0.03 nm. This grating system is a 1-m Czerny-Turner spectrometer coupled to its entrance slit by a quartz optical fiber. A time-resolved optical multichannel analyzer system allow to register and digital analysis of each spectrum. The spectra was recorded by a time-resolved optical multichannel analyzer (OMA III, EG&G) that allows recording of spectrum sections at a present delay from the laser pulse and during a selected time length.

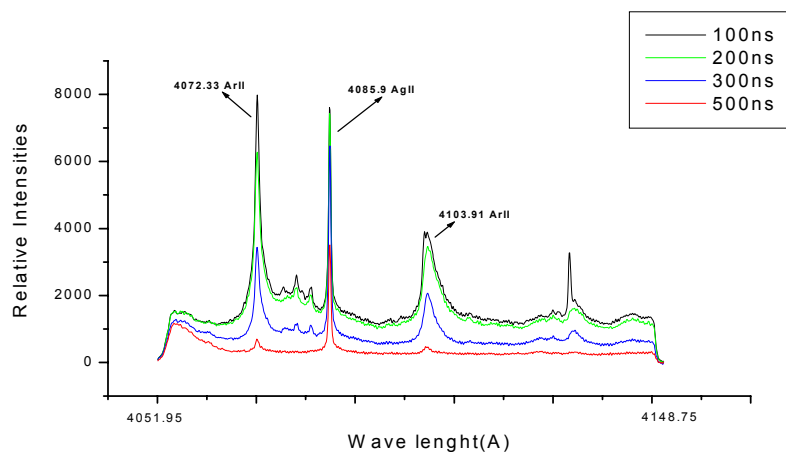


Fig. 3 Time evolution of the silver plasma

Spectral response calibration of the experimental system was made using a deuterium lamp in the wavelength range from 200 to 400 nm, and a standard tungsten lamp in the range from 350 to 600 nm.

Detection is made in synchronism with the electronic trigger of the laser Q-switch. For period of data acquisition background accumulation and subtraction is made.

The method is based on the fact that there is a time after laser ablation that optimises the recording of the spectrum of the selected ion. In this way, the measurements were made at several delayed time from the shoot of the laser, but, for both Silver and Cooper, the time chosen for the analysis was 200 ns due to, at this time, the ratio between the thickness and the intensity of the lines was the best.

The obtained spectra, that was previously stored in a computer, were treated by software which allows to separate overlapping lines and to define their relative intensities, Fig. 4.

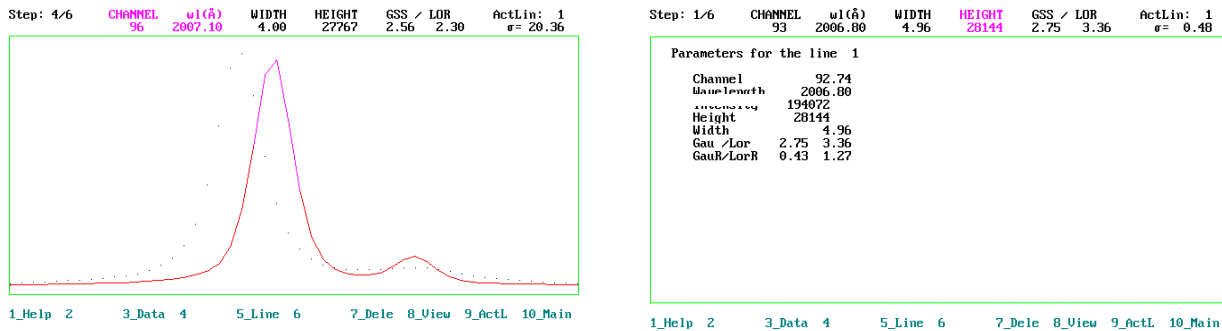


Fig. 4 Treatment of Ag II spectrum

4. Discussion

All experimental transition probabilities for both Silver and Cooper are summarised in Table. 1, Table. 2 and Table 3. We give also in the same tables the theoretical transition probabilities values that appear in literature and the radiative lifetimes.

Upper Level	Lower Level	λ [Å]	Relative Intensities	This work $A_{ik}(10^5 \text{ sec}^{-1})$	$A_{ik}^L (10^5 \text{ sec}^{-1})$ [1]	$A_{ik}^V (10^5 \text{ sec}^{-1})$ [1]	$\tau_{\text{teor}}^L (10^{-7} \text{ sec})$ [1]	$\tau_{\text{teor}}^V (10^{-7} \text{ sec})$ [1]
$5s^2 \ ^1G_4$	$5p \ ^3D_3$	3683.3	76.42	8.12	6	5	3.7	3.4
	$5p \ ^1F_3$	4085.9	64.60	6.86	9	10		
	$5p \ ^3F_3$	3180.7	100	10.63	14	14		
	$5p \ ^3F_4$	3339.3	12.95	1.37	-	-		
$5s^2 \ ^1D_2$	$5p \ ^1P_1$	4788.4	28.26	1.4	1	6	4.8	5.9
	$5p \ ^3P_1$	3682.5	48.4	2.4	2	0.7		
	$5p \ ^3P_2$	3267.3	40.39	2	10	7		
	$5p \ ^3D_2$	3909.3	41.15	2.05	2	0.2		
	$5p \ ^3F_2$	4185.5	29.80	1.48	-	-		
	$5p \ ^1D_2$	5027.3	58.29	2.9	4	0.7		
	$5p \ ^3D_3$	4111.9	29.84	1.48	1	0.2		
	$5p \ ^1F_3$	4620.0	30.05	1.49	0.6	2		
	$5p \ ^3F_3$	3495.3	100	4.97	-	-		
$5p \ ^3D_1$	4891.3	12.21	0.6	-	-			

Table 1. Transition probabilities for $4d^8 5s^2 \rightarrow 4d^9 5p$ lines of AgII

Upper Level	Lower level	λ [Å]	Relative intensities	This work $A_{ik}(10^7 \text{ sec}^{-1})$	τ_{teor}^L (10^{-9} sec) [2]	This work $A_{ik}(10^7 \text{ sec}^{-1})$	τ_{Exp}^L (10^{-9} sec) [3]
6s 3D_3	5p 3P_2	2477.1	100	8,97	2,548	7,13	3,2
	5p 3F_3	2606.0	30.34	2,72		2,16	
	5p 3F_4	2711.9	178.93	16,05		12,76	
	5p 3D_3	2934.02	120.48	10,8		8,59	
	5p 1F_3	3183.9	3.07	0,27		0,21	
	5p 1D_2	3372.2	2.08	0,19		0,14	
	5p 3D_2	2829.4	-	-		-	
	5p 3F_2	2971.3	-	-		-	

Table 2. Transition probabilities for 4d96s → 4d95p lines of AgII

Upper level	Lower level	λ [Å]	Relative intensities	This work A_{ik}^L (10^5 s^{-1})	A_{ik}^L (10^5 s^{-1}) [1]	A_{ik}^W (10^5 s^{-1}) [1]	τ_{teor}^L (10^{-6} s) [1]	T_{teor}^W (10^{-6} s) [1]
4s 2 1G_4	4p 3F_3	3686.55	100	0.81	1	2	5	2.5
	4p 3F_4	3725.45	-	-	1	2		
	4p 1F_3	4043.48	116.97	0.95	-	-		
	4p 3D_3	4227.94	29.09	0.24	-	-		

Table 3. Transition probabilities for 3d 8 4s 2 1G_4 → 3d 9 4p lines of CuII

In a first step, experimental relative transition probabilities were obtained and then were passed to an absolute scale by measured branching ratio and theoretical data [1, 2] for radiative lifetimes of the corresponding 4d 8 5s 2 and 4d 9 6s states for the Silver and 3d 8 4s 2 for the Cooper.

Plasma temperature for the Silver case was estimated from the spectra obtained. It was determined from the slope of a Boltzmann plot of the intensities of some lines arising from the levels studied using the present values for the transition probabilities. For the Silver and the time that we measured, the temperature in our experimental conditions was 15700 K.

5. Conclusion

The results of this experiment for the Silver were compared with a theoretical calculation of the transition probabilities and its corresponding theoretical and experimental -where available- radiative lifetimes. A good agreement between the measured and the calculated transition probabilities values was obtained.

In addition, it should be also noted that in Cu II, there is only one transition probability available in the literature for the level studied in this work. Therefore, transition probabilities and oscillator strengths were also deduced by combining the experimental lifetimes and branching fractions (available on request).

Acknowledgments

The experimental part of this work was supported by the Academic Exchange Program between the Consejo Superior de Investigaciones Cientificas-Universidad Complutense de Madrid and the Bulgarian Academy of Sciences. K. Blagoev, G. Malcheva are grateful to the colleagues from Universidad Complutense de Madrid for their kind hospitality and support.

References

1. K. Blagoev, N. Dimitrov and A. Benhalla, *Physica Scripta* **41**, 213-216, 1990
2. C. Theodosiou, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, N0 8, 1986
3. G. L. Plekhotkina, *Opt. Spectrosc.(USSR)* **51**, 106-107, 1981

Radiative lifetime and transition probabilities in Cd I and Cd II

H. L. Xu, A. Persson, S. Svanberg

Department of Physics, Lund Institute of Technology, P. O. Box 118, S-221 00 Lund, Sweden

K. Blagoev*, G. Malcheva, V. Pentchev

Institute of Solid State Physics, 72 Tzarigradsko Chaussee, BG - 1784 Sofia, Bulgaria

E. Biémont

Astrophysique et Spectroscopie, Université de Mons-Hainaut,

15 Rue de la Halle, B-7000 Mons, Belgium

IPNAS (Bât. B 15), Université de Liège, Sart Tilman, B-4000 Liège 1, Belgium

J. Campos, M.Ortiz and R. Mayo

Department of Atomic, Molecular and Nuclear Physics, Univ. Complutense de Madrid, E-28040
Madrid, Spain

ABSTRACT

Radiative lifetimes of 11 levels belonging to the $5s5p\ ^1P^o_1$, $5snd\ ^3D_{1,2}$ ($n=6-9$) and $5sns\ ^3S_1$ ($n=7, 8$) series of Cd I, and of 5 levels of Cd II (i.e. $4d^{10}5p\ ^2P^o_{1/2,3/2}$, $4d^{10}6s\ ^2S_{1/2}$ and $4d^{10}5d\ ^2D_{3/2,5/2}$) have been measured using the time-resolved laser-induced fluorescence technique. Free neutral and singly ionized cadmium atoms have been generated by laser ablation. Single- or two-step excitation processes were considered to populate the levels under study. Branching fractions of Cd II transitions have been measured by laser-induced breakdown spectroscopy. Transition probabilities and oscillator strengths for Cd I and Cd II spectral lines originating from the above states as well as from the $4d^95s^2\ ^2D_{3/2,5/2}$ states of Cd II have been deduced by combining the experimental lifetimes and theoretical branching fractions obtained in multiconfigurational relativistic Hartree-Fock calculations taking core-polarization effects into account.

PACS number (s): 32.70.Cs, 42.62.Fi

*Correspondence author, Electronic address

kblagoev@issp.bas.bg

I. Introduction

Accurate atomic data such as radiative lifetimes and transition probabilities are of great interest in many fields of physics. From a theoretical point of view, they are sensitive to the electronic coupling schemes and to configuration interaction, and are thus important for testing the theoretical models [1]. In astrophysics, evaluation and extraction of information from observed stellar spectra heavily rely on the availability of atomic data [2,3]. In laser physics, lifetimes and transition probabilities are decisive for predictions of potential laser action in specific media [4]. The radiative properties of atoms and ions are also of great importance in plasma physics and in laser chemistry. In addition, atomic data of some elements, for example of cadmium and zinc, are needed for development of high-quality and efficient light sources including metal-halide arc lamps and metal vapour lasers.

Among the methods available for lifetime measurements, very reliable ones are those based on selective excitation of the levels of interest, using, for example, a tunable laser. In contrast with collisional excitation methods, these techniques are free of cascading effects or of possible blends, which can lead to systematic errors in lifetime measurements. However, rather few experimental lifetimes for Cd I and Cd II obtained using such techniques are, so far, available. Even the $4d^{10}5s5p\ ^1P^{\circ}_1$ resonance state of Cd I has not been investigated by selective excitation techniques.

Starting with the pioneering work of Zemansky [5] and of Koenig and Ellett [6], the $5s5p\ ^1P^{\circ}_1$ and $5s5p\ ^3P^{\circ}_1$ levels of Cd I have been frequently investigated. In the early experimental work, the techniques adopted for lifetime measurements of low lying Cd I states included the Hanle effect method [7-10], the double resonance technique [11], the phase – shift approach [12,13] and the beam-foil method [14]. The lifetime of the $5s5d\ ^1D_2$ state and the transition probabilities of the $5p\ ^1P^{\circ}_1 - nd\ ^1D_2$ transitions have been measured in an argon inductivity coupled plasma [15]. Radiative lifetimes of levels belonging to the $5sns\ ^1S_0$, $nd\ ^1D_2$, $ns\ ^3S_1$, $np\ ^3P^{\circ}$ and $nd\ ^3D$ Cd I series have been investigated in a delayed-coincidence experiment with pulsed electron excitation [16,17]. A Hanle effect experiment with electron excitation was carried out by Frasiniski and Duhnalik [18]. Only one measurement is available for the upper state of the resonance $np\ ^1P^{\circ}_1$ series – $10p\ ^1P^{\circ}_1$ [12].

In the only experiment carried out with selective excitation, the lifetimes of the $ns\ ^3S_1$ and $nd\ ^3D$ excited states were investigated [19] while cascade-free measurements, obtained with an electron – photon coincidence technique, were performed for the $6s\ ^1S_0$ and $5d\ ^1D_2$ levels [20].

Experimental transition probabilities in Cd I were obtained with an emission technique [21], eventually combined with the hook method [22]. Precise oscillator strength values of the $5s^2\ ^1S_0 - 5snp\ ^1P^{\circ}_1$ ($n=8-13$) transitions were measured by a magneto-optical rotation method [23] and the sum-frequency mixing in Cd vapour was considered for determination of matrix elements along the Cd I resonance series [24].

Theoretical work in the same atom includes the use of different methods like the scaled Tomas – Fermi – Dirac approach [25], the Coulomb approximation [26], the extended Bates-Damgaard (nodal boundary condition) method [27], a relativistic "quantum orbital" [28] or a HF method [29]. Core-polarization effects were considered within the framework of a multiconfigurational Hartree-Fock method for s-p and p-d transitions [30]. The effect of configuration interaction and of core-polarization on the spin – allowed $5s^2\ ^1S_0 - 5s5p\ ^1P^{\circ}_1$ and spin – forbidden $5s^2\ ^1S_0 - 5s5p\ ^3P^{\circ}_1$ transitions were also investigated [31,32].

Radiative lifetimes of Cd II excited states have been measured using different experimental methods: the beam – foil spectroscopy [14,33], the level-crossing approach [34-37], the phase-shift method with electron excitation [12] and the delayed-coincidence technique with electron excitation [16,38,39]. In these experiments, the low lying $5p\ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$, $6s\ ^2S_{1/2}$, $5d\ ^2D_{3/2,5/2}$ and $4f\ ^2F^{\circ}$ levels have been investigated as well as the high

members of the $ns\ ^2S_{1/2}$ and $nd\ ^2D_{3/2,5/2}$, series. Radiative lifetimes of the $5d^94s^2\ ^2D_{3/2,5/2}$ excited states have been determined with the delayed-coincidence [38], the double resonance [40] and the level-crossing [37] techniques. In all these experiments, nonselective excitation was considered and the results were suffering from eventual cascading problems. An electron – photon coincidence cascade-free experiment was carried out for the determination of the radiative lifetimes of the $5p\ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$ excited states as well as for the $5d^94s^2\ ^2D_{3/2,5/2}$ Beutler levels [41]. In only one experiment, selective excitation on an ion beam was employed for radiative lifetime measurement of the $5p\ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$ levels [33].

Theoretical approaches have been applied also in the case of Cd II. In particular, oscillator strengths have been calculated by a relativistic quantum defect orbital method for the $nd\ ^2D - 5p\ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$ ($n = 5 - 10$) transitions [42]. A relativistic many – body, third order perturbation was used for calculation of radiative lifetimes of the $5p\ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$ Cd II levels [43] and a core-polarisation method was considered for calculation of $5s\ ^2S_{1/2} - np\ ^2P^{\circ}$ ($n = 5-7$) transition probabilities [44]. Oscillator strengths of $5s\ ^2S_{1/2} - 5p\ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$ and of $5p\ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2} - 5d\ ^2D_{3/2,5/2}$ spectral lines were calculated with a relativistic Hartree – Fock approach taking core-polarisation effects into account [45] while a Coulomb approximation and a quasi-classical approximation did allow the calculation of $ns\ ^2S_{1/2}$ ($n = 6 - 10$) radiative lifetimes [39]. The Coulomb approximation was used [46], taking into account core polarization for calculation the oscillator strengths of resonance lines of Cd II.

From this survey of the available data for radiative lifetimes and transition probabilities of Cd I and Cd II excited states, it turns out that, although many lifetime measurements have been performed, only one paper has been published in which selective laser excitation was considered for triplet states of Cd I [19]. In addition, laser measurements were performed only for the $5p\ ^2P^{\circ}_{1/2, 3/2}$ levels of Cd II (beam-laser method) [33]. As a consequence, the purpose of the present study is to obtain new accurate data for radiative lifetimes and transition probabilities of Cd I and Cd II excited states and to evaluate the accuracy of the data available in the literature. An additional purpose of the present work is to compare experimental work with theory for testing the adequacy of the theoretical models in relation with the increasing importance of the relativistic and core-polarisation effects and with the progressive transition from *LS* and *jj* coupling in heavy elements. A theoretical approach has also been employed for generating transition probabilities or oscillator strengths from a combination of experimental lifetime measurements and theoretical branching fraction determinations. In addition, in Cd II these new results have been compared with experimental values obtained considering branching fractions measured in a laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) experiment.

In recent years, the development of laser spectroscopy techniques both in the time and wavelength domains has made laser measurements of radiative lifetimes in high-energy atomic or ionic levels feasible. In the current study, radiative lifetimes of excited states (up to $90000\ \text{cm}^{-1}$) have been measured in Cd I and Cd II by time-resolved laser-induced fluorescence (LIF) using single or two-step excitations of atoms and ions produced in a laser-induced plasma. The results of this experiment are compared to a theoretical calculation of the lifetimes using multiconfigurational relativistic Hartree-Fock calculations, taking core-polarisation effects into account. In addition, as transition probabilities and oscillator strengths available in the literature for Cd I and Cd II concern only a limited number of transitions, generally connecting levels of low excitation (see, e.g. Ref. [7]), new transition probabilities and oscillator strengths have been deduced from the combination of experimental lifetimes and both theoretical and experimental branching fractions.

II. Experiment

II.1 Lifetime Measurements

The ground states of Cd I and Cd II are $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2\ ^1S_0$ and $[\text{Kr}]4d^{10}5s\ ^2S_{1/2}$, respectively. Radiative lifetimes of 11 levels of Cd I belonging to the $5snp$ ($n=5$), $5snd$ ($n=6-9$), $5sns$ ($n=7, 8$) series, and of 5 levels of Cd II belonging to the $4d^{10}5p$, $4d^{10}6s$, and $4d^{10}5d$ configurations have been measured. The levels studied are shown in Fig. 1 with the relevant excitation schemes including single-step and two-step excitation processes.

The experimental set-up used in the lifetime measurements is schematically shown in Fig. 2. Free neutral and singly ionised cadmium atoms were obtained by laser ablation. A 532-nm pulse, emitted from a Nd:YAG laser (Continuum Surelite) (laser A) with 10 ns pulse duration was focused onto a rotating cadmium foil located in a vacuum chamber with 10^{-6} - 10^{-5} mbar background pressure. Plasma containing neutral, as well as ionised atoms in different ionisation stages was produced by the laser pulse and expanded from the foil for subsequent laser excitation. The plasma cloud of cadmium was intersected at right angles by a linearly polarised, pulsed-laser beam tuned to a resonant transition of the upper state of interest. The $5p\ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$ levels of Cd II and the $5s5p\ ^1P^{\circ}_1$ level of Cd I were populated from the ground state after single-photon excitation.

A temporal compressor was used to shorten the laser pulse, emitted from a seeder injected Nd:YAG laser (Continuum NY-82) (laser B), with 8 ns pulse duration and 400 mJ pulse energy at 532 nm. The design and construction of the Stimulated Brillouin Scattering (SBS) compressor, similar to the one described in [47], is shown in Fig. 3. The pulse duration of the output from the SBS temporal compressor was approximately 1 ns and the loss in pulse energy was about 50 %. The compressed pulse was used to pump a dye laser (Continuum Nd-60), operated with a DCM dye. The radiation from the dye laser was frequency doubled in a KDP crystal and then mixed with the fundamental frequency in a BBO crystal, to generate the third harmonic of the dye laser frequency. The spectral range was expanded by focusing the second or the third harmonic of the dye laser beam into a H_2 cell at 10 bars, in which different orders of stimulated Stokes scattering were obtained. Depending on the excitation requirement, the appropriate beam component was selected with a CaF_2 Pellin-Broca prism.

For the $5snd\ ^3D_{1,2}$ ($n=6-9$) and $5sns\ ^3S_1$ ($n=7, 8$) series of Cd I, and $6s\ ^2S_{1/2}$ and $5d\ ^2D_{3/2,5/2}$ levels of Cd II, two-step excitation processes have been applied. In this case, the compressed - pulse laser system was used as the second-step excitation. Another laser system with 8 ns pulse duration was employed as the first-step excitation source.

A second Continuum NY-82 Nd:YAG laser (laser C) was used to pump another Continuum Nd-60 dye laser, which was also operated with a DCM dye. For Cd I measurements, the dye laser was tuned to 652.22 nm. The second harmonic of the dye radiation was obtained in a KDP crystal and was used in the first step to excite the $5p\ ^3P^{\circ}_1$ state at $30656.130\ \text{cm}^{-1}$. For the Cd II experiment, the $5p\ ^2P^{\circ}_{3/2}$ level at $49355.04\ \text{cm}^{-1}$ was employed as the intermediate state. The dye laser was tuned to 643.34 nm, and then its third harmonic, produced in a BBO crystal, could be utilised to reach the level for the first step excitation. All three Nd:YAG lasers (A, B, C) used in this experiment were externally triggered by a digital pulse generator (Stanford Research Systems Model DG535), which was used for temporal synchronisation of the two laser pulses for the first and second step excitations and also for a free variation of the delay time between the excitation and ablation pulses.

Photons emitted in the spontaneous decay of the excited levels were recorded by a detection system, which included a fused-silica lens, a 1/8 m monochromator (resolution 6.4 nm/mm) and a Hamamatsu R1564U photomultiplier (200 ps rise time). The transient signals were captured and averaged by a Tektronix DSA 602

digital oscilloscope. The decay curves were obtained by averaging the signals from about 1000 - 2000 pulses. Approximately 10 -30 curves were recorded for each level under study.

For the $5snd\ ^3D_{1,2}$ ($n=6-9$) and $5sns\ ^3S_1$ ($n=7, 8$) long-lived levels of Cd I ($\tau > 15$ ns), the lifetimes were evaluated using a least-square exponential fitting procedure (see Fig. 4). For the other short-lived excited states, the temporal shape of the exciting laser pulses was recorded after the ablation beam was blocked. The decay curves were treated by deconvolution of the observed signal and of the laser pulse (see Fig. 5).

Measurements under different conditions were performed to avoid systematic errors. The occasional signal contribution due to the scattered light from the excitation laser was eliminated by subtraction of the signal observed without an ablation pulse. No observable effects of quantum beats due to the laboratory magnetic field were observed in the experiment. In order to remove any possible influence on the longer lifetimes a magnetic field of about 100 Gauss, provided by a pair of Helmholtz coils, was also added.

The eventual influence of the radiation trapping on the signal from the resonance $5s5p\ ^1P^o_1$ level in Cd I and from the $5p\ ^2P^o_{1/2,3/2}$ levels in Cd II was investigated by considering small delay times between the ablation and excitation pulses. When the delay time is short, the radiation trapping can possibly influence the lifetime values. When the delay time gets longer, the concentration of atoms and ions decreases and the radiation trapping effects can be neglected. In the present experiment, for the $5p\ ^1P^o_1$ level of Cd I, the measurements were carried out at delay times $t = 30-40\ \mu s$ and, for the levels $4p\ ^2P_{1/2,3/2}$ of Cd II, at $t = 6 - 12\ \mu s$. At these values of the delay, no effect of radiation trapping was observed. The dependence of lifetime values on the delay time between ablation and excitation laser pulses was studied in Ref. [49].

The possible influence of saturation of the transitions was also checked by carrying out the measurements at different energies of the excitation laser pulses.

All experimental lifetime results are summarised in Tables 1 and Table 3 with statistical error bars. We give also, in the same tables, the theoretical lifetime values obtained according to the procedure described below.

II.2 Transition probability determination

Plasma produced by laser ablation was employed as a source of Cd II ions. A focused Nd:YAG laser beam was used to generate the plasma on the surface of a cadmium target in a controlled argon atmosphere (~ 8 Torr). A 1064 nm Nd:YAG laser generated 240 mJ pulses of 7 ns duration at a frequency of 20 Hz. The light emitted by the laser-produced plasma was focused on the input slit of 1-m grating Czerny-Turner monochromator (resolution 0.03 nm). The spectra were recorded by a time-resolved optical multichannel analyzer (OMA III, EG&G), that allowed recording of spectral regions at different delays after the laser pulse and during a selected time interval (Fig. 6).

The calibration of the spectral response of the experimental system was made, before the experiment, using a standard deuterium lamp in the wavelength range 200 nm to 400 nm, and a standard tungsten lamp in the range 350 nm to 600 nm. The final calibration was a result of overlapping of several joint regions of the deuterium and tungsten lamps employing a least-square fitting procedure. The calibration of the system was also checked by measurements of branching fractions of well known Ar I and Ar II spectral lines. The two types of calibration were in agreement within an error limit of 5%. In order to check the time evolution of the response of the OMA photodiode array, the calibration of the system was repeated regularly and was compared with the response of the photodiode array using the 431.6 nm Kr I spectral line, which is measured by different channels of the detector (50

channel steps in a 1024 array). The difference, due to time evolution of the calibration, is around 2%. The error due to the calibration is estimated around 6%.

Detection was made in synchronization with the electronic trigger of the Q-switched laser. During data acquisition, a subtraction was made of the background.

The method is based on the fact that there is an optimized delay time after laser ablation for recording the spectrum of the selected ion. In this way, the measurements are made at several delay times after the laser pulse, more precisely after 0.1, 0.2, 0.3 and 0.5 μ s delay times. The measurements of branching ratios for the determination of transition probabilities have been made on the spectra obtained at a delay of 0.3 μ s because the lines were better resolved and narrower than those obtained with shorter delays on the one hand and were more intense than those corresponding to longer delays on the other hand (Fig. 7). The measured branching fractions did not depend on the delay time.

The spectra were stored in a computer and treated by a software which is able to separate close or overlapping lines and to determine their relative intensities. The relative intensities were obtained by a fitting procedure based on the use of Voigt profiles, after subtraction of the background. In the present experiment, there is no overlapping of the investigated spectral lines with other spectral lines of cadmium ions or of Ar I, Ar II spectral lines. The final intensity of each line was the average of 8 different measurements. To prevent self-absorption effects, several alloys of cadmium and zinc have been used instead of pure cadmium. The content of cadmium in these alloys ranged from 5% to 10% and it was verified that the branching ratios were not depending upon concentration. Using these alloys, it turned out that the spectral line of Cd II at 226.5 nm ($5s^2S_{1/2} - 5p^2P^{\circ}_{1/2}$) was blended with the spectral line of Zn II at 226.55 nm. In this case, for estimating the real intensity of the 226.50 nm line, the second order spectrum was used.

In a first step, relative experimental transition probabilities were obtained and then, in a second step, they were put on an absolute scale using the measured branching ratios and the radiative lifetimes of the upper states. These data are presented as the column Exp1 in Table 4. The total errors were determined from the radiative lifetimes errors, from the uncertainties affecting the calibration (6%) and from statistical errors, which, for the different lines, were ranging from 5.9% to 10%. The transition probabilities of the lines emitted from the $4d^85s^2^2D_{3/2}$ level were normalized using a theoretical estimate of the radiative lifetime; the error shown for this state in column E1 of Table 4 is resulting from calibration and statistical errors.

When there is only one transition emitted from a given state (i.e. for $5p^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$, $5d^2D_{5/2}$, $4d^95s^2^2D_{5/2}$), the corresponding transition probability can also be determined from the line intensities. More precisely, the transition probabilities of the lines emitted from the $5p^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$, $5d^2D_{5/2}$ and $4d^95s^2^2D_{5/2}$ levels (at 214.4 nm, 226.5 nm, 231.2 nm and 441.6 nm; see Table 4) were calculated using a plasma temperature deduced by assuming local thermodynamic equilibrium (LTE). This temperature was determined from the slope of a Boltzmann plot of the line intensities of transitions with known transition probabilities and, under the present experimental conditions, it was determined to be 15500 ± 1800 K.

The experimental errors have been estimated to reach 12%, and were obtained as the sum of the above mentioned uncertainties and of an uncertainty resulting from the temperature determination (10%). These results are presented in Table 4 in the column Exp 2.

Assuming LTE and a value of the electron density, one can estimate the self-absorption of the emitting plasma. The electron density was estimated from the Stark broadening of the Cd II line at 226.502 nm. The value of $N_e = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ has been deduced using the Stark broadening parameter [48], which is $\omega = 0.0061 \text{ nm}$

(FWHM). This value is sufficient to assume that the LTE assumption is justified for the population of the investigated levels according to the criterion of Ref. [50]:

$$N_e (\text{cm}^{-3}) \gg 1.6 \cdot 10^{12} [T(\text{K})]^{1/2} [\Delta E(\text{eV})]^3,$$

where N_e is the electron number density, ΔE is the energy difference between both configurations and T is the plasma temperature. In our case $\Delta E = 2.6$ eV and the lower limit given by this expression is $N_e = 3.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. In the LTE conditions, the temperature and electron densities allow to estimate self-absorption in the emitting plasma. The absorption coefficient was calculated from the Cd II density and from the populations of Cd II excited states. Integrating along the line profiles, it is assumed that the plasma is optically thin when the self-absorption is less than 3% [51]. In the present experiment, for a plasma thickness of 1 mm, the line intensity absorption, integrated along the line profile, was less than 2.4% for the line 231.2 nm of Cd II. For the other lines, this absorption coefficient was even lower.

III. Theory

III.1 HFR calculations in Cd I

As noted above the ground state configuration of Cd I is $4d^{10}5s^2 \ ^1S_0$. The energy levels reported in the NBS compilation [52], based on early analyses of this spectrum, are generally given with one decimal and it is claimed in the introduction to the NBS tables that “the accuracy of the present data could be greatly improved with modern observations, particularly in the infrared region”. Below the first ionisation limit, the levels quoted belong to the configurations $5s^2$, $5sns$ ($n=6-16$), $5snp$ ($n=5-11$), $5snd$ ($n=5-19$) and $5snf$ ($n=4-5$). Above the ionisation limit, a number of levels belonging to $4d^{10}5p^2$ and $4d^95s^2nl$ ($n \leq 14$, $l=p, f$) have also been determined experimentally. In the present calculations and, particularly in the least-squares fitting procedure hereafter described, we used only the levels given below the ionisation limit.

The calculations were performed in the framework of the pseudo-relativistic Hartree-Fock (HFR) method with help of the Cowan suite of computer codes [53] modified for consideration of core-polarisation (CP) effects (see, e.g., Ref. [54]). This approach, although based on the Schrödinger equation, does include the most important relativistic effects like the mass-velocity corrections and Darwin contribution.

In the first calculation (Calculation A), made with help of the Cowan suite of computer codes [53] modified for consideration of core-polarisation (CP) effects (see, e.g., Ref. [54]), the following configurations are considered along the Rydberg series:

$$4d^{10}5s^2 + 4d^{10}5sns \ (n=6-12) + 4d^{10}5snd \ (n=5-12) + 4d^{10}5sng \ (n=5-12) + 4d^{10}5sni \ (n=7-12) \text{ and} \\ 4d^{10}5snp \ (n=5-12) + 4d^{10}5snf \ (n=4-12) + 4d^{10}5snh \ (n=6-12).$$

CP effects, which are expected to be important in this heavy neutral element, were introduced in the calculations in the following way. The static dipole polarisability of Cd II is that computed by Fraga et al. [55], i.e. $\alpha_d = 23.619 a_0^3$, where a_0 is the value of the first Bohr orbit of the hydrogen atom. The cut-off radius r_c was chosen equal to $2.779 a_0$ and corresponds to the mean value $\langle r \rangle$ of the outermost orbital $5s$ in the configuration $4d^{10}5s$. As we were interested in Rydberg states, the configuration sets were extended to high members of the series (in fact up to $n=12$).

The calculated eigenvalues of the Hamiltonian were optimised to the observed energy levels via a least-squares fitting procedure. In fact, all the levels up to $n=12$, below the ionisation limit, were included in the fitting procedure.

The scaling factors of the F^k , G^k and R^k integrals (not optimised in the least-squares fitting) were chosen equal to 0.75 while the spin-orbit parameters were left at their *ab initio* values. This low value is suggested by Cowan [53] but we have verified that the use of 0.85 instead of 0.75, would change the final lifetimes by less than 1.8 % (except in the case of $9d^3D$ where the modification reaches 3.3 %).

The theoretical HFR lifetime values (calculation A) obtained in the present work are summarised in Table 1.

In a second calculation (calculation B), the following configurations were considered:

$5d^2 + 5sns$ (n = 6-12) + $5snd$ (n=5-12) + $5p^2 + 5pnp$ (n = 6-8) + $5pnf$ (n=4-8) + $5d^2 + 5dns$ (n=6-8) + $5dnd$ (n=6-8) and $5snp$ (n=5-12) + $5snf$ (n=4-12) + $5pns$ (n=6-8) + $5pnd$ (n=5-8) + $5dnp$ (n=6-8) + $5dnf$ (n=4-8)

Core-polarisation effects were incorporated in the calculations by considering the dipole polarizability of the core corresponding to Cd III as computed by Fraga et al. [55] but increased by about 10% (in order to obtain a smooth curve when plotting the dipole polarisability vs. the ionisation degree for the different ions of Cd quoted in the tables of Fraga et al.), i.e. $\alpha_d = 8.098a_0^3$. Adopting the value of α_d as computed by Fraga et al. [55], would lead to a marginal decrease of the lifetime values (a decrease in fact smaller than 4.5%). The cut-off radius has been calculated as equal to $r_c = 1.240$. The scaling factor adopted for the Slater integrals was also 0.75.

The corresponding results are given in Table 1 under the heading B. The calculated results appear systematically lower (but in a uniform way) than the experimental results. This could be due to an underestimation of the core-polarisation effects in the calculation B.

We give in Table 2, the weighted transition probabilities and oscillator strengths of the lines depopulating the levels for which the lifetimes have been measured in the present work. We report also the transition probabilities and oscillator strengths (NORM) obtained using the experimental lifetimes and the HFR branching fractions calculated in the present work.

III.1 HFR calculations in Cd II

The ground state configuration of Cd II is $4d^{10}5s^2S_{1/2}$. The energy levels reported in the NBS compilation [52] are taken essentially from old analyses by von Salis [56], and by Shenstone and Pittenger [57]. They belong to the configurations $4d^{10}ns$ (n=5-13), $4d^{10}np$ (n=5-13), $4d^{10}nd$ (n=5-14), $4d^{10}nf$ (n=4-11), $4d^{10}ng$ (n=5-11), $4d^95s^2$ and $4d^95s5p$.

Several calculations have been performed for Cd II transition probabilities. We used the HFR method as coded by Cowan [53].

In the first calculation (Calculation C) the following configurations were considered along the Rydberg series: $4d^{10}ns$ (n=5-12) + $4d^{10}nd$ (n=5-12) + $4d^{10}ng$ (n=5-12) + $4d^{10}ni$ (n=7-12) and $4d^{10}np$ (n=5-12) + $4d^{10}nf$ (n=5-12) + $4d^{10}nh$ (n=6-12).

Core-polarisation (CP) effects were introduced in the calculations in the following way. The static dipole polarisability of Cd III was that computed by Fraga et al. [53], i.e. $\alpha_d = 5.668 a_0^3$. The cut-off radius r_c was chosen equal to $1.240 a_0$ and corresponds to the mean value $\langle r \rangle$ of the outermost orbital 4d in the configuration $4d^{10}$. As we were interested in Rydberg states, the configuration sets were extended up to n=12. The energies of the experimentally known levels are rather well calculated and the agreement theory - experiment was only slightly improved via a fitting procedure. In fact, the levels up to n=10 (n=9 for nf series) were included in the

least-squares fitting, the levels of higher energies being less accurately known (some are indicated with a question mark in the NBS tables).

The scaling factors of the F^k , G^k and R^k integrals (not optimised in the least-squares fitting) were chosen equal to 0.85 while the spin-orbit parameters were left at their *ab initio* values. The theoretical HFR lifetime values (calculation C) obtained in the present work are summarised in Table 3 (column 3).

It was also verified that extending the Rydberg series up to $n=16$ introduces in fact a change on the lifetime values smaller than 1%. In addition, increasing the dipole polarisability by 10%, i.e. adopting $\alpha_d = 6.235 a_0^3$ and using the same set of configurations as in calculation C does not change the lifetime value of $6s^2S_{1/2}$, hardly changes the values of $5d^2D$ states (increase by about 1.5%) and increases the lifetime values of $5p^2P^\circ$ states by about 4.0 %.

In the next calculation (calculation D), the following configurations were considered:

$4d^{10}ns$ ($n=5-8$) + $4d^{10}nd$ ($n=5-8$) + $4d^{10}ng$ ($n=5-8$) + $4d^95s^2$ + $4d^95s6s$ + $4d^95s5d$ + $4d^95s6d$ + $4d^95p^2$ + $4d^95p6p$ + $4d^95p4f$ + $4d^95p5f$ + $4d^95p6f$ + $4d^95d^2$ + $4d^95d6s$ + $4d^95d6d$ and $4d^{10}np$ ($n=5-8$) + $4d^{10}nf$ ($n=4-8$) + $4d^95s5p$ + $4d^95s6p$ + $4d^95s4f$ + $4d^95s5f$ + $4d^95p6s$ + $4d^95p5d$ + $4d^95p6d$ + $4d^95d6p$ + $4d^95d4f$ + $4d^95d5f$.

Core-polarisation effects were incorporated in the calculations by considering the dipole polarizability of the core corresponding to Cd IV as computed by Fraga et al. [55], i.e. $\alpha_d = 3.914a_0^3$ and the cut-off radius has been calculated as equal to $r_c = 1.190$.

The corresponding results are given in Table 3 under the heading D. Theory and experiment agree within the errors if we except the level $5d^2D_{3/2}$ for which the theoretical result is somewhat smaller than the experiment.

The theoretical f values deduced in the calculation D are reported in Table 4. We report also in the same table the oscillator strengths and transition probabilities normalised by considering the experimental lifetimes as obtained in the present work and the HFR branching fractions. They are quoted in Table 4 under the heading NORM.

In the case of the calculations of oscillator strengths for Beutler states $4d^95s^2^2D_{3/2,5/2}$, we considered configuration interaction among the following configurations:

$4d^95p^2$ + $4d^95s6s$ + $4d^96s^2$ + $4d^95p6p$ and $4d^95s5p$ + $4d^95s4f$ + $4d^95s6p$ (Calculation E).

IV. Discussion of the results

The radiative lifetimes for Cd I, Cd II excited states, measured and calculated in the present work, are presented in Tables 1 and 3. In Tables 2 and 4, results for oscillator strengths (gf , $g = 2J + 1$ where g is the statistical weight of the lower level of the transition) and transition probabilities (gA , $g = 2J + 1$ where g is the statistical weight of the upper level of the transition) are presented and are compared with previous results.

IV.1 Cd I

Our lifetime for the $5s5p^1P^\circ_1$ Cd I level is in a good agreement with the data obtained by beam-foil spectroscopy with multiexponential decay cure analysis [14] and by the Hanle effect method [7].

For the $5sns^3S_1$ series, our results agree well with those derived by the delayed-coincidence method with pulsed electron excitation [17].

Radiative lifetimes of unresolved nd^3D terms have been determined using the beam – foil spectroscopy [14] and the delayed-coincidence method with pulsed electron excitation [16,17]. Our results for $nd^3D_{1,2}$ Cd I states are in a good agreement with these experimental data. Lifetime values for ns^3S_1 and $nd^3D_{1,2}$ levels measured by the LIF method [19] are however systematically smaller than our measurements. In this experiment a step-wise excitation was realised. Electron excitation of $5p^3P^o_{0,2}$ Cd I metastable states in a c.w. discharge was used as a first step, while the laser excitation from these metastable states was performed as a second step. The difference between our data and the experimental results of Ref. [19] might possibly be due to collisional deexcitation in the discharge, used in [19].

When considering the numerical values of Table 1, it is observed that the radiative lifetime values of the excited states belonging to the nd^3D multiplets are increasing with increasing J values.

Oscillator strengths for Cd I $5snp^3P^o - 5snd^3D_{1,2}$ and $5sns^3S_1 - 5snp^3P^o$ transitions calculated in the present work and normalized using the new experimental values of radiative lifetimes are presented in Table 2 where previous results are also shown. The HFR theoretical lifetimes obtained in the present work appear systematically but coherently smaller than the experimental measurements except for the higher members of the nd series.

IV.2 Cd II

The Cd II radiative lifetimes are reported in Table 3 where they are compared with previous results.

Our result for the $6s^2S_{1/2}$ level of Cd II is in a good agreement with the value measured by beam – foil spectroscopy, with multiexponential treatment of decay curves [14]. The lifetime of the same level determined by the delayed-coincidence method [16] with nonselective electron excitation is more than twice larger than our result. There is no information available about this experiment but it can be supposed that the time resolution of the set-up was not sufficient for measurement of short lifetimes. This hypothesis is confirmed by the fact that our result for $6s^2S_{1/2}$ agrees well with the single-channel quasiclassical theoretical value [39].

The $5p^2P^o_{1/2,3/2}$ Cd II excited states have been measured by the beam – foil method [14] and the electron – photon coincidence technique [41]. In both experiments, measurements were carried out using an unresolved multiplet. These values are larger than those measured in the present work. The phase – shift method was also used in Ref. [12] for the determination of radiative lifetimes of the $5p^2P^o_{1/2,3/2}$ levels. In this experiment, the cascades from the $4d^95s^2^2D$ levels were taken into account, but not from $6s^2S_{1/2}$, $5d^2D_{3/2,5/2}$ levels (see Fig. 1) from which the main cascade repopulation does occur. This could explain why the radiative lifetimes of Ref. [12] are larger than our results. This is confirmed by the good agreement between our results and those obtained either by the Hanle method applied to cadmium ions produced in a discharge of He – Cd mixture [36] or by the level-crossing method on a fast ion beam (measurement of radiative lifetime of $5p^2P^o_{3/2}$ excited state) [34]. Beam – foil method was also used for lifetime measurement of $5p^2P^o_{1/2,3/2}$ levels [33] with a multiexponential or an ANDC treatment of the decay curves. The cascades from $6s^2S_{1/2}$ and $5d^2D_{3/2,5/2}$ levels were adequately taken into account. Laser excitation was also employed in the same experiment. Both the results deduced using nonselective and selective excitation agree within the error limits with our measurements. The data from Ref. [33] presented in Table 3, correspond to selective excitation.

An unresolved multiplet was used in a beam – foil experiment to measure radiative lifetimes of $5d^2D_{3/2,5/2}$ levels [14]. Cascade repopulation is the possible explanation for the discrepancy observed between the value of Ref. [14] and our measurement. A level crossing experiment on a fast ion beam was applied for

measurement of radiative lifetimes of $5d^2D_{3/2}$ and of the unresolved term $5d^2D$ [34]. These results agree, within the error bars, with our measurements. Beam-foil method was applied for measurements of radiative lifetimes of $5d^2D_{3/2,5/2}$ states, using multiexponential treatment of decay curves [33]. These results were included in the ANDC analysis of the decay of $5p^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$ levels, performed in this work.

The agreement theory (i.e. HFR method) - experiment for Cd II radiative lifetimes, obtained in the present work is good; the theoretical result appears however somewhat smaller than the experimental one for the $5d^2D_{3/2}$ level.

In Table 4, oscillator strengths and transition probabilities of $5s - 5p$, $5p - 6s$, $5p - 5d$ and $5p - 4d^95s^2$ transitions, calculated and measured in the present work as well as normalized by experimental lifetimes are presented and compared with previous results.

The experimental transition probability data, obtained in the present work, presented under the headings Exp. 1 and Exp. 2 agree very well, with the exception of transitions from $5d^2D_{3/2}$ state.

In Ref. [45], several theoretical approaches were used for oscillator strength calculation of resonance $5s^2S_{1/2} - 5p^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$ spectral lines but, in Table 4, we report only the RHF + CP results. Similar considerations apply to the results of Ref. [42] ($5p - 5d$ and $5p - 6s$ transitions) and the results reported in Table 4 were obtained with the quasirelativistic quantum defect orbital formalism with polarization effects included. In both cases, large discrepancies are observed when comparing these results with our experimental and theoretical values. This emphasises the difficulty to perform accurate calculations of radiative parameters in the heavy neutral or singly ionized atoms.

V. Conclusions

The results of the present experiment are compared with theoretical calculations of lifetimes using a multiconfigurational relativistic Hartree-Fock method, taking core-polarisation effects into account. A good agreement between the measured and the calculated lifetime values is obtained. As both in Cd I and Cd II, transition probabilities and oscillator strengths available in the literature concern only a limited number of transitions, generally connecting levels of low excitation (see, e.g. Ref. [7]), we have deduced in the present work a new set of transition probabilities and oscillator strengths for the transitions depopulating the levels of interest. For that purpose, we have combined, for Cd I the experimental lifetimes and the theoretical branching fractions and, for Cd II, the experimental lifetimes and measured branching fractions. The agreement observed between the normalized Cd II transition probabilities and those deduced from LIBS measurements strongly supports the new set of results proposed in the present paper.

Acknowledgments

The experimental part of this work is supported by the European Community, under the Programme “ Access to Research Infrastructures”, Contract No HPRI-CT 1999- 00041. K. Blagoev, G. Malcheva, V. Pentchev and E. Biémont are grateful to their colleagues from the Lund Laser Center for their kind hospitality and support. We would like to thank Prof. M. C. Sanchez Trujillo and her group – Dpto. Fisica de los Materiales, Univ. Complutense de Madrid - for making in their lab the necessary alloys for this experiment.

References

1. E. Biémont, H.P. Garnir, P. Palmeri, P. Quinet, Z.S. Li, Z.G. Zhang, and S. Svanberg, *Phys. Rev. A* **64**, 022503 (2001).
2. D.C. Morton, *Astrophys. J. Suppl.* **130**, 403 (2000).
3. Z.S. Li, H. Lundberg, G.M. Wahlgren, and C.M. Sikström, *Phys. Rev. A* **62**, 032505 (2000).
4. H. Xu, and Z. Jiang, *Phys. Rev. B* **66**, 035103 (2002).
5. M. Zemansky, *Z. Physik* **72**, 587 (1931).
6. H. D. Koenig, and A. Ellett, *Phys. Rev.* **39**, 576 (1932).
7. A. Lurio, and R. Novick, *Phys. Rev.* **134**, A608 (1964).
8. B. Laniepce, J. Labias, and M. Chantepie, *Opt. Commun.* **19**, 92 (1976).
9. B. Laniepce, *J. de Physique*, **31**,439 (1970).
10. B. Laniepce, M. Chantepie J. Labias, and D. David , *Opt. Commun.* **23**, 83 (1977).
11. F. W. Byron, Jr., M. N. McDermott, and R. Novick, *Phys. Rev.* **134**, A615 (1964).
12. S. R. Baumann, and W.H. Smith, *J. Opt. Soc. Am. A* **60**, 345 (1970).
13. H. W. Webb, and H. A. Messenger, *Phys. Rev.* **66**, 77 (1944).
14. T. Andersen, and G. Sørensen, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **13**, 369 (1973).
15. B Cheron, J. Jarosz , and P. Verisch. *J. Phys. B* **13**, 2413 (1980).
16. A. R. Schaefer, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **11**, 197 (1971).
17. Ya. F. Verolainen, and V. I. Privalov, *Opt. Spectrosc.* **46**, 238 (1979).
18. L. Frasinski, and T. Duhnalik, *J. Phys. B.* **14**, L711 (1981).
19. H. Kerkhoff, M. Schmidt, U. Teppner, and P. Zimmermann, *J. Phys.* **B 13**, 3969 (1980).
20. D. Cvejanovic, A. Adams, and G.C. King, *J. Phys.* **B 9**, 1657 (1976).
21. J. P. A. van Hengstum, and J. A. Smit, *Physica* **22**, 86 (1956).
22. N. P. Penkin, and T. P. Redko, *Opt. Spectrosc.* **9**, 360 (1960).
23. J. Ahmad, U. Greismann, I. Martin, W. Dussa, M. A. Baig, and J. Hormes. *J. Phys.* **B 29**, 2963 (1996).
24. A. Schnitzer, K. Hollenberg, and W. Behmenburg, *Opt. Commun.* **48**,116 (1983).
25. B. Warner, *Mon. Not. R. Astr. Soc.* **140**, 53 (1968).
26. P. F. Gruzdev, *Opt. Spectr.* **22**, 169 (1967).
27. T. M. Helliwell, *Phys. Rev.* **135**, A325 (1964).
28. C. Lavin, and I. Martin, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **52**, 21 (1994).
29. V. A. Zilitis, *Opt. Spectr.* **31**, 161 (1971).
30. D. Kulaga, and J. Migdalek, EGAS 32 Abstracts, 98 (2000); (private communication).
31. A. Hibbert, *Nucl. Instr. & Meth.* **202**, 323 (1982).
32. J. Migdalek, *Physica Scripta* **T100**, 47 (2002).
33. E. H. Pinnington, J.J. van Hunen, R.N. Gosselin, B. Guo, and R.W. Berends, *Phys. Scr.* **49**, 331 (1994).
34. T. Andersen, O. Poulsen, and P. S. Ramanujam, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **16**, 521 (1976).
35. F. H. K. Rambow, and L.D. Schearer, *Phys. Rev. A* **14**, 1735 (1976).

36. J. Hamel, and J. P. Barrat, *Opt. Commun.* **10**, 331 (1974).
37. J. Hamel, J. Margerie, and J.P. Barrat, *Opt. Commun.* **12**, 409 (1974).
38. Y. F. Verolainen, and V.I. Privalov, *Opt. Spectrosc.* **48**, 245 (1980).
39. B. I. Proshin, N. N. Bezuglov, and Ja. F. Verolainen, *Opt. Spectrosc.(USSR)* **68**, 251 (1990).
40. E. Geneux, and B. Wandres – Vincenz, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 422 (1959).
41. D. A. Shaw, A. Adams, and G. C. King, *J. Phys.* **B8**, 2456 (1975).
42. A. Lavin, M. A. Almarz, and I. Martin, *Z. Phys.* **D34**, 143 (1995)
43. H. S. Chou. and W. R. Johnson, *Phys. Rev.* **A56**, 2424 (1997).
44. B. N. Chichkov, and V. P. Shevelko, *Physica Scripta* **23**,1055 (1981).
45. J. Migdalek, and W. E. Baylis, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **22**, 113 (1979)
46. J. A. Cardelli, S.R. Federman, D. L. Lambert and C. E. Theodosiou, *Astrophys. J.* **416**, L41 (1993).
47. S. Schiemann, W. Hogervorst, and W. Ubachs, *IEEE J. Quant. Electr.* **34**, 407 (1998).
48. L. C. Popovic, I. Vince, M. S. Dimitrijevic, *Astr. Astroph. Suppl. Ser* **102**, 17 (1993).
49. H. L. Xu, S. Svanberg, P. Quinet, H. P. Garnir, E. Biemont, *J. Phys. B* **36**, 4773(2003).
50. A. P. Thorne, *Spectrophysics*, Chapman & Hall, London (1988).
51. A. Corney, *Atomic and laser Spectroscopy* (Oxford:Clarendon, 1977)
52. Ch. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Circular of National Bureau of Standards Vol **3** (Washington, 1958).
53. R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*(Univ. of California Press, Berkeley, California, USA, 1981).
54. P. Quinet, P. Palmeri, E. Biémont, M.M. McCurdy, G. Rieger, E.H. Pinnington, M.E. Wickliffe, and J.E. Lawler, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **307**, 934 (1999).
55. S. Fraga, J. Karwowski, and K.M.S. Saxena, *Handbook of Atomic Data*, Elsevier, Amsterdam (1976).
56. G. von Salis, *Ann. Phys.* **76**, 153 (1924).
57. A. G. Shenstone, and J.T. Pittenger, *J. Opt. Soc. Am.* **39**, 220 (1949).

Table1. Radiative lifetimes of CdI ,[ns]

State	E,cm ⁻¹	This work		Previous works	
		Experiment	Theory A B	Experiment	Theory
5p ¹ P ₀	43692.47	1.75(0.2)*	1.37 1.39	1.99 ^a , 1.66(0.05) ^b , 2.1(0.3) ^c , 1.9(0.15) ^d , 2.1 ^e	1.43 ^f
7s ³ S ₁	62563.46	24.4(1.6)	19.53 15.91	18.5(0.9) ^g , 13.7(1.5) ^d , 25(2) ^h , 22.4(1.0) ⁱ , 29.9(4.5) ^j	28.9 ⁱ , 41.5 ⁱ , 21.7 ^{f1} , 28.5 ^{f2}
8s ³ S ₁	66680.92	50.8(0.8)	40.95 32.73	48.1(1.5) ^h , 48.1(2.5) ⁱ	66.3 ⁱ
6d ³ D ₁	65353.5	17.3(0.4)	14.28 12.86	15.5(1.3) ^g , 15.6(0.8) ⁱ	12.7 ⁱ , 13.4 ^{f1} , 12.7 ^{f2}
6d ³ D ₂	65359.3	18.1(1.0)	14.89 13.30	15.2(0.5) ^g , 15.8(0.6) ⁱ	13.3 ⁱ , 14.1 ^{f1} , 13.3 ^{f2}
6d ³ D _j				17.4(1.9) ^h , 11.5(1.5) ^d , 18.7(2.4) ^j	17.1 ^j
7d ³ D ₁	67990.1	32.1(3.0)	30.10 26.71	19(2) ^g , 30.2(2) ⁱ	28.1 ⁱ
7d ³ D ₂	67992.9	33.4(0.8)	31.26 27.53	24(2) ^g , 30.5(1.5) ⁱ	29.2 ⁱ
7d ³ D _j				32.7(2.2) ^h , 23(3) ^d	
8d ³ D ₁	69400.5	53(5)	57.36 49.67		
8d ³ D ₂	69402.8	54.7(1.0)	59.43 51.10	53.5(2.5) ⁱ	50.9 ⁱ
8d ³ D _j				56.3(4.2) ^h	
9d ³ D ₁	70244.2	89(9)	105.8 83.48		
9d ³ D ₂	70245.5	91(9)	109.53 85.76		
9d ³ D _j				85.1(4.7) ^h	

^aHanle - [5] ; ^bHanle - [7]; ^cphaseshift method - [12]; ^dbeam-foil - [14]; ^ephase-shift - [13]

^{f1}quasirelativistic Hartree-Fock, ²Coulomb approximation - [30]; ^g Hanle - [8]

^hdelayed coincidence method - [17]; ⁱdelayed coincidence method with laser excitation, Coulomb approximation - [19]

^jdelayed coincidence method, Coulomb approximation - [16]

Table 2 - Cd I: oscillator strengths and transition probabilities ($\log gf > -2.0$) for the transitions depopulating the levels measured in the present work (the intercombination lines are not included). We give the HFR results (calculation B) and the values normalized with the experimental lifetimes as measured in the present work.

Transition	This work					Previous works ($\log gf$)	
	HFR		CF	NORM		Experiment	Theory
log gf	gA[s ⁻¹]	log gf		gA[s ⁻¹]			
5s ² 1S ₀ - 5p 1P ₁	0.22	2.15E+09	0.582	0.11	1.69E+09		0.34 ^d , 0.19 ^h , 0.29 ^g , 0.13 ⁱ
5p 3P ^o ₀ - 7s 3S ₁	1.61	1.76E+07	-0.215	-1.80	1.15E+07	-1.26 ^f	-1.82 ^a , -1.83 ^b , -1.77 ^c , -1.76 ^d , -1.70 ^e
5p 3P ^o ₁ - 7s 3S ₁	-1.14	5.10E+07	-0.214	-1.33	3.33E+07	-0.62 ^f	-1.35 ^a , -1.35 ^b , -1.29 ^c , -1.29 ^d , -1.22 ^e
5p 3P ^o ₂ - 7s 3S ₁	-0.93	7.95E+07	-0.211	-1.12	5.18E+07	-0.38 ^f	-1.12 ^a , -1.12 ^b , -1.07 ^c , -1.09 ^d , -1.02 ^e
6p 3P ^o ₀ - 7s 3S ₁	-0.44	4.94E+06	-0.725	-0.63	3.22E+06		-0.56 ^d , -0.44 ^e
6p 3P ^o ₁ - 7s 3S ₁	0.03	1.41E+07	-0.724	-0.16	9.22E+06		-0.09 ^d , -0.98 ^e
6p 3P ^o ₂ - 7s 3S ₁	0.24	2.13E+07	-0.721	0.05	1.39E+07		0.13 ^d , 0.23 ^e
5p 3P ^o ₀ - 6d 3D ₁	-0.86	1.15E+08	-0.320	-0.99	8.57E+07		-0.40 ^f , -0.90 ^b , -0.87 ^c
5p 3P ^o ₁ - 6d 3D ₁	-0.99	8.37E+07	0.317	-1.12	6.22E+07	-0.44 ^f	-1.02 ^b , -1.11 ^c , -1.00 ^e
6p 3P ^o ₀ - 6d 3D ₁	-0.32	1.63E+07	-0.580	-0.45	1.21E+07		-0.30 ^c
6p 3P ^o ₁ - 6d 3D ₁	-0.45	1.19E+07	0.579	-0.58	8.81E+06		-0.44 ^c
6p 3P ^o ₂ - 6d 3D ₁	-1.64	7.41E+05	-0.574	-1.77	5.51E+05		-1.60 ^c
7p 3P ^o ₀ - 6d 3D ₁	-0.30	1.08E+05	0.915	0.43	7.99E+04		
7p 3P ^o ₁ - 6d 3D ₁	-0.45	6.99E+04	-0.914	-0.58	5.19E+04		
7p 3P ^o ₂ - 6d 3D ₁	-1.67	3.33E+03	0.914	-1.80	2.48E+03		
5p 3P ^o ₁ - 6d 3D ₂	-0.52	2.51E+08	-0.317	-0.65	1.84E+08	-0.002 ^f	-0.54 ^b , -0.53 ^c
5p 3P ^o ₂ - 6d 3D ₂	-1.01	7.80E+07	0.312	-1.14	5.73E+07	-0.42 ^f	-1.01 ^b , -1.10 ^c , -1.02 ^e
6p 3P ^o ₁ - 6d 3D ₂	0.02	3.55E+07	-0.577	-0.11	2.61E+07		0.03 ^e
6p 3P ^o ₂ - 6d 3D ₂	-0.46	1.11E+07	0.574	-0.59	8.17E+06		-0.45 ^e
7p 3P ^o ₁ - 6d 3D ₂	0.03	2.12E+05	0.913	-0.10	1.56E+05		
7p 3P ^o ₂ - 6d 3D ₂	-0.49	5.08E+04	-0.914	-0.62	3.73E+04		
5p 3P ^o ₁ - 8s 3S ₁	-1.59	2.32E+07	-0.114	-1.77	1.52E+07	-1.20 ^f	-1.75 ^c , -1.74 ^d
5p 3P ^o ₂ - 8s 3S ₁	-1.37	3.65E+07	-0.112	-1.55	2.39E+07	-0.98 ^f	-1.54 ^c , -1.52 ^d
6p 3P ^o ₀ - 8s 3S ₁	-1.59	1.27E+06	-0.246	-1.77	8.31E+05		-1.66 ^d
6p 3P ^o ₁ - 8s 3S ₁	-1.12	3.71E+06	-0.245	-1.30	2.43E+06		-1.18 ^d
6p 3P ^o ₂ - 8s 3S ₁	-0.90	5.91E+06	-0.243	-1.08	3.87E+06		-0.96 ^d
7p 3P ^o ₀ - 8s 3S ₁	-0.24	1.59E+06	-0.775	-0.42	1.04E+06		-0.37 ^d
7p 3P ^o ₁ - 8s 3S ₁	0.24	4.58E+06	-0.774	0.06	3.00E+06		0.09 ^d
7p 3P ^o ₂ - 8s 3S ₁	0.45	7.00E+06	-0.772	0.27	4.58E+06		0.30 ^d

5p	$3P^{\circ}_0 - 7d\ 3D_1$	-1.28	5.15E+07	-0.195	-1.36	4.28E+07	-0.92 ^f	-1.36 ^c
5p	$3P^{\circ}_1 - 7d\ 3D_1$	-1.41	3.74E+07	0.193	-1.49	3.11E+07		-1.48 ^c
6p	$3P^{\circ}_0 - 7d\ 3D_1$	-0.90	8.11E+06	-0.366	-0.98	6.75E+06		
6p	$3P^{\circ}_1 - 7d\ 3D_1$	-1.03	5.94E+06	0.365	-1.11	4.94E+06		
7p	$3P^{\circ}_0 - 7d\ 3D_1$	-0.31	3.45E+06	-0.565	-0.39	2.87E+06		
7p	$3P^{\circ}_1 - 7d\ 3D_1$	-0.44	2.52E+06	0.564	-0.52	2.10E+06		
7p	$3P^{\circ}_2 - 7d\ 3D_1$	-1.63	1.59E+05	-0.560	-1.71	1.32E+05		
4f	$3F^{\circ}_2 - 7d\ 3D_1$	-1.37	2.16E+05	-0.479	-1.45	1.80E+05		
8p	$3P^{\circ}_0 - 7d\ 3D_1$	0.03	1.42E+05	0.930	-0.05	1.18E+05		
8p	$3P^{\circ}_1 - 7d\ 3D_1$	-0.11	9.68E+04	-0.930	-0.19	8.05E+04		
8p	$3P^{\circ}_2 - 7d\ 3D_1$	-1.31	5.26E+03	0.930	-1.39	4.38E+03		
5f	$3F^{\circ}_2 - 7d\ 3D_1$	0.05	3.96E+04	0.953	-0.03	3.30E+04		
5p	$3P^{\circ}_1 - 7d\ 3D_2$	-0.93	1.12E+08	-0.193	-1.01	9.33E+07		-1.00 ^c
5p	$3P^{\circ}_2 - 7d\ 3D_2$	-1.42	3.51E+07	0.189	-1.50	2.89E+07		-1.46 ^c
6p	$3P^{\circ}_1 - 7d\ 3D_2$	-0.56	1.78E+07	-0.364	-0.64	1.47E+07		
6p	$3P^{\circ}_2 - 7d\ 3D_2$	-1.04	5.69E+06	0.362	-1.12	4.69E+06		
7p	$3P^{\circ}_1 - 7d\ 3D_2$	0.03	7.55E+06	-0.562	-0.05	6.22E+06		
7p	$3P^{\circ}_2 - 7d\ 3D_2$	-0.45	2.39E+06	0.560	-0.53	1.97E+06		
4f	$3F^{\circ}_3 - 7d\ 3D_2$	-1.26	2.78E+05	-0.481	-1.34	2.30E+05		
8p	$3P^{\circ}_1 - 7d\ 3D_2$	0.37	2.93E+05	0.929	0.29	2.41E+05		
8p	$3P^{\circ}_2 - 7d\ 3D_2$	-0.14	7.97E+04	-0.930	-0.22	6.57E+04		
5f	$3F^{\circ}_2 - 7d\ 3D_2$	-0.68	7.47E+03	0.953	-0.76	6.15E+03		
5f	$3F^{\circ}_3 - 7d\ 3D_2$	0.17	5.23E+04	0.953	0.25	4.31E+04		
5p	$3P^{\circ}_0 - 8d\ 3D_1$	-1.61	2.60E+07	-0.119	-1.64	2.44E+07		-1.64 ^c
5p	$3P^{\circ}_1 - 8d\ 3D_1$	-1.74	1.89E+07	0.118	-1.77	1.77E+07		-1.74 ^c
6p	$3P^{\circ}_0 - 8d\ 3D_1$	-1.29	4.35E+06	-0.246	-1.32	4.08E+06		
6p	$3P^{\circ}_1 - 8d\ 3D_1$	-1.42	3.20E+06	0.245	-1.45	2.99E+06		
7p	$3P^{\circ}_0 - 8d\ 3D_1$	-0.88	1.93E+06	-0.373	-0.91	1.80E+06		
7p	$3P^{\circ}_1 - 8d\ 3D_1$	-1.01	1.42E+06	0.372	-1.04	1.33E+06		
8p	$3P^{\circ}_0 - 8d\ 3D_1$	-0.28	1.25E+06	-0.552	-0.31	1.17E+06		
8p	$3P^{\circ}_1 - 8d\ 3D_1$	-0.40	9.13E+05	0.551	-0.43	8.55E+05		
8p	$3P^{\circ}_2 - 8d\ 3D_1$	-1.59	5.80E+04	-0.548	-1.62	5.44E+04		
5f	$3F^{\circ}_2 - 8d\ 3D_1$	-0.93	2.16E+05	-0.529	-0.96	2.02E+05		
9p	$3P^{\circ}_0 - 8d\ 3D_1$	0.32	2.19E+05	0.939	0.29	2.05E+05		
9p	$3P^{\circ}_1 - 8d\ 3D_1$	0.19	1.55E+05	-0.939	0.16	1.45E+05		
9p	$3P^{\circ}_2 - 8d\ 3D_1$	-1.01	9.09E+03	0.939	-1.04	8.52E+03		
5p	$3P^{\circ}_1 - 8d\ 3D_2$	-1.26	5.68E+07	-0.117	-1.29	5.28E+07		-1.27 ^c
5p	$3P^{\circ}_2 - 8d\ 3D_2$	-1.75	1.77E+07	0.114	-1.78	1.65E+07		-1.70 ^c
6p	$3P^{\circ}_1 - 8d\ 3D_2$	-0.94	9.57E+06	-0.244	-0.97	8.90E+06		
6p	$3P^{\circ}_2 - 8d\ 3D_2$	-1.43	3.08E+06	0.242	-1.46	2.86E+06		
7p	$3P^{\circ}_1 - 8d\ 3D_2$	-0.54	4.24E+06	-0.371	-0.57	3.94E+06		

7p $3P^{\circ}_2 - 8d \ ^3D_2$	-1.02	1.37E+06	0.369	-1.05	1.27E+06	
8p $3P^{\circ}_1 - 8d \ ^3D_2$	0.07	2.74E+06	-0.549	0.04	2.54E+06	
8p $3P^{\circ}_2 - 8d \ ^3D_2$	-0.41	8.71E+05	0.548	-0.44	8.10E+05	
5f $3F^{\circ}_2 - 8d \ ^3D_2$	-1.66	4.00E+04	-0.529	-1.69	3.72E+04	
5f $3F^{\circ}_3 - 8d \ ^3D_2$	-0.82	2.82E+05	-0.530	-0.85	2.62E+05	
9p $3P^{\circ}_1 - 8d \ ^3D_2$	0.66	4.67E+05	0.937	0.63	4.34E+05	
9p $3P^{\circ}_2 - 8d \ ^3D_2$	0.17	1.37E+05	-0.939	0.14	1.27E+05	
5p $3P^{\circ}_0 - 9d \ ^3D_1$	-1.88	1.45E+07	-0.076	-1.91	1.36E+07	-1.85 ^c
6p $3P^{\circ}_0 - 9d \ ^3D_1$	-1.60	2.49E+06	-0.167	-1.63	2.33E+06	
6p $3P^{\circ}_1 - 9d \ ^3D_1$	-1.73	1.83E+06	0.166	-1.76	1.72E+06	
7p $3P^{\circ}_0 - 9d \ ^3D_1$	-1.26	1.13E+06	-0.263	-1.29	1.06E+06	
7p $3P^{\circ}_1 - 9d \ ^3D_1$	-1.39	8.33E+05	0.262	-1.42	7.81E+05	
8p $3P^{\circ}_0 - 9d \ ^3D_1$	-0.85	6.98E+05	-0.373	-0.88	6.55E+05	
8p $3P^{\circ}_1 - 9d \ ^3D_1$	-0.98	5.14E+05	0.372	-1.01	4.82E+05	
5f $3F^{\circ}_2 - 9d \ ^3D_1$	-1.71	8.27E+04	-0.284	-1.74	7.76E+04	
9p $3P^{\circ}_0 - 9d \ ^3D_1$	-0.21	6.34E+05	-0.544	-0.24	5.95E+05	
9p $3P^{\circ}_1 - 9d \ ^3D_1$	-0.34	4.66E+05	0.544	-0.37	4.37E+05	
9p $3P^{\circ}_2 - 9d \ ^3D_1$	-1.53	2.98E+04	-0.541	-1.56	2.80E+04	
10p $3P^{\circ}_0 - 9d \ ^3D_1$	0.58	3.51E+05	0.944	0.55	3.29E+05	
10p $3P^{\circ}_1 - 9d \ ^3D_1$	0.45	2.53E+05	-0.944	0.42	2.37E+05	
10p $3P^{\circ}_2 - 9d \ ^3D_1$	-0.74	1.55E+04	0.944	-0.77	1.45E+04	
5p $3P^{\circ}_1 - 9d \ ^3D_2$	-1.53	3.17E+07	-0.075	-1.55	3.05E+07	-1.52 ^c
6p $3P^{\circ}_1 - 9d \ ^3D_2$	-1.25	5.48E+06	-0.165	-1.27	5.28E+06	
6p $3P^{\circ}_2 - 9d \ ^3D_2$	-1.73	1.77E+06	0.164	-1.75	1.70E+06	
7p $3P^{\circ}_1 - 9d \ ^3D_2$	-0.91	2.50E+06	-0.261	-0.93	2.40E+06	
7p $3P^{\circ}_2 - 9d \ ^3D_2$	-1.39	8.08E+05	0.260	-1.41	7.78E+05	
8p $3P^{\circ}_1 - 9d \ ^3D_2$	-0.50	1.54E+06	-0.371	-0.52	1.49E+06	
8p $3P^{\circ}_2 - 9d \ ^3D_2$	-0.98	4.99E+05	0.370	-1.00	4.81E+05	
5f $3F^{\circ}_3 - 9d \ ^3D_2$	-1.59	1.08E+05	-0.285	-1.61	1.04E+05	
9p $3P^{\circ}_1 - 9d \ ^3D_2$	0.13	1.40E+06	-0.542	0.11	1.35E+06	
9p $3P^{\circ}_2 - 9d \ ^3D_2$	-0.35	4.48E+05	0.541	-0.37	4.32E+05	
10p $3P^{\circ}_2 - 9d \ ^3D_2$	0.43	2.34E+05	-0.944	0.41	2.25E+05	

^asingle - configuration Coulomb approximation- [26]

^bsemi-empirical calculations- [29]

^crelativistic quantum defect orbital calculations with CP- [28]

^dintermediate coupling and scaled Thomas-Fermi- Dirac wavefunctions [25]

^equasirelativistic Hartree-Fock with relativistic corrections method - [30]

^gnodal boundary condition method- [27]

^h*ab initio* calculations with semi-empirical corrections- [31]

^fexperiment- arc discharge in Cd vapor-[21]

ⁱmulticonfiguration relativistic Hartree- Fock with intravalence correlation and CP- [32]

Table 3. Radiative lifetimes of CdII ,[ns]

State	This work			Previous works	
	Experiment	Theory		Experiment	Theory
		C	D		
6s $^2S_{1/2}$	2.1(2)	1.79	1.90	2.2(2) ^a , 5.7(9) ^b	2.2 ^l
5p $^2P^o_{1/2}$	3.2(2)	2.92	2.99	3.11(4) ^c , 4.8(1.0) ^d , 3.5(2) ^e , 3.05 (13) ^f	2.74 ^f , 3.10 ^m
5p $^2P^o_{3/2}$	2.5(3)	2.50	2.55	2.77(7) ^c , 3.4(7) ^d , 3.5(2) ^e , 3.0(2) ^g , 2.70(25) ^f	2.3 ^f , 2.84 ^m
5p $^2P^o_j$				3.4(4) ^a , 3.55(15) ^h , 2.86(25) ⁱ	
5d $^2D_{3/2}$	1.8(2)	1.23	1.32	2.0(1) ^g , 1.79(11) ⁿ	
5d $^2D_{5/2}$	1.7(2)	1.40	1.50	1.85(15) ⁿ	
5d 2D_j				2.6(3) ^a , 2.3(1) ^g	
5s ² $^2D_{3/2}$			222	460(90) ^d , 340(30) ^g , 280(14) ^k	
5s ² $^2D_{5/2}$			588	830(80) ^g , 800(40) ^k	

^abeam-foil- [14]; ^bdelayed coincidence method - [16]; ^cbeam-laser, beam foil (ANDC)- [33]; ^dphase-shift method - [12]

^edelayed coincidence method - [38]; ^fHanle,theory - [36]; ^gHanle - [34]; ^helectron-photon delayed coincidence method - [41]

ⁱHanle - [35]; ^kHanle- [37]; ^lquasiclassical theory - [39]; ^mmany-body, third order perturbation theory – [43], ⁿbeam-foil, multiexponential analysis- [33].

Table 4 - Cd II : oscillator strengths and transition probabilities for the transitions depopulating the levels measured in the present work. We give the HFR results (calculation D) and the values normalized with the experimental lifetimes as measured in the present work.

Transition	λ [Å]	This work				Previous works					
		Experiment , gA (10^8 s $^{-1}$)		log gf	Theory						
		Exp1	Exp2		HFR		NORM				
				gA (10^8 s $^{-1}$)	CF	log gf	gA (10^8 s $^{-1}$)	log gf			
5p $^2P^{\circ}_{1/2}$ - 5s $^2S_{1/2}$	2265.02	6.2±0.2	6.7±0.8	-0.29	6.68	-0.751	-0.32	6.24	-0.36 ^b , -0.36 ^c , -0.33 ^d		
5p $^2P^{\circ}_{3/2}$ - 5s $^2S_{1/2}$	2144.39	16.0±0.5	16.8±2.0	0.04	15.7	-0.746	0.05	16.0	-0.04 ^b , -0.03 ^c , 0.01 ^d		
6s $^2S_{1/2}$ - 5p $^2P^{\circ}_{1/2}$	2572.93	3.5±0.5		-0.41	3.97	0.860	-0.45	3.59	-0.51 ^a		
6s $^2S_{1/2}$ - 5p $^2P^{\circ}_{3/2}$	2748.55	5.2±0.4		-0.14	6.51	0.853	-0.18	5.89	-0.23 ^a		
5d $^2D_{3/2}$ - 5p $^2P^{\circ}_{1/2}$	2194.55	18.2±1.6		0.27	26.0	0.789	0.14	19.1	0.12 ^a		
5d $^2D_{3/2}$ - 5p $^2P^{\circ}_{3/2}$	2321.05	4.0±0.3		-0.45	4.41	-0.784	-0.58	3.23	-0.57 ^a		
5d $^2D_{5/2}$ - 5p $^2P^{\circ}_{3/2}$	2312.75	35.0±0.7	35.3±4.2	0.51	40.0	0.788	0.45	35.5	0.39 ^a		
5s 2 $^2D_{3/2}$ - 5p $^2P^{\circ}_{1/2}$	3250.29	0.14±0.01 ^{**}		-1.58 [*]	0.15 [*]						
5s 2 $^2D_{3/2}$ - 5p $^2P^{\circ}_{3/2}$	3535.67	0.04±0.01 ^{**}		-2.25 [*]	0.03 [*]						
5s 2 $^2D_{5/2}$ - 5p $^2P^{\circ}_{3/2}$	4415.65		0.08±0.01	-1.44 [*]	0.10 [*]						

This work- CF : cancellation factor.; (*)- Theory E; (**) experimental values, normalized by theory E

^aquasirelativistic quantum defect orbital formalism with CP - [42]; ^bsingle - electron approximation with CP - [44]

^crelativistic single-configuration Hartree-Fock method with CP - [45]; ^dCoulomb approximation - Hartree - Slater cor, CP - [46]

EXPERIMENTAL TRANSITION PROBABILITIES FOR LINES ARISING FROM THE 4d5p AND 4d5d CONFIGURATIONS OF ZrIII

R. MAYO, M. ORTIZ* and J.CAMPOS†

Dpto. de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

Abstract

Relative transition probabilities for 120 lines arising from the 4d5p and 4d5d configurations of ZrIII were determined from measurements of emission-line intensities in a laser produced plasma. The experiment was carried out with Cu-Zr alloy with a Zr content lower than 13% in order to have an optically thin plasma. Transition probabilities were placed on an absolute scale by using theoretical lifetimes, line-strength sum rules and Boltzmann plot. Comparison of the present experimental results with the available theoretical data are made.

Keywords: Experimental transition probabilities; ZrIII; Plasma electron density; Temperature; Self-absorption.

† This work is dedicated to the memory of Professor José Campos.

*Corresponding author. Tel.: 34 91 394 4546; fax: 34 91 394 5193; e-mail: campos@fis.ucm.es

1. Introduction

Doubly-ionized zirconium is a member of the strontium isoelectronic sequence with ground configuration $4d^2$ and excited configurations of the type $4dnl$ or $5snl$. The transition probabilities of the spectral lines and energy levels of ZrIII have been the subject of several works, beginning with the one published by Kiess [1] in 1956. This work was revised and extended by Khan et al. [2] in 1981, who classified 380 lines and 137 energy levels with a 3-m normal incidence spectrograph using a condensed spark discharge source. After that, Redfords [3] in 1991 calculated oscillator strengths with the Cowan Code (1981) run in the relativistic mode in the region 1190-3100 Å.

Another works with calculations of some f-values are those from Malloy et al. [4] or Sen and Puri [5]. Migdalek and Stanek made also an study of the strontium isoelectronic sequence using the relativistic multiconfiguration Dirac-Fock calculations [6].

In 1997, Reader and Acquista [7] made the most extensive work classifying 482 lines and 139 energy levels with sliding spark discharges on a 10.7-m normal incidence vacuum spectrograph. They used the fitted energy parameters by means of Hartree-Fock calculations and least-square fits to calculate oscillator strengths and transition probabilities for all classified lines as well as the value of the ionization energy level.

Recently, the interest in ZrIII has grown up because of its spectral lines identified in the spectrum of the chemically peculiar B-type star χ -Lupi with the Goddard High Resolution Spectrograph on the Hubble Space Telescope. In this way, the compilations of the lines of the different elements recorded in this experiment by Leckrone [8] and Morton [9] are available. Charro et al. [10] in 1999 calculated oscillators strengths for some of the dipole-allowed fine-structure transitions in the LSJ-coupling scheme, which is useful for abundance determinations, using the relativistic quantum-defect orbital method.

Besides, the electron-impact widths for 30 ZrIII lines were calculated using the modified semi-empirical method by Popović et al [11] in 2001, meanwhile in 2004, Beck and Pan [12] calculated the energy levels, the oscillator strengths and the Landé g values for some $J=0,1$ states of Zr III using the Relativistic Configuration Interaction method with an ab initio Dirac-Breit hamiltonian.

Thus, the aim of the present work is to obtain new experimental values for comparison with the theoretical results. To our knowledge, there are no previously published experimental studies about transition probabilities of ZrIII lines. This situation has prompted the present work.

The transitions studied are in the range 1650-3700 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) and correspond to lines arising from the 4d5p and 4d5d configuration, both of them with 2D core. The tables of Reader & Acquista [7] have been used to identify the transitions. Nevertheless, only experimental data with $\lambda > 1900 \text{ Å}$ are available. Relative values were obtained from measurements of line-emission intensities of a laser-produced plasma, which was optically thin for the studied lines. Theoretical lifetimes were used for 4d5d configuration to place the data on an absolute scale, meanwhile a Boltzmann plot of temperature was used for 4d5p configuration. To provide level energies for our calculations, the tables of Reader [7] have been used.

The experiment was made on several Cu-Zr alloys with Zr content from 13 to 2%. Plasma electron density, estimation of the upper levels population, temperature and self-absorption of the ZrIII transition have been studied in order to find the best experimental conditions to carry out the measurements.

2. Experimental set-up and procedure

A Q-switch Nd-YAG laser generates 320 mJ pulses of 7ns duration at 20 Hz frequency and 10640 Å wavelength. The laser light was focused on the sample placed in a chamber filled with argon at 8 torr pressure. The light arising from the plasma region was focused at right angles with respect to the laser beam and onto the entrance slit of an 1 m Czerny-Turner spectrometer filled with nitrogen. The instrumental line profile was known with 3% accuracy and the corresponding instrumental line width (FWHM) was 0.32 Å at 2800 Å wavelength. The spectral resolution was 0.3 Å in first order and 0.15 Å in the second one and the spectral range of every spectrum was about 100 Å (first order).

Spectra were recorded by a time-resolved optical multichannel analyzer (OMA III, EG&G) that allowed storage of spectrum sections at a present delay from the laser pulse and during a selected time length. To obtain the best signal-to-noise ratio the measurements were made at a 300 ns delay from the laser pulse.

Detection was made in synchronism with the electronic trigger of the laser Q-switch. For every period of data acquisition, background accumulation and subtraction was made. These data were stored in a computer for further analysis. The spectral response of the system in the above mentioned range was determined by using a calibrated deuterium lamp for UV and a tungsten one for the rest of the spectra.. The estimated error of this relative calibration is about 5%.

As aforementioned, to avoid self-absorption effects in the present experiments, we used Cu-Zr alloys with a zirconium content lower than 13%. No dependence of branching ratios on concentration has been observed in the 2-13% range of zirconium content.

3. Results and discussion

Tables 1 and 2 show transition probabilities for lines arising from the 4d5p and 4d5d levels studied in this work. These values were obtained from the branching ratio measurements and the theoretical lifetime values calculated in this work and from a Boltzmann plot of temperature where the first couldn't be obtained. The experimental errors given have been calculated taking into account the statistical uncertainties and the experimental errors of the spectral response determination, self-absorption and temperature determination. Total errors are about 10% for most of the studied transitions, except for the weakest lines whose errors are about 25% and for the results obtained from temperature whose are about 15%. There is agreement between these results and the theoretical ones.

In Tables 1 and 2 we also include for comparison the calculations of Reader and Acquista [7] employing the HFR+LSF method, the calculations of Redfors [3] employing the HFR+LSF method too, the calculations of Charro et al. [10] employing the RQDO method with and without explicit inclusion of core-polarization effects and the Beck and Pan [12] ones employing the RCI method. The wavefunctions have been obtained by least-square fitting and the radial parts of the orbitals with relativistic Hartree-Fock calculation just using the code of Cowan [13].

In this way, for our calculations with the HFR+CI method, we have used the configurations $4d^2+4d5s+5s^2+4d6s+4d5d+6p^2$ for the even parity –just adding $6p^2$ for a better convergence- and the $4d5p+5s5p+4d6p+5s6p+4d4f$ for the odd one. All of them with their weight and with a least square fitting for their mixing use. Redfors [3] remarked the configurations with excitation energy below 13 eV are well isolated from the rest of the energy level system, so a Russell-Saunders coupling scheme is adequate for the configurations involved in the transitions studied in the present work.

As can be seen in the table 1, there is a good agreement between the present experimental values and theoretical ones for the intense lines. This agreement is in most of the cases within 26% between experimental and theoretical results from Ref. 7, between 34% for Ref. 3, between 40% for Ref. 10 and between 14% for Ref. 12. For the present calculations, the agreement is within 21%. The transition probabilities obtained in this table were obtained assuming LTE, which is analyzed beforehand, and comparing the intensities of the lines with the value obtained by experimental branching ratio of the line $4d5p (^2D) ^3P_0 \rightarrow 4d5s (^2D) ^3D_1$ at 2406.23 Å.

For Table 2 for lines arising from the 4d5d level, agreement between the present experimental values and theoretical ones for the intense lines are in most of the cases within 36% for the results from Ref 7 and within 59% for Ref. 10. For the present calculation is within 31%. These values for the discrepancies is probably caused by the lower relative intensity of the lines due to the higher levels involved in the transitions. Besides, important discrepancies in some lines are found. Thus, the transitions $4d5d (^2D) ^3D_3 \rightarrow 4d5p (^2D) ^3F_4$ shows a significant difference between our calculations and those made by Charro [10] that may be attributed to the mixing of the upper level with $4d5d ^3G_3$ and $4d5d ^1F_3$.

Boltzmann plots for the studied transitions were made in order to obtain the corresponding plasma temperature. We used for these plots the values of transition probabilities obtained in this work. The temperature in our experimental conditions for the Cu-Zr alloy was 11500 ± 200 K. The electron density has been determined from the Stark broadening parameter of the 1937.25 Å ZrIII line given in Ref. 11. In this experiment the line-width (FWHM) was 0.55 Å which leads us to a value of $1.75 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ for the electron density for this experiment. Both temperature and electron density values are for a 300 ns delay time from the laser shot.

Besides, with this temperature and electron density and applying the Saha's equation, the plasma compositions for the ionic species are $N_{ZrIII}/N_{ZrII}=0.03$, $N_{ZrII}/N_{ZrI}=30.19$, $N_{CuIII}/N_{CuII}=1.94 \cdot 10^{-4}$, $N_{CuII}/N_{CuI}=6.30$ and $N_{CuI}/N_{ZrII}=196.88$.

The plasma electron density of $1.75 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ allows us to assume LTE for the population of the studied levels, as can be deduced by using the criterion of Thorne [14] for the lower limit of electron density (Ne) necessary for LTE:

$$Ne (\text{cm}^{-3}) \gg 1.6 \cdot 10^{12} \sqrt{T(K)} [\Delta E(\text{eV})]^3$$

where ΔE is the energy difference between the states which are expected to be in LTE and T is the temperature of the plasma. In our case, ΔE is 6.42 eV (corresponding to the transition with more energy that we had measured) and the lower limit given by the Thorne criterion is $4.54 \cdot 10^{16}$ so the plasma can be considered to be in LTE.

The electron density obtained allows an estimate for the self-absorption of the present emitting plasma. For this purpose, the absorption coefficient of the most intense lines of ZrIII in our spectral range can be calculated assuming LTE in order to estimate the ZrIII density and level population. Total density of ZrIII can be deduced from the corresponding electron density and the ratio of the different ions present in the plasma measured through their intensity ratio. In this way, for a plasma thickness of 1 mm, the line

intensity absorption integrated along the line profile was lower than 2% for the line 2006.82 Å of ZrIII. For the rest of the lines this absorption coefficient is lower.

Acknowledgements

We would like to thank Prof. Dr. M. C. Sánchez Trujillo and her group of Dpto. Física de los Materiales, Universidad Complutense de Madrid (Spain) for providing the alloys used in this work.

References

- [1] Kiess CC. J. Research, Natl. Bur. Standards 1956; 56: 167-177
- [2] Khan ZA, Chaghtai MSZ, Rahimullah K. Classified lines and energy levels of doubly ionized zirconium (ZrIII). Phys. Scr. 1981; 23: 29-37
- [3] Redfors A. Oscillator strengths for YIII and ZrIII in the IUE region. Astron. Astrophys. 1991; 249: 589-593
- [4] Malloy PJ, Czyzak SJ. Some f-values for transitions in ZrII, ZrIII and SrI. Astrophys. Space Sci. 1978; 58: 365-369
- [5] Sen KD, Puri A. Relativistic local spin density functional calculations of dipole oscillator strengths in alkaline earth isoelectronic series. Chem. Phys. Lett 1989; 156: 505-508
- [6] Migdalek J, Stanek M. The spin-allowed and spin-forbidden $5s^2 \ ^1S_0$ - $5s5p \ ^1P_1$, 3P_1 transitions in the strontium isoelectronic sequence. Z. Phys. D 1993; 27: 9-15
- [7] Reader J, Acquista N. Spectrum and energy levels of doubly-ionized zirconium (ZrIII). Phys. Scr. 1997; 55: 310-329
- [8] Leckrone DS, Proffitt CR, Wahlgren GM, Johansson SG, Brage, T. Very High resolution ultraviolet spectroscopy of a chemically peculiar star: Results of the χ Lupi pathfinder project. Astron. J. 1999; 117: 1454-1470
- [9] Morton DC. Atomic data for resonance absorption lines II. Wavelengths longward of the Lyman limit for heavy elements. Astrophys. J., Suppl. Ser. 2000; 130: 403-406
- [10] Charro E, López-Ayuso JL, Martín I. Oscillator strengths for spectral lines of ZrIII of astrophysical importance. J. Phys. B 1999; 32: 4555-4565
- [11] Popović LČ, Milovanović N, Dimitrijević MS. The electron-impact broadening effect in hot star atmospheres: The case of singly- and doubly-ionized zirconium. A&A 2001; 365: 656-659
- [12] Beck DR, Pan L. Ab Initio energy levels, oscillator strengths, and Landé g values for J=0,1 states of Zr III and Nb IV. Phys. Scr. 2004; 69: 91-97
- [13] Cowan RD. The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkeley: U. California Press, 1981. p. 214-239 & 456-484
- [14] Thorne AP. Spectrophysics. London: Chapman and Hall, 1988. p. 296.

Table 1. Transition probabilities of lines arising from levels of 4d5p configurations of ZrIII

Transition		λ (Å)	Absolute transition probabilities (10^8 s^{-1})						
Upper Level	Lower Level		Exp	Calculations					
			This work	This work	Ref. 7^a	Ref. 3^b	Ref. 10^c	Ref. 10^d	Ref. 12^e
4d5p (² D) ¹ D ₂	4d ² (¹ D) ¹ D ₂	2086.78	16.30 ± 1.12	17.05	16.80	19.74	19.92	17.62	
	4d ² (³ P) ³ P ₂	2231.01	0.10 ± 0.02	0.12	0.13	0.16			
	4d5s (² D) ³ D ₁	2836.24	3.63 ± 0.41	3.13	3.28	2.81			
	4d5s (² D) ³ D ₂	2869.14	2.99 ± 0.43	2.68	2.62	2.28			
	4d5s (² D) ¹ D ₂	3497.90	3.58 ± 0.39	4.05	3.72	3.60	7.91	6.27	
4d5p (² D) ³ D ₁	4d ² (¹ D) ¹ D ₂	2004.63	0.02 ± 0.01	0.01	0.01				
	4d ² (³ P) ³ P ₀	2102.29	1.21 ± 0.24	1.28	1.22	1.58	1.30	1.21	0.88
	4d5s (² D) ³ D ₁	2686.32	7.27 ± 0.71	7.47	7.30	7.51	7.21	5.55	
	4d5s (² D) ³ D ₂	2715.82	4.65 ± 0.53	3.84	3.83	3.86			
	4d ² (¹ S) ¹ S ₀	3159.95	0.04 ± 0.01	0.04	0.04				
	4d5s (² D) ¹ D ₂	3272.66	< 0.17	0.11	0.11	0.09			
4d5p (² D) ³ F ₂	4d ² (¹ D) ¹ D ₂	2006.82	10.14 ± 0.82	10.76	11.40	9.75			
	4d ² (³ P) ³ P ₁	2116.62	0.23 ± 0.03	0.38	0.17	0.22			
	4d ² (³ P) ³ P ₂	2139.85	< 0.12	0.09	0.10				
	4d5s (² D) ³ D ₁	2690.54	9.54 ± 0.94	9.45	8.66	9.87	13.55	10.51	
	4d5s (² D) ³ D ₂	2720.13	2.58 ± 0.29	2.10	2.23	3.06	2.43	1.89	
	4d5s (² D) ¹ D ₂	3278.91	2.64 ± 0.31	2.76	2.73	2.05			
4d5p (² D) ³ F ₃	4d ² (¹ D) ¹ D ₂	1986.09	0.07 ± 0.02	0.06	0.05				
	4d ² (³ P) ³ P ₂	2116.31	0.36 ± 0.04	0.22	0.22	0.33			

	4d5s (2D) ³ D ₂	2682.19	17.50 ± 1.47	17.34	16.60	17.67	20.40	15.76	
	4d5s (2D) ³ D ₃	2735.82	8.02 ± 0.69	7.98	8.15	8.71			
	4d5s (2D) ¹ D ₂	3223.95	0.20 ± 0.03	0.19	0.19	0.19			
4d5p (2D) ³ D ₂	4d ² (3P) ³ P ₂	2100.28	0.21 ± 0.03	0.21	0.15	0.26			
	4d5s (2D) ³ D ₁	2628.27	4.97 ± 0.48	5.68	5.93	6.38			
	4d5s (2D) ³ D ₂	2656.50	10.61 ± 1.09	10.16	9.74	9.45	11.82	8.98	
	4d5s (2D) ³ D ₃	2709.10	5.12 ± 0.51	4.08	4.05	3.97			
	4d5s (2D) ¹ D ₂	3186.91	0.06 ± 0.01	0.09	0.05				
4d5p (2D) ³ D ₃	4d ² (3P) ³ P ₂	2060.83	3.22 ± 0.34	3.72	3.42	4.64	5.65	5.34	
	4d ² (1G) ¹ G ₄	2159.24	0.34 ± 0.07	0.32	0.33				
	4d5s (2D) ³ D ₂	2593.70	10.11 ± 0.84	9.75	9.95	10.63			
	4d5s (2D) ³ D ₃	2643.82	17.42 ± 1.15	19.16	18.70	18.61	21.38	16.70	
4d5p (2D) ³ F ₄	4d5s (2D) ³ D ₃	2620.58	33.40 ± 1.91	35.77	35.20	37.79	31.96	25.16	
4d5p (2D) ³ P ₁	4d ² (3P) ³ P ₀	1936.01	2.60 ± 0.25	2.94	2.93	2.95	4.45	4.27	2.58
	4d ² (3P) ³ P ₁	1945.94	3.39 ± 0.31	3.03	3.01	3.21	3.33	3.17	
	4d ² (3P) ³ P ₂	1965.56	3.53 ± 0.29	3.66	3.66	3.87	5.44	5.18	
	4d5s (2D) ³ D ₁	2420.68	5.07 ± 0.47	4.88	4.89	4.86	3.31	2.60	
	4d5s (2D) ³ D ₂	2444.61	7.10 ± 0.65	6.48	6.36	6.57	9.49	7.26	
	4d ² (1S) ¹ S ₀	2798.69	0.41 ± 0.08	0.27	0.26	0.34			0.19
	4d5s (2D) ¹ D ₂	2886.75	1.14 ± 0.18	0.99	0.91	0.76			
4d5p (2D) ³ P ₀	4d ² (3P) ³ P ₁	1936.59	4.25 ± 0.38	4.16	4.11	4.27	4.48	4.27	
	4d5s (2D) ³ D ₁	2406.23	4.37 ± 0.51	4.35	4.27	4.28	4.49	3.46	
4d5p (2D) ³ P ₂	4d ² (3P) ³ P ₁	1921.29	4.48 ± 0.49	4.42	4.32	4.34	5.42	5.42	

	4d ² (³ P) ³ P ₂	1940.43	16.68 ± 1.21	16.49	16.30	16.92	16.83	15.95	
	4d5s (² D) ³ D ₁	2382.66	0.36 ± 0.08	0.37	0.38	0.39			
	4d5s (² D) ³ D ₂	2405.86	4.97 ± 0.45	4.97	5.05	5.15			
	4d5s (² D) ³ D ₃	2448.90	18.12 ± 1.29	15.21	14.90	15.36	17.91	14.02	
	4d5s (² D) ¹ D ₂	2832.84	0.47 ± 0.09	0.40	0.39	0.32			
4d5p (² D) ¹ P ₁	4d5s (² D) ³ D ₁	2287.48	0.12 ± 0.02	0.12					
	4d5s (² D) ³ D ₂	2308.12	1.38 ± 0.19	1.73	1.69	1.65			
	4d ² (¹ S) ¹ S ₀	2621.25	2.63 ± 0.20	2.22	2.30	3.07	3.20	3.01	2.04
	4d5s (² D) ¹ D ₂	2698.34	9.17 ± 0.88	9.49	9.21	8.55	10.54	8.25	
4d5p (² D) ¹ F ₃	4d ² (¹ G) ¹ G ₄	1939.60	50.02 ± 2.47	52.25	51.60	52.33	52.67	51.07	
	4d5s (² D) ³ D ₃	2321.93	0.66 ± 0.11	0.67		0.45			
	4d5s (² D) ¹ D ₂	2664.30	25.50 ± 1.96	24.49	22.40	28.38	24.90	19.74	

^a HFR+LSF method

^b HFR+LSF method

^c RQDO method

^d RQDO with core polarization effects included in the transition operator

^e RCI

Table 2. Transition probabilities of lines arising from levels of 4d5d configurations of ZrIII

Transition		λ (Å)	Absolute transition probabilities (10^8 s⁻¹)				
Upper Level	Lower Level		Exp	Calculations			
			This work	This work	Ref. 7^a	Ref. 10^c	Ref. 10^d
4d5d (² D) ¹ F ₃	4d5p (² D) ¹ D ₂	2001.92	46.91 ± 2.29	50.82	47.50	54.10	48.27
	4d5p (² D) ³ F ₂	2081.48	2.34 ± 0.22	2.57	3.58		
	4d5p (² D) ³ D ₃	2162.15	7.99 ± 0.65	7.21	8.00		
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2438.63	16.18 ± 1.13	14.23	13.80	10.10	8.97
4d5d (² D) ³ D ₁	4d5p (² D) ¹ D ₂	1996.30	0.87 ± 0.08	0.90	0.57		
	4d5p (² D) ³ P ₁	2270.70	0.81 ± 0.08	0.87	0.56	0.54	0.62
	4d5p (² D) ³ P ₀	2283.56	1.68 ± 0.15	1.54	1.42	1.41	1.54
4d5d (² D) ³ D ₂	4d5p (² D) ¹ D ₂	1981.05	2.69 ± 0.22	2.11	1.89		
	4d5p (² D) ³ D ₁	2061.42	7.70 ± 0.67	7.55	7.35	4.71	4.29
	4d5p (² D) ³ D ₂	2096.96	24.19 ± 1.89	29.60	29.10	20.48	18.21
	4d5p (² D) ³ D ₃	2137.82	6.27 ± 0.52	6.41	6.40	4.80	3.98
	4d5p (² D) ³ P ₁	2250.98	4.86 ± 0.44	4.74	4.51	6.32	4.74
4d5d (² D) ³ G ₃	4d5p (² D) ¹ D ₂	1960.6	16.83 ± 1.30	10.30	12.20		
	4d5p (² D) ³ F ₂	2036.87	38.08 ± 2.00	45.57	26.30	32.96	24.92
	4d5p (² D) ³ F ₃	2058.67	5.32 ± 0.49	5.53	6.50	6.39	5.40
	4d5p (² D) ³ D ₂	2074.06	9.02 ± 0.81	8.78	11.20		

	4d5p (² D) ³ P ₂	2257.74	2.88 ± 0.24	1.99	4.28		
4d5d (² D) ³ D ₃	4d5p (² D) ³ F ₂	2026.71	19.17 ± 1.51	17.05	33.30		
	4d5p (² D) ³ D ₂	2063.54	2.45 ± 0.23	2.46		4.31	
	4d5p (² D) ³ D ₃	2103.1	36.48 ± 2.71	35.69	25.30	28.51	25.34
	4d5p (² D) ³ F ₄	2118.04	0.99 ± 0.10	0.08		3.35	2.94
	4d5p (² D) ³ P ₂	2245.26	9.31 ± 0.83	9.25	5.93	6.09	6.29
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2363.79	5.59 ± 0.52	6.38	6.12		
4d5d (² D) ³ G ₄	4d5p (² D) ³ F ₃	2035.36	84.25 ± 4.1	85.59	84.00	99.20	84.54
	4d5p (² D) ³ D ₃	2089.46	11.77 ± 0.75	10.12	10.90		
	4d5p (² D) ³ F ₄	2104.21	3.09 ± 0.30	3.73	3.66	4.34	3.93
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2346.58	0.50 ± 0.06	0.54	0.57		
4d5d (² D) ¹ P ₁	4d5p (² D) ³ F ₂	1999.48	9.01 ± 0.82	10.27	9.41		
	4d5p (² D) ³ P ₁	2180.1	1.54 ± 0.14	1.07	1.53		
	4d5p (² D) ³ P ₀	2191.97	5.49 ± 0.49	5.84	5.23		
	4d5p (² D) ³ P ₂	2211.89	0.59 ± 0.06	0.54	0.61		
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2301.47	13.05 ± 0.96	11.73	11.90	11.71	10.58
4d5d (² D) ³ G ₅	4d5p (² D) ³ F ₄	2070.37	129.75 ± 3.55	118.10	117.00	127.46	107.85
4d5d (² D) ³ S ₁	4d5p (² D) ³ P ₀	2125.24	4.16 ± 0.37	3.89	3.65	3.69	3.25
	4d5p (² D) ³ P ₂	2143.97	13.79 ± 1.21	13.33	13.10	12.34	11.61
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2228.02	6.24 ± 0.54	6.50	6.55		

4d5d (² D) ³ F ₂	4d5p (² D) ³ D ₁	1935.8	34.35 ± 0.16	32.85	32.90	37.92	32.04
	4d5p (² D) ³ F ₂	1933.62	15.32 ± 0.81	14.93	14.50	16.06	9.81
	4d5p (² D) ³ F ₃	1953.26	2.92 ± 0.28	2.17	2.14	2.08	1.84
	4d5p (² D) ³ D ₂	1967.11	4.74 ± 0.39	4.80	4.27	4.31	3.97
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2238.12	1.46 ± 0.13	1.06	1.28		
4d5d (² D) ³ F ₃	4d5p (² D) ³ F ₃	1931.86	31.18 ± 1.66	34.30	34.10	26.28	22.52
	4d5p (² D) ³ D ₂	1945.42	53.51 ± 2.07	50.36	49.80	58.17	47.59
	4d5p (² D) ³ D ₃	1980.53	2.54 ± 0.22	2.88	2.55	3.10	2.38
	4d5p (² D) ³ F ₄	1993.78	3.99 ± 0.30	3.87	3.82	3.02	2.72
4d5d (² D) ³ F ₄	4d5p (² D) ³ F ₃	1913.54	3.95 ± 0.30	3.03	3.45	2.68	2.17
	4d5p (² D) ³ D ₃	1961.28	72.52 ± 2.82	72.52	71.40	78.91	65.56
	4d5p (² D) ³ F ₄	1974.27	36.48 ± 1.51	38.53	38.00	36.97	32.35
4d5d (² D) ³ P ₀	4d5p (² D) ³ P ₁	2019.06	5.63 ± 0.52	5.72	5.68	5.89	5.40
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2122.74	0.72 ± 0.07	0.62	0.52		
4d5d (² D) ¹ D ₂	4d5p (² D) ³ D ₃	1925.27	2.16 ± 0.20	2.12	1.85		
	4d5p (² D) ³ P ₁	2016.57	7.67 ± 0.66	7.82	7.50		
	4d5p (² D) ³ P ₂	2043.74	5.42 ± 0.49	5.96	4.87		
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2119.99	129.95 ± 1.79	11.60	13.00	12.91	12.02
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2141.48	2.12 ± 0.19	1.77	2.83	2.85	2.44
4d5d (² D) ³ P ₁	4d5p (² D) ³ P ₁	2003.24	3.35 ± 0.31	3.25	3.25	3.59	2.84
	4d5p (² D) ³ P ₂	2013.26	4.45 ± 0.40	4.78	4.79	23.87	18.93

	4d5p (² D) ³ P ₂	2030.05	11.01 ± 0.87	11.89	11.40	12.14	10.52
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2105.26	0.60 ± 0.06	0.60	0.58		
4d5d (² D) ¹ G ₄	4d5p (² D) ¹ F ₃	2080.92	96.68 ± 4.55	97.11	99.80	113.23	98.14
4d5d (² D) ³ P ₂	4d5p (² D) ³ P ₁	1981.93	2.13 ± 0.18	1.43	1.72	2.29	2.50
	4d5p (² D) ³ P ₂	2008.18	21.84 ± 1.29	23.90	24.50	24.81	23.16
	4d5p (² D) ¹ P ₁	2081.74	10.12 ± 0.67	11.02	10.20		
	4d5p (² D) ¹ F ₃	2102.47	1.23 ± 0.11	1.13	1.39		
4d5d (² D) ¹ S ₀	4d5p (² D) ¹ P ₁	1943.64	7.40 ± 0.54	7.38	7.43	7.95	7.42

a HFR+LSF method

c RQDO method

d RQDO with core polarization effects included in the transition operator

Transition Probabilities of Some High Lying States of Cd II

R. Mayo¹, M. Ortiz^{1*}, J. Campos^{1†}, K. Blagoev² and G. Malcheva²

¹Dpto. de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid,
28040 Madrid, Spain

²Institute of Solid State Physics, 72 Tzarigradsko Chaussee, BG - 1784 Sofia, Bulgaria

PACS Ref: 32.70. Fw, 32.70. Cs

Abstract

Experimental transition probabilities for 38 transitions with origin of the $4d^{10}6p$, $7p$, $8p$, $4f$, $5f$ and $4d^95s5p$ electron configurations of Cd II have been measured. Relative values of the spectral line intensities have been determined in a laser-produced plasma. The experiment was carried out with pure cadmium target as well as with several Zn-Cd alloys, where Cd content was lower than 10%. Theoretical lifetime values of Cd II excited states have been obtained in this work using Hartree-Fock wavefunctions and multiconfiguration mixing in an intermediate coupling in order to place the experimental data of branching ratio in an absolute scale. The Boltzmann plot and plasma temperature in LTE conditions is also used for obtaining the absolute transition probabilities. Comparison of the present experimental and theoretical results with the previously published data have been made.

Keywords: transition probabilities; radiative lifetimes; Cd II

*Corresponding author E-mail: campos@fis.ucm.es

1. Introduction

Singly-ionized cadmium is a member of the silver isoelectronic sequence with a ground configuration $[\text{Kr}]4d^{10}5s$ and excited configurations of the type $[\text{Kr}]4d^{10}nl$ or $[\text{Kr}]4d^95s nl$. From the pioneering studies of radiative constants there was an interest to atomic transition probabilities of the spectra with one valence electron outside the core [1,2].

The radiative constants, namely transition probabilities and radiative lifetimes of Cd II excited states are of interest, since many of these states play a significant role in the light sources, including metal vapor lasers. Evaluation and extraction of information from observed stellar spectra in astrophysics greatly relies on the availability of atomic data [3,4,5].

The transition probabilities of the spectral lines and radiative lifetimes of excited states of Cd II have been the subject of several experimental works, but practically all of them focused their attention in the radiative lifetimes and not in the transition probabilities, directly.

The radiative lifetimes of resonance $4d^{10}5p \ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$ and low lying $4d^{10}6s \ ^2S_{1/2}$, $4d^{10}5d \ ^2D_{3/2,5/2}$ excited states of Cd II have been measured by almost all available experimental methods. A beam – foil method was used in [6,7]. In the later work, ANDC treatment of the decay curves was employed and beam–laser experiment was carried out, as well. Hanle method was used in [8,9,10] and delayed coincidence method with electron excitation was employed in [11,12,13] for determination of radiative lifetime of Cd II states. In [14] electron – photon coincidence, cascade free experiment was performed for measuring the radiative lifetimes of resonance states.

In the last experiment [15] one and two-step laser excitation was used for radiative lifetime measurements of $4d^{10}5p \ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$, $4d^{10}6s \ ^2S_{1/2}$, $4d^{10}5d \ ^2D_{3/2,5/2}$ excited states.

Excited states of 4f electron configuration were measured by beam-foil and beam–Hanle method [6,8].

The radiative lifetimes of the higher members of $nd \ ^2D_{3/2,5/2}$ and $ns \ ^2S_{1/2}$ were a subject of beam-foil, beam–Hanle [6,8] and delayed coincidence experiments [13,16].

The ground states of the Beutler system of terms $4d^95s^2 \ ^2D_{3/2,5/2}$ were investigated by delayed coincidence method [13], electron–photon coincidence method [14], Hanle experiments [17,18] as well as double resonance method [19]. In only one work [13] $4d^95s5p \ ^4F_{5/2,7/2}$ higher lying states of this system of terms were investigated.

The transition probabilities of the resonance spectral line of Cd II have been calculated by the relativistic many–body, third order perturbation theory [20]. The Coulomb approximation, taking into account core polarization was used in [21] for calculation the oscillator strengths of the resonance lines of Cd II and a one – electron approximation, core-polarization method was considered for calculation of $5s \ ^2S_{1/2} - np \ ^2P^{\circ}$ ($n = 5-7$) transition probabilities [22]. The oscillator strengths of $5s \ ^2S_{1/2} - 5p \ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$ and of $5p \ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2} - 5d \ ^2D_{3/2,5/2}$ spectral lines were calculated with a relativistic Hartree – Fock approach taking core-polarization effects into account [23].

Coulomb approximation and a quasi-classical approximation was used for calculation of $ns \ ^2S_{1/2}$ ($n = 6 - 10$) radiative lifetimes [16]. The oscillator strengths of $nd \ ^2D - 5p \ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$ ($n = 5 - 10$), $ns \ ^2S_{1/2}$ ($n = 6 - 11$) - $5p \ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$ series have been calculated by a relativistic quantum defect orbital method [24]. HF method, taking into account relativistic effect was used for calculation transition probabilities of low lying $5s - 5p$; $5p - 5d$; $5p - 4f$ transitions [25].

In a recent work [15] relativistic HF method with core polarization taking in to account was used for calculating the transition probabilities between low lying Cd II states $5p \ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2} - 5s \ ^2S_{1/2}$; $6s \ ^2S_{1/2}$, $5d \ ^2D_{3/2,5/2} - 5p \ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$.

There are no experimental works for transition probabilities and oscillator strengths of higher lying excited states of Cd II in particular those belonging to $4d^{10}7p$, $8p$, $5f$ and Beutler $4d^95s5p$ electron configurations.

The aim of the present work is to obtain new experimental data for transition probabilities of transitions from excited states of $4d^{10}7p$, $8p$, $4f$, $5f$ and $4d^95s5p$ electron configurations and to compare them with the theoretical results.

The transition probabilities for some of the states were obtained by measuring the branching ratio, which are normalized by the theoretical radiative lifetimes. Laser produced plasma was used as a source of Cd II spectral lines. A Boltzmann plot, allowed determining the plasma temperature and this gives opportunity to determine the transition probabilities for the rest of the states. The experiment was made on pure cadmium and on several Zn-Cd alloys with Cd content from 10 to 5%. Parameters of the laser plasma such as temperature, electron density, estimation of the upper levels population, as well as self-absorption of the CdII transitions have been studied, as well in order to find the best experimental conditions to carry out the measurements.

The calculations were carried out with relativistic Hartree-Fock wavefunctions in intermediate coupling and with configuration interaction (HFR+IC) using Cowan code [26].

2. Experiment

The experimental set-up, used in the present work is presented in Figure 1.

A Q-switch Nd-YAG laser provides 200 mJ pulses of 7 ns duration at 20 Hz frequency and 10640 Å wavelength. The laser beam was focused by a lens on the sample, which is placed in a chamber. The chamber was filled with argon at 8 Torr pressure. The Cd target was rotated after each measurement. The Cd target was displaced

with respect to the focused laser beam to provide unexposed material for consecutive laser pulses. The light emitted from the plasma region was registered at right angles with respect to the laser beam by a 1 m Czerny-Turner spectrometer. The spectra were recorded by a time-resolved optical multichannel analyzer (OMA III, EG&G) that allowed storage of spectrum sections at a fixed delay from the laser pulse and during a selected time length.

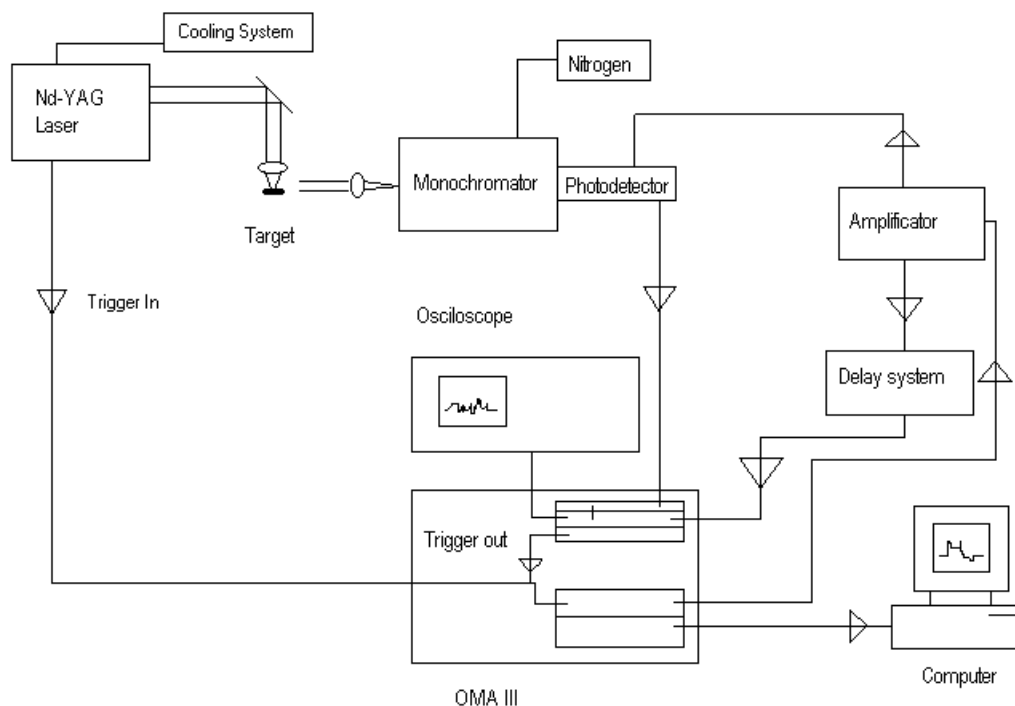


Figure 1. The experimental set-up used in the present work.

The recording was made in synchronism with the electronic trigger of the laser Q-switch. An automatically background accumulation and subtraction for every spectrum was made. The data were stored in a computer for further analysis. The resolution of the spectroscopic system was 0.3 \AA in first order and 0.15 \AA in the second one and the spectral range was $1900\text{-}7000 \text{ \AA}$.

The measurements were carried out for delay times of 100, 200, 300 and 500 ns with respect to the laser shot and the light was collected during 50 ns. Each spectrum was averaged of signals of 50 laser shots. The records at a 300 ns delay from the laser pulse were considered for treatment. For this delay time the best signal-to-noise ratio was obtained. After every measurement the chamber was evacuated to 0.2 Torr and was filled with new Argon to ensure a clean environment.

The relative spectral response of the experimental system was made by means of calibrated deuterium ($1900\text{-}3300 \text{ \AA}$) and quartz-tungsten ($2850\text{-}7000 \text{ \AA}$) lamps with 450 \AA overlapping region. This calibration was checked several times during the experiment and the obtained different calibrations were in agreement.

The final calibration was a result of overlapping of several joint regions of the deuterium and tungsten lamps employing a least-square fitting procedure. The calibration of the system was also checked by measurements of the branching ratio of well known Ar I and Ar II spectral lines. The two types of calibration were in agreement within an error limit of 5%. In order to check the time evolution of the response of the OMA photodiode array, the calibration of the system was repeated regularly and was compared with the response of the photodiode array using the 431.6 nm Kr I spectral line, which is measured by different channels of the detector (50 channel steps in a 1024 array). The difference, due to time evolution of the calibration, is around 2%. The error due to the calibration is estimated around 6%.

Special care has been taken to avoid spectral blending with Ar or other Cd and Zn spectral lines of different ionisation degrees.

The spectral analysis was made by fitting the line profiles to numerically generated Voigt profiles. The instrumental profile of the registration system was obtained from analysis of narrow lines of hollow cathode lamps.

In order to avoid self-absorption effects in the present experiments we used Zn-Cd alloys with cadmium content lower than 10%. No dependence of the branching ratios on concentration has been observed in the 5-10% range of cadmium content. Plasma electron density, estimation of the upper levels population, temperature and self-absorption of the Cd II transition have been studied in order to find the best experimental conditions to carry out the measurements. The self-absorption was estimated in these experimental conditions. For this purpose, the absorption coefficient of the most intense lines of Cd II in our spectral range can be calculated assuming LTE in order to

estimate the Cd II density and level population. In order to obtain the corresponding plasma temperature, Boltzmann plot for the studied transitions were made and for preparation of this plot we used the values of the transition probabilities obtained in this work. The temperature in our experimental conditions for the Zn-Cd alloy was 10900 ± 1600 K. Figure 2 shows a Boltzmann plot for Cd II obtained with the line intensities and the transition probabilities of the present experiment.

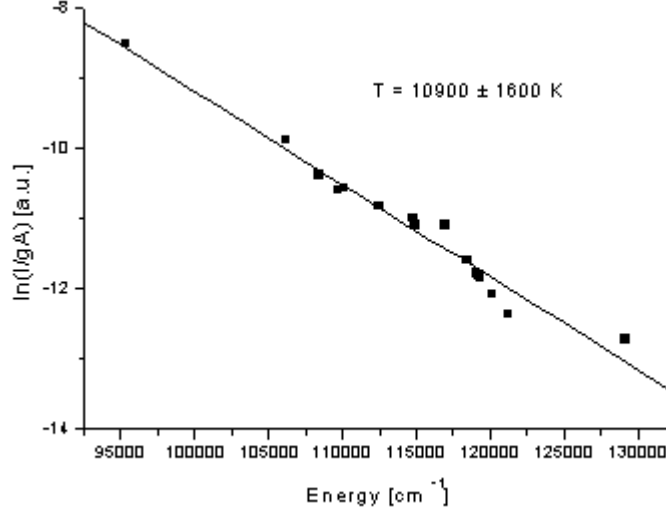


Figure 2. A typical Boltzmann plot obtained in the present experiment with the CdII lines measured and the transition probabilities given.

The electron density in the present experimental conditions has been obtained from the Stark broadening of the 2144.39 Å line of Cd II employing the data of Popović *et al.* [5]. The result is $N_e = (1.11 \pm 0.05) 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. The Thorne criterion [27] for the electron density N_e under the assumption of local thermodynamic equilibrium (LTE) is given by:

$$N_e (\text{cm}^{-3}) \gg 1.6 \cdot 10^{12} \sqrt{T(\text{K})} [\Delta E(\text{eV})]^3, \quad (1)$$

where N_e is electron density; T is plasma temperature; ΔE is the energy corresponding to the transition with the higher difference in energies between the upper and lower states. For the studied transitions in this work, the higher difference is 6.45 eV. Applying this value to the Thorne criterion and using the calculated temperature, we obtained an upper limit for $N_e \leq 4.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Due to the fact that electron density in our experiment is $N_e = (1.11 \pm 0.05) 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ we can conclude that the plasma is in LTE.

Both, the temperature and electron density values were determined for a 300 ns delay time from the laser shot.

The electron density obtained allows estimating the self-absorption of the plasma. The total density of Cd II can be deduced from the corresponding electron density and the ratio of the concentration of different stage ions present in the plasma. In this way, the line intensity absorption integrated along the line profile for the line 1994.79 Å of Cd II gave a self-absorption coefficient $K(\lambda)$ of $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. For a plasma thickness of 1 mm, the criterion

$$K(\lambda)D[\text{cm}] \ll 1 \quad (2)$$

is extensively fulfilled. For the rest of the lines this absorption coefficient is lower, so we can consider the experiment was carried out in optically thin plasma.

3. Theory

The calculations have carried out with relativistic Hartree-Fock wavefunctions in intermediate coupling and with configuration interaction (HFR+IC) using Cowan's computer code [26]. The eigenfunctions were obtained by least-squares fitting (LSF) of the corresponding energy values to the existing experimental data. To provide level energies for our calculations, the Moore tables [28] have been used and, from them, the different wavelengths were derived.

For the odd configurations the mixing $4d^{10}5p + 4d^{10}4f + 4d^{10}6p + 4d^{10}5f + 4d^{10}7p + 4d^{10}8p$ electron configurations has been considered and for the even electron configurations the mixing $4d^{10}5s + 4d^9 5s^2 + 4d^{10}6s +$

$4d^{10}5d + 4d^{10}7s + 4d^{10}6d$ was used. The effects due to interaction with configurations from Beutler spectrum $4d^9 5s5p + 4d^9 5s4f + 4d^9 5s6p$ (odd) and $4d^9 5p^2 + 4d^9 5s6s + 4d^9 6s^2 + 4d^9 5p6p$ (even) were also taken into account. The wavefunctions have been obtained by least-square fitting and the radial parts of the orbitals with relativistic Hartree-Fock calculation using the code of Cowan [26].

The theoretical results for transition probabilities and radiative lifetimes calculated in this work are presented in Table I and Table II, respectively.

4. Results and discussion

A section of a typical spectrum obtained in the present experiment at different delay times of 100, 300 and 500 ns from the laser pulse is presented in Figure 3. As can be seen in the figure the lines of the different ions can be easily distinguished by their temporal evolution. The intensities of Cd III lines decrease quickly with time whereas for Cd II lines this decrease is slow and the Cd I lines increase between the first and the second spectrum.

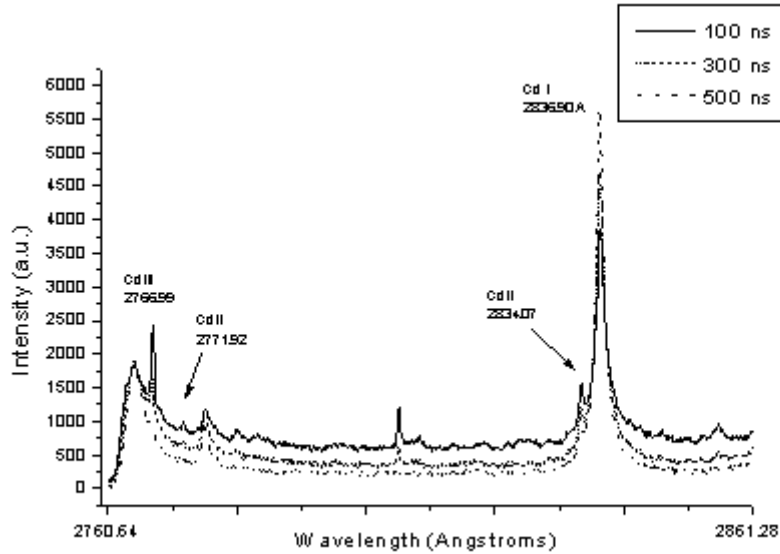


Figure 3. A typical spectrum obtained in the present experiment for times of 100, 300 and 500 ns from the laser pulse where several ionic species can be seen.

The transitions studied are in the range 1900-5400 Å and correspond to lines arising from the $4d^{10}6p$, $4d^{10}4f$, $4d^{10}7p$, $4d^{10}5f$, $4d^{10}8p$ as well as $4d^9(^1D)5s5p$ and $4d^9(^3D)5s5p$ electron configurations.

In Table 1 the present results for the transition probabilities are shown. These values have been obtained by measured branching ratios as well as using a Boltzmann plot of temperature.

The theoretical values of radiative lifetimes of $4d^9 5s5p^4 F_{7/2}$, $4d^9 5s5p^4 F_{5/2}$, $4d^9 5s5p^4 D_{5/2}$ and $4d^9 5s5p^2 D_{5/2}$ states have been used to put on absolute scale the relative transition probabilities. It has to be pointed out that in $4d^9 5s5p^4 D_{5/2}$ and $4d^9 5s5p^2 D_{5/2}$ cases two lines were missing in our spectral range, but according to theoretical calculations their contribution to the branching ratios was lower than 2 and 1%, respectively, so we have omitted them.

The experimental errors given have been calculated taking into account:

- i/ statistical uncertainties of relative intensities: from 25% to 3% for different spectral lines;
- ii/ experimental errors of the spectral response of the experimental set-up – 5%;
- iii/ self-absorption and temperature determination – 10%.

The total errors are about 15% for most of the studied transitions, except for the weakest lines whose errors are about 30%.

As can be seen from Table 1, there is a good agreement between the present experimental values and the theoretical ones for most of the lines. This agreement is in most of the cases within 20% except for those transitions with origin in the $4d^9 5s5p(^3D)^2 D_{3/2}$, $4d^9 5s5p(^3D)^2 F_{5/2}$, and $4d^9 5s5p(^3D)^2 F_{7/2}$ states, where the purity of the levels varies between 50 and 80%.

In Table 2 we also include for comparison of our theoretical results for radiative lifetimes and the results of Andersen and Sørensen [6] and Andersen *et al.* [8] employing the beam-foil method and the calculations of Cheng and Kim [25] employing the code developed by Desclaux [29] for the RHF wavefunctions for those upper levels that appear in Table 1.

In Table 3 the theoretical results of the present work and other author's data for transition probabilities of low lying states $4d^{10}5p\ ^2P^{\circ}_{1/2,3/2}$, $4d^{10}6s\ ^2S_{1/2}$, $4d^{10}5d\ ^2D_{3/2,5/2}$ of Cd II are presented. As can be seen in Table 3, our calculations for the 2144.39 Å, 2265.02 Å, 2194.55 Å, 2321.05 Å, 2312.75 Å, 2572.93 Å and 2748.55 Å. Cd II spectral lines in are in a good agreement with previous published theoretical data. This is a test of our theoretical approach.

5. Conclusion

Transition probabilities of 38 transitions belonging to high lying states of Cd II have been determined. The experimental data were obtained measuring branching ratios, which were translate in absolute values using theoretical values of radiative lifetimes of corresponding states. Boltzman plot was used for this purpose, as well. The experiment was carried out by LIBS method. Theoretical values were obtained employing relativistic HF method taking into account electron configuration mixing. The experimental and theoretical results are in a good agreement.

Acknowledgements

We would like to thank Prof. Dr. M. C. Sánchez Trujillo and her group of Dpto. Física de los Materiales, Universidad Complutense de Madrid (Spain) for providing the alloys used in this work.

References

1. Stone, P.M., Phys. Rev **127**, 1151 (1962).
2. King, R.B. and Stockbarger, D.C., Astrophys. J. **91**, 488 (1940).
3. Morton, D.C., Astrophys. J. Suppl. **130**, 403 (2000).
4. Li, Z.S., Lundberg, H., Wahlgren, G.M. and Sikström, C.M., Phys. Rev. A **62**, 032505 (2000).
5. Popović, L.Č., Vince, I. and Dimitrijević, M.S., Astron. Astrophys Suppl. Series **102**, 17 (1993).
6. Andersen, T. and Sørensen, G., JQSRT **13**, 369 (1973).
7. Pinnington, E.H., Hunen, J.J., Gosselin, R.N., Guo, B. and Berends, R.W., Phys. Scrip. **49**, 331 (1994).
8. Andersen, T., Poulsen, O. and Ramanuiam, P.S., JQSRT **16**, 521 (1976).
9. Rambow, F.H.K. and Scheerer, L.D., Phys. Rev. A **14**, 1735 (1976).
10. Hamel, J. and Barrat, J.P., Opt. Commun. **10**, 331 (1974).
11. Schaefer, A.R., JQSRT **11**, 197 (1971).
12. Baumann, S.R. and Smith, W.H., J. Opt. Soc. Am. **60**, 345 (1970).
13. Verolainen, Y.F. and Privalov, V.I., Opt. Spectrosc. **48**, 245 (1980).
14. Shaw, D.A., Adams, A. and King, G.C., J. Phys. B **8**, 2456 (1975).
15. Xu, H. et al., Phys. Rev A **70** 3 (accepted AQ 8961).
16. Prosihin, B.I., Bezuglov, N.N. and Verolainen, J.F., Opt. Spectrosc.(USSR) **68**, 251 (1990).
17. Atadjanov, M.P., Kotlikov, E.N. and Chaika, M.P., Opt. Spectr. **53**, 637 (1982).
18. Hamel, J., Margerie, J. and Barrat, J.P., Opt. Commun. **12**, 409 (1974).
19. Geneux, E. and Wandres-Vincenz, B., Phys. Rev. Lett. **3**, 422 (1959).
20. Chou, H.S. and Johnson, W.R., Phys. Rev. A **56**, 2424 (1997).
21. Cardelli, J.A., Federman, S.R., Lambert, D.L. and Theodosiou, C.E., Astrophys. J. **416**, L41 (1993).
22. Chichkov, B.N. and Shevelko, V.P., Phys. Scrip. **23**, 1055 (1981).
23. Migdalek, J. and Baylis, W.E., JQSRT **22**, 113 (1979).
24. Lavin, A., Almarz, M.A. and Martin, I., Z. Phys. D **34**, 143 (1995).
25. Cheng, K. and Kim, Y. J., Opt. Soc. Am **69**, 125 (1979).
26. Cowan, R.D., "The Theory of Atomic Structure and Spectra" (Berkeley: U. California Press, Los Angeles, 1981), p. 214-239 & 456-484.
27. Thorne, A.P., "Spectrophysics" (Chapman and Hall, London, 1988) p. 296.
28. Moore, C.E., "Atomic Energy levels" (NBS, Circular No. 467, Washington DC, 1958), vol III, p 59.
29. Desclaux, J.P., Comput. Phys. Commun. **9**, 31 (1975).
30. Bieron, J.R., Marcinek, R. and Migdalek, J., J. Phys. B. **24**, 31 (1991).
31. Hibbert, A., Nucl. Instr. Meth. **202**, 323 (1982).
32. Migdalek, J., JQSRT **20**, 81 (1978).

Table I. Absolute transition probabilities of levels of configurations 6p, 4d⁹5s5p, 4f, 7p, 5f and 8p of CdII.

Upper Level	Lower Level	λ (Å)	log gf	gA (10 ⁷ s ⁻¹)	
				Theor	Theor Exp
6p (1S) ² P _{3/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{5/2}	3826.70	-3,370	0.02	0.02 ± 0.01
4d ⁹ 5s5p (³ D) ⁴ P _{5/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{5/2}	2707.00	-2,814	0.11	0.14 ± 0.04
4f (1S) ² F _{5/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{3/2}	2981.90	-1,970	0.67	0.76 ± 0.14
	5d (1S) ² D _{3/2}	5337.48	0.643	105.5	106.4 ± 11.0
	5d (1S) ² D _{5/2}	5381.88	-0.506	7.40	7.83 ± 1.50
4f (1S) ² F _{7/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{5/2}	2551.97	-2,369	0.37	0.44 ± 0.09
	5d (1S) ² D _{5/2}	5378.13	0.765	138.3	145.1 ± 15.0
4d ⁹ 5s5p (³ D) ⁴ F _{7/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{5/2}	2469.73	-1,660	1.93	3.36 ± 0.50
	5d (1S) ² D _{5/2}	5025.48	-0.108	19.20	19.07 ± 2.00
4d ⁹ 5s5p (³ D) ⁴ F _{5/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{3/2}	2834.07	-2,249	0.37	0.47 ± 0.09
	5d (1S) ² D _{3/2}	4881.72	-0.617	6.38	6.82 ± 1.50
	5d (1S) ² D _{5/2}	4918.83	-1,754	0.46	0.56 ± 0.02
7p (1S) ² P _{3/2}	6s (1S) ² S _{1/2}	3388.88	-1,971	0.60	0.68 ± 0.14
4d ⁹ 5s5p (³ D) ⁴ D _{7/2}	5d (1S) ² D _{5/2}	4357.71	-2,466	0.13	0.17 ± 0.03
4d ⁹ 5s5p (³ D) ⁴ D _{5/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{5/2}	2187.81	-2,197	0.72	0.86 ± 0.18
	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{3/2}	2495.58	-2,940	0.10	0.14 ± 0.03
	5d (1S) ² D _{3/2}	3957.23	-2,291	0.20	0.18 ± 0.04
4d ⁹ 5s5p (¹ D) ² F _{7/2}	5d (1S) ² D _{5/2}	2540.81	-1,309	2.63	2.53 ± 0.47
	6d (1S) ² D _{5/2}	5277.83	0.022	3.99	4.08 ± 0.61
5f (1S) ² F _{7/2}	5d (1S) ² D _{5/2}	3495.43	-0.23	33.41	38.81 ± 3.90
8p (1S) ² P _{1/2}	5d (1S) ² D _{3/2}	3232.26	-2,644	0.15	0.12 ± 0.03
8p (1S) ² P _{3/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{5/2}	1942.91	-1,916	1.91	2.81 ± 0.42
	5d (1S) ² D _{5/2}	3238.73	-2,446	0.24	0.29 ± 0.06
4d ⁹ 5s5p (³ D) ² F _{7/2}	4d ⁹ 5s ² (² D) ² D _{5/2}	1994.79	0.778	1517	900 ± 89
	5d (1S) ² D _{5/2}	3385.48	-1,707	2.59	2.66 ± 0.39

$4d^9 5s 5p (^3D) ^2P_{3/2}$	$4d^9 5s^2 (^2D) ^2D_{5/2}$	2007.50	0.462	733.8	763.8 ± 75.0
	$6s (^1S) ^2S_{1/2}$	2771.92	-2,025	1.58	2.34 ± 0.35
$4d^9 5s 5p (^3D) ^2D_{5/2}$	$4d^9 5s^2 (^2D) ^2D_{5/2}$	1921.60	0.633	1186	1182 ± 110
	$4d^9 5s^2 (^2D) ^2D_{3/2}$	2155.05	-0.366	99.65	134.96 ± 15.00
	$5d (^1S) ^2D_{3/2}$	3164.40	-2,543	0.43	0.44 ± 0.08
	$5d (^1S) ^2D_{5/2}$	3179.96	-2,354	0.66	0.51 ± 0.10
$4d^9 5s 5p (^3D) ^2P_{1/2}$	$4d^9 5s^2 (^2D) ^2D_{3/2}$	2251.54	0.169	369.4	381.8 ± 35.0
$4d^9 5s 5p (^3D) ^2F_{5/2}$	$4d^9 5s^2 (^2D) ^2D_{5/2}$	2096.00	-0.313	148.0	231.2 ± 26.0
	$4d^9 5s^2 (^2D) ^2D_{3/2}$	2376.83	0.614	1056	756 ± 80
	$5d (^1S) ^2D_{3/2}$	3666.74	-1,834	2.50	0.16 ± 0.03
$4d^9 5s 5p (^3D) ^2D_{3/2}$	$4d^9 5s^2 (^2D) ^2D_{5/2}$	1964.91	-1,254	18.27	31.25 ± 3.50
	$4d^9 5s^2 (^2D) ^2D_{3/2}$	2209.69	0.498	876.8	778.6 ± 75.0
	$5d (^1S) ^2D_{3/2}$	3283.56	-2,275	1.00	0.56 ± 0.11

Table II. Lifetimes for high configurations of CdII studied in this work.

State	τ [ns]			
	This work	Other works		
		Theor	Exp1	Exp2
6p (1S) $^2P_{3/2}$	16.8			
4d ⁹ 5s5p (3D) $^4P_{5/2}$	5349			
4f (1S) $^2F_{5/2}$	5.3	6.7	6.2	6.2
4f (1S) $^2F_{7/2}$	5.8		6.7	5.8
4d ⁹ 5s5p (3D) $^4F_{7/2}$	37.9			
4d ⁹ 5s5p (3D) $^4F_{5/2}$	83.2			
7p (1S) $^2P_{3/2}$	30.6			
4d ⁹ 5s5p (3D) $^4D_{7/2}$	6229			
4d ⁹ 5s5p (3D) $^4D_{5/2}$	575			
4d ⁹ 5s5p (1D) $^2F_{7/2}$	96.5			
5f (1S) $^2F_{7/2}$	11.7			
8p (1S) $^2P_{1/2}$	72.7			
8p (1S) $^2P_{3/2}$	92.5			
4d ⁹ 5s5p (3D) $^2F_{7/2}$	0.5			
4d ⁹ 5s5p (3D) $^2P_{3/2}$	0.3			
4d ⁹ 5s5p (3D) $^2D_{5/2}$	0.5			
4d ⁹ 5s5p (3D) $^2P_{1/2}$	0.3			
4d ⁹ 5s5p (3D) $^2F_{5/2}$	0.5			
4d ⁹ 5s5p (3D) $^2D_{3/2}$	0.4			

Exp1: Beam-foil [6]

Exp2: Beam-foil [8]

Theor1: Desclaux code [25]

Table III. Absolute transition probabilities of levels of configurations 5p, 5d, 6s 4d⁹5s² of CdII.

Line	λ [Å]	gA [10 ⁸ s ⁻¹]																	
		This work	Other works																
		C	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
5p ² P _{3/2} --> 5s ² S _{1/2}	2144.39	17.00	11.60	15.10	11.80		14.44		16.80	14.80								15.70	16.00
5p ² P _{1/2} --> 5s ² S _{1/2}	2265.02	7.36	4.94	6.50	4.16		6.43		6.75	6.24								6.68	6.24
5d ² D _{3/2} --> 5p ² P _{1/2}	2194.55	24.50				16.89	29.90		18.18		22.16	21.89	18.28	25.76	29.92	26.32	22.16	26.00	19.10
5d ² D _{3/2} --> 5p ² P _{3/2}	2321.05	4.24				2.97	4.45		4.04		2.97	3.96	3.96	3.47	4.95	5.45	4.95	4.41	3.23
5d ² D _{5/2} --> 5p ² P _{3/2}	2312.75	38.60				23.96	49.90		35.30		35.43	35.92	30.43	42.90	49.89	43.90	37.42	40.00	37.50
6s ² S _{1/2} --> 5p ² P _{1/2}	2572.93	3.26						3.43	3.49		3.02	2.92	3.11					3.97	3.59
6s ² S _{1/2} --> 5p ² P _{3/2}	2748.55	5.49						5.65	5.20		5.30	5.42	5.19					6.51	5.89
4d ⁹ 5s ² ² D _{3/2} --> 5p ² P _{1/2}	3250.29	0.15			0.09				0.14										
4d ⁹ 5s ² ² D _{3/2} --> 5p ² P _{3/2}	3535.67	0.03							0.04										
4d ⁹ 5s ² ² D _{5/2} --> 5p ² P _{3/2}	4415.65	0.10							0.08										

C: HFR+CI

E1: Bieron *et al* [30]

E2: Hibbert [31]

E3: Value calculated from experimental radiative lifetime measured with phase-shift method [12]

E4: Value calculated from experimental radiative lifetime measured with Zero-field level-crossing method [8]

E5: Value calculated from experimental radiative lifetime measured with beam foil [7]

E6: Value calculated from experimental radiative lifetime measured with beam foil [6]

E7: Xu *et al.*[15]

C1: CAHS and core polarization effects [21]

C2: QDO [24]

C3: RQDO [24]

C4: RQDO with polarization [24]

C5: R-MP without polarization [32]

C6: RHF [16]

C7: RHF+CP with polarization included in the potential only [23]

C8: RHF+CP with polarization included in both potential and transition matrix element [23]

C9: HFR+CP by considering the static dipole polarisability of Cd III [15]

C10: HFR+CP by considering the dipole polarizability of the core corresponding to Cd IV [15]

Possibility of LIBS for transition probabilities determination

M. Ortiz^{*a}, J. Campos^a, R. Mayo^a, K. Blagoev^b, G. Malcheva^b

^aDpto. Física Atómica, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

^bInstitute of Solid State Physics, 72, Blv. Tsarigradsko Chaussee, Sofia 1784, Bulgaria

ABSTRACT

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is a one of the successfully used technique for measuring experimental transition probabilities due to the excitation procedure easily provides highly ionised species and neutral atoms. Nevertheless, its range also extends to another applications such as the industry or in astrophysics. In this work, we explain a specific experimental set-up -fundamentally formed by a Nd:YAG laser and grating monochromator coupled with a time-resolved optical multichannel analyser- and the way of work with that uses the time and spatial spectroscopy in a laser produced plasma for obtaining transition probabilities. From the laser produced plasmas it is also possible to determine some of their properties such as the temperature or the composition. Besides, due to the high emission and temperature, it can be proved the existence of Local Thermodynamic Equilibrium, which is very useful for the determination of absolute values for the transition probabilities and the evaluation of some characteristics such as the self-absorption. We also explain the process after the experimental part for obtaining the transition probabilities and the different plasma properties that can be derived.

Keywords: Laser Induced Breakdown Spectroscopy; LIBS; transition probabilities; plasma.

1. INTRODUCTION

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is an analytical detection technique and sensor technology that is undergoing an important transformation in terms of hardware, software and applications areas. It is a field that is significantly maturing yet at the same time expanding into new areas.

The genesis of laser spark spectrochemistry tracks the development of the laser as the first pulsed lasers were found to be capable of producing spark on air and surfaces. Thus, spectral analysis of these laser-induced sparks became an area of study. The thrust of this technique initiated by Radziemski, Cremers and colleagues¹ at Los Alamos National Laboratory as a chemical and physical analytical tool was made possible by continuous advances in component instrumentation, namely the intensified charge-coupled device array detectors and more mature and more reliable sources. The array detectors were very important in that they allowed the capture of multiple emission lines from a single LIBS event.

The advances in 1990s allowed for the detection of essentially all chemical elements and ions in the periodic table and the possibility of LIBS-based sensor technologies capable of the detection and the identification of virtually all forms of matter. LIBS sensors for applications related to homeland security has also emerged. Other notables examples of LIBS progress include the detection of single micrometer-sized particles where the elemental sensitivities are in the low-femtogram range. Clear proof of the growth of research worldwide in the area of LIBS is the several symposia dedicated to LIBS².

Regarding to our state-of-art in the physical spectroscopy for atoms and ions, LIBS is one of the successfully used technique for measuring experimental transition probabilities^{3,4,5}. This is because of the excitation procedure which easily provides highly ionized species and neutral atoms. Nevertheless, in this way of detection, its range also extends to another applications such as the industry¹ or in astrophysics⁶.

Accurate data for transition probabilities are of great interest in many fields of physics. Theoretically, they are sensitive to the electronic coupling schemes and to configuration interaction being in this way important for testing the

* campos@fis.ucm.es; phone 34 91 394 4546; fax 34 91 394 5193

theoretical models⁷. Besides, in laser physics the transition probabilities are decisive for predictions of potential laser action in specific media⁸.

According to this, in this work we explain an specific experimental set-up fundamentally formed by a Nd:YAG laser and a grating monochromator coupled with a time-resolved optical multichannel analyser and the way of work with for obtaining experimental transition probabilities. All these devices and the necessary electronics ones that rule them allows us to use the time and spatial spectroscopy in a laser produced plasma for measuring these atomic radiative constants.

The plasma temperature and the plasma composition are also possible to determine from the laser produced plasmas. Some of their properties, such as the high emission and temperature, can allow us be prove the existence of Local Thermodynamic Equilibrium. Because of it, it is possible to determine absolute values for the transition probabilities and the evaluation of some characteristics such as the self-absorption. The process after the experimental part for obtaining the transition probabilities and the different plasma properties that can be derived is also explained.

2. THE SET-UP

The set-up is designed for making the most of the possibilities that the optical spectroscopy offers. It consists of four differentiated parts: the laser; the ablation chamber; the spectrometer and the detectors; and the transmission apparatus for saving the data. It provides both spatial and time-resolved resolution due to a delay between the laser shoot and the moment that the intensifier from the detector just opens. Because of this, it is possible to observe the plasma evolution.

The solid state laser YG585 was manufactured by Quantel and it is a Q-switched one. These lasers provides the population inversion with an external light source and they works with four atomic levels being capable of working in a continuum wave. The active element is the three times-ionised neodymium in a crystalline lattice of $Y_3Al_5O_{12}$, commonly named YAG (Yttrium Aluminum Garnet). The optical inversion of Neodymium is carried out by an optical pumped device of xenon lamps throughout a cavity where it also can be found a Pockels cell that provides the Q-switching with high power and short pulses. The laser is water-cooled and generates 240 mJ pulses of 7 ns duration at a frequency of 20 Hz and 1064 nm.

This laser beam was focused on the desired target because of the action of one prism and some lens. The target lay on an adjustable in vertical and horizontal distances screw in order to obtain the best focused beam. As well, a rotational movement was allowed for avoiding the laser shoot on the same sample place and, consistently, the target degradation.

The experiments were carried out in a controlled atmosphere favoring the measure of the light emitted by the spectral lines due to the action of a vacuum system. The target was into a closed chamber provided with several quartz or glass windows that was filled with Ar in a controlled pressure (~ 8 Torr). It is also critical to choose the right kind of target, this is, not always a pure sample is appropriate to be shot with the laser. The self-absorption is a usual phenomena in the spectral lines and it appears strongly in the transitions with a high value for the transition probability, specially in the resonant ones. Thus, to make an alloy with another element is a very good solution if the spectral lines of the latest do not overlap with the ones we are interested in for avoiding the self-absorption. The range for the content of the element of interest uses to be around 10% of the total alloy mass although it just decreases for studying the strongest lines down to 2 or 1%.

The light emitted by the laser-produced plasma was focused on the input slit of 1-m grating Czerny-Turner monochromator (resolution 0.03 nm) with a working range between the 190 and the 720 nm.

The spectra were recorded by a time-resolved optical multichannel analyzer (OMA III, EG&G) that allowed recording of spectral regions at different delays after the laser pulse and during a selected time interval. It consists basically in a 1024 silicon photodiodes linear array and a microchannel system signal amplifier. In a first order spectra, an approximate length of 10 nm is recorded each time. The detector is provided with a thermoelectric cooler system by Peltier effect. Detection was made in synchronization with the electronic trigger of the Q-switched laser. During data

acquisition, a subtraction was made of the background. Finally, the spectra were first watched with the help of an oscilloscope and stored in a computer

Before the experiment, a calibration of the spectral response of the experimental was made using a standard deuterium lamp in the wavelength range 200 nm to 400 nm and a standard tungsten one in the range 350 nm to 600 nm. The final calibration was a result of overlapping of several joint regions of the deuterium and tungsten lamps employing a least-square fitting procedure. For checking the calibration of the system, several measurements of branching fractions of \square os known Ar I and Ar II spectral lines were made with an agreement of 5% between the two calibrations. The time evolution of the response of the OMA photodiode array was also checked. The calibration of the system was repeated regularly and was compared with the response of the photodiode array using the 431.6 nm Kr I spectral line, which is measured by different channels of the detector (50 channel steps in the 1024 array). The difference, due to time evolution of the calibration, is around 2%. The final error due to the calibration is estimated around 6%.

3. THE SOFTWARE

As we aforementioned, the measured spectra were stored in a computer for the later analysis. Nevertheless, another kind of parameters must be fitted before the beginning of the experiments in the OMA. Thus, a Data Acquisition Design program have to be loaded in it. This program rules the way the spectra are registered by the OMA: number of memories used, the frequency, the time that the windows is open or the delay time after the laser shot for the subtraction of the background.

These characteristics are very important because there is an optimized delay time after laser ablation for recording the spectrum of the selected ion. In this way, the measurements are made at several delay times after the laser pulse. These times are selected depending on the ion that is being measured because of the well-known fact that the neutral atom has decay times longer than its singly-ionised ion and so on. Usually, several times are chosen because among them there is one in which the lines are better resolved and narrower than those obtained with shorter delays on the one hand and were more intense than those corresponding to longer delays on the other hand. Besides, the measured branching fractions do not depend on the delay time.

Once the experiments are made, the lines are analyzed after their recording in the computer. For this purpose, a special software named LINEFIT was implemented. LINEFIT is a PC program to fit spectral lines to a Voigt profile in order to make easy and accurate the measurements of some line parameters as height, width at half maximum or gaussian and lorentzian components. It is also able to separate close or overlapping lines and to determine their relative intensities as well as to subtract background and calibrate the spectrum.

4. METHODS FOR OBTAINING ABSOLUTE TRANSITION PROBABILITIES

As we have already mentioned, one of the values we get after fitting the spectral lines in the computer is their relative intensity. This is a very important data, but it cannot be considered as a transition probability yet. For obtaining absolute values for the transition probability some more steps have to be made.

The more common method is the use of branching ratios. The relative intensity of a spectral line is proportional to the transition probability according to the expression

$$I_{ji} = Cg_j e^{-E_j/kT} A_{ji} \quad (1)$$

where the j index refers to the upper level of the transition, the i does to the lower one, k is the Boltzmann constant and C is a common constant for all the lines decaying from the same upper level. The branching ratio is defined by

$$\beta_{ji} = \frac{A_{ji}}{\sum_k A_{jk}} \quad (2)$$

and according to equation (1)

$$\beta_{ji} = \frac{I_{ji}}{\sum_k I_{jk}} \quad (3)$$

where k runs to all the possible lower levels from an upper state. Once the different branching ratios for all the lines are determined, the final transition probability for each line is

$$A_{ji} = \frac{\beta_{ji}}{\tau_j} \quad (4)$$

being τ_j the radiative lifetime for the upper level that can be obtained from the literature.

Another similar way for translating relative intensities into absolute transition probabilities is the sum rule for the strength lines. Just following the same notation as before it can be expressed as

$$A_{ji} = 2.026 \cdot 10^{18} \frac{1}{2\ell + 1} \frac{I_{ji}}{\sum_k I_{jk} \lambda_{jk}^3} \rho_{II'}^2 \quad (5)$$

where the $\rho_{II'}$ symbol is the radial component of the transition probability and λ is the transition wavelength in Å.

Sometimes it is not possible to use one of these two methods because there are some lines that cannot be measured and, consequently, there is no data for their relative intensities so the corresponding sum is incomplete. When this happens, it is possible to compare some lines with another ones of well-known transition probability. Thus,

$$\frac{I_{ji}}{I_{kl}} = \frac{g_j}{g_k} \frac{A_{ji}}{A_{kl}} e^{(E_k - E_j)/kT} \quad (6)$$

where the degeneracy $g=2J+1$ and the energy E refer to the upper level. As can be seen in equation (6), a plasma characteristic must be known, the temperature.

5. QUANTITATIVE STUDY OF THE PLASMA

From a laser produced plasma several properties can be obtained. In general, a plasma is out of the equilibrium among kinetic energy, population of the excited levels and emitted radiation. Nevertheless, an intermediate situation known by Local Thermodynamic equilibrium (LTE) exists; in this, the temperatures of population determined by the Saha and Boltzmann distributions coincide and the particles velocity determined with Maxwell's statistics is also consistent.

LTE uses the fact of defining the electronic temperature as the one that describes the ionization and excitation states of the plasma. In addition, it also considers that the collisions are the predominant process over the radiative ones and, according to this, the losses of energy for radiation are slightly important. For satisfying LTE two criterions are taken into account, one proposed by Griem⁹

$$N_e \geq 9 \cdot 10^{17} \sqrt{\frac{k(\text{eV K}^{-1})T(\text{K})}{13.6}} \left[\frac{\Delta E(\text{eV})}{13.6} \right]^3 \text{ cm}^{-3} \quad (7)$$

and another more restrictive one proposed by Thorne¹⁰

$$N_e \gg 1.6 \cdot 10^{12} \sqrt{T(\text{K})} [\Delta E(\text{eV})]^3 \text{ cm}^{-3} \quad (8)$$

In both of them N_e is the electronic density, T is the temperature in Kelvin and ΔE is the more energetic transition studied in eV.

For obtaining the plasma temperature a Boltzmann plot has to be made. Thus, using the Boltzmann equation and taking logarithms can be written the next expression:

$$\ln\left(\frac{I}{gA}\right) = -\frac{E_{\text{Upper}}}{kT} + \text{constant} \quad (9)$$

Making a plot of $\ln(I/gA)$ versus the energy of the upper levels and a later least-square fitting, the plasma temperature can be obtained because is just the inverse value for the x-parameter of the fitted line divided by the Boltzmann constant. Due to statistical reasons, this fit is not reliable if the difference among the energies is lower than 2 eV.

By means of the Stark broadening of the spectral lines it is possible to determine the electronic density. According to Griem⁹ and considering the ionic broadening parameter negligible because its weight is used to be lower than 2% we can write

$$N_e = 10^{16} \cdot \frac{\Delta\lambda}{\omega} \quad (10)$$

where ω is the Stark broadening that can be found in the literature and $\Delta\lambda$ is FWHM.

If the electronic density, the temperature and the composition of the present species in the plasma are known, by use of the Saha's equation it is possible to determine the different population densities for each ion. If N_Z and N_{Z+1} are the respective populations for the species with ionization degree Z and $Z+1$ respectively, N_e is the electronic density in m^{-3} , Q is the partition function determined by

$$Q = \sum_i (2J_i + 1) e^{(-E_i/kT)} \quad (11)$$

T is the plasma temperature in Kelvin and E_{ion} is the ionization energy of the specie Z to the $Z+1$ in cm^{-1} it is possible to express the equation

$$\frac{N_{Z+1}}{N_Z} = 4.83 \cdot 10^{21} \frac{Q_{Z+1}}{N_e Q_Z} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{ion}(Z)}{kT}\right) \quad (12)$$

for determining the ratio between ions of consecutive ionization degree. If the ratio required includes populations from different elements, another expression involving the characteristics of their spectral lines is then used

$$\frac{I_{Z+1}}{I_Z} N_e = 4.83 \cdot 10^{21} \frac{g_j^{Z+1}}{g_j^Z} \frac{A_{ji}^{Z+1}}{A_{ji}^Z} \exp\left(\frac{E_j^{Z+1} - E_j^Z}{kT}\right) T^{3/2} \exp\left(\frac{E_{ion}}{kT}\right) \quad (13)$$

As we aforementioned, one of the more severe problems in the atomic lines spectroscopy is the self-absorption. For quantifying its importance it is necessary the use of a coefficient defined as the absorption ratio of energy by the length unity suffered by the light into the target

$$-dI_v = I_v k_v dx \quad (14)$$

For the spectral lines, k_v depends on the line profile, so this expression has to be integrated along it and for this purpose some approximations are taken into account (homogeneous element, black body emission, lorentzian profile of the line due to the Stark broadening). Once the coefficient is calculated, a criterion must be fulfilled for considering that the self-absorption is avoided:

$$K(\lambda)D \ll 1 \quad (15)$$

being D the plasma thickness in cm.

In the practice, the ratio between the observed intensity and the emitted one in the case of an optically thin plasma is also estimated. If this one has a value over 0.97, which would be equivalent to a clear effect of absorption of 3%, can be derived that, in these conditions, the plasma is optically thin and the effects of the self-absorption are negligible.

REFERENCES

1. L.J. Radziemski and D.A. Cremers, *Laser induced plasmas and applications*, Marcel Dekker Inc, New York, 1989.
2. D.W. Hahn, A.W. Miziolek and V. Palleschi, "Laser-induced breakdown spectroscopy: an introduction to the feature issue", *App. Optics* **42**, 5937, 2003.
3. A.M. González, M. Ortiz and J. Campos, "Experimental transition probabilities for lines arising from $5p^26s$ of neutral Sb" - *JQSRT* **57**, 825-839, 1997.
4. J.A.M. Rojas, M. Ortiz and J. Campos, "Determination of transition probabilities of some SbIII lines by time resolved spectrometry of laser produced plasmas", *Phys Scrip* **62**, 364-367, 2000.
5. H.L. Xu, A. Persson, S. Svanberg, K. Blagoev, G. Malcheva, V. Pentchev, E. Biémont, J. Campos, M.Ortiz and R. Mayo, "Radiative lifetime and transition probabilities in cdI and cdII", *Phys. Rev A* **70**, 2004 (In print).
6. D.S. Leckrone, S. Johansson, G.M. Wahlgren and S.J. Adelman, "High resolution UV stellar spectroscopy with the HST/GHRS, challenges and opportunities for atomic physics", *Phys Scrip* **T47**, 149-156, 1993.

7. E. Biémont, H.P. Garnir, P. Palmeri, P. Quinet, Z.S. Li, Z.G. Zhang and S. Svanberg, "Core-polarization effects and radiative lifetime measurements in Pr III", *Phys. Rev. A* **64**, 022503(5 pages), 2001.
8. H. Xu and Z. Jiang, "Ultraviolet and violet upconversion luminescence in Er³⁺-doped yttrium aluminum garnet crystals", *Phys. Rev. B* **66**, 035103(5 pages), 2002.
9. H.R. Griem, *Plasma spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1964
10. A. Thorne, *Spectrophysics*, Chapman and Hall Ltd, London, 1988
11. R.D. Cowan, *The theory of atomic structure and spectra*, U.California Press, Berkeley, 1981
12. I.I. Sobelman, *Atomic spectra and radiative transitions*, Springer-Verlag, Berlin, 1979