

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE HONDURAS



FACULTAD DE CIENCIAS  
MAESTRÍA EN FÍSICA

INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADO

“ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTRAL DE UN PLASMA-LASER DE TITANIO  
UTILIZANDO LA TECNICA LIBS”

ROBERTO ENRIQUE MEJIA CASTELLANOS

DIRECTOR

RAFAEL SARMIENTO MERCADO

DOCTOR EN FÍSICA

UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO, BARRANQUILLA - COLOMBIA

CO-DIRECTORA

MARIA MÓNICA RAINERI

DOCTORA EN FÍSICA

CENTRO DE INVESTIGACIONES ÓPTICAS CIOP, LA PLATA - ARGENTINA

TEGUCIGALPA, HONDURAS 28 DE FEBRERO, 2022

Nota de Aceptación

---

---

---

---

---

Firma de Jurado

---

Firma de Jurado

---

Firma de Jurado

Escuela de Física, Facultad de Ciencias

Ciudad Universitaria, Universidad Nacional Autónoma de Honduras UNAH

Tegucigalpa, Honduras 28 de febrero, 2022

# Dedicatoria

A mi madre Gladis Castellanos y mi padre Roberto Mejia<sup>†</sup>

Por su incondicional apoyo a lo largo de mi formación y admirable ejemplo de disciplina y superación...

# Agradecimientos

Agradezco primeramente a Dios que me ha brindado el bienestar y la facultad de poder realizar este trabajo, contando con su presencia en cada momento.

Extendiendo mis más sinceros agradecimientos al Dr. Rafael Sarmiento líder del Grupo de Espectroscopía Óptica de Emisión y Láser GEOEL del Departamento de Física de la Universidad del Atlántico en Barranquilla Colombia, por guiarme, asesorarme y apoyarme durante el desarrollo de este trabajo como director del mismo.

A la Dra. Mónica Raineri del Centro de Investigaciones Ópticas de la Plata CIOp, La Plata Argentina, por el entrenamiento y asesoramiento en la parte de cálculo atómico.

A la Universidad del Atlántico por aceptarme y recibirme en la realización de una visita de reconocimiento y a una pasantía experimental de corta duración, así como también brindarme el acceso al recurso humano e infraestructura en el laboratorio del grupo GEOEL. De igual forma a todos los profesores, muy especialmente al Prof. Juan Carlos Alvarez, por sus recomendaciones, asesorías y enseñanzas.

Al Centro de Investigaciones Ópticas de la Plata, CIOp, en la ciudad de La Plata, Argentina, por permitirme interactuar y desarrollar parte de mi proyecto de tesis, de igual forma a todos los profesores, muy especialmente al Dr. Jorge Reyna Almandos, por sus asesorías y enseñanzas.

Al Dr. Armando Euceda por su valioso apoyo durante todo el programa de la maestría en física en la UNAH-CU, además de su valiosa gestión para poder realizar mi primera visita a la Universidad del Atlántico.

A la Dirección de Investigación Científica y Postgrado DICyP de la Universidad Nacional Autónoma de Honduras por su apoyo financiero, el cual permitió realizar las dos visitas a la Universidad del Atlántico.

Y finalmente a la Escuela de Física de la Universidad Nacional Autónoma de Honduras, por ser la unidad académica donde he aprendido a desarrollar mis habilidades a nivel experimental y en donde encontré de la espectroscopía una de mis vocaciones.a

# Índice

<b>Introducción</b>	<b>18</b>
<b>1. Antecedentes</b>	<b>20</b>
<b>2. Fundamentación Teórica</b>	<b>26</b>
2.1. Conceptos básicos de transiciones en átomos . . . . .	26
2.1.1. Energía de un fotón . . . . .	26
2.1.2. Estados atómicos, capas y configuraciones electrónicas . . . . .	26
2.2. Conceptos básicos de la teoría de la estructura atómica . . . . .	27
2.2.1. El principio de exclusión de Pauli . . . . .	28
2.2.2. Aproximación de Hartree-Fock y configuraciones . . . . .	28
2.2.3. La interacción electrostática, acoplamiento L-S y paridad . . . . .	29
2.2.4. Reglas de selección . . . . .	31
2.3. Interacción entre el átomo y la radiación electromagnética . . . . .	32
2.3.1. Coeficientes de Einstein . . . . .	32
2.3.2. Enfoque semiclásico de la interacción átomo - campo . . . . .	36
2.4. Tipos de ensanchamiento en líneas espectrales . . . . .	38
2.4.1. Ensanchamiento Natural . . . . .	39
2.4.2. Ensanchamiento Doppler . . . . .	40
2.4.3. Ensanchamiento Colisional . . . . .	43
2.4.4. Otras Fuentes de Ensanchamiento . . . . .	46
2.5. Técnicas Espectrales para la Caracterización de Plasmas . . . . .	47
2.5.1. Condición de Equilibrio Termodinámico Local LTE . . . . .	48
2.5.2. Intensidad de líneas espectrales . . . . .	52
2.5.3. Temperatura Electrónica . . . . .	53
2.5.4. Densidad Electrónica . . . . .	54
2.6. La Técnica LIBS . . . . .	59
2.6.1. Descripción general . . . . .	59
2.6.2. Ablación láser de materiales sólidos . . . . .	71
2.6.3. El láser pulsado Nd:YAG . . . . .	74
<b>3. Metodología y Recursos</b>	<b>79</b>
3.1. Equipos y Materiales Disponibles . . . . .	81
3.1.1. Equipos, materiales y accesorios utilizados para la generación del plasma láser de titanio . . . . .	81
3.1.2. Equipos y accesorios utilizados para la captura del espectro . . . . .	85

3.2. Procedimiento Preliminar . . . . .	87
3.2.1. Procedimiento de sincronización . . . . .	87
3.2.2. Calibración espectral . . . . .	88
3.3. Configuración Experimental Utilizada en LIBS . . . . .	90
3.4. Programas Disponibles para Cálculos de la Estructura Atómica . . . . .	95
3.5. Herramientas Computacionales Disponibles para el Procesamiento de Datos y la Caracterización del Plasma Láser de Titánio . . . . .	96
<b>4. Resultados Obtenidos</b>	<b>97</b>
4.1. Espectro de Emisión del Titanio en el Rango de 200 nm a 900 nm . . . . .	100
4.2. Cálculo de Parámetros de la Estructura Atómica para el Ti II . . . . .	125
<b>5. Análisis de Resultados</b>	<b>140</b>
5.1. Condición de Equilibrio Termodinámico Local LTE en el Plasma-Láser de Titanio	140
5.2. Medición de la Temperatura Electrónica . . . . .	144
5.3. Medición de la Densidad Electrónica . . . . .	151
5.3.1. Medición de la densidad electrónica por ancho espectral Stark . . . . .	151
5.3.2. Medición de la densidad electrónica utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann	164
5.4. Discusión y Conclusiones de los Resultados . . . . .	167
<b>ANEXO A. Cálculo de parámetros característicos de la estructura atómica y transiciones utilizando los programas de R.D. Cowan</b>	<b>174</b>
<b>ANEXO B. Procedimiento para la caracterización de plasmas láser utilizando el lenguaje R</b>	<b>195</b>
B.1 Esquema general . . . . .	195
B.2 Programas Principales . . . . .	198

# Índice de figuras

1.	Ilustración de un diagrama esquemático de términos, correspondiente a los niveles de energía pertenecientes a una configuración $4p4d$ en acoplamiento L-S [1]. . . . .	31
2.	Representación de transiciones radiativas en un átomo (a) Emisión espontánea (b) Absorción. $\hbar\omega$ representa la energía del fotón que se involucra en la transición . . . . .	33
3.	Representación de los procesos radiativos: absorción, emisión espontánea, y emisión estimulada de radiación. . . . .	35
4.	Perfil de línea, FWHM, núcleo de la línea y alas de la línea. Adaptado de [2] . . . . .	39
5.	Ilustración del principio de incertidumbre, el cual permite explicar el perfil del ancho natural por las incertidumbres en las energías de los niveles superior e inferior. Adaptado de [2] . . . . .	40
6.	Movimientos de las moléculas relativos al haz de luz incidente, los cuales cambian la frecuencia de absorción. Para un conjunto de moléculas en movimiento aleatorio de acuerdo a una distribución de velocidades tipo Boltzmann, el perfil de línea refleja la suma de las contribuciones de simples partículas a diferentes velocidades. Tomado de [3].	42
7.	Perfiles Doppler o gaussiano y loretziano del mismo ancho FWHM=2. Tambien se muestra el perfil Voigt como resultado de la convolución de estos dos perfiles. Tomado de [3]. . . . .	43
8.	Corrimiento y ensanchamiento por colisiones en un perfil de línea Lorentziano . . . . .	45
9.	Típico perfil de línea por ensanchamiento Stark. (a) Línea espectral de especie atómica neutra y (b) Línea espectral de especie positivamente iónica. [4] . . . . .	57
10.	Emisiones entre dos transiciones en diferentes estados de ionización, $\chi_i$ corresponde a la energía de ionización entre los dos estados $p$ y $r$ . . . . .	58
11.	Fotografías de un SEM para una ablación de un pulso láser en una lámina de acero de $100 \mu\text{m}$ . Cráter generado para pulsos de (a)200 fs. (b)80 ps. (c)3.3 ns [5]. . . . .	60
12.	Etapas de vida del plasma-láser (a) ignición del plasma, (b) Expansión y enfriamiento del plasma, (c) eyección de partículas y condensación [6] . . . . .	61
13.	Etapas de la evolución de un plasma para una fuente láser con pulsos de nanosegundos. Las tres regiones en la etapa 2 representan los procesos de iniciación: emisión ionica, atómica, y emisión molecular, respectivamente. El tamaño de la ventana de observación en la etapa 3 se puede elegir dependiendo del interés del experimento, siempre y cuando se cuente con el detector apropiado. . . . .	62
14.	Evolución espectral de un plasma-laser de Argón en ventanas de 60 ns, 120 ns, 220 ns y 400 ns [7]. . . . .	63
15.	Configuración experimental básica de la técnica LIBS para la generación y análisis del plasma-láser . . . . .	64
16.	Diagrama de configuración para el método de resolución temporal en LIBS . . . . .	66

17.	Diagrama de un espectrómetro en configuración Czerny-Turner, junto con los componentes ópticos y detección, capturando el espectro de una fuente excitada. . . . .	67
18.	Diagrama esquemático de un Echelle en un montaje Littrow, $i$ y $\theta$ son los ángulos de incidencia y difracción respectivamente, medidos desde la normal de la superficie de la rendija. El ancho del ranurado es $s = d * \cos(i)$ y su profundidad es $t = d * \sin(i)$ . El ángulo de desviación $\phi = \theta - i$ es pequeño. . . . .	68
19.	Principales parámetros de la red Echelle . . . . .	69
20.	Echellograma típico [8] . . . . .	70
21.	Diagrama esquemático de una configuración óptica Echelle . . . . .	71
22.	Esquema básico de los componentes del láser Nd:YAG [9] . . . . .	75
23.	Niveles de energía del Nd:YAG para bombeo óptico utilizando diodo láser con longitudes de onda alrededor de 805 nm . . . . .	76
24.	Dispositivo Q-switching activo con espejos rotantes . . . . .	77
25.	Dispositivo Q-switching activo electro-óptico . . . . .	78
26.	Esquema metodológico para el desarrollo de este trabajo . . . . .	80
27.	Láser pulsado Nd:YAG utilizado. (a) Fuente de poder y unidad de control, (b) Cabezal del láser, (c) Controlador manual . . . . .	81
28.	Medidor de energía con sensor piroeléctrico. (a) Consola de medición, (b) Sensor piroeléctrico para medición de energía por pulso láser . . . . .	82
29.	Osciloscopio digital 300 MHz . . . . .	82
30.	Sistema de detección luminosa para el plasma y el láser . . . . .	83
31.	Sistema de desplazamiento rotacional y transversal. (a) Sistema de desplazamiento angular y traslacional con motores de pasos. (b) Caja de control y sincronización con opción de control manual. . . . .	83
32.	Sistema de focalización y atenuación. (a) Lente plano-convexo de 30 cm de distancia focal. (b) Lente, retardador y polarizador en la trayectoria óptica. (c) Retardador y polarizador Glan-Taylor montado. . . . .	84
33.	Muestras de titanio utilizadas. (a) Muestra principal de titanio utilizada (b) Muestra secundaria de referencia utilizada (c) Muestras de titanio instaladas en soportes para colocar en sistema de desplazamiento automatizado. (d) Muestra principal de titanio posicionada. (e) Muestra principal de titanio con superficie ablacionada (f) Muestra secundaria de titanio con superficie ablacionada . . . . .	84
34.	Espectrógrafo y cámara ICCD. (a) Espectrógrafo Andor MECHELLE 5000 y Cámara ICCD Andor iStar. (b) Parte posterior de cámara ICCD . . . . .	85
35.	Conexiones para sincronización entre el láser y la cámara ICCD. (a) Conexión desde unidad de control del láser (puerto Q-switch Synch OUT). (b) Conexión a puerto <i>trigger in</i> en cámara ICCD. (c) Cámara ICCD y unidad de control del láser Nd:YAG conectados	86
36.	Sistema de colimación y captura de la señal luminosa del plasma a través de fibra óptica	86

37.	Gafas de protección contra radiación láser 532 nm . . . . .	87
38.	Diagrama de tiempos para realizar el disparo de la cámara de forma externa a través del láser . . . . .	88
39.	Ventanas de configuración de parámetros de captura de la ICCD iStar a través del software Solis T de Andor Technology. (a) Opciones de configuración de la cámara ICCD (b) Opciones de la compuerta de adquisición. . . . .	89
40.	Ventana general del software Solis T, donde se muestra una captura del espectro del titanio . . . . .	89
41.	Muestra utilizada y pruebas en ICPS. (a) Muestras de alta pureza disponibles. (b) Espectrómetro de plasma ICPS1000-III de la sección de metalurgia UNAH-CU. (c,d) Nivel de concentración del elemento en la muestra de titanio, ppm. . . . .	90
42.	Diagrama esquemático del montaje experimental propuesto para la observación del plasma-láser de titanio y captura del espectro en el tiempo . . . . .	91
43.	Montaje experimental en laboratorio para la observación del plasma-láser de titanio y captura del espectro en el tiempo . . . . .	91
44.	Imágenes de la muestra de titanio y uno de los plasmas generados en su superficie . . . . .	94
45.	Imágenes de las marcas provocadas por el láser Nd:YAG en la superficie de la muestra principal de titanio . . . . .	94
46.	Imágenes de plasmas obtenidos en la muestra secundaria de titanio mediante ablación láser a diferentes energías por pulso láser. . . . .	98
47.	Fotografías tomadas de la pantalla del osciloscopio. (a) Medición de la duración del pulso láser (FWHM de 4.708 ns) (b) Señal de disparo del láser a la cámara iCCD (línea azul en la parte inferior de la pantalla), y señal lumínica obtenida mediante un fotodiodo de alta velocidad (línea amarilla en la parte superior de la pantalla). . . . .	99
48.	Gráfico de valores de voltaje obtenidos en el osciloscopio, correspondiente a las señales de tres diferentes plasmas a diferentes energías por pulso láser, junto con la señal del disparador del láser (color verde). . . . .	99
49.	Espectro completo del plasma generado en la muestra principal de titanio, con un tiempo de retardo de 0.5 $\mu$ s. . . . .	100
50.	Espectro en el rango de 290 nm a 410 nm para dos tiempos de retardo diferentes . . . . .	101
51.	Espectro en el rango de 290 nm a 360 nm para seis tiempos de retardo . . . . .	101
52.	Líneas espectrales para la muestra principal y secundaria de titanio, en el rango de 305 nm a 345 nm, con diferentes tiempos de retardo . . . . .	102
53.	Líneas espectrales para la muestra principal y secundaria de titanio, en el rango de 540 nm a 620 nm, con diferentes tiempos de retardo . . . . .	102
54.	Evolución de las líneas espectrales en el rango de 300 nm a 330 nm . . . . .	103
55.	Evolución de las líneas espectrales en el rango de 330 nm a 380 nm . . . . .	103
56.	Evolución de las líneas espectrales en el rango de 380 nm a 420 nm . . . . .	104

57.	Evolución de las líneas espectrales en el rango de 440 nm a 460 nm . . . . .	104
58.	Comparación entre el espectro de titanio obtenido y las líneas reportadas por el ASD-NIST para Ti I y Ti II [10] . . . . .	105
59.	Identificación de líneas espectrales para el rango de 220 nm a 260 nm . . . . .	106
60.	Identificación de líneas espectrales para el rango de 260 nm a 300 nm . . . . .	106
61.	Identificación de líneas espectrales para el rango de 300 nm a 340 nm . . . . .	107
62.	Identificación de líneas espectrales para el rango de 340 nm a 385 nm . . . . .	107
63.	Identificación de líneas espectrales para el rango de 385 nm a 442.5 nm . . . . .	107
64.	Identificación de líneas espectrales para el rango de 443 nm a 490 nm . . . . .	108
65.	Identificación de líneas espectrales para el rango de 485 nm a 555 nm . . . . .	108
66.	Identificación de líneas espectrales para el rango de 555 nm a 600 nm . . . . .	108
67.	Identificación de líneas espectrales para el rango de 605 nm a 708 nm . . . . .	109
68.	Identificación de líneas espectrales para el rango de 715 nm a 780 nm . . . . .	109
69.	Ventana de observación de 260 nm a 300 nm para identificación de una línea de Fe I .	109
70.	Ventana de observación de 385 nm a 442.5 nm para identificación de cuatro líneas de Fe I, mostrando un rango espectral específico a 0.5 $\mu$ s, 1.0 $\mu$ s y 3.5 $\mu$ s, permitiendo ver la evolución de la línea Fe I 396.86 nm . . . . .	110
71.	Ventana de observación de 442 nm a 490 nm para identificación de dos líneas de Fe I .	110
72.	Ventana de observación de 605 nm a 707 nm para identificación de una línea $H_{\alpha}$ mostrando espectro en el tiempo . . . . .	111
73.	Ventana de observación de 642 nm a 662 nm mostrando espectros de titanio, hierro, zinc, cobre y aluminio con su evolución temporal, mostrando la línea $H_{\alpha}$ 656.3 nm . .	111
74.	Ventana de observación de 715 nm a 780 nm para identificación de tres líneas de N I y una de O I producto de la excitación del gas circundante al plasma de titanio . . . . .	111
75.	Ampliación al espectro entre 739 nm y 753 nm para apreciar las tres líneas de N I presentes en el espectro de los cinco metales: Zn, Ti, Al, Fe y Cu . . . . .	112
76.	Ampliación al espectro entre 765 nm y 790 nm para apreciar las tres líneas de O I presente en el espectro de los cinco metales: Zn, Ti, Al, Fe y Cu . . . . .	112
77.	Espectro del plasma de titanio en el tiempo, para líneas entre 384 nm y 418 nm . . .	113
78.	Espectro normalizado del plasma de titanio para tiempos de 0.5 $\mu$ s y 6.0 $\mu$ s para el rango de 378 nm a 418 nm. Se observa mayor contribución de átomos neutros Ti I en 6.0 $\mu$ s . . . . .	113
79.	Espectro del plasma de titanio en el tiempo, para líneas entre 435 nm y 460 nm . . .	113
80.	Espectro normalizado del plasma de titanio para tiempos de 0.5 $\mu$ s y 6.0 $\mu$ s para el rango de 435 nm a 460 nm . . . . .	114
81.	Espectro del plasma de titanio en el tiempo, para líneas entre 500 nm y 536 nm. Se observa la diferencia en el decaimiento de la intensidad en función del tiempo para las líneas Ti II 518.82 nm y Ti II 522.60 nm . . . . .	114

82.	Espectro normalizado del plasma de titanio para tiempos de 0.5 $\mu$ s y 6.0 $\mu$ s para el rango de 500 nm a 536 nm . . . . .	114
83.	Evolución temporal entre 0.5 $\mu$ s y 6.0 $\mu$ s para las líneas Ti I 395.78 nm, Fe I 396.86 nm, Ti II 397.72 nm y Ti II 422.69 nm. En el gráfico de la izquierda se muestran las intensidades reales y en el gráfico de la derecha intensidades normalizadas. . . . .	115
84.	El gráfico de la izquierda muestra la intensidad relativa de la línea Ti II 395.78 nm en función del tiempo, a tres valores de energía por pulso láser. El gráfico de la derecha muestra la intensidad normalizada en función del tiempo. . . . .	115
85.	El gráfico de la izquierda muestra la intensidad relativa de la línea Ti I 397.72 nm en función del tiempo a tres valores de energía por pulso láser. El gráfico de la derecha muestra la intensidad normalizada de esta línea en función del tiempo. . . . .	116
86.	Evolución temporal entre 0.5 $\mu$ s y 6.0 $\mu$ s para las líneas Ti II 430.76 nm, Ti II 431.45 nm y Ti I 430.59 nm. En el gráfico de la izquierda se muestran las intensidades reales y en el gráfico de la derecha intensidades normalizadas. . . . .	116
87.	Evolución temporal entre 0.5 $\mu$ s y 6.0 $\mu$ s para las líneas Ti I 508.70 nm, Ti I 511.99 nm y Ti II 512.88 nm. En el gráfico de la izquierda se muestran las intensidades reales y en el gráfico de la derecha intensidades normalizadas. . . . .	117
88.	Evolución temporal entre 0.5 $\mu$ s y 6.0 $\mu$ s para las líneas Ti I 441.74 nm y Ti II 457.20 nm. En el gráfico de la izquierda se muestran las intensidades reales y en el gráfico de la derecha intensidades normalizadas. . . . .	117
89.	El gráfico de la izquierda muestra la intensidad relativa de la línea Ti I 441.74 nm en función del tiempo, a tres valores de energía por pulso láser, y el gráfico de la derecha muestra la intensidad normalizada de esta línea en función del tiempo. . . . .	118
90.	El gráfico de la izquierda muestra la intensidad relativa de la línea Ti II 457.20 nm en función del tiempo, a energías por pulso láser de 48 mJ, 38 mJ y 28 mJ, y el gráfico de la derecha muestra la intensidad normalizada de estas líneas en función del tiempo. . .	118
91.	Intensidades en función del tiempo para las líneas Ti I 441.74 nm y Ti II 457.20 nm a 48 mJ y 28 mJ . . . . .	119
92.	Evolución temporal entre 0.5 $\mu$ s y 6.0 $\mu$ s para las líneas Ti I 646.16 nm y H I 656.30 nm producto del gas circundante. En el gráfico de la izquierda se muestran las intensidades reales y en el gráfico de la derecha intensidades normalizadas. . . . .	119
93.	Evolución temporal entre 0.5 $\mu$ s y 6.0 $\mu$ s para las líneas Ti I 725.14 nm, N I 744.29 nm y O I 777.33 nm producto del gas circundante. En el gráfico de la izquierda se muestran las intensidades reales y en el gráfico de la derecha intensidades normalizadas. . . . .	120
94.	Ventanas espectrales que permiten mostrar las líneas 28, 30 y 35 en referencia a la Tabla 4, y las líneas Ti I 484.04 nm, Ti I 503.62 nm y Ti I 517.35 nm, para los dos tiempos de retardo 0.5 $\mu$ s y 6.0 $\mu$ s. . . . .	123

95.	Ventanas espectrales que permiten mostrar las emisiones con mayor intensidad a $0.5 \mu s$ y $6.0 \mu s$ . . . . .	124
96.	Evolución temporal de las líneas Ti II 332.29 nm, Ti II 337.28 nm, Ti I 484.08 nm y Ti I 517.37 nm . . . . .	124
97.	Transiciones entre configuraciones electrónicas del Ti II observadas en el plasma láser y consideradas en los cálculos con los programas Cowan . . . . .	125
98.	Entrada IN36 utilizada siguiendo el formato correspondiente en carta de control y carta (fila 1) de entrada (fila 2 a 23) [11]. . . . .	126
99.	Entrada IN2 con los valores para configuraciones de usuario, según manual del programa [11]. . . . .	126
100.	Un total de 23 configuraciones pares, de las cuales en el cálculo se consideran solamente las primeras 13. Todas ellas ordenadas por orden del nivel de energía promedio . . . .	127
101.	Un total de 18 configuraciones pares, de las cuales en el cálculo se consideran solamente las primeras 10. Todas ellas ordenadas por orden de energía promedio. . . . .	128
102.	Ventana espectral de 717 nm a 750 nm mostrando las líneas Ti I 724.47 nm y 725.14 nm	141
103.	Ventana espectral de 555 nm a 600 nm mostrando las líneas Ti I 595.28 nm y 596.56 nm	141
104.	Ventana espectral de 443 nm a 474 nm mostrando las líneas Ti I 461.71 nm y 462.28 nm	141
105.	Diagrama de las transiciones de Ti I escogidas para la verificación de la condición LTE	142
106.	Gráfico de las relaciones $g_b A_{ba}/g_{b'} A_{b'a'}$ y $I_{ba} \lambda_{ba}/I_{b'a'} \lambda_{b'a'}$ , para las líneas Ti I 724.47 nm y Ti I 725.14 nm como función del tiempo, para el caso de las cuatro energías utilizadas (48 mJ, 38 mJ, 28 mJ y 18 mJ). . . . .	143
107.	Gráfico de las relaciones $g_b A_{ba}/g_{b'} A_{b'a'}$ y $I_{ba} \lambda_{ba}/I_{b'a'} \lambda_{b'a'}$ , para las líneas Ti I 461.71 nm y Ti I 462.28 nm como función del tiempo, para el caso de las cuatro energías utilizadas (48 mJ, 38 mJ, 28 mJ y 18 mJ). . . . .	144
108.	Plot de Boltzmann a 48 mJ para líneas de Ti II y tiempos de retardo de $0.5 \mu s$ a $15.5 \mu s$	146
109.	Valores de temperatura electrónica $T_e$ en función del tiempo para una energía de 50 mJ por pulso láser, y considerando la muestra secundaria de titanio. . . . .	147
110.	Valores de temperatura electrónica $T_e$ en función del tiempo considerando las cuatro energías por pulso láser. La línea continua muestra la medición de $T_e$ utilizando líneas de Ti I, y las líneas punteadas muestran la medición de $T_e$ con líneas de Ti II para valores de $g_b A_{ba}$ obtenidos del ASD NIST [10] y los calculados en este trabajo (Tabla 16	147
111.	Ajuste teórico de la temperatura electrónica en función del tiempo a 50 mJ para la muestra secundaria de titanio y a 48 mJ para la muestra principal de titanio (Figura 33).	148
112.	Ajuste teórico de la temperatura electrónica en función del tiempo considerando energía de 38 mJ y 28 mJ sobre la muestra principal de titanio . . . . .	149
113.	Intensidad relativa para las líneas Ti I 395.78 nm y Ti II 457.20 nm en función en función de la temperatura electrónica, considerando energías de 48 mJ, 38 mJ y 28 mJ sobre la muestra principal de titanio. . . . .	150

114.	Medición espectral del ancho Doppler en el rango de 454 nm a 458 nm, a 48 mJ y 0.5 $\mu$ s	150
115.	Líneas espectrales de titanio una vez ionizado utilizadas para la medición espectral de la densidad electrónica por ancho Stark . . . . .	152
116.	Perfiles Gauss, Lorentz y Voigt para la línea Ti II 368.50 nm a 48 mJ y 38 mJ para retardos de 0.5 $\mu$ s, 1.5 $\mu$ s y 2.0 $\mu$ s, la línea continua representa la función resultante de ajuste para cada perfil. . . . .	153
117.	Ajustes lorentzianos donde se considera la componente adyacente (gráfico derecho), y donde no se considera ninguna componente adyacente a la línea Ti II 368.50 nm (gráfico izquierdo). . . . .	154
118.	Ajustes Gaussianos, Lorentziano y Voigt para las líneas Ti II 336.11 nm y Ti II 337.25 nm y sus componentes vecinas dentro de la ventana espectral entre 332.8 nm y 338.8 nm	155
119.	Evolución del ancho FWHM para el caso de las líneas Ti II 336.11 nm, Ti II 337.25 nm y Ti II 368.50 nm, tomando en cuenta las energías 48 mJ, 38 mJ y 28 mJ (gráfico izquierdo) para una evolución temporal en las líneas Ti II 337.25 nm y Ti II 368.50 nm, y una evolución térmica para el caso de las líneas Ti II 336.11 nm, Ti II 337.25 nm y Ti II 368.50 nm considerando valores obtenidos en los tres valores de energía por pulso láser (gráfico derecho). . . . .	156
120.	Función de ajuste para parámetros de impacto electrónico por efecto Stark en función del tiempo, y valores obtenidos de la curva de ajuste para las temperaturas del plasma láser de titanio generado en laboratorio a 48 mJ, tomando en consideración valores de $T_e$ obtenidos con probabilidades de transición espontánea calculados en la sección 4.2	157
121.	Función de ajuste para parámetros de impacto electrónico por efecto Stark en función del tiempo, y valores obtenidos de la curva de ajuste para las temperaturas del plasma láser de titanio generado en laboratorio a 48 mJ, tomando en consideración valores de $T_e$ obtenidos con probabilidades de transición espontánea reportados por el NIST. . .	158
122.	Valores de densidad electrónica los plasmas láser de titanio generados a 48 mJ, 38 mJ y 28 mJ, en función del tiempo. Se muestran valores considerando las líneas Ti II 336.11 nm, Ti II 337.25 nm y Ti II 368.50 nm. Se muestran valores de $N_e$ para el caso de valores de $W_e$ tomados de la Figura 121. . . . .	159
123.	Ajustes exponenciales a los valores de densidad electrónica en el tiempo para plasmas láser de titanio generados a 48 mJ de energía por pulso láser . . . . .	160
124.	Ajustes exponenciales a los valores de densidad electrónica en el tiempo para plasmas láser de titanio generados a 38 mJ de energía por pulso láser . . . . .	161
125.	Ajustes exponenciales a los valores de densidad electrónica en el tiempo para plasmas láser de titanio generados a 28 mJ de energía por pulso láser . . . . .	162
126.	Dependencia de la densidad electrónica en el plasma láser de titanio a la temperatura considerando dos líneas no aisladas y una aislada . . . . .	163

127.	Valores de la densidad electrónica mínima según el criterio de McWhirter (ecuación (113)), verificando la validez de la condición LTE en el plasma de titanio . . . . .	164
128.	Medición de la densidad electrónica del plasma láser de titanio en función del tiempo, a 48 mJ y utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann y comparando los resultados con el método por ancho Stark en las dos líneas consideradas. . . . .	165
129.	Evolución de la densidad electrónica a 38 mJ utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann y valores medidos con el método por ancho Stark. . . . .	166
130.	Evolución de la densidad electrónica a 28 mJ utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann y valores medidos con el método por ancho Stark. . . . .	166
131.	Ajustes exponenciales para los valores de densidad electrónica para un plasma generado a 48 mJ obtenidos mediante ambos métodos. . . . .	167
132.	Gráfico de correlación entre el método por ancho Stark StB con Ti II 368.50 nm y la ecuación de Saha-Boltzmann SBE para las líneas Ti II 450.11 nm y Ti I 462.28 nm, a espectros obtenidos a 48 mJ y 38 mJ por pulso láser . . . . .	170
133.	Gráfico de correlación entre el método por ancho Stark StB con Ti II 368.50 nm y la ecuación de Saha-Boltzmann SBE para las líneas Ti II 457.20 nm y Ti I 461.71 nm, a espectros obtenidos a 48 mJ y 38 mJ por pulso láser . . . . .	171
134.	Diagrama esquemático del procedimiento considerado para la caracterización y análisis del plasma láser de titanio, para el cual se utilizaron tres herramientas computacionales: el lenguaje R, GnuPlot y OriginPro. . . . .	196
135.	Script en RStudio para importación y creación de tablas para espectros del Ti I y Ti II según la base de datos de espectroscopía atómica del NIST. . . . .	197
136.	Ejemplo de script en RStudio para importación y creación de tablas para espectros obtenidos en el laboratorio GEOEL y generados a una energía de 18 mJ por pulsos láser. . . . .	197
137.	Script en RStudio para importación y declaración de constantes físicas según CODATA. . . . .	198
138.	Script que permite generar la tabla de parámetros de energía calculados para configuraciones pares, y sus valores HF y FIT/HF, en formato .tex . . . . .	199
139.	Script que permite generar la tabla de niveles de energía calculados con su designación y porcentajes de composición, para las configuraciones pares. . . . .	199
140.	Cálculo de $Ln(\lambda_{ba}I/g_bA_{ba})$ y $E_b$ en función del tiempo de adquisición, correspondiente a la línea Ti II 244.00301 nm, a 48 mJ, y considerando valores de $g_bA_{ba}$ reportados y calculados. . . . .	200
141.	Script para creación de tabla de $Ln(\lambda_{ba}I/g_bA_{ba})$ vs. $E_b$ , considerando 13 líneas de Ti II a 0.5 $\mu$ s y 48 mJ. . . . .	201
142.	Script para creación de tabla que contiene los parámetros de impacto electrónico del Ti II según el trabajo de Tankosić, Dragana and Popović y demás colaboradores [12]. . . . .	201

143.	Script para creación de dos tablas de valores, donde la primera: Stark_368.50340nm_48mJ de tiempo, temperatura, ancho FWHM observado y valores del parámetros de impacto electrónico del Ti II a las temperaturas del plasma; la segunda tabla: Ne_Stark_368.50nm_48mJ, genera la tabla de valores de tiempo, temperatura y densidad electrónica utilizando el ancho espectral Stark de la línea 368.50 nm . . . . .	202
144.	Script para calcular la densidad electrónica utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann, utilizando las líneas Ti I 461.71660 nm y Ti II 457.20608 nm para espectros generados a 48 mJ, 38 mJ, 28 mJ y 18 mJ. . . . .	203
145.	Script para generar tabla con valores de correlación entre los métodos por ancho Stark StB y el método de la ecuación de Saha-Boltzmann SBE. . . . .	203

# Índice de cuadros

1.	Métodos espectrales más utilizados en el diagnóstico de plasmas . . . . .	48
2.	Valores experimentales de fluencia para diferentes láseres a diferentes longitudes de onda, obtenidos por L.M. Cabalín y J.J. Laserna [13] . . . . .	74
3.	Líneas de Ti II reportadas en el plasma láser de titanio. Los valores de $I_{obs}$ corresponden a un retardo de $3.5 \mu s$ , por ser un tiempo óptimo para una relación señal ruido . . . . .	121
4.	Líneas de Ti I y Ti II reportadas en el plasma láser de titanio. Los valores de $I_{obs}$ corresponden a un retardo de $3.5 \mu s$ , por ser un tiempo óptimo para una relación señal ruido . . . . .	122
5.	Líneas de Ti I reportadas en el plasma láser de titanio. Los valores de $I_{obs}$ corresponden a un retardo de $3.5 \mu s$ , por ser un tiempo óptimo para una relación señal ruido . . . . .	123
6.	Parámetros de energía de las configuraciones pares $3d^24s$ , $3d^3$ y $3d4s^2$ . Los parámetros de energía optimizados fueron obtenidos con una desviación estándar de $253.0 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	129
7.	Parámetros de energía de las configuraciones pares $3d^24d$ , $3d^26s$ y $3d^25d$ . Los parámetros de energía optimizados fueron obtenidos con una desviación estándar de $253.0 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	130
8.	Algunas integrales directas de interacción entre configuraciones pares conocidas y desconocidas . . . . .	131
9.	Parámetros de energía de la configuración impar $3d^24p$ . Los parámetros de energía optimizados fueron obtenidos con una desviación estándar de $239.0 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	131
10.	Parámetros de energía de las configuraciones impares $3d4s4p$ , $3d^25p$ y $3d^24f$ . Los parámetros de energía optimizados fueron obtenidos con una desviación estándar de $239.0 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	132
11.	Algunas integrales de interacción entre configuraciones impares conocidas y desconocidas	133
12.	Niveles de energía de configuraciones pares y 4 impares reportados $E_{rep}$ [14] y calculados $E_{cal}$ mediante el método MCRHF. . . . .	134
13.	Niveles de energía de configuraciones impares reportados $E_{rep}$ [14] y calculados $E_{cal}$ mediante el método MCRHF. . . . .	135
14.	Niveles de energía de configuraciones impares reportados $E_{rep}$ [14] y calculados $E_{cal}$ mediante el método MCRHF. . . . .	136
15.	Niveles de energía desconocidos experimentalmente $E_{cal}$ , para la configuración $3d^25p$ , junto con las calculadas $E_{cal}$ . . . . .	137
16.	Transiciones del Ti II consideradas por las emisiones en el plasma láser de titanio. Se reportan valores de longitudes de onda en nanómetros, junto con valores de $Log(gf)$ y CF calculados. Las probabilidades de transición $g_b A_{ba}$ son valores calculados mediante el método MCRHF, y $(g_b A_{ba})^a$ corresponde a los valores reportados por el NIST [15], en ambos casos en $s^{-1}$ . . . . .	138

17.	Tiempos de vida de estado excitado $\tau$ en nanosegundos para transiciones del Ti II consideradas, $\tau$ corresponde al valor calculado mediante el método MCRHF, $\tau^a$ son valores calculados por Robert L. Kurucz en el Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics [16]. $\tau^b$ corresponde a valores reportados por A. Bizzarri y colaboradores [17]. . . . .	139
18.	Valores utilizados según la relación (112), los cuales corresponden al plasma generado a una energía de 48 mJ para un tiempo de retardo de $0.5 \mu s$ . . . . .	142

## Introducción

El desarrollo de la Espectroscopía Óptica de Emisión OES, ha permitido desde mediados del siglo XIX con Kirchhoff y Bunsen el descubrimiento de elementos como el Helio y el Rubidio. Desde entonces se han desarrollado técnicas para mejorar sus resultados con mucha precisión y exactitud. Entre estos esfuerzos se encuentra la forma de excitar o ionizar el elemento en estudio para obtener, caracterizar y analizar su estructura atómica [18, 19, 20, 21].

El desarrollo del láser y las cámaras digitales de alta velocidad, ha permitido evolucionar una nueva área en la espectroscopía de emisión, en donde uno de sus métodos más poderosos lo constituye la espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIBS Laser Induced Breakdown Spectroscopy), la cual se basa en la generación de plasmas por ablación láser sobre una muestra en cualquiera de sus tres estados (sólido, líquido o gaseoso), y su estudio con técnicas espectroscópicas. Esta técnica moderna se ha venido desarrollando y ha evolucionado desde la década de los 70's y principio de los 80's [22], Adicionalmente esta técnica permite analizar la evolución de un plasma-láser, así como caracterizarlo mediante la medición espectral de su temperatura y densidad electrónica [23].

El presente trabajo constituye una tesis sobre proyecto: " *Análisis y Caracterización Espectral de un Plasma-Láser de Titanio Utilizando la Técnica LIBS*". El trabajo se fundamenta en la necesidad de contribuir al estudio de plasmas de titanio generados por ablación láser, ya que aparte de su aplicación analítica, una gran característica de la técnica LIBS es que permite fácilmente caracterizar temporalmente plasmas inducidos por láser (LIP por sus siglas en inglés) mediante la medición de su temperatura y densidad electrónica en función del tiempo de evolución del plasma. Adicionalmente se estudió la variación de estos parámetros a medida que disminuye la energía del pulso láser. Esta información es básica para el entendimiento del estado físico del plasma, la temperatura electrónica es fundamental para estudiar los procesos de disociación, atomización, ionización y excitación; y mediante la densidad electrónica, es posible especificar el estado de equilibrio termodinámico local (LTE por sus siglas en inglés) en donde la tasa de colisiones supera la tasa de procesos radiativos [24, 25, 26].

Se considera al titanio por ser un elemento de muy amplio uso en aleaciones metálicas para su aplicación militar, industrial y médica. Ampliamente utilizado en recubrimientos de películas delgadas como compuesto en óxido de titanio mediante la técnica de Deposición por Pulso Láser (PLD por sus siglas en inglés). Adicionalmente este trabajo permite contribuir dentro de la Universidad del Atlántico en Barranquilla Colombia, al desarrollo de estudios de plasmas-láser en metales utilizando la técnica LIBS resuelta en el tiempo utilizando valores calculados de las probabilidades de transición espontánea mediante la implementación de programas computacionales para el cálculo de parámetros de la estructura atómica, como son los paquetes computacionales desarrollados por R.D. Cowan [27]. Así como también comenzar investigaciones en el campo de

la espectroscopía atómica de emisión dentro de la Universidad Nacional Autónoma de Honduras UNAH, más específicamente en la espectroscopía de plasmas inducidos por láser.

Básicamente se efectúa la caracterización de un plasma láser de titanio mediante la implementación de la técnica LIBS resuelta en el tiempo utilizando una cámara de alta velocidad, en donde se realiza la medición de la temperatura y densidad electrónica mediante métodos espectrales. Para la temperatura electrónica el método del plot de Boltzmann para líneas de Ti I y Ti II obtenidas en el plasma generado. Para la densidad electrónica se hace uso de dos métodos comunes: medida de ensanchamiento Stark y ecuación de Saha-Boltzmann en ambos métodos involucrando líneas de Ti I y Ti II. Se estudian estas características considerando diferentes valores de energía del pulso láser, sobre y por debajo de los límites del cumplimiento de la condición LTE. Se implementó cálculo de superposición entre configuraciones para el Ti II, obteniendo parámetros de energía en las configuraciones, así como niveles de energía, probabilidades de transición espontánea, tiempos de vida de estado excitado, y otros parámetros de transiciones. Para este apartado se utilizó el conjunto de programas informáticos desarrollados por R.D. Cowan en su versión adaptada por A. Kramida [28].

Mediante la asesoría brindada y entrenamiento a lo largo del desarrollo de este proyecto, se pretende utilizar y aplicar los conocimientos básicos que permitan implementar y dirigir un laboratorio de investigación en el campo de la espectroscopía atómica de emisión y espectroscopía láser, el cual se encuentra actualmente en su etapa de licitación por parte de las autoridades de la UNAH. Esto permitirá a largo plazo un gran impacto en las actuales áreas de la investigación científica y generación de proyectos para los programas de pregrado y grado dentro de la UNAH, el país y la región centroamericana.

# 1. Antecedentes

En el presente trabajo se considera al titanio como objeto de estudio, este metal de transición pertenece al cuarto elemento más abundante en la tierra, descubierto en 1790. Sus mayores aplicaciones están en ingeniería aeronáutica, centrales nucleares, medicina y en la industria de automóviles. El titanio pertenece a la serie química de los metales de transición, con número atómico 22, de alta resistencia mecánica y corrosiva, características particulares que lo hacen muy exclusivo y útil en muchas aplicaciones de la ciencia y la ingeniería. Durante varios años se ha analizado y estudiado su estructura atómica utilizando la espectroscopía atómica, permitiendo entender su composición electrónica y características particulares, así como sus propiedades físicas, eléctricas, magnéticas y termodinámicas. A continuación se detallan algunas propiedades físicas y atómicas del titanio  ${}_{22}\text{Ti}$  [29, 30].

Número atómico: 22	Punto de fusión: 1941 K (1668 °C)
Grupo, período, bloque: 4, 4, <i>d</i>	Punto de ebullición: 3560 K (3287 °C)
Masa atómica: 47.867 u	Estructura cristalina: hexagonal
Configuración electrónica: $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$	Calor específico: 520 J/kg K
Radio medio: 140 pm	Conductividad eléctrica: $2.38 \times 10^6$ 1/ $\Omega\text{m}$
Radio atómico: 176 pm	Conductividad térmica: 21.9 W/K m
Densidad: 4507 kg/m <sup>3</sup>	

Energías de ionización: Ti I: 6.8281 eV, Ti II: 13.5755 eV, Ti III: 27.4917 eV, Ti IV: 43.26717 eV, ...

La alta densidad del titanio le permite ser un buen componente en aleaciones metálicas para aumentar la resistencia mecánica de los mismos, tiene una densidad aproximada de un 60 % más que en el caso del aluminio, siendo dos veces más fuerte que su aleación más común. El isótopo más abundante en la naturaleza es el  ${}^{48}\text{Ti}$  con un 73.8 % de abundancia.

A continuación se presentan algunos artículos previos que permitirán contextualizar el presente trabajo.

1. *Relative transition probabilities in the spectra of Ti I and Ti II, LHM Van Stekelenburg, JA Smit - Physica, 1948. [31]*

Este artículo representa uno de los primeros estudios atómicos relacionados con átomos de titanio neutro y una vez ionizado, posterior a trabajos previos sobre análisis espectral utilizando titanio [32, 33]. Van Stekelenburg y JA Smit obtuvieron probabilidades de transición espontánea de forma experimental empleando descarga eléctricas en dióxido de titanio y midiendo las intensidades de las líneas espectrales de emisión por el método de fotografía fotométrica propuesto por Ornstein, Molly y Burger [34], con temperaturas

cercanas a 4500 K, obteniendo un total de 29 probabilidades de transición para elementos neutros y 11 para líneas de titanio una vez ionizado, estos valores se reportan con un error relativo menor al 10% verificando un orden de magnitud confiable. Adicionalmente los autores hacen una comparación con probabilidades de transición obtenidas por R. King y A. King a través de la medición de la intensidad de oscilador por un método de absorción [35].

2. *Theoretical calculation of atomic spectra using digital computers RD Cowan - JOSAs, 1968 [36]*

Este importante artículo publicado por R.D. Cowan, representa uno de los primeros trabajos relacionados con programas de cálculo para parámetros de la estructura atómica y sus espectros, estos programas de cálculo fueron desarrollados en el laboratorio de los Alamos en la Universidad de California, New México USA con el auspicio de la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos de América. El autor expone que para una configuración electrónica arbitraria  $n_1 l_1^{w_1} n_2 l_2^{w_2} n_3 l_3^{w_3} \dots$  es posible derivar expresiones analíticas de la matriz de coeficientes de energía para parámetros de interacción electrostática, tales como las integrales de Slater  $F^k(l_i l_j)$ ,  $F^k(l_i l_i)$  y  $G^k(l_i l_j)$ , energía de interacción spin-órbita  $\zeta(l_i)$ , y considerando interacción entre configuraciones es posible involucrar las integrales de energía  $R_d^k(l_i l_j, l_{i'} l_{j'})$  y  $R_e^k(l_i l_j, l_{i'} l_{j'})$  a la matriz de energía. Los programas son capaces de calcular los coeficientes de la parte angular de la función de onda descritos mediante el algebra de Racah [37]. También es posible diagonalizar la matriz de energía para obtener los autovalores y autovectores de los estados pertenecientes a cada configuración, permitiendo obtener información sobre las transiciones dipolares eléctricas, así como también en transiciones no permitidas, obteniendo valores de longitudes de onda, intensidades de oscilador, probabilidades de transición  $A_{ji}$  y tiempos de vida de estados excitados  $\tau_j$ .

Una de las ventajas de estos programas de cálculo, es que los parámetros de energía de interacción electrostática y spin-órbita  $F^k$ ,  $G^k$  y  $\zeta$  son tratados como cantidades ajustadas de forma empírica las cuales son optimizados por un procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados con respecto a niveles de energía observados, sin embargo estas cantidades son teóricamente definidas en términos de funciones radiales  $R_{l_i}(r)$  de un electrón, debido a la aproximación de campo central.

*The spectrum and term system of singly ionized titanium, Ti II, S Huldt, S Johansson, U Litzén, JF Wyart - Physica Scripta, 1982 [38]*

En este trabajo se presenta un análisis y clasificación de líneas para el segundo espectro del titanio (Ti II) en la región de 110 nm a 1100 nm, posterior a análisis y compilaciones hechas sobre el Ti II involucrando bajas configuraciones, fue necesario considerar configuraciones más energéticas para la identificación de características esenciales de este espectro, es así

como los autores logran clasificar 1240 líneas producto de transiciones permitidas E1 entre 204 niveles, para configuraciones  $(3d + 4s)^3$ ,  $3d^2nl$  ( $nl = 5, 6s; 4, 5p; 4, 5d; 4f$ ) y  $3d4s4p$ . Experimentalmente los autores utilizaron descargas pulsadas en tubos de cátodo hueco, y utilizando un espectrógrafo cuya precisión estimada se considera mejor que  $\pm 0.02\text{\AA}$ . También fueron considerados cálculos numéricos de la estructura atómica tomando en cuenta interacción entre configuraciones. Finalmente se reporta una energía de ionización de  $109,494 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ .

*Electron-impact Stark broadening parameters for Ti II and Ti III spectral lines D Tankosić, LČ Popović, MS Dimitrijević - Atomic Data and Nuclear Data . . . , 2001 [12]*

Esta trabajo presenta valores calculados de parámetros de ensanchamiento Stark para 138 líneas espectrales de Ti II y 210 líneas espectrales del Ti III, en función de la temperatura, para una densidad electrónica de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ . También se presentan corrimientos por efecto Stark. Los autores desarrollaron cálculos mejorados con un enfoque semi-empírico modificado de impacto electrónico [39, 40]. Información sobre ensanchamientos por efecto Stark para líneas de titanio son necesarios para modelar atmósferas estelares y sus espectros, en ese sentido los autores reportan parámetros de ensanchamiento y corrimiento Stark del Ti II para una densidad electrónica de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  y rango de temperatura entre 5,000 K y 50,000 K manifestando que existe una dependencia  $\sim \phi(T)/\sqrt{T}$ , donde  $\phi(T)$  corresponde a una función compleja de la temperatura. Los autores manifiestan que el parámetro de ensanchamiento por efecto Stark  $W$  presenta una dependencia aproximada a  $T^{-1/2}$ . Sin embargo esto no sucede en el caso de corrimiento por efecto Stark, adicionalmente se sugiere una adecuada interpolación para obtener valores específicos dentro del rango de temperaturas dado. La Tabla III de este artículo especifica las designaciones en acoplamiento LS de los niveles de energía involucrados en transiciones E1 para 138 líneas espectrales, en donde la mayoría de ellas pertenecen a la región UV.

*Lifetimes of metastable levels of singly ionized titanium: theory and experiment P Palmeri, P Quinet, E Biémont, J Gurell. . . - Journal of Physics B . . . , 2008 [41]*

En este trabajo los autores presentan tiempos de vida de niveles de energía metaestables para el Ti II, utilizando los programas de cálculo de R.D. Cowan [36], adicionalmente se reportan las probabilidades de transición para los decaimientos de estos estados. Se hace uso de valores experimentales para los tiempos de vida de los niveles  $3d^3b^2D_{5/2}$  y  $3d^2(^3P)4sb^2P_{3/2}$  alrededor de valores reportados en publicaciones previas, lo que permite justificar los valores calculados. El estudio teórico fue llevado a cabo para niveles de energía metaestables en Ti II mostrando que cálculos del tipo Hartree-Fock Pseudo-relativistas (HFR) son en general compatibles con mediciones mejoradas utilizando un anillo acumulador de iones CRYRING en la Universidad de Estocolmo. Los tiempos de vida de estos niveles decaen mediante transiciones prohibidas (M1 y E2) y son estudiados tanto en plasmas de baja

densidad, como en plasmas astrofísicos.

Mediante el uso de cálculo numérico (HFR) fue posible determinar valores teóricos de tiempos de vida radiativos en 13 niveles de energía metaestables pertenecientes a  $3d^24s$ ,  $3d^3$ ,  $3d4s^2$  en Ti II, se consideraron correlaciones electrónicas core-valence y valence-valence. Considerando que al tener el Ti II tres electrones de valencia orbitando alrededor del núcleo iónico, la configuración base  $3d^24s$  interactúa fuertemente con las configuraciones  $3d4s^2$  y  $3d^3$ ; con estas consideraciones los autores toman en cuenta tres tipos diferentes de cálculos HFR con interacción entre configuraciones (CI por sus siglas en inglés). En el primero de ellos HFR(A) se considera una expansión de configuraciones valence-valence junto con interacciones core-valence o configuraciones de núcleo excitado (core-excited) tales como  $3s3p^63d^34s$ ,  $3s3p^63d^24s^2$  y  $3s3p^63d^4$ . Estas correlaciones core-valence producirían los efectos más intensos en transiciones E2 [42]. El segundo caso HFR(B) considera correlaciones valence-valence para  $n = 4$  junto con configuraciones core-valence  $3s \rightarrow 3d$  y  $3p \rightarrow 4p$ . Finalmente en el tercer caso HFR(C) los autores hicieron una extensión del caso anterior incluyendo excitaciones core-valence dobles  $3p^2 \rightarrow 3d^2$   $3s3p \rightarrow 3d4p$  y  $3s^2 \rightarrow 3d^2$ . Se realizó un ajuste por mínimos cuadrados utilizando niveles de energía experimentales de configuraciones conocidas, tomadas de trabajos previos [32, 43] y de la base de datos de espectroscopía atómica del NIST (ASD-2007b). Los autores lograron desviaciones estándar de  $100 \text{ cm}^{-1}$  y  $113 \text{ cm}^{-1}$  para cálculos HFR(A) y HFR(B) respectivamente, fijando al 85 % valores *ab-initio* de las integrales de Slater, además de considerar un cálculo involucrando parámetros efectivos ilegales  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $T$ .

*Energy Levels and Observed Spectral Lines of Neutral and Singly Ionized Titanium, Ti I and Ti II* EB Saloman - *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2012 [14]

Este trabajo representa un compendio de niveles de energía y líneas de transiciones E1 observadas para Ti I y Ti II según reportes de publicaciones previas como [38, 44], además de reportes más recientes utilizando un espectrómetro de transformada de Fourier (FTS por sus siglas en inglés) [45, 46] cuyos valores son significativamente más precisos. En el caso particular del titanio una vez ionizado, los niveles de energía son tabulados considerando acoplamiento LS puro, cálculos tipo Hartree-Fock fueron considerados para obtener las probabilidades de transición y justificar la clasificación de líneas espectrales y niveles de energía [27]. Una vez completada la clasificación de líneas, se utilizó el programa de optimización ELCALC [47] con el objetivo de minimizar la diferencia entre los números de onda observados y los predichos por valores de niveles optimizados. Entre algunas de las fuentes espectrales y equipos de dispersión óptica más significativos, están descargas pulsadas en tubos de cátodo hueco en conjunto con un espectrógrafo en configuración Czerny-Turner de 3 m de distancia focal [38] y el espectro solar utilizando espectrometría de transformada de Fourier [45]. Entre la información reportada más relevante están: valores de niveles

de energía e incertidumbre en  $\text{cm}^{-1}$ , factor-g magnético de Landé y porcentajes de composición como resultados de los cálculos, para el caso de las líneas espectrales, se reporta longitud de onda y número de onda con su respectiva incertidumbre, además de las energías de ionización en  $\text{cm}^{-1}$ . Adicionalmente vale agregar que el autor aclara que la colección de líneas y niveles de energía para el Ti I y Ti II fueron completadas en 2009 y 2010 respectivamente.

*Optical spectroscopic studies of titanium plasma produced by an Nd: YAG laser M Hanif, M Salik, MA Baig - Optics and Spectroscopy, 2013 [48]*

En este artículo los autores caracterizan un plasma láser de titanio producido a una frecuencia fundamental (1064 nm a 400 mJ) y el segundo armónico (532 nm a 200 mJ) de un láser Nd:YAG con duración de 5 ns por pulso, utilizando la técnica LIBS. Se hace uso de líneas espectrales de Ti I para la determinación de la temperatura electrónica  $T_e$  mediante el método del plot de Boltzmann, la densidad electrónica se obtiene mediante el perfil por ancho Stark en la línea 368.73 nm. Adicionalmente, los autores efectúan un análisis de la variación espacial de la temperatura y densidad electrónica como función de la energía del pulso láser a presión atmosférica. Se hizo la captura del espectro utilizando un sistema de detección LIBS-2000 equipado con 5 espectrómetros (Ocean Optics Inc.) cubriendo un rango de 220 nm a 720 nm con una incertidumbre de 0.02 nm. Se seleccionaron las líneas Ti I 368.73 nm, 461.72 nm, 462.30 nm, 500.10 nm, 517.37 nm y 519.40 nm para la determinación de la densidad electrónica ( $N_e$ ) y temperatura ( $T_e$ ). Las temperaturas fueron obtenidas con retardo de 3.5  $\mu\text{s}$ , siendo 8760 K para 1064 nm y 8670 K para 532 nm. En la medición espectral de la densidad electrónica se considera que las contribuciones de ensanchamiento por impacto iónico y ensanchamiento por efecto Doppler, son despreciables. Se consideraron variaciones en la energía del pulso láser desde 85 mJ a 130 mJ para 1064 nm, y desde 65 mJ a 85 mJ para el segundo armónico a 532 nm, bajo estas energías se determinaron densidades electrónicas de  $7.36 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  y  $1.15 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  para el primer armónico respectivamente, y  $4.96 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  y  $1.40 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  para el segundo armónico respectivamente. Los autores observaron que la temperatura y densidad electrónica aumentan al aumentar la energía por pulso láser debido a los procesos de absorción y reflexión de fotones del láser en el plasma de titanio, también se muestra que a menor longitud de onda de láser la tasa de masa ablacionada aumenta hasta lograr un máximo. Finalmente, los autores verifican la validez de sus resultados mediante la Condición de Equilibrio Termodinámico Local (LTE por sus siglas en inglés) utilizando el criterio de McWhirter [49] en ausencia de autoabsorción debido a que los estados atómicos son poblados y des poblados predominantemente por colisiones electrónicas en lugar de ser inducidas por efectos radiativos. Una observación a considerar en este trabajo es la referencia tomada para el valor del parámetro de impacto electrónico por efecto Stark, el cual considera valores con

ciertas limitantes [50].

*Experimental Stark widths and shifts of Ti II spectral lines J Manrique, JA Aguilera. . . - Monthly Notices of the . . . , 2016 [51]*

En este trabajo los autores presentan valores experimentales de los parámetros de ensanchamiento y corrimiento por efecto Stark para líneas de Ti II en el rango de longitudes de onda entre 250.0 nm y 460.0 nm, utilizando la técnica LIBS. Para tales valores se consideró un plasma láser de titanio cuya temperatura y densidad electrónica varía en los rangos 11,970 K a 15,520 K y  $(2.0-7.2) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente. Experimentalmente se utilizó un disco de vidrio grabado con diferentes concentraciones de titanio con el objetivo de controlar el efecto de autoabsorción de las líneas, finalmente los autores reportan los valores obtenidos comparándolos con otros de forma teórica y experimental en trabajos previos. Se consideraron transiciones entre configuraciones típicas, tales como  $3d^24s$ ,  $3d^24p$ ,  $3d^25s$  y  $3d^3$  las cuales fueron observadas utilizando un láser pulsado Nd:YAG a una longitud de onda de 1064 nm con 60 mJ y 4.5 ns por pulso, a una frecuencia de repetición de 20 Hz. El plasma generado fue observado utilizando un espectrógrafo en configuración Czerny-Turner de 0.5 m equipado con una cámara ICCD permitiendo implementar la técnica resuelta en el tiempo, el disco de vidrio utilizado fue preparado con óxido de titanio puro con concentraciones atómicas de 0.1 % y 0.5 %.

El espectro se observó para 5 ventanas temporales con diferente retardo entre 0.6  $\mu\text{s}$  a 1.8  $\mu\text{s}$  con anchos correspondientes de 0.06  $\mu\text{s}$  a 0.2  $\mu\text{s}$ . Los autores reportaron un decaimiento de la temperatura de excitación desde  $(15,520 \pm 470)$  K a 0.6  $\mu\text{s}$  hasta  $(11,970 \pm 390)$  K a 1.8  $\mu\text{s}$ , valores que fueron obtenidos mediante el método espectral del plot de Boltzmann. Por otra parte, la densidad electrónica fue determinada en base al ancho Stark de la línea  $H_\alpha$  emitida por un pequeño contenido de agua en el aire, las densidades electrónicas obtenidas variaban desde  $7.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a  $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para los tiempos de retardo 0.6  $\mu\text{s}$  a 1.8  $\mu\text{s}$ , respectivamente. En su análisis los autores reportan que no se observa dependencia de la temperatura al ancho y corrimiento Stark. Se presentan 85 valores de ensanchamiento Stark resultado de transiciones entre 49 multipletes, finalmente un total de 39 líneas fueron medidas correspondiente a transiciones de la configuración  $3d^3$ , de las cuales no existen cálculos teóricos reportados.

Estos trabajos representan una secuencia de artículos científicos previos que fueron una base para la ejecución del presente proyecto, principalmente en tres temáticas tales como: estudios de la estructura atómica y espectros del Ti I y Ti II, cálculos de niveles de energía y parámetros característicos de transiciones E1 utilizando los paquetes de R.D. Cowan, y estudios de plasmas láser de titanio utilizando la técnica LIBS.

## 2. Fundamentación Teórica

### 2.1. Conceptos básicos de transiciones en átomos

#### 2.1.1. Energía de un fotón

La energía de un fotón debido a la transición que realiza un electrón desde un nivel atómico superior  $E_b$  a un nivel inferior  $E_a$  viene dada como:

$$\Delta E = E_b - E_a = h\nu = hc\sigma = hc/\lambda_{vac} \quad (1)$$

Donde  $\nu$  es la frecuencia en Hz,  $\sigma$  es el número de onda en el vacío dada en  $\text{cm}^{-1}$ , y  $\lambda_{vac}$  la longitud de onda en el vacío en Å [52]

#### 2.1.2. Estados atómicos, capas y configuraciones electrónicas

Un estado atómico de un electrón se define por los cuatro números cuánticos  $n, l, m_l, m_s$  o  $n, l, j, m_j$ , donde  $n$  representa el número cuántico principal, cuyos valores permitidos son enteros positivos, y  $l$  representa el número cuántico del momento angular orbital del electrón con valores permitidos desde  $l = 0, 1, \dots, n - 1$  y  $m_s, m_l, m_j$  representan respectivamente las proyecciones de los momentos angulares de spin, orbital y total, a lo largo de una dirección particular.

Todos los orbitales con el mismo valor del número cuántico principal  $n$ , se encuentran en la misma capa electrónica principal o nivel principal, y todos los orbitales con los mismos valores de  $n$  y  $l$  están en la misma subcapa o nivel. Para  $N$  electrones equivalentes la configuración viene dada por  $nl^N$  y para varias subcapas por  $n_1l_1^{w_1}n_2l_2^{w_2}\dots n_ql_q^{w_q}$ . Por tanto, una configuración electrónica puede ser escrita por medio de la notación compacta [53]:

$$(n_1l_1)^{w_1}(n_2l_2)^{w_2}, \dots, (n_ql_q)^{w_q} \text{ donde } \sum_{j=1}^q w_j = N \quad (2)$$

Donde  $w$  es el número de electrones en un orbital u ocupación. Los valores numéricos de  $l$  son reemplazados por letras para identificar la subcapa en la que se encuentran, esto es,  $s, p, d$ , para  $l = 0, 1, 2$  y  $f, g, h$  para  $l = 3, 4, 5$ . Por la restricción que impone el Principio de Exclusión de Pauli, que en un átomo no puede haber dos electrones con sus cuatro números cuánticos iguales  $nlm_l m_s$ , el número máximo de electrones equivalentes permitidos viene dado por  $2(2l + 1)$  (ocupación). Una subcapa que tiene este número de electrones se encuentra llena, completa o cerrada (capa cerrada) de lo contrario es abierta o incompleta (capa abierta). Por ejemplo la configuración  $3p^6$  representa así una subcapa cerrada y  $3s^23p^5$  representa una capa abierta con  $n=3$  [53].

## 2.2. Concéptos básicos de la teoría de la estructura atómica

Para poder describir un átomo desde el punto de vista cuántico, es fundamental comenzar con la ecuación de Schrödinger para este sistema con Hamiltoniano  $H$

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (3)$$

Cuya función  $\Psi$  es separable temporal y espacialmente. Para obtener soluciones estacionarias, considerando  $H$  independiente del tiempo

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{iEt/\hbar} \quad (4)$$

En donde  $\psi(\vec{r})$  satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$H\psi = E\psi \quad (5)$$

$E$  corresponde a la energía del estado, y  $\psi$  es la función de onda del estado de energía correspondiente. En el caso que los electrones rodeen el núcleo del átomo con una carga  $Ze$ , despreciando los efectos de interacción spin-órbita, efectos relativistas y efectos nucleares. El Hamiltoniano del sistema en unidades atómicas es

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 - Ze^2 \sum_j \frac{1}{r_j} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (6)$$

El primer término corresponde a la sumatoria de la energía cinética sobre todos los electrones, el segundo término corresponde a la energía de interacción de Coulomb entre el núcleo y los electrones, y el tercer término es la energía de Coulomb de los electrones interactuando entre ellos mismos. Finalmente se obtiene la siguiente ecuación en unidades atómicas ( $a_o = 0.529 \times 10^{-8}$  cm como unidad de longitud y  $e^2/a_o = 27.2$  eV como unidad de energía)

$$\left( \frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2 + E + Z \sum_j \frac{1}{r_j} - \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi = 0 \quad (7)$$

Cuando se consideran átomos con  $N$  electrones es útil considerar estados de un solo o único electrón, asumiendo que cada electrón se mueve alrededor del potencial del núcleo más el potencial promedio de los demás  $N - 1$  electrones. Cuando este potencial promedio se asume ser esféricamente simétrico, se denomina *aproximación de campo central* y representa uno de los conceptos más poderosos dentro de la teoría de la estructura atómica.

### 2.2.1. El principio de exclusión de Pauli

Un orbital o estado atómico está definido por los cuatro números cuánticos  $n, l, m_l$  y  $m_s$ ; llamados orbitales. Y a partir de ellos construir estados de un sistema completo, el primer paso es considerar el producto de funciones

$$\phi_a(1)\phi_b(2)\cdots\phi_k(N) \quad (8)$$

En donde los subíndices  $a, b, \dots, k$  representan los orbitales descritos por un conjunto de valores  $n, l, m_l$  y  $m_s$ ; y los números  $1, 2, \dots, N$  representan la posición espacial y coordenadas de spin de cada una de las  $N$  partículas. Las funciones  $\phi$  son orbitales con una parte espacial  $\psi_{nlm_l}$  incluyendo la contribución del spin. Tal producto forma un conjunto completo en términos de cualquier sistema de  $N$  electrones que sea representado. Para que esta representación cumpla con el principio de electrones indistinguibles y con el principio de exclusión de Pauli, el cual establece que dos estados cuánticos de un átomo no pueden tener los mismos números cuánticos, es posible representar este producto como un determinante de Slater.

$$\Psi(\phi_j(i)) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_a(2) & \cdots & \phi_a(N) \\ \phi_b(1) & \phi_b(2) & \cdots & \phi_b(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_k(1) & \phi_k(2) & \cdots & \phi_k(N) \end{vmatrix} \quad (9)$$

Las partículas cuyas funciones de onda presentan la propiedad de simetría descrita mediante este determinante, son denominadas partículas de Fermi-Dirac [1], o simplemente fermiones. Mediante esta representación resulta claro que cuando dos electrones ocupan el mismo orbital, dos filas de este determinante son iguales y por lo tanto la función  $\Psi(\phi_j(i))$  es cero.

### 2.2.2. Aproximación de Hartree-Fock y configuraciones

Un método importante muy utilizado para poder escoger los orbitales a utilizar para construir estados atómicos, se basa en el principio variacional para el valor esperado de la energía. Los estados de energía exactos del sistema son determinados partiendo de la condición variacional

$$\delta\langle H \rangle = \delta \int \psi^* H \psi d(1)d(2)\cdots d(N) = 0 \quad (10)$$

En donde  $\delta$  es una variación arbitraria de la función de prueba  $\psi$  normalizada. Con esta consideración es posible determinar los estados de energía aproximados utilizando una variación restrictiva en la cual  $\psi$  es propiamente el producto de orbitales antisimetrizados o determinante de Slater, en donde se han considerado variaciones con respecto a una cierta selección de estos orbitales. Cuando se describen adecuadamente estos cambios considerando variaciones en los

términos de energía dentro del Hamiltoniano, es posible obtener las ecuaciones de Hartree-Fock para cada orbital [27]. Estas representan ecuaciones de Schrödinger con dos tipos de potenciales, uno de ellos representa la energía potencial electrostática entre el núcleo y la densidad de carga electrónica promediada de todos los electrones; y el segundo potencial representa un término con analogía no clásica llamado potencial de intercambio. Este término de intercambio tiene sus orígenes en el principio de Pauli, y puede ser considerado como una expresión de una repulsión efectiva de electrones, con el mismo spin [54].

Por otro lado, la configuración de un sistema atómico es definido por valores específicos de  $nl$ . Para todos los electrones en los orbitales del tipo  $nl^x$ , la cantidad  $x$  define el número de ocupación de electrones en estos orbitales, donde existen  $2(2l+1)$  estados electrónicos disponibles para cada valor de  $l$ , ya que  $m_l$  permite solo  $2l+1$  valores para cada  $l$  y dos posibles valores de  $m_s$ .

### 2.2.3. La interacción electrostática, acomplamiento L-S y paridad

La especificación de la configuración electrónica, con los valores de  $n$  y  $l$  para todos los electrones, lleva a no tener información de los niveles de energía, ya que no se especifican los valores de los restantes números cuánticos  $m_l$  y  $m_s$ . Es notable que en la aproximación de campo central el Hamiltoniano es esféricamente simétrico y no depende del spin. Para tomar en cuenta esta propiedad es necesario comenzar describiendo de forma exacta el Hamiltoniano del sistema, como

$$H = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - Z \sum_i \frac{1}{r_i} + \sum_i V_i(r_i) + H' = H_o + H' \quad (11)$$

En donde se han agregado y a la vez extraído los potenciales de campo central debido a los electrones dispersos. Se considera que este es un problema de la teoría de perturbación en el cual  $H_o$  es el potencial no perturbado o de orden zero. El Hamiltoniano de perturbación  $H'$  es

$$H' = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i V_i(r_i) + H_{so} = H_{es} + H_{so} + \dots \quad (12)$$

En donde  $H_{so}$  es la interacción spin-órbita, la cual representa la energía de interacción entre el spin del electrón y su momento magnético orbital, y es descrita como

$$H_{so} = \sum_i \zeta_i(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (13)$$

Donde  $\zeta_i(r_i)$  es el parámetro spin-órbita [55]. En la expresión (12) hay términos adicionales cuyas contribuciones son omitidas por su pequeñez frente al valor de las otras contribuciones. Los primeros dos términos representan la interacción electrostática residual entre los electrones después que el campo central promediado ha sido sustraído, la cual simplemente se denomina interacción electrostática  $H_{es}$ . Por ahora se considerará la división de las configuraciones por

interacciones electrostáticas. En primer lugar es de notar que el momento angular orbital de cada electrón no se mantendrá constante bajo este tipo de interacción, sin embargo el momento angular total será constante  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ , así como el spin total  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ .

De acuerdo a la teoría de perturbación, las correcciones a la energía de primer orden deben ser encontradas evaluando la matriz diagonal de elementos entre las combinaciones lineales particulares de los estados no perturbados. Otra forma de caracterizar estas combinaciones lineales, es que son considerados como autoestados de operadores que conmutan con la perturbación. Estos operadores son  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  por lo que el problema perturbado completo es simplificado, formando estas combinaciones lineales de estados no perturbados que representan estados de spin total y momento angular orbital total. De esta forma es posible un sistema de acoplamiento que permita designar los niveles de energía en función de valores particulares de  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$ . Estos términos se clasifican por la acción de la interacción spin-órbita. El hecho que la interacción electrostática es dominante en la interacción entre las divisiones en términos de una configuración para varios átomos (especialmente para bajos  $Z$ ), y que la subdivisión remanente spin-órbita es más pequeña, hace que esta configuración de perturbación permita la caracterización y descripción de los estados cuantizados en el átomo. Esta descripción se rige por el acoplamiento L-S, o acoplamiento Russell-Saunders [56], Por tanto, la notación espectroscópica de un estado atómico se representa como:

$${}^{2S+1}L_J \quad (14)$$

En donde  $L = |l - l'|, \dots, |l + l'|$ , y  $J = |L - S|, \dots, |L + S|$ . Donde  $L$  toma los valores  $L = |l - l'|, \dots, |l + l'| = 0, 1, 2, 3, \dots$  designados como los términos  $S, P, D, F, \dots$ , respectivamente; y  $J = |L - S|, \dots, |L + S|$ . La expresión  $2S + 1$  se denomina multiplicidad, y  ${}^{2S+1}L$  corresponde al término del nivel. La Figura 1 representa un esquema ilustrando los niveles de energía de una configuración de capa abierta  $4p4d$ .

La paridad de la configuración se representa con dos valores posibles  $\pm 1$  (par o impar) de acuerdo con  $\sum_i l_i$  sobre todos los electrones de la configuración. Debido a que la sumatoria de los  $l_i$  sobre capas cerradas es siempre par, para definir la paridad se consideran solo capas abiertas. El significado físico de paridad corresponde a la simetría o antisimetría de la función de onda, cuando todas las coordenadas espaciales son reflejadas:  $x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z$ . Para paridad par  $\psi(-\vec{r}) \rightarrow \psi(\vec{r})$ , y para paridad impar  $\psi(-\vec{r}) \rightarrow -\psi(\vec{r})$ . Por ejemplo la configuración de la Figura 1 es una configuración impar.

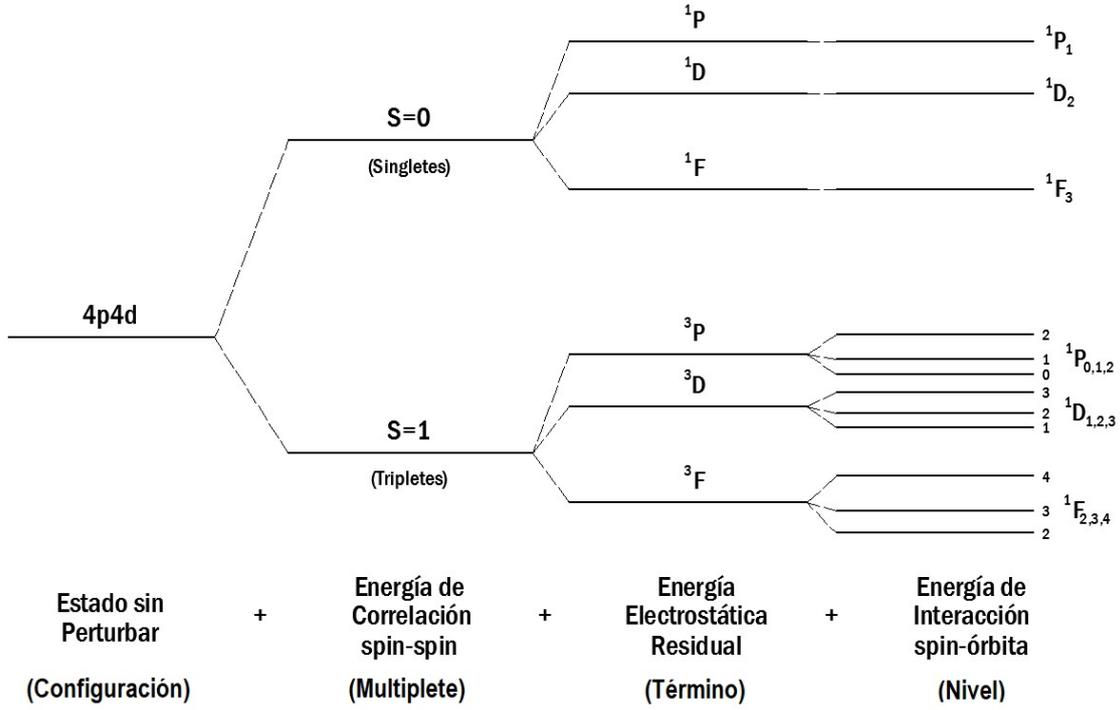


Figura 1: Ilustración de un diagrama esquemático de términos, correspondiente a los niveles de energía pertenecientes a una configuración  $4p4d$  en acoplamiento L-S [1].

#### 2.2.4. Reglas de selección

Considerando una cantidad importante definida como el elemento de matriz de momento dipolar eléctrico

$$M_{ab} = -\vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{E}_o \quad (15)$$

Puede ser fácilmente evaluado para átomos simples con funciones de onda conocidas. Esto lleva a la definición de las reglas de selección para transiciones dipolares eléctricas. Estas reglas relacionan los números cuánticos en estados iniciales y finales. Si los estados no satisfacen las reglas de selección, entonces la tasa de transición dipolar eléctrica será cero.

Las transiciones que obedecen a las reglas de selección en este tipo de transiciones, son llamadas transiciones permitidas E1 [27], muy comunes en astronomía y astrofísica, sin embargo existen otro tipo de transiciones llamadas transiciones prohibidas E2, M1, etc. Las transiciones E1 tienen una alta probabilidad de transición y por lo tanto tienen tiempos de vida radiativos cortos, típicamente en el rango de 1-100 ns. Las transiciones prohibidas son mucho más "lentas". Los diferentes tiempos de escala para transiciones permitidas y prohibidas llevan a otra clasificación general de emisión espontánea como fluorescencia y fosforescencia, respectivamente.

Para transiciones del tipo dipolar eléctrica o transiciones permitidas (E1), las reglas de selección generalizadas a átomos de varios electrones con números cuánticos (L, S, J), son:

- La paridad de la función de onda debe cambiar
- $\Delta l = \pm 1$  para el electrón que se somete a la transición
- $\Delta L = 0, \pm 1$ , pero  $L = 0 \rightarrow 0$  es prohibida
- $\Delta J = 0, \pm 1$ , pero  $J = 0 \rightarrow 0$  es prohibida
- $\Delta S = 0$

### 2.3. Interacción entre el átomo y la radiación electromagnética

En este apartado se pretende exponer la naturaleza cuántica del comportamiento de los átomos junto a un esquema de interacción con un campo de luz clásico, comenzando con un análisis sobre la naturaleza de los coeficientes de Einstein, los cuales permiten establecer las relaciones entre emisión y absorción de fotones por parte de un átomo. Una descripción semiclásica de la interacción entre un campo electromagnético y un átomo, permite exponer la naturaleza del coeficiente de emisión espontánea para el caso particular de transiciones dipolares eléctricas E1, lo que pone en evidencia que los estados excitados no persisten indefinidamente, permitiendo además establecer el tiempo de vida de ese estado excitado.

#### 2.3.1. Coeficientes de Einstein

Uno de los problemas no triviales más simples que involucran la interacción átomo-campo es el acoplamiento de un átomo de dos niveles con un solo modo del campo electromagnético [57]. La descripción de un átomo de dos niveles es válida si los dos niveles atómicos son resonantes o cercanamente resonantes utilizando un campo externo que permita tal condición. Bajo ciertas aproximaciones reales es posible reducir el problema a una forma tal que permita soluciones de forma exacta, permitiendo que las características esenciales de la interacción átomo-campo para un sistema simple, sean expuestas.

En 1917 Einstein formuló una teoría de los procesos radiativos de absorción, emisión espontánea y estimulada basada en puras consideraciones fenomenológicas [57]. Considerando la Figura 2(a), Einstein en su teoría estableció que la tasa a la cual ocurre la emisión espontánea se rige por el coeficiente de Einstein  $A$  para la transición. Este coeficiente establece la probabilidad por unidad de tiempo para el caso en el que el electrón en un nivel de energía superior  $b$ , decaiga a un nivel de energía inferior  $a$  emitiendo un fotón, finalmente la tasa de emisión de fotones es proporcional al

número de átomos en el estado excitado  $N_b$  a un tiempo  $t \geq 0$  y al coeficiente  $A$  para la transición

$$\frac{dN_b(t)}{dt} = -A_{ba}N_b(t) \quad (16)$$

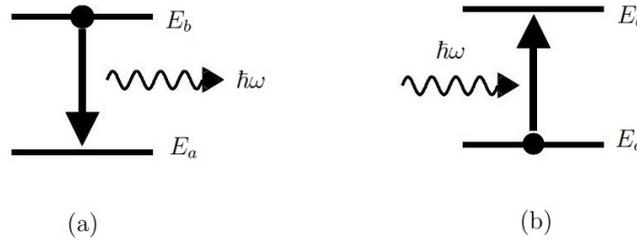


Figura 2: Representación de transiciones radiativas en un átomo (a) Emisión espontánea (b) Absorción.  $\hbar\omega$  representa la energía del fotón que se involucra en la transición

En el caso que el estado  $a$  posea un peso estadístico o degeneración  $g_a = 2J_a + 1$ , es decir que existan  $g_a$  estados cuánticos degenerados con energía  $E_a$  correspondiente a  $2J_a + 1$  posibles valores del número cuántico  $m_l$ . La tasa de probabilidad de transición para emisión espontánea introducida por Einstein es definida como la probabilidad de transición total por unidad de tiempo para que un átomo en un estado cuántico específico  $b$  realice una transición a cualquiera de los  $g_a$  estados del nivel de energía  $a$

$$A_{ba} = \sum_{m_i} A_{bi} \quad (17)$$

Sin embargo, el valor de  $A_{ba}$  es independiente de  $m_l$  para el estado excitado  $b$ , lo que corresponde al hecho que la probabilidad de transición no depende de la selección arbitraria de la orientación del marco de referencia. Bajo condiciones normales de excitación, existe el mismo número de átomos en cada uno de los estados pertenecientes al nivel  $j$ , y por lo tanto la intensidad de la línea espectral (energía irradiada por unidad de tiempo), es:

$$I(t) = \frac{hc}{\lambda} g_b A_{ba} N_b(t) \quad (18)$$

La cantidad

$$g_b A_{ba} = g_b \sum_{M_a} a_{ba} = \sum_{M_b} \sum_{M_a} a_{ba} \quad (19)$$

Es llamada probabilidad de transición pesada (para el caso de emisión espontánea), y es evidentemente más simétrica en los niveles de energía superiores e inferiores, que en el caso de la probabilidad de transición de Einstein por sí misma. La razón total de cambio de  $N_b$ , debido a todas las posibles transiciones espontáneas es:

$$\frac{dN_b(t)}{dt} = -N_b(t) \sum_i A_{bi} \quad (20)$$

Donde la suma es sobre todos los niveles del átomo que tienen energías menores que  $E_b$ . Si no existen otros procesos de excitación y desexcitación, entonces

$$N_b(t) = N_b(0)e^{-t/\tau_b} \quad \rightarrow \quad \tau_b = \left( \sum_i A_{bi} \right)^{-1} \quad (21)$$

Donde  $\tau_b$  corresponde al tiempo de vida natural del átomo en algunos de los estados del nivel  $b$ . Si el tiempo de vida no es infinito esto implicaría que por el principio de incertidumbre, un ancho finito del nivel  $b$  está dado por el ancho natural de la línea espectral. Este valor  $\tau_b$  para una transición atómica en particular, puede alcanzar valores desde los nanosegundos hasta algunos milisegundos, de acuerdo con el proceso radiativo que ocurra.

Siguiendo ahora el tratamiento de Einstein podemos expresar la tasa de las transiciones de absorción por unidad de tiempo como:

$$\frac{dN_a(t)}{dt} = -B_{ab}^\omega N_a(t) \rho(\sigma_{ba}) \quad (22)$$

Donde  $N_a(t)$  es el número de átomos en el nivel  $a$  para un tiempo  $t \geq 0$ ,  $B_{ab}^\omega$  es el coeficiente de Einstein B para la transición en el caso de una absorción, y  $\rho(\sigma_{ba})$  es la densidad de energía espectral para el campo electromagnético con número de onda  $\sigma_{ba}$ . Se asume que este campo de radiación es isotrópico y no polarizado, con una energía por unidad de tiempo  $\rho(\sigma)d\sigma$  en el rango de número de onda  $d\sigma$ . El coeficiente de absorción de Einstein  $B_{ab}$ , y el de emisión estimulada  $B_{ba}$ , son definidos de la siguiente forma: si  $\rho(\sigma)$  es esencialmente constante sobre el perfil de la línea espectral (sobre un rango de número de onda al menos en los límites de  $\Gamma$  dentro del número de onda central  $\sigma_{ba}$ ), entonces la absorción por átomos en el estado  $a$  resulta en transiciones a los estados del nivel  $b$  a una razón descrita por la ecuación (22). El proceso de absorción y emisión espontánea es bastante intuitivo, por lo que Einstein se dio cuenta que el análisis no estaba completo e introdujo un tercer tipo de transición, llamada emisión estimulada.

En este proceso, el fotón incidente puede estimular una emisión desde un nivel superior a uno inferior, similar a una transición de absorción de un nivel inferior a un superior. La tasa de emisión estimulada está gobernada por un tercer coeficiente de Einstein llamado  $B_{ba}$ , el subíndice distingue el coeficiente B del proceso de absorción y emisión estimulada. Análogamente a

la ecuación para la tasa de las transiciones de absorción por unidad de tiempo, la tasa para transiciones de emisión estimulada se define como:

$$\frac{dN_b(t)}{dt} = -B_{ba}N_b(t)\rho(\sigma_{ba}) \quad (23)$$

La emisión estimulada es un efecto mecánico cuántico coherente en donde los fotones emitidos están en fase con los fotones que inducen la transición. Los tres coeficientes de Einstein introducidos no son parámetros independientes, es decir que están relacionados entre sí. Los procesos radiativos que involucran estos coeficientes se muestran en la figura 3.

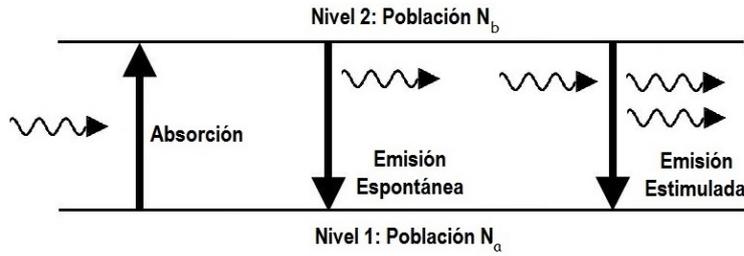


Figura 3: Representación de los procesos radiativos: absorción, emisión espontánea, y emisión estimulada de radiación.

Se supone que el campo de radiación y los átomos, se encuentran en mutuo equilibrio termodinámico a una temperatura  $T$ , por lo que la densidad de energía irradiada por unidad de número de onda espectral, está dada por la Ley de Planck

$$\rho(\sigma) = \frac{8\pi h\sigma^3}{e^{hc\sigma/k_B T} - 1} \quad (24)$$

El número relativo de átomos en diferentes estados cuánticos esta dado por la Ley de Maxwell-Boltzmann

$$\frac{N_b}{N_a} = e^{-(E_b-E_a)/k_B T} = e^{-hc\sigma_{ba}/k_B T} \quad (25)$$

De acuerdo con el principio del balance de energía, la tasa de transiciones desde todos los estados del nivel  $a$  a todos los estados del nivel  $b$  provocada por absorciones del campo de radiación, debe ser equivalente a la tasa de transiciones de emisión espontánea y estimulada desde el nivel  $b$  al nivel  $a$ , considerando solamente procesos radiativos, y sin tomar en cuenta los procesos colisionales.

$$g_a B_{ab} N_a \rho(\sigma_{ba}) = g_b A_{ba} N_b + g_b B_{ba} N_b \rho(\sigma_{ba}) \quad (26)$$

Utilizando (24) y (25), se tiene

$$\rho(\sigma_{ba}) = \frac{g_b A_{ba}}{g_a B_{ab} e^{hc\sigma_{ba}/k_B T} - g_b B_{ba}} \rightarrow g_a B_{ab} = g_b B_{ba} \quad (27)$$

Estableciendo la siguiente relación

$$\frac{A_{ba}}{B_{ba}} = 8\pi h \sigma^3 \quad (28)$$

Debido a las relaciones anteriores, resulta necesario derivar una expresión detallada del coeficiente de emisión espontánea  $gA$  de la interacción del campo electromagnético y cada momento multipolar eléctrico y magnético del átomo. Las diferentes contribuciones son denotadas como  $E1, E2, E3, \dots$  para momento dipolar, cuadrupolar, octupolar, etc y  $M1, M2, M3, \dots$  para los correspondientes momentos magnéticos. El desarrollo completo utilizando mecánica cuántica es detallado y largo, sin embargo cálculos en un enfoque clásico involucrando la contribución dipolar eléctrica, es suficiente para obtener un resultado mecánico-cuántico razonable, permitiendo obtener una interpretación clásica de la polarización de la radiación emitida. Una alternativa para poder apreciar la naturaleza del coeficiente  $A_{ba}$  desde el punto de vista de la mecánica cuántica, es mediante el planteamiento de la interacción de un átomo de dos niveles utilizando un enfoque semiclásico para un solo modo del campo electromagnético, donde el átomo es tratado como un sistema cuántico de dos niveles y el campo tratado clásicamente.

### 2.3.2. Enfoque semiclásico de la interacción átomo - campo

Partiendo de dos estados en un sistema cuántico en particular  $|\psi_a\rangle$  y  $|\psi_b\rangle$  [58], a cada estado le corresponde un estado propio del hamiltoniano sin perturbación  $H^o$ , y considerando la Figura 2

$$H^o|\psi_a\rangle = E_a|\psi_a\rangle \quad H^o|\psi_b\rangle = E_b|\psi_b\rangle \quad (29)$$

Para el caso de una perturbación dependiente del tiempo  $H'(t)$ , los estados  $\psi_a$  y  $\psi_b$  constituyen un conjunto completo, y la función de onda del sistema en general puede ser expresada como una combinación lineal de estos estados,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \rightarrow \Psi(\vec{r}, t) = \sum_{a,b} c_n e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle \quad (30)$$

La diferencia ahora es que los coeficientes  $c_a$  y  $c_b$  son dependientes del tiempo.

$$\Psi(\vec{r}, t) = c_a(t) e^{-iE_a t/\hbar} |\psi_a\rangle + c_b(t) e^{-iE_b t/\hbar} |\psi_b\rangle \quad (31)$$

Para determinar  $c_a(t)$  y  $c_b(t)$  sustituimos la solución propuesta (31) en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, considerando el hamiltoniano del átomo libre como:

$$H = H^o + H'(t) \quad (32)$$

Donde  $H^o$  representa el hamiltoniano independiente del tiempo y  $H'(t)$  representa el hamiltoniano de perturbación dependiente del tiempo para el átomo libre interactuando con el campo electromagnético.  $H'(t)$  contiene los elementos de la matriz de perturbación para un campo tratado clásicamente, el cual puede expresarse como:

$$H'(t) = H'_{ab}(t) = -E_o \mu_{ab} \cos(\omega t) = -E_o \begin{pmatrix} 0 & \mu_{ab} \\ \mu_{ba} & 0 \end{pmatrix} \cos(\omega t) \quad (33)$$

En donde  $\mu_{ab}$  corresponde a los elementos de la matriz de transición de momento dipolar [59]

$$\mu_{ab} = -er_{ab} = -e \int \psi_a^* r \psi_b d^3 \vec{r} \quad (34)$$

Aplicando un desarrollo tal que permita consideraciones semiclásicas para determinar los coeficientes de la solución (31) y una aproximación de campo o perturbación débil [58], es posible definir

$$B_{ab} = \frac{\pi e^2 r_{ab}^2}{3 \epsilon_o \hbar^2} \quad (35)$$

$$B_{ba} = \frac{g_a \pi e^2 r_{ab}^2}{g_b 3 \epsilon_o \hbar^2} \quad (36)$$

Utilizando la ecuación (28) es posible expresar el coeficiente de emisión espontánea de Einstein o la probabilidad de una transición espontánea del estado excitado al estado fundamental, como:

$$A_{ba} = \frac{g_a \omega_o^3 e^2 r_{ab}^2}{g_b 3 \pi \epsilon_o \hbar c^3} = \frac{g_a \omega_o^3 e^2}{g_b 3 \pi \epsilon_o \hbar c^3} \left[ \int \psi_a^* r \psi_b d^3 \vec{r} \right]^2 \quad (37)$$

Cuando los niveles son degenerados, es necesario modificar la ecuación (36) permitiendo diversas trayectorias de transición. Por ejemplo si se consideran transiciones a una frecuencia angular  $\omega_{ji}$  entre niveles atómicos con números cuánticos  $j$  e  $i$ , cada uno de los cuales consiste en un conjunto de niveles degenerados descritos por números cuánticos adicionales  $m_j$  y  $m_i$ , con lo cual la ecuación (37) puede ser modificada como

$$A_{ji} = \frac{e^2 \omega_{ji}^3}{3 \pi \epsilon_o \hbar c^3} \frac{1}{g_j} \sum_{m_j, m_i} |\langle j, m_j | \vec{r} | i, m_i \rangle|^2 \quad (38)$$

En donde  $g_j$  es la degeneración del estado de mayor energía. El momento dipolar está directamente relacionado con la intensidad de oscilador  $f_{ji}$  de la transición, de acuerdo a:

$$f_{ji} = \frac{2m\omega_{ji}}{3\hbar} |\langle j | \vec{r} | i \rangle|^2 = \frac{2m\omega_{ji}}{3\hbar e^2} |\mu_{ij}|^2 \quad (39)$$

Esta cantidad fue introducida antes de la teoría cuántica y fue desarrollada para explicar que tan intensas son entre ellas las líneas de emisión atómica y absorción [58]. Con la ayuda de la mecánica cuántica es fácil entender que esta diferencia de intensidades es simplemente causada por los diferentes momentos dipolares para las transiciones.

## 2.4. Tipos de ensanchamiento en líneas espectrales

Hasta ahora se ha asumido que las emisiones relacionadas con las transiciones atómicas de especies neutras e ionizadas, son finas dentro de los límites del principio de incertidumbre, sin embargo la radiación emitida en una transición atómica no es perfectamente monocromática [27, 58]. La forma de la línea de emisión es descrita por una función de perfil que define la línea espectral  $f(\omega)$ , tal y como se observa en la Figura 4. Aún cuando se disponga de un interferómetro de muy alta resolución, esta distribución de absorción o emisión espectral se encuentra alrededor de una frecuencia central definida por

$$\hbar\omega_o = (E_b - E_a) \quad (40)$$

Esta función  $f(\omega)$  en la vecindad de  $\omega_o$  es llamada perfil de línea (Figura 4). El intervalo de frecuencias  $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$  entre las dos frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$  para las cuales  $f(\omega_1) = f(\omega_2) = f(\omega_o)/2$  corresponde al ancho completo a la mitad de máximo, o también llamado ancho de línea o mitad del ancho de la línea espectral (FWHM por sus siglas en inglés). También esta distribución espectral alrededor de  $\omega_o$  puede sufrir un ensanchamiento adicional y/o un corrimiento debido a diversos factores, por lo que resulta de mucha importancia conocer el ancho y forma de la línea, especialmente porque esta información permite caracterizar un plasma definiendo su densidad electrónica, además de la composición de la fuente. También para el caso de fuentes láser existen muchas características de láseres gaseosos que pueden determinarse conociendo este perfil espectral. En un perfil de línea, como el de la Figura 4, las líneas dentro de la región del FWHM son llamadas núcleo de la línea, y las regiones por fuera ( $\omega < \omega_1$  y  $\omega > \omega_2$ ), son llamadas alas de la línea [2].

El perfil de una línea espectral resulta de mucha importancia ya que contiene información concerniente al ambiente de los átomos emisores o iones en el plasma. El perfil de la línea espectral observada es modificada por transferencia radiativa y puede presentarse saturación sobre o por

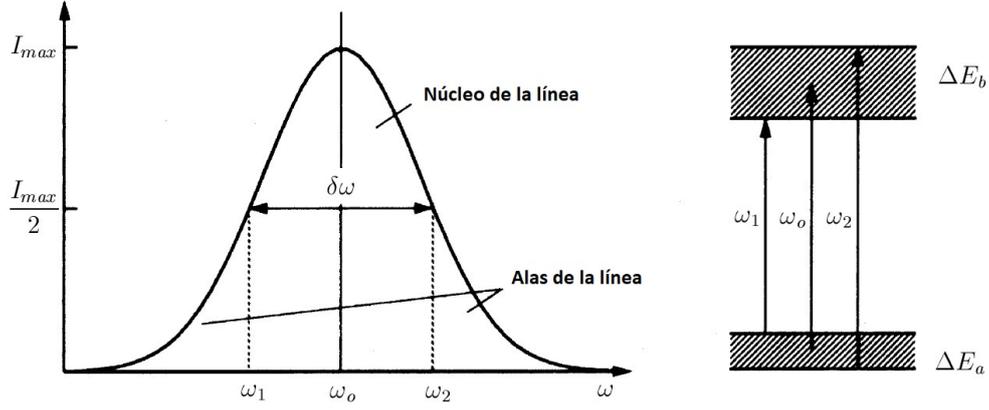


Figura 4: Perfil de línea, FWHM, núcleo de la línea y alas de la línea. Adaptado de [2]

debajo de la intensidad de radiación de cuerpo negro (auto absorción) , o absorción en las capas límites más frías (auto inversión). Sin embargo, cuando el plasma es ópticamente delgado, el perfil de la radiación observada será el mismo que el perfil de la línea espectral  $I(\omega)$  (En este caso  $I(\omega)d\omega$  corresponde a la probabilidad de emisión entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$ ). Los mecanismos de ensanchamiento que pueden ser importantes para el caso de los plasmas, son: ensanchamiento Doppler, ensanchamiento natural, y ensanchamiento por presión. Estimaciones para el caso de ensanchamiento por resonancia y ensanchamiento van der Waals, han mostrado que estos mecanismos pueden usualmente ser despreciados.

#### 2.4.1. Ensanchamiento Natural

Este mecanismo de ensanchamiento es provocado por el principio de incertidumbre de Heisenberg [27], y es usualmente descrito por la función

$$L(\omega - \omega_o) = \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_o)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (41)$$

Este perfil particular se denomina perfil lorentziano normalizado. El FWHM corresponde a  $\delta\omega_n = \gamma$  o  $\delta\nu_n = \gamma/2\pi$ . Para toda línea espectral es posible definir una distribución de intensidad con un perfil lorentziano, tal que

$$I(\omega - \omega_o) = I_o \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_o)^2 + (\gamma/2)^2} = I_o L(\omega - \omega_o) \quad (42)$$

Cuyo máximo se encuentra en  $I(\omega_o) = 2I_o/(\pi\gamma)$ . Para poder establecer una relación entre el ancho de la línea espectral y el tiempo de vida de los estados de energía atómicos relacionados directamente con la transición, es posible considerar la frecuencia  $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$  de la

transición que decae a un estado base estable  $E_a$ , con incertidumbre

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar/2 \quad \delta\omega = \Delta E_b/\hbar = 1/\tau_b = \sum_a A_{ba} \quad (43)$$

Si el nivel más bajo  $E_a$  no corresponde al estado base estable sino que es un estado excitado con un tiempo de vida  $\tau_a$ , las incertidumbres  $\Delta E_b$  y  $\Delta E_a$  de ambos niveles contribuyen al ancho de la línea espectral, como se observa en la Figura 5, esto implica una incertidumbre total

$$\delta E = \sqrt{\Delta E_b^2 + \Delta E_a^2} \rightarrow \delta\omega_n = \sqrt{1/\tau_b^2 + 1/\tau_a^2} \quad (44)$$

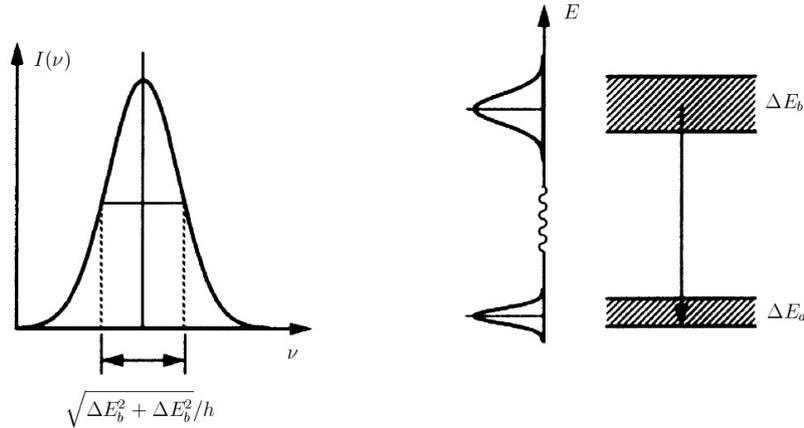


Figura 5: Ilustración del principio de incertidumbre, el cual permite explicar el perfil del ancho natural por las incertidumbres en las energías de los niveles superior e inferior. Adaptado de [2]

#### 2.4.2. Ensanchamiento Doppler

Generalmente un perfil de línea lorentziano con ancho natural  $\delta\omega_n$ , como se discutió anteriormente, no puede ser observado sin técnicas especiales, debido a que está completamente oculto debido al efecto de otros ensanchamientos. Una de las mayores contribuciones al ensanchamiento de las líneas espectrales en gases con altas temperaturas es el ancho Doppler [27], el cual se debe al movimiento térmico de moléculas o átomos emisores y receptores, manifestándose por la relación  $\Delta\omega/\omega = v/c$  donde la línea de visión es paralela a la velocidad  $v$  del átomo o molécula emisora.

En el caso de equilibrio térmico, las moléculas de un gas siguen una distribución Maxwelliana de velocidades [60]. A la temperatura  $T$ , el número de moléculas  $n_i(v_z)dv_z$  en el nivel de energía  $E_i$  por unidad de volumen con un componente de velocidad entre  $v_z$  y  $v_z + dv_z$ , es

$$n_o(v_z)dv_z = \frac{N_o}{v_p\sqrt{\pi}} e^{-(v_z/v_p)^2} dv_z \quad (45)$$

En donde  $N_o = \int n_o(v_z)dv_z$  corresponde a la densidad de todas las moléculas en el nivel  $E_o = E_b$ ,  $v_p = \sqrt{2k_B T/m}$  es la velocidad más probable,  $m$  la masa de la molécula, y  $k_B$  la constante de Boltzmann. Utilizando ahora la relación entre la componente de velocidad y el cambio de frecuencia  $\omega = \omega_o(1 + v_z/c) \rightarrow dv_z = (c/\omega_o)d\omega$  en la ecuación (45), debido al efecto Doppler es posible obtener el número de moléculas con un cambio en la frecuencia de absorción de  $\omega_o$  al intervalo entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$

$$n_o(\omega)d\omega = \frac{N_o c}{\omega_o v_p \sqrt{\pi}} e^{-c^2(\omega/\omega_o - 1)^2/v_p^2} d\omega \quad (46)$$

Debido a que la potencia radiante emitida o absorbida  $P(\omega)d\omega$  es proporcional a la densidad  $n_o(\omega)d\omega$  de las moléculas emitiendo o absorbiendo en el intervalo  $d\omega$ , el perfil de intensidad para un ensanchamiento Doppler en una línea espectral, correspondería a

$$I(\omega) = I_o e^{-\left(\frac{mc^2(\omega - \omega_o)^2}{2k_B T \omega_o^2}\right)} \quad (47)$$

Este corresponde a un perfil gaussiano con un FWHM de

$$\Delta\omega_{Doppler} = 2\omega_o \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{mc^2}} = \frac{4\pi}{\lambda_o} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}} \quad (48)$$

Una representación más conveniente de la función descrita en (47), es posible identificando el valor de la mitad del ancho a la mitad del máximo HWHM [27], dado por

$$\Gamma = [2k_B T \ln 2 / M c^2]^{1/2} \sigma_o \quad (49)$$

Donde  $\sigma_o$  corresponde al número de onda para la transición,  $M$  es la masa atómica del átomo, y  $T$  es la temperatura en la escala absoluta. Con esta consideración la función de intensidad para un perfil Doppler está dada por

$$I(\sigma) = \left(\frac{\ln 2}{\pi \Gamma^2}\right)^{1/2} e^{-(\ln 2)(\sigma - \sigma_o)^2/\Gamma^2} \quad (50)$$

De la ecuación (48), es notable que  $\Delta\omega_{Doppler}$  aumenta linealmente con la frecuencia  $\omega_o$  y es proporcional a  $(T/m)^{1/2}$ . El ancho Doppler más significativo correspondería al hidrógeno en altas temperaturas, manifestado en la línea de Lyman  $\alpha$  [61].

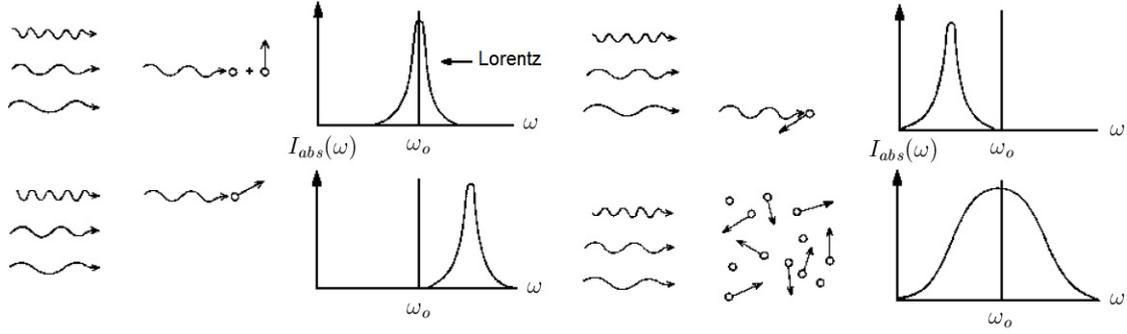


Figura 6: Movimientos de las moléculas relativos al haz de luz incidente, los cuales cambian la frecuencia de absorción. Para un conjunto de moléculas en movimiento aleatorio de acuerdo a una distribución de velocidades tipo Boltzmann, el perfil de línea refleja la suma de las contribuciones de simples partículas a diferentes velocidades. Tomado de [3].

La ecuación (48) puede ser expresada más convenientemente en términos del número de Avogadro  $N_A$ , la masa de un mol  $M = N_A m$ , y la constante de los gases  $R = N_A k_B$

$$\Delta\omega_{Doppler} = \frac{2\omega_o}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} \quad (51)$$

O en unidades de frecuencia

$$\Delta\nu_{Doppler} = 7.16 \times 10^{-7} \nu_o \sqrt{T/M} \quad (52)$$

Para poder visualizar mejor el fenómeno a nivel molecular en el gas excitado a una temperatura  $T$ , la Figura 6 muestra el corrimiento en la frecuencia de absorción por parte de la molécula en movimiento, en donde para el caso de una distribución aleatoria de velocidades, el efecto combinado permite formar una distribución como un perfil Doppler en la línea espectral de absorción. Consideraciones más detalladas muestran que un ensanchamiento Doppler para una línea espectral no puede ser estrictamente representado por un perfil gaussiano puro como ha sido asumido hasta ahora, ya que no todas las moléculas con una componente de velocidad  $v_z$  definida, emiten o absorben radiación a la misma frecuencia  $\omega = \omega_o(1 + v_z/c)$ . Debido a los tiempos de vida finitos en los niveles de energía de las moléculas, la respuesta en frecuencia de estas moléculas esta representada por un perfil lorentziano

$$L(\omega - \omega_o) = \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_o)^2 + (\gamma/2)^2} = I(\omega) = \frac{\Gamma/\pi}{\Gamma^2 + \Delta\omega^2} \quad (53)$$

En donde  $\Gamma$  corresponde a la mitad del ancho de línea a la mitad del máximo. Una representación esquemática de los perfiles Doppler y Lorentziano del mismo valor del ancho a la mitad de

máximo FWHM, se puede observar en la Figura 8. Este perfil de intensidad el cual corresponde a la convolución del perfil gaussiano y lorentziano es llamado perfil de Voigt [62], Figura (9).

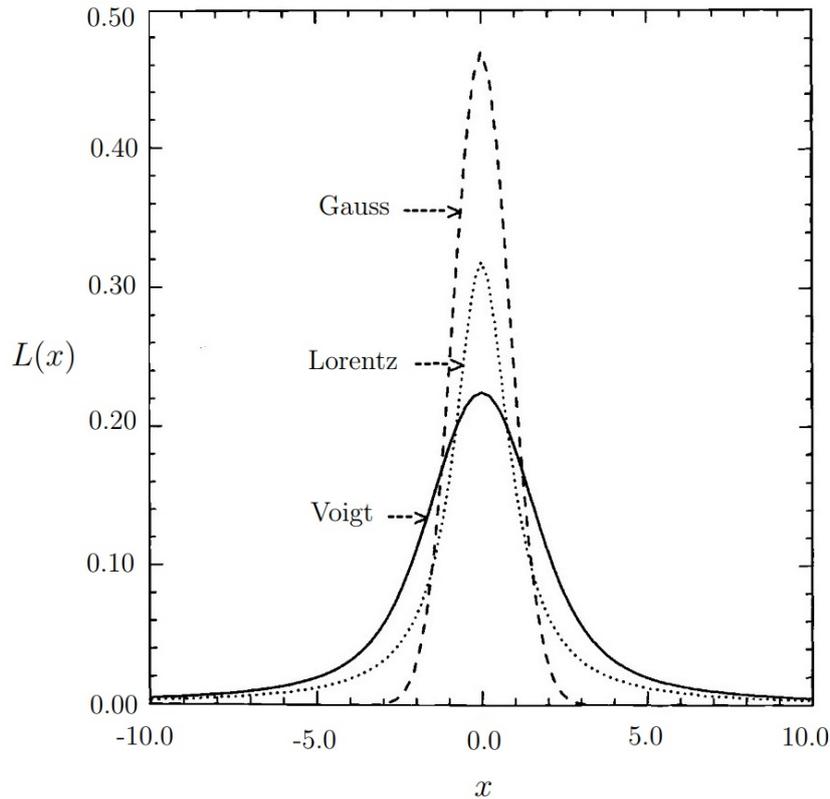


Figura 7: Perfiles Doppler o gaussiano y lorentziano del mismo ancho FWHM=2. También se muestra el perfil Voigt como resultado de la convolución de estos dos perfiles. Tomado de [3].

### 2.4.3. Ensanchamiento Colisional

Uno de los casos más extremos de ensanchamiento en líneas espectrales a nivel macroscópico son los provocados por la interacción del átomo receptor con las vecindades de las partículas del gas [63]. Ya que estas partículas generalmente están cargadas (aún en átomos neutros permanece el potencial eléctrico del dipolo eléctrico), este potencial interactúa con el núcleo atómico, el que mantiene los electrones en sus órbitas. Esta interacción perturbará los niveles de energía del átomo con una dependencia del tiempo, la acción colectiva de estas perturbaciones en un ensamble de átomos receptores permite ampliar las líneas espectrales. Los detalles de este ensanchamiento dependen de la naturaleza del átomo, del nivel de energía que es perturbado, y de las propiedades de la perturbación más dominante. Todos estos fenómenos que componen este mecanismo de ensanchamiento son usualmente reunidos bajo el término genérico de *ensanchamiento colisional* o *ensanchamiento por presión*. En este caso, este ensanchamiento de niveles atómicos de energía se debe al resultado de las perturbaciones de las partículas vecinas.

En un gas excitado pueden presentarse colisiones elásticas e inelásticas, las colisiones inelásticas pueden también ocurrir, provocando que la energía de excitación  $E_a$  del átomo A sea parcial o completamente transferida como energía interna al átomo B, o en energía translacional para ambos átomos. Tales colisiones inelásticas son a veces llamadas *quenching collisions*, debido a que este tipo de colisiones disminuye el número de átomos en el nivel  $E_a$  aplacando la intensidad de fluorescencia. La probabilidad de transición total  $A_a$  para la despoblación del nivel  $E_a$  corresponde a la suma de las probabilidades para transiciones radiativas  $A^{rad}$  e inducidas por colisiones  $A^{col}$ .

$$A_a = A_a^{rad} + A_a^{col} \quad A_a^{col} = N_B \sigma_a v \quad (54)$$

Donde  $\sigma_a$  es la sección eficaz de la colisión. Considerando las siguientes relaciones

$$v = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}, \quad \mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}, \quad p_B = N_B k_B T \quad (55)$$

Considerando estas cantidades en la ecuación (54), es posible obtener la probabilidad de transición total

$$A_a = \frac{1}{\tau_{es}} + a p_B, \quad a = 2\sigma_a \sqrt{\frac{2}{\pi \mu k_B T}} \quad (56)$$

Resulta evidente por la ecuación (43) que esta probabilidad de transición dependiente de la presión, causa un correspondiente ancho  $\delta\omega$ , el cual puede ser descrito como la suma de dos términos de amortiguamiento

$$\delta\omega = \delta\omega_n + \delta\omega_{col} = \gamma_n + \gamma_{col} = \gamma_n + a p_B \quad (57)$$

El ensanchamiento adicional de la línea espectral que es inducido por colisión, es a veces llamado ensanchamiento por presión. Considerando ahora la expresión (42) para el caso de  $\gamma = \gamma_n + \gamma_{col}$  para el ensanchamiento por colisiones inelásticas

$$I(\omega) = \frac{I_o}{2\pi} \frac{\gamma_n + \gamma_{col}}{(\omega - \omega_o)^2 + [(\gamma_n + \gamma_{col})/2]^2} \quad (58)$$

Las colisiones elásticas no cambian la amplitud, pero la fase del oscilador amortiguado es modificada debido al cambio en la frecuencia  $\Delta\omega(R)$  durante las colisiones. Algunas veces llamada perturbación de fase por colisiones. Cuando existe un cambio de fase o frecuencia en las líneas

espectrales  $\Delta\omega$  causado por colisiones elásticas, el perfil de línea en estos casos puede ser considerado como un perfil lorentziano, de la forma

$$I(\omega) = \frac{I_o}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_o - \Delta\omega)^2 + [\gamma/2]^2} \quad (59)$$

En donde el cambio en la frecuencia está dado por:

$$\Delta\omega = N_B \bar{v} \sigma_s \quad (60)$$

Y el ancho de la línea, es:

$$\gamma = \gamma_n + N_B \bar{v} \sigma_b \quad (61)$$

Son determinados por la densidad  $N_B$  de los parámetros de colisión  $B$  y por la sección eficaz de la colisión  $\sigma_s$ , para el cambio en la frecuencia y  $\sigma_b$  para el ensanchamiento

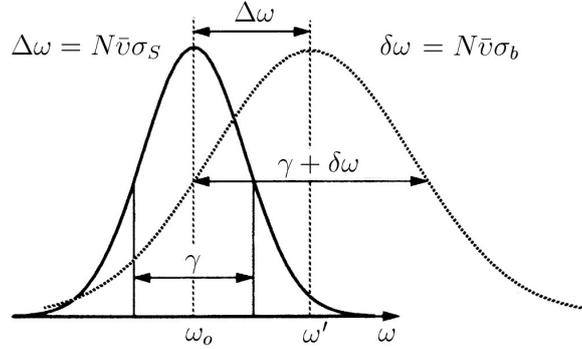


Figura 8: Corrimiento y ensanchamiento por colisiones en un perfil de línea Lorentziano

Un análisis simple basado en la teoría cinética de los gases [64], permite dar un valor estimado del tiempo promedio entre colisiones, el cual es más corto que el tiempo de vida de un estado excitado. Considerando la ecuación (56)

$$\tau_{col} \sim \frac{1}{\sigma_b p_B} \sqrt{\frac{\pi \mu k_B T}{8}} \quad (62)$$

Como se había descrito anteriormente,  $\sigma_s$  corresponde a la sección eficaz de la colisión,  $p_B$  la presión del gas de átomos y  $\mu$  la masa reducida de los cuerpos que se someten a la colisión, en el caso más común electrón y átomo. Ya que  $\tau_{col}^{-1}$  es proporcional a  $p_B$  este tipo de ensanchamiento suele llamarse ensanchamiento por presión. En condiciones de temperatura y presión estándar STP, valores típicos oscilan en  $10^{-10}$  s, el cual es mucho más corto que tiempos de vida radiativos típicos. En tubos de descarga atómica convencionales, es posible reducir este efecto en condiciones de baja presión.

#### 2.4.4. Otras Fuentes de Ensanchamiento

Existen también otros efectos de ensanchamientos en líneas espectrales [27], como ser el efecto de campos externos, o la presencia de campos eléctricos o magnéticos, los cuales pueden provocar un ligero cambio en los niveles de energía del átomo. En este sentido, es posible observar en un diagrama de niveles de energía y transiciones, cada posible nivel, el cual, en general, puede ser dividido en subniveles muy ligeramente separados en energía, la magnitud de esta subdivisión dependerá de la intensidad del campo externo. Correspondientemente, cada línea espectral es, en general, dividida en varias componentes, que para el caso de un campo eléctrico el efecto es llamado Stark [65], y para el caso de un campo magnético es llamado efecto Zeeman [66].

También está presente el efecto de la estructura fina e hiperfina en donde una interacción entre electrones, y entre electrones y nucleones provoca subdivisiones adicionales dando lugar a un  $\Delta\omega$  adicional, estas subdivisiones son comunmente llamadas componentes de la estructura fina o hiperfina. La estructura hiperfina es más predominante en átomos pesados o con un número atómico considerablemente alto. También se encuentran presentes efectos adicionales como autoabsorción en donde un fotón emitido por un átomo puede ser absorbido por otro átomo. Este fotón puede ser absorbido como una contribución de la línea espectral original así como el resultado de un decaimiento por radiación a un nivel más bajo en energía o a través de una desexcitación colisional del átomo receptor, el resultado de este proceso de re-absorción dentro de la fuente de luz, reduce la intensidad de la línea espectral proporcionalmente más en el centro de la línea que en los alrededores, alterando así el perfil de la línea y haciendo que esta parezca ensanchada. Otros factores que contribuyen al perfil de línea ensanchada son los efectos instrumentales, como rendijas finitas, efectos de difracción, aberraciones ópticas y poder de resolución finita del detector.

Desde el punto de vista de absorción de fotones emitidos por otros átomos, estos átomos no están aislados pero si están agrupados en pares por campos de radiación, es decir, que un fotón emitido por un átomo puede ser absorbido por algún otro átomo cayendo a un nivel apropiado más bajo, o éste puede inducir la emisión de un fotón por otro átomo en un nivel excitado apropiado. Esta absorción y emisión inducida disminuye el tiempo de vida de los átomos en el estado excitado por debajo de los tiempo de vida naturales, resultando en un correspondiente ensanchamiento por resonancia de líneas espectrales, según lo manifiesta la ecuación (43). Por otro lado una excitación o des-excitación colisional por electrones o por otros átomos en la fuente de luz, puede también reducir de forma significativa el tiempo de vida de cada estado, llevando también a un ensanchamiento de los niveles de energía y de las líneas espectrales. Desde un punto de vista clásico, estas colisiones pueden ser consideradas como una interrupción del tren de onda de radiación lo que resulta en un ensanchamiento del espectro de Fourier. Ambos ensanchamientos, el colisional y por resonancia aumentan el perfil de línea mediante el factor  $\gamma$

que indica la mitad del ancho de la línea a la mitad del máximo HWHM en la ecuación (37), en uno o dos ordenes de magnitud al del ancho natural.

## 2.5. Técnicas Espectrales para la Caracterización de Plasmas

Los primeros análisis de plasmas en general utilizando la radiación espectral emitida, fueron llevados a cabo hace aproximadamente 70 años. Es importante hacer mención que uno de los principales grupos pioneros en este campo fue la Escuela de Física Utrech en Holanda, bajo la dirección de L.S. Ornstein, quién comenzó a mediados de 1920 con diagnóstico espectroscópico sistemático de flamas a altas temperaturas y arcos de carbón libres de flamas, llevando a cabo también estudio de cantidades espectroscópicas y modelos de plasmas. Miembros de esta famosa escuela produjeron un gran número de publicaciones, comúnmente en conjunto con tesis de Ph.D., determinando numerosas probabilidades de transición atómica, las cuales incluían el primer y, algunas veces, el segundo espectro de varios elementos químicos [67, 68, 69, 70]. También preguntas básicas tales como la existencia del equilibrio termodinámico local LTE en fuentes de arco [68], incluyendo la validez de la ecuación de ionización de Saha [69], y desarrollando técnicas de diagnóstico para determinar temperaturas y densidad del número de partículas [67].

Se desarrollaron muchas técnicas espectroscópico para la caracterización de plasmas por medio de sus temperaturas y densidades electrónicas, así como técnicas interferométricas y dispersión láser. Estos métodos o técnicas han sido probadas y estudiadas alcanzando cierta madurez, también han sido discutidas y revisadas en la literatura disponible [71, 72], presentándose algún desarrollo adicional en años recientes. En la tabla No.1 se muestran los métodos más frecuentemente utilizados para la determinación de la temperatura ( $T_{ex}$ : temperatura de excitación,  $T_e$ : temperatura electrónica) y la densidad electrónica ( $N_e$ ) en plasmas a bajas temperaturas, en esta tabla se especifican los requerimientos básicos para el estudio del plasma, tales como la condición de equilibrio termodinámico local LTE; además de otra información atómica necesaria, como ser la probabilidad de transición atómica  $A_{ba}$  (relativa y absoluta), el factor continuo de Biberman  $\zeta(\lambda, T)$  el cual es función de la longitud de onda  $\lambda$  y la temperatura  $T$ ; también información como el Ancho a la Mitad del Máximo (HWHM) Stark para una línea espectral aislada. Se muestra también una columna con observaciones explicando y aclarando ciertos requerimientos, y una última columna haciendo referencia a artículos científicos o libros, en donde estos métodos son ampliamente descritos.

Es conveniente aclarar la diferencia entre temperatura de excitación  $T_{ex}$  y temperatura electrónica. Esta diferencia radica en que la temperatura electrónica se define como la temperatura de los electrones libres, y la temperatura de excitación corresponde al parámetro que describe la población de átomos en un nivel de energía excitado, y que es descrita por una distribución

de Boltzmann. Ambas temperaturas coinciden cuando las colisiones entre partículas y electrones gobiernan la dinámica de excitación para niveles electrónicos. Para los átomos esto resulta incorrecto si la radiación tiene un efecto significativo en la despoblación de niveles.

Método	Parámetro medido en el plasma	Requisitos en el plasma	Información principal necesaria	Observaciones	Referencias
Plot de Boltzmann o método de la pendiente	$T_{ex}$	LTE parcial	$A_{ba}^{rel}$	Transiciones de probabilidad relativa para un gran número de líneas.	[71, 73]
Razón de intensidad de dos líneas de la misma especie (método del par de líneas).	$T_{ex}$	LTE parcial	$A_{ba}^{rel}$	Para obtener buenos resultados es necesario contar con valores precisos de $A_{ba}^{rel}$ , y la diferencia entre los niveles de energía debe ser grande.	[72, 73]
Razón de línea a continuo	$T_e$	LTE parcial	$A_{ba}^{rel}, \zeta(\lambda, T)$	Su aplicación es limitada, ya que $\zeta(\lambda, T)$ no es suficientemente precisa, excepto para H, He y Ar.	[72, 73]
Mitad de ancho Doppler	$T_{gas}$	Distribución Maxwellian para átomos	–	Requiere alta resolución instrumental; otro mecanismo de ensanchamiento puede tomarse en cuenta, y no debe ser dominante.	[71, 72, 73]
Razón de intensidad entre una línea de una especie neutra a una iónica (de estados de ionización consecutivos).	$T, N_e$	LTE total	$A_{ba}$	Uno o dos parámetros ( $T$ o $N_e$ ) deben ser determinados de forma independiente.	[71, 72]
Mitad de ancho Stark	$N_e$	Distribución Maxwelliana para electrones.	$\Delta\lambda_{1/2}^s(N_e, T)$	Se requiere valor aproximado de la temperatura.	[71, 73]

Tabla 1: Métodos espectrales más utilizados en el diagnóstico de plasmas

### 2.5.1. Condición de Equilibrio Termodinámico Local LTE

El equilibrio termodinámico (TE) corresponde a un estado en el cual todas las especies químicas (átomos neutros, moléculas, iones, electrones) contenidos en un volumen determinado, son considerados con la misma temperatura o la misma distribución de velocidades para cada especie presente en el mismo volumen correspondiente a la misma temperatura  $T$ . En el caso de equilibrio termodinámico, son válidas las siguientes relaciones: distribución de Maxwell, distribución de Boltzmann, y ecuación de ionización de Saha.

En equilibrio térmico, el estado de un gas es especificado únicamente por su temperatura  $T$ , a través de las relaciones de equilibrio de la mecánica estadística:

- La distribución de velocidades de las partículas libres esta dada por una distribución Maxwelliana.
- Los estados de excitación e ionización en el gas estan dados por las ecuaciones de Saha-Boltzmann [74].
- La razón entre los coeficientes de absorción y emisión está dada por la función de Planck (Ley de Kirchhoff) [75].
- La intensidad específica  $I_\nu$  es isotrópica e independiente de la geometría del medio, y de la composición química de la materia. Por lo tanto para número de onda  $\sigma$  dado,  $I_\nu$  debe ser solo función de  $T$ , la cual es dada por la función de Planck [76].

$$I_\nu = B_\nu(T) = \frac{8\pi hc\sigma^3}{e^{hc\sigma/k_B T} - 1} \quad (63)$$

Para el caso de una *distribución Maxwelliana de velocidades*, es conveniente considerar un gas idealizado, en donde los átomos se mueven libremente dentro de un contenedor en reposo, y en donde se presentan algunas colisiones en las cuales existe un intercambio de energía entre los átomos, bajo un ambiente térmico. Las especies químicas en este contexto, hace referencia a un gas de partículas (átomos o moléculas), y se asumen que el sistema de especies químicas alcanza el equilibrio termodinámico. Bajo esta condición de equilibrio térmico TE, la probabilidad de que un elemento químico de masa  $m$  a una temperatura  $T$  en el contexto de la temperatura cinética, tenga una velocidad entre  $v$  y  $v + dv$  esta dada por

$$f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} 4\pi v^2 dv \quad (64)$$

Esta distribución puede ser caracterizada en términos de la velocidad más probable, la cual corresponde al máximo valor o modo de  $f(v)$ ,  $df(v)/dv = 0$ , tal que:

$$v_o = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = 12.85 \sqrt{\frac{T}{10^4 A}} \quad (65)$$

Dado en  $km/s$ , en donde  $A$  corresponde al peso atómico del elemento químico bajo condiciones de temperatura cinética  $T$  [60]. Ya que los átomos en un gas bajo condiciones de equilibrio termodinámico TE colisionan entre ellos, sus electrones pueden ser enviados a niveles de energía

superiores, siempre y cuando durante la colisión se intercambie la energía necesaria para llevar a cabo esta excitación (excitación colisional), o en un caso más extremo la colisión puede provocar la ruptura del enlace con el núcleo atómico de uno o más electrones (ionización). En este sentido desde un punto de vista estadístico, la probabilidad de que el átomo se encuentre en un nivel de energía superior o estado excitado  $b_1$  o  $b_2$ , es:

$$P_{b_1} \sim e^{-E_{b_1}/k_B T} \quad P_{b_2} \sim e^{-E_{b_2}/k_B T} \quad (66)$$

En donde  $E_{b_1}$  y  $E_{b_2}$  corresponden a las energías de los dos estados [19]. La razón entre estas probabilidades es:

$$\frac{P_{b_2}}{P_{b_1}} = \frac{g_{b_2}}{g_{b_1}} e^{(E_{b_1} - E_{b_2})/k_B T} \quad (67)$$

En donde  $g_{b_1}$  y  $g_{b_2}$  son las degeneraciones de los estados  $E_{b_1}$  y  $E_{b_2}$ , respectivamente. Para el caso de una gran cantidad de átomos, la razón de estas probabilidades debe ser la misma así como la razón de las cantidades de átomos o densidad de partículas de una especie dada, en los dos niveles de energía.

$$\frac{N_{b_2}}{N_{b_1}} = \frac{g_{b_2}}{g_{b_1}} e^{(E_{b_1} - E_{b_2})/k_B T} \quad (68)$$

La cual corresponde a la *ecuación de Boltzmann*. Resulta interesante expresar la densidad de partículas  $N_i$  del  $i$ -ésimo nivel, como una función de la densidad total relativa de toda la suma de niveles  $\sum_i N_i = N$ . Utilizando (68), es posible obtener:

$$N_i = N \frac{g_i}{Z(T)} e^{-E_i/k_B T} \quad (69)$$

En donde  $T$  corresponde a la temperatura promedio de los electrones en el  $i$ -ésimo nivel de energía, y  $Z(T)$  es la función de partición, la cual describe las propiedades estadísticas de un sistema en equilibrio termodinámico. Esta función se define como:

$$Z(T) = \sum_j g_j e^{-E_j/k_B T} \quad (70)$$

Considerando ahora el caso de dos iones  $i$  e  $i + 1$ , para el mismo elemento, el potencial de ionización  $\chi_i$  corresponde a la energía necesaria para ionizar  $i$  desde el estado base, y los pesos estadísticos de los estados base de los dos iones son:  $g_i$  y  $g_{i+1}$ , respectivamente. Las densidades iónicas de las dos especies en  $cm^{-3}$ , son  $n_i$ ,  $n_{i+1}$ , siendo la densidad electrónica  $n_e$ . Mediante la ecuación de ionización de Saha es posible relacionar todas estas cantidades partiendo de la

estadística de Maxwell-Boltzmann sobre un volumen conteniendo especies iónicas y atómica, en equilibrio termodinámico.

$$\frac{N_e N_i}{N_a} = \frac{2g_i}{g_a} \left( \frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\chi/k_B T} \quad (71)$$

Esta expresión se define como la ecuación de Saha para el estado base, relacionando el número de partículas en el estado base  $N_a$  para especies neutras, y el número de partículas en el primer estado ionizado  $N_i$ . En caso de relacionar cualesquiera de dos estados de ionización consecutivos, es necesario tener en cuenta las siguientes relaciones

$$\frac{N_{a-base}}{N_a} = \frac{g_{a-base}}{Z_a(T)} \quad \frac{N_{i-base}}{N_i} = \frac{g_{i-base}}{Z_i(T)} \quad (72)$$

Permitiendo definir formalmente la *ecuación de Saha*

$$\frac{N_e N_{i+1}}{N_i} = \frac{2Z_{i+1}}{Z_i} \left( \frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\chi/k_B T} \quad (73)$$

Esencialmente la ecuación de Saha es solo una extensión de la ecuación de Boltzmann a estados continuos. Como en el caso de la distribución de Maxwell, la función de Saha es solo dependiente de la temperatura del gas en equilibrio termodinámico. Considerando el proceso en el cual un átomo es ionizado desde su nivel fundamental, resultando en un ión y un electrón libre moviéndose con velocidad  $v$ .

Con relación a la Ley de Kirchhoff es posible definir la relación entre el coeficiente de emisión  $\epsilon_\lambda$  y el coeficiente de absorción  $a_\lambda$ , esta relación está dada por la función fuente  $S_\lambda$ , de la siguiente forma:

$$S_\lambda = \frac{\epsilon_\lambda}{a_\lambda} = \frac{N_b A_{ba}}{N_a B_{ab} - N_b B_{ba}} \quad (74)$$

Utilizando las relaciones de Einstein (27) y (28), se tiene:

$$a_\lambda = \frac{h\nu}{4\pi} N_a B_{ab} (1 - g_a N_b / g_b N_a) \phi(\lambda) \quad (75)$$

En donde  $\phi(\lambda)$  corresponde a la densidad de energía irradiada por unidad de longitud de onda. Luego se tiene

$$S_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^3} \left( \frac{g_b N_a}{g_a N_b} - 1 \right)^{-1} \quad (76)$$

La ecuación (76) es la Ley de Kirchhoff generalizada. Este tratamiento puede ser más claro en [77] Es posible identificar uno de los casos interesantes de estas ecuaciones, en el caso de emisión térmica en condición de equilibrio termodinámico TE, en donde se cumple que

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{g_a}{g_b} e^{hv/k_B T} \quad (77)$$

Tal y como se expresó en la ecuación (68), en esta caso las expresiones (75) y (76) quedan expresadas como:

$$a_\lambda = \frac{hc}{4\pi\lambda} N_a B_{ab} (1 - e^{-hc/k_B T \lambda}) \phi(\lambda) \quad (78)$$

$$S_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^3} [e^{hc/k_B T \lambda} - 1]^{-1} = B_\lambda(T) \quad (79)$$

En otras palabras, si los componentes de la materia (átomos emisores y receptores) están en equilibrio termodinámico TE, la razón entre los coeficientes de absorción y emisión, corresponde a la función de Planck  $B_\lambda(T)$ . Un concepto clave es el Equilibrio Termodinámico Local (LTE por sus siglas en inglés), si el sistema no se encuentra bajo esta condición la definición de la temperatura podría ser difícil de definir. El Equilibrio Termodinámico Local significa que sobre las escalas de tiempo en interés todos los grados de libertad del sistema están en equilibrio con cada uno de los demás. Esta consideración es de mucha importancia ya que significa que podemos describir un volumen de aire sabiendo la temperatura y presión. Una característica importante de un sistema en equilibrio termodinámico local LTE, es la validez de la Ley de Kirchhoff a un valor local de la temperatura punto por punto.

### 2.5.2. Intensidad de líneas espectrales

La intensidad en un línea espectral emitida por una fuente de radiación, está directamente relacionada por la densidad, número de átomos o iones presentes. Dada una expresión para la irradiancia en términos de la energía emitida por unidad de espacio angular

$$I_{ba} = \frac{N_b A_{ba} h\nu}{2\pi} \quad (80)$$

La cantidad  $I_{ba}$  es la densidad de radiación en  $W/cm^2 \cdot sr$ ,  $N_b$  es el número de iones o átomos en el estado excitado. En la fuente de radiación varias colisiones u otros procesos podrían ser responsables de entregar la energía necesaria para lograr estados excitados  $E_b$ , cuando en el sistema de átomos esta energía de excitación es alcanzada, la relación entre  $N_a$  y  $N_b$  en equilibrio

térmico está dada por la ecuación de Boltzmann (68). Utilizando (70), es posible reexpresar la ecuación (80) como

$$I_{ba} = \frac{N}{Z(T)} g_b A_{ba} h\nu e^{-E_b/k_B T} \quad (81)$$

### 2.5.3. Temperatura Electrónica

Para calcular la temperatura de excitación o temperatura electrónica bajo una condición de equilibrio termodinámico, uno de los métodos es mediante la relación espectral línea-línea [72, 73], tal y como se expone en el cuadro No.1. Pero también un gráfico tipo Boltzmann puede ser utilizado para la medición de la temperatura electrónica. Partiendo de la ecuación (81), la intensidad de la línea espectral puede ser descrita como:

$$I_{ba} = \frac{Nhc}{Z} \frac{g_b A_{ba}}{\lambda_{ba}} e^{-E_b/k_B T} \quad (82)$$

En donde  $N$ ,  $h$ ,  $c$  y  $Z$  son los mismos para todas las líneas atómicas, re expresando esta relación se tiene:

$$\left( \frac{I_{ba} \lambda_{ba}}{g_b A_{ba}} \right) \left( \frac{Z}{Nhc} \right) = -\frac{E_b}{k_B T} \quad (83)$$

$$\ln \left( \frac{I_{ba} \lambda_{ba}}{g_b A_{ba}} \right) + \ln \left( \frac{Z}{Nhc} \right) = -\frac{1}{k_B T} E_b \quad (84)$$

Con la ecuación (84), es posible graficar

$$y = \ln \left( \frac{I_{ba} \lambda_{ba}}{g_b A_{ba}} \right) \quad \wedge \quad x = E_b \quad (85)$$

De forma tal que la pendiente de la recta sea  $m = -1/k_B T$ . Este es uno de los métodos más ampliamente utilizados dentro del análisis espectroscópico [71, 73]. Sin embargo, la determinación de la temperatura electrónica  $T_e$  se ve limitada en precisión debido a la cercanía en energía de las dos líneas emitidas por el átomo o ion. Aplicaciones de este método requieren mediciones de la intensidad relativa de un número de líneas con varios niveles de energía superior  $E_b$ , y el conocimiento de los valores de  $A_{ba}$  correspondientes. Para obtener mejor precisión, las energías de excitación deben ser dispersadas sobre un rango de energía significativo, y los valores de  $A_{ba}$  deben ser conocidos con buena exactitud. Con la disponibilidad de valores aceptables de las probabilidades de transición, este método es aplicable para el caso de varias especies atómicas, tanto para átomos neutros como para iones, y solamente bajo una condición de LTE. La temperatura obtenida corresponde a la temperatura de excitación,  $T_{ex}$ . Si la densidad electrónica

en el plasma fuente es muy baja, la condición LTE no se considera válida dentro del rango de las energías  $E_b$  consideradas. Sin embargo, en este caso el plot de Boltzmann no representará una línea recta sino una curvatura.

#### 2.5.4. Densidad Electrónica

Existen tres métodos que se reportan en la literatura para determinar de forma aproximada la densidad electrónica  $n_e$  en un plasma, los principios son basados en la consideración de un equilibrio termodinámico local (LTE). Estos métodos son: método de ensanchamiento Stark (StB) [78, 79, 80], método de corrimiento Stark (StS) [81, 82, 83] y el método que utiliza la ecuación de Saha-Boltzmann (SBE) [84, 85, 86].

Sin embargo uno de los métodos más ampliamente utilizados es mediante la medición del ensanchamiento FWHM Stark de las líneas de Balmer para el átomo de Hidrógeno, y el uso de una relación para el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) derivado de la teoría del ensanchamiento Stark

$$\Delta\lambda_{1/2}^S = 2.50 \times 10^{-9} \alpha_{1/2} N_e^{2/3} \quad (86)$$

$\Delta\lambda_{1/2}^S$  está dado en Amstrongs ( $\text{\AA}$ ).  $\alpha_{1/2}$  es el parámetro a la mitad de ancho, el cual se encuentra tabulado por Kepple y Griem [87], o puede ser derivado de las tablas de Vidal [88]. El valor de  $\alpha_{1/2}$  depende débilmente de la densidad y temperatura electrónica, por lo que una iteración en  $N_e$  y un valor estimado de la temperatura son necesarios para la aplicación de esta técnica. La ventaja de utilizar las líneas de Balmer para el átomo de hidrógeno, se deriva del hecho que el ensanchamiento por efecto Stark es para una densidad electrónica dada mucho mayor que los comparados de las líneas observables de otros elementos. Adicionalmente, líneas inferiores en la serie de Balmer son muy intensas al solo agregar un pequeño porcentaje de gas hidrógeno en el plasma, sin observar efectos de autoabsorción. La mejor línea a utilizar en este método es la  $H_\beta$  a 486.13 nm, en la cual a una densidad electrónica de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , presenta un FWHM de aproximadamente 9.5  $\text{\AA}$  y a una densidad de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  un FWHM de 2.0  $\text{\AA}$ . Cuando se considera el caso de líneas diferentes a la serie de Balmer, los fenómenos de corrimiento y ensanchamiento por efecto Stark pueden ser también considerados para el caso atómico e iónico.

Para el caso de un perfil por efecto Stark en líneas de átomos neutros, la forma y corrimiento de la línea del plasma aislada y ensanchada no hidrogenoide, son principalmente determinados por impacto electrónico con el átomo radiante y una pequeña contribución de microcampos eléctricos generados esencialmente por iones estáticos en el plasma. El efecto Stark cuadrático debido a campos cuasiestáticos que corren los niveles de energía superior e inferior en una cantidad que dependen de la intensidad instantánea del campo local. La distribución de los campos en el

plasma permite dispersar estos corrimientos provocando que la línea espectral proveniente del átomo neutro esté asimétricamente ensanchada. El parámetro  $A$  (que en la literatura se designaba como  $\alpha$ ), tabulado por Griem [89] es una medición del efecto de ensanchamiento ionico en el ancho de la línea en comparación con el ancho por impacto electrónico. Cálculos numéricos extensivos realizados por Griem [89] muestran cuantitativamente que el ensanchamiento por impacto electrónico es la contribución dominante al ensanchamiento por átomos neutros mientras que la contribución por ensanchamiento ionico es típicamente de alrededor del 10 % del ancho total de la línea. El perfil de una línea para un átomo neutro en una aproximación cuasiestática para iones, es descrito por la siguiente expresión [90].

$$j_{A,R}(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{W(\beta)d\beta}{1 + (x - A^{4/3}\beta^2)^2} \quad (87)$$

Donde  $W(\beta)$  es la función de distribución de microcampo de Holtsmark [90, 91],  $x$  es descrito por  $x = (\lambda - \lambda_o - d_e)/w_e$ , siendo  $\lambda_o$  la longitud de onda central de la línea no perturbada,  $d_e$  es el corrimiento electrónico,  $d_t$  es el corrimiento total y  $w_e$  es el parámetro de impacto electrónico a la mitad de ancho mitad del máximo (HWHM). Para un gran número de perfiles de línea, Griem [92] encontró que el FWHM Stark -  $w_t$  de los perfiles de línea puede ser expresado dentro de una aproximación ionica cuasiestática como función de  $w_e$ ,  $A$  y  $R$ , Tal que

$$w_t(N_e, T_e) \cong 2w_e(T_e) [1 + gDA_N(T_e)] N_e \times 10^{-16} \text{cm}^{-3} \quad (88)$$

$$d_t(N_e, T_e) \cong [d_e(T_e) \pm 2.0g_1DA_N(T_e)w_e(T_e)] N_e \times 10^{-16} \text{nm} \quad (89)$$

Donde:

$$g = 1.75(1 - 0.75R), \quad g_1 = g/1.75, \quad A_N(T_e) = A(T_e)N_e^{1/4} \times 10^{-4}$$

$$R = 8.99 \times 10^{-2} N_e [\text{cm}^{-3}]^{1/6} T_e [\text{K}]^{-1/2} \leq 0.8$$

$$0.05 \leq A(T_e)N_e [\text{cm}^{-3}]^{1/4} 10^{-4} \leq 0.5$$

Donde  $w_e(T_e)$ ,  $d_e(T_e)$  y  $A(T_e)$  son valores a la mitad de ancho mitad máximo (HWHM) por impacto electrónico, corrimiento electrónico y parámetro de ensanchamiento iónico, a una densidad de  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ , valores tabulados para algunos espectros [89].  $D$  representa el parámetro dinámico iónico ( $D \approx 1$ ) en caso de elementos pesados. El parámetro de blindaje de Debye  $R$  es definido como la razón de la media entre la distancia inter-iónica  $\rho_o$  y el radio de Debye  $\rho_D$ . Para valores de  $A$  más grandes que 0.5 las componentes prohibidas comienzan a entrecruzarse significativamente, y el efecto Stark lineal comienza a ser importante, mientras que  $A < 0.05$  significa que la interacción cuadrupolar deberá ser tomada en cuenta. Otras consideraciones tales como el caso que la forma de la línea espectral en su ancho y corrimiento puede ser afectado por el blindaje de Debye

Para el caso de un perfil por efecto Stark en líneas de especies iónicas, es posible calcular valores teóricos del ancho completo a la mitad del máximo,  $w_t$  y corrimiento  $d_t$  en el caso de líneas provenientes de átomos una vez ionizados, utilizando las siguientes ecuaciones

$$w_t(N_e, T_e) \cong 2w_e(T_e)N_e10^{-17} \quad (90)$$

$$d_t(N_e, T_e) \cong d_e(T_e)N_e10^{-17} \quad (91)$$

Donde  $w_e(T_e)$  y  $d_e(T_e)$  son los parámetros de impacto electrónico a la mitad de ancho y corrimiento electrónico en Angstroms, a una densidad electrónica  $N_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente. En este caso el ensanchamiento iónico se estima como despreciable. Esta omisión de la contribución iónica, la cual es usualmente del orden de varios porcentajes para líneas iónicas, podría ser fácilmente justificada para la mayoría de las aplicaciones. Siguiendo un enfoque semiclásico para primeros espectros, desde el Li hasta el Ca se encuentran disponibles en la literatura [89]. En el caso en el cual valores teóricos para anchos y corrimiento por impacto electrónico no estén disponibles, es posible considerar:

- Líneas espectrales de átomos una vez ionizados: es posible utilizar la ecuación semi-empírica [93] para estimar los valores de  $w_e$  y  $d_e$
- Líneas espectrales de átomos más de una vez ionizados: es posible utilizar la ecuación semiclásica simplificada (Eq 526 en [89]) para  $w_e$
- Líneas espectrales de átomos una y más veces ionizados: es posible utilizar ecuaciones semi-empíricas modificadas [39, 40] para  $w_e$  y  $d_e$ , y un enfoque de aproximación por trayectoria clásica [94] para  $w_e$

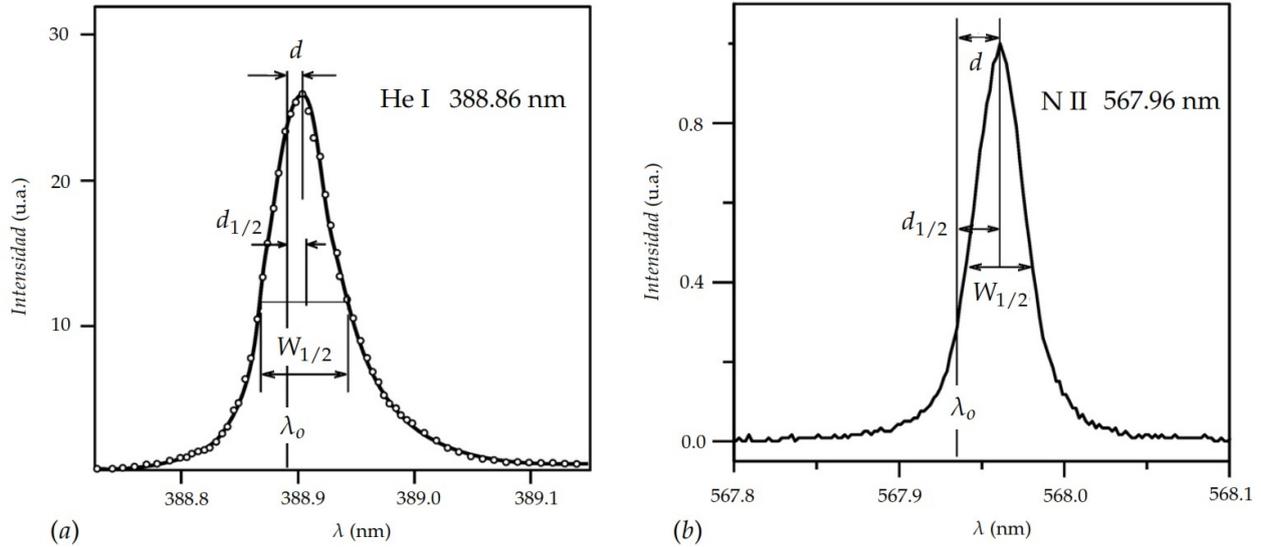


Figura 9: Típico perfil de línea por ensanchamiento Stark. (a) Línea espectral de especie atómica neutra y (b) Línea espectral de especie positivamente iónica. [4]

Para ilustrar el perfil y corrimiento por efecto Stark de una línea espectral atómica y positivamente iónica, la Figura 9 muestra dos ejemplos típicos, una forma asimétrica de la línea espectral es característica en especies atómicas (Figura 9a), esta asimetría se presenta usualmente hacia longitud de onda más altas con respecto a la longitud de onda no perturbada  $\lambda_0$ , pero en algunos casos puede ser de forma opuesta. Este efecto depende de la disposición de los niveles de energía que se someten a la perturbación por efecto Stark. Este grado de asimetría depende de los parámetros de ensanchamiento iónico  $A$  y  $N_e$ . En el corrimiento en el pico de una línea asimétrica,  $d$  no es igual al corrimiento del ancho de la línea  $d_{1/2}$ . La línea iónica presenta dispersión simétrica en un perfil lorentziano. En el caso del perfil de la Figura 9b, el corrimiento Stark de la mitad de ancho a la mitad del máximo (HWHM)  $d_{1/2}$ , es igual al corrimiento  $d$  desde la longitud de onda central no perturbada  $\lambda_0$ . En los plasmas inducidos por láser, la consideración de la condición LTE es basada en el hecho de que el tiempo de las colisiones características es mucho menor que el tiempo característico del decaimiento radiativo. En este escenario, es válido asumir que el ensanchamiento por efecto Stark es el mecanismo de ensanchamiento dominante en este tipo de plasmas, en comparación con otros mecanismos tales como ensanchamiento natural o Doppler.

Mediante la aplicación de la ecuación de Saha-Boltzmann bajo una consideración LTE, es posible utilizar las intensidades relativas de diferentes grados de ionización para un mismo elemento, y poder así determinar una expresión alternativa para la medición de la densidad electrónica. Preliminarmente es necesario encontrar la relación entre intensidades del par de líneas espectrales partiendo de la ecuación (81) para dos transiciones en dos estados de ionización consecutivos,

como se expone en la Figura 10.

$$\frac{I_{qp}}{I_{rs}} = \frac{A_{qp}\nu_{qp} \left( \frac{N_{z+1}}{Z_{z+1}(T)} \right) g_q e^{-E_q/k_B T}}{A_{rs}\nu_{rs} \left( \frac{N_z}{Z_z(T)} \right) g_r e^{-E_r/k_B T}} = \frac{g_q A_{qp} \lambda_{rs} N_{z+1} Z_z(T)}{g_r A_{rs} \lambda_{qp} N_z Z_{z+1}(T)} e^{(E_r - E_q)/k_B T} \quad (92)$$

Donde los sub-índices  $z$  y  $z + 1$  en el número total de estados  $N$  y la función de partición  $Z(T)$ , corresponden a especies atómicas o neutras y a especies iónicas, respectivamente. Por otro lado la razón entre la población atómica e iónica de estados de ionización consecutivos, es posible mediante la ecuación de Saha (73)

$$\frac{N_{z+1} Z_z(T)}{N_z Z_{z+1}(T)} = \frac{2}{n_e} \left( \frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\chi_i/k_B T} \quad (93)$$

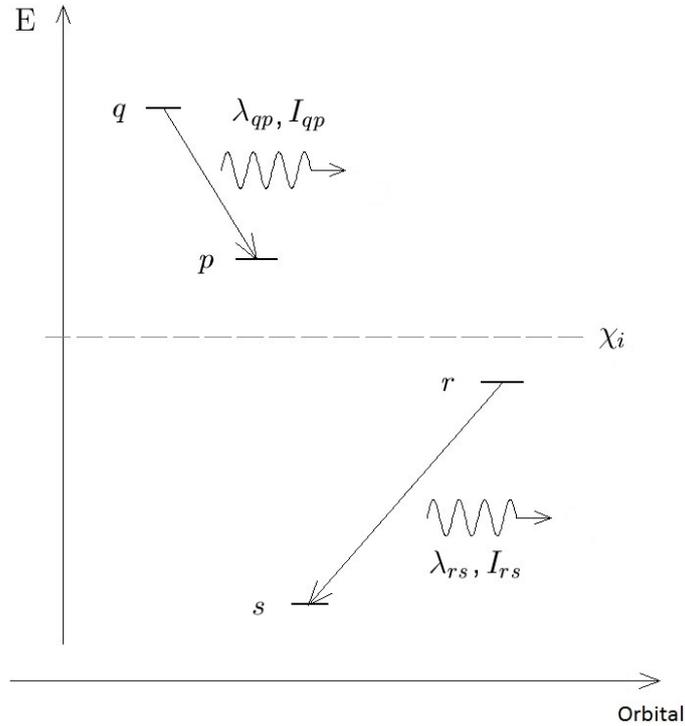


Figura 10: Emisiones entre dos transiciones en diferentes estados de ionización,  $\chi_i$  corresponde a la energía de ionización entre los dos estados  $p$  y  $r$

Utilizando las ecuaciones (92) y (93), es posible obtener la siguiente expresión:

$$n_e = \frac{2g_q A_{qp} I_{rs} \lambda_{rs}}{g_r A_{rs} I_{qp} \lambda_{qp}} \left( \frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_r - \chi_i - E_q}{k_B T}} \quad (94)$$

Donde  $n_e$  corresponde a la densidad electrónica en  $cm^{-3}$ ,  $m_e$  corresponde a la masa del electrón,  $g_q$  y  $g_r$  corresponden a los pesos estadísticos de los niveles superiores  $q$  y  $r$  respectivamente,  $A_{rs}$  y  $A_{qp}$  corresponden a los coeficientes de probabilidad de transición espontánea de Einstein,  $T$  corresponde a la temperatura electrónica o de excitación, y  $\chi_i$  corresponde a la energía de ionización entre los estados  $r$  y  $p$ . En el método de Saha-Boltzmann solo es necesario conocer la intensidad de dos líneas de emisión en estados de ionización consecutivos, además de la temperatura  $T$ , la cual generalmente se obtiene mediante el plot de Boltzmann. Los demás parámetros son constantes para un conjunto de líneas de emisión, y están disponibles en diferentes bases de datos para casi todas las prominentes líneas de emisión [95]. Un simple cálculo de propagación de errores revela que si la intensidad obtenida, probabilidades de transición y la temperatura  $T$ , presentan todos una incertidumbre porcentual entre el 15 % y 30 %, el valor obtenido de  $n_e$  por este método de Saha-Boltzmann presentará un error aproximado entre el 65 % y 80 %. Esto muestra claramente la no popularidad de este método [96].

## 2.6. La Técnica LIBS

Espectroscopía de Ruptura Inducida por Láser (LIBS por sus siglas en inglés) es una técnica de la espectroscopía atómica de emisión la cual utiliza pulsos láser focalizados de alta energía para provocar excitación óptica en una muestra. La interacción entre la radiación láser y la muestra permite crear un plasma compuesto de especies químicas ionizadas, la emisión luminosa del plasma puede generar señales espectrales sobre la composición química para distintas muestras en estado sólido, líquido o gaseoso, dependiendo de la composición de la muestra. La técnica LIBS puede proporcionar un análisis químico *in situ* fácil y rápido, con razonable precisión, límites de detección y costo. Adicionalmente, no es necesaria la preparación de la muestra, lo cual permite ser adecuada para una amplia gama de aplicaciones. Una de las primeras demostraciones de plasmas generados por láseres en sólidos fue realizada por Maker, Terhune y Savage en 1963 [97]. Desde entonces, este fenómeno ha sido estudiado y aplicado en un amplio rango de materiales (sólidos, líquidos y gases) y en varios campos (física, química, medio ambiente y otros).

### 2.6.1. Descripción general

Durante los últimos años, se han observado considerables progresos en diferentes y versátiles aplicaciones de LIBS, incluyendo evaluación remota de materiales en plantas nucleares, análisis geológico en exploraciones espaciales, diagnóstico arqueológico de objetos, difusión metálica en celdas solares, entre otros [98]. En la actualidad la técnica LIBS es considerada una atractiva y efectiva metodología cuando se requiere un análisis químico a nivel atómico rápido y completo. El entendimiento de la física de plasmas en LIBS es esencial para lograr la optimización de las mediciones espectrales. Si la energía aplicada a los átomos de una muestra es suficientemente alta (superando el potencial de ionización), los electrones pueden fácilmente desligarse de los átomos

produciendo electrones libres e iones positivos (cationes). En principio el electrón libre es el más externo con respecto al núcleo, por presentar el menor potencial de ionización, pero a más altas energías es posible desligar más electrones por encima del segundo potencial de ionización, tercero, y así. Los cationes a su vez pueden emitir fotones en el proceso de recombinación (los cationes absorben un electrón libre en un proceso llamado transición libre de ligadura), o en el proceso de desexcitación (los cationes y electrones pierden energía debido al proceso cinético o transición libre-libre).

El plasma inducido por la interacción del pulso láser con la muestra emite luz que consiste en líneas discretas, bandas y un continuo superpuesto. Estas líneas espectrales que caracterizan la composición de la muestra, presentan tres principales particularidades: longitud de onda, intensidad y perfil, estos parámetros dependen tanto de la estructura de los átomos emisores como del entorno de la muestra. Por otro lado, la intensidad y perfil de las líneas dependen fuertemente de las condiciones ambientales del átomo emisor. Por ejemplo, para el caso de plasmas de bajas densidades, el ensanchamiento natural y el ensanchamiento Doppler domina la forma de las líneas espectrales. En el caso de plasmas de altas densidades, los átomos en el plasma son afectados por campos eléctricos debido a electrones con altas velocidades y al lento movimiento de iones, estos campos eléctricos provocan una separación y corrimiento en los niveles de energía atómicos, provocando el ensanchamiento de las líneas de emisión, en donde su intensidad y perfil cambian. Como se mencionó anteriormente, este efecto es conocido como efecto Stark [89], efecto que domina el perfil de línea en plasmas densos. Este ensanchamiento con otros diferentes parámetros espectrales son útiles para caracterizar el plasma mediante la temperatura electrónica y densidad electrónica bajo condiciones de LTE. Si el láser utilizado es un láser de femtosegundos, los procesos no térmicos dominan la ionización, el pulso es tan corto que no permite inducir efectos térmicos. En el caso de metales sólidos, la ausencia de efectos térmicos genera un cráter con bordes altamente definidos sin fundición o materia depositada, como se observa en la Figura 11a.

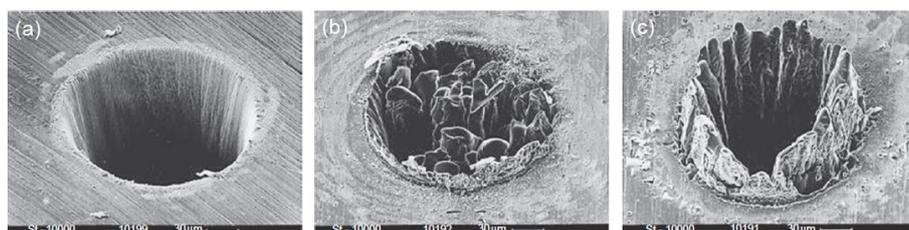


Figura 11: Fotografías de un SEM para una ablación de un pulso láser en una lámina de acero de 100  $\mu\text{m}$ . Cráter generado para pulsos de (a)200 fs. (b)80 ps. (c)3.3 ns [5].

Los efectos inducidos por un láser de nanosegundos, son distintos. El tiempo de calentamiento de la red electrónica es de alrededor de  $10^{-12}$  s, mucho más pequeño que el tiempo del pulso. Este

escenario permite provocar efectos térmicos que dominan el proceso de ionización, brevemente la energía del láser derrite y vaporiza la muestra (Figura 11c) y la temperatura incrementa la cantidad de átomos ionizados.

Durante el proceso de creación del plasma, una parte del pulso láser interactúa con la superficie del plasma la cual será absorbida o reflejada permitiendo la no ionización de material adicional en la muestra, este efecto se denomina apantallamiento del plasma, y depende fuertemente de las condiciones ambientales (gases circundantes o una condición de vacío), y condiciones experimentales (irradiancia y longitud de onda del láser) [99, 100], este efecto permite recalentar el plasma, así como aumentar el tiempo de vida y tamaño del mismo. El siguiente paso es crítico para la adquisición espectral, debido a que el plasma genera emisiones atómicas durante el proceso de enfriamiento. Después de la ignición el plasma continuará expandiéndose y enfriándose, al mismo tiempo que su temperatura y densidad electrónica cambian. Este proceso depende de la masa ablacionada, tamaño del cráter, energía del láser y condiciones ambientales. Si el plasma es inducido en vacío, se genera un proceso de expansión adiabática de la pluma de plasma, permitiendo que la expansión de este material ablacionado pueda ser descrita por las ecuaciones de Euler de la hidrodinámica [101]. Si el medio que rodea el plasma es un gas o un líquido la expansión de la pluma comprimirá los alrededores produciendo ondas de choque. Bajo este escenario la pluma del plasma es una combinación de átomos e iones tanto del material vaporizado como del gas ambiental. La expansión de las ondas de choque puede ser descrita por la teoría de Sedov [6, 102]. Un método para mejorar el desempeño, es utilizar un láser de femtosegundos para ablacionar la muestra, y un láser de nanosegundos o picosegundos para recalentar la muestra en estado plasma [103]. En forma resumida, la Figura 12 muestra las tres etapas del tiempo de vida de un plasma-láser.

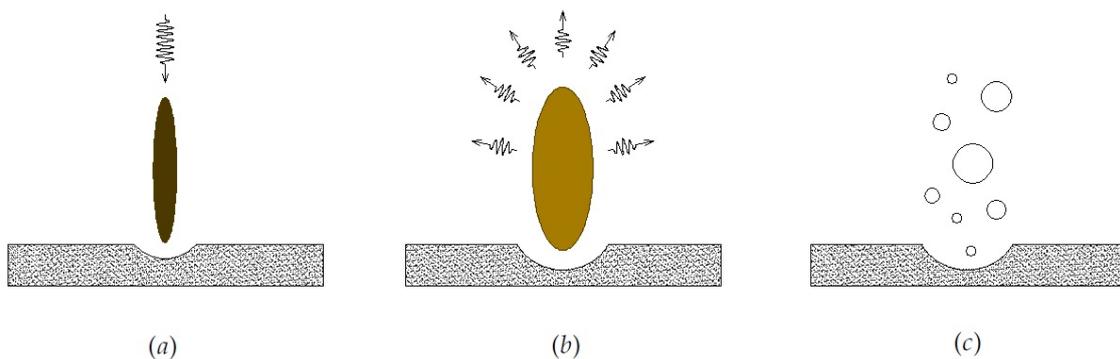
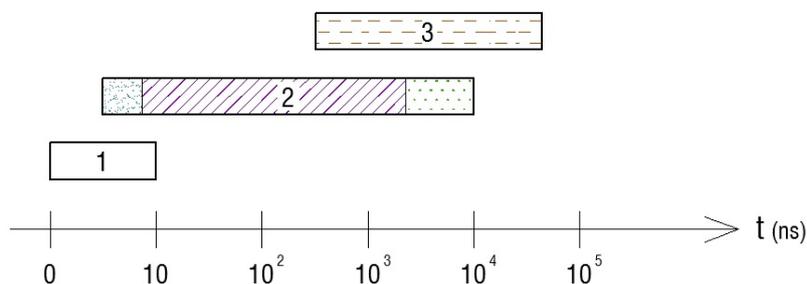


Figura 12: Etapas de vida del plasma-láser (a) ignición del plasma, (b) Expansión y enfriamiento del plasma, (c) eyección de partículas y condensación [6]

En la Figura 13 es posible visualizar el diagrama temporal para el proceso de evolución del plasma-láser. Las líneas de emisión de especies atómicas pueden ser ocultas por una radiación de

continuo, la cual es causada por dos procesos: el primero es debido a radiación por recombinación, en donde el electrón pasa del estado libre hacia uno de los niveles dentro de un ión y continua en cascada hasta llevar a un ión al estado base. El otro efecto es debido a la radiación por Bremsstrahlung, el cual se relaciona mediante un proceso de transición libre-libre por pérdida de energía cinética del electrón en la presencia del campo de un ión, durante este proceso de desaceleración el electron emite fotones de diferentes longitudes de onda, dependiendo tanto de la energía inicial como de la pérdida de energía. Esta radiación de continuo puede fácilmente ocultar picos de emisión atómica, por lo que este efecto de interferencia espectral ineludible, debe ser minimizado en el proceso de registro o adquisición de datos espectrales de la radiación emitida por el plasma. Tal efecto puede apreciarse en los espectros de la Figura 14 [7], donde se aprecia una disminución del continuo a la vez de una mejor definición de las líneas espectrales a medida que evoluciona el plasma.



1. Pulso Láser (Láser Nd-YAG) 2. Formación y decaimiento del plasma 3. Ventana de observación

Figura 13: Etapas de la evolución de un plasma para una fuente láser con pulsos de nanosegundos. Las tres regiones en la etapa 2 representan los procesos de iniciación: emisión iónica, atómica, y emisión molecular, respectivamente. El tamaño de la ventana de observación en la etapa 3 se puede elegir dependiendo del interés del experimento, siempre y cuando se cuente con el detector apropiado.

Este efecto de emisión de continuo depende de la temperatura y densidad del plasma, cuyos parámetros son muy altos en los estados iniciales del plasma, especialmente durante el proceso de ignición. Por esta razón, el control temporal del sistema LIBS debe generar un tiempo de retardo adecuado en la ventana de adquisición evitando esta radiación de continuo. Para el plasma inducido por láser pulsado de nanosegundos, aparece una emisión continua durante la pulso y dura varios cientos de nanosegundos. La emisión de iones también domina en el rango de los nanosegundos. La emisión de líneas atómicas y moleculares se produce después de aproximadamente un microsegundo. Las líneas de emisión molecular aparecen en tiempos posteriores, y provienen de la recombinación de especies en el plasma [6]. Dentro de la ventana de adquisición, posterior a la emisión del continuo, los estados siguientes en la vida del plasma son caracterizados por alta temperatura y densidad electrónica, estos parámetros permiten obtener una mejor emisión de líneas iónicas.

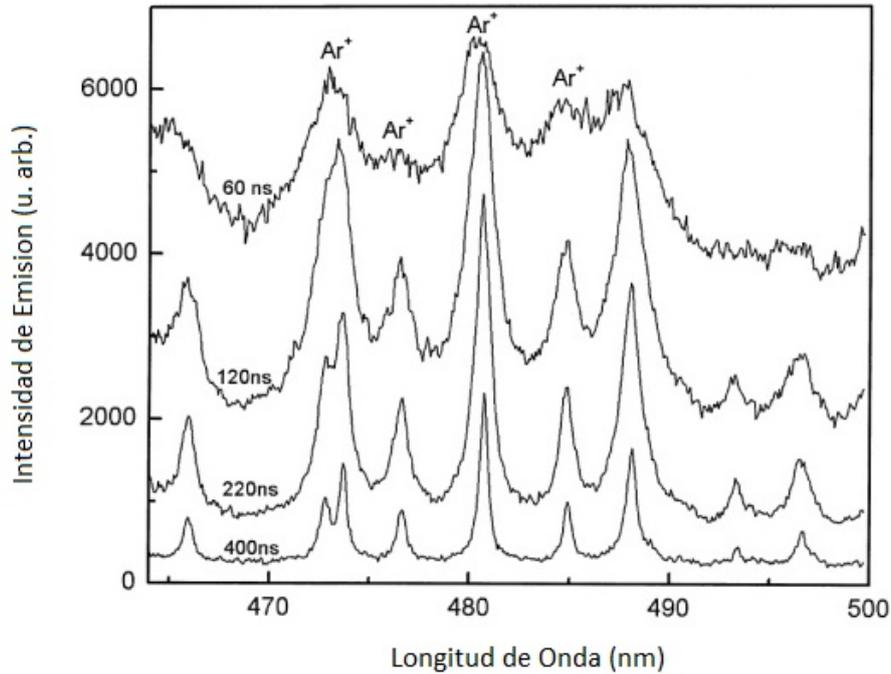


Figura 14: Evolución espectral de un plasma-laser de Argón en ventanas de 60 ns, 120 ns, 220 ns y 400 ns [7].

En la Figura 15 se muestra una configuración experimental básica para la técnica LIBS en donde se muestran sus principales componentes, como ser: un láser pulsado de alta energía (usualmente en el rango de los nanosegundos), cuya radiación es dirigida hacia la superficie de la muestra, esta energía luminosa vaporiza la muestra e induce el plasma, el espectrómetro permite difractar la luz obtenida del plasma mediante un simple o complejo sistema óptico con el objetivo de obtener la información espectral, en donde la luz es detectada utilizando dispositivos tales como: tubos fotomultiplicadores (PMT por sus siglas en inglés), arreglo de fotodiodos (PDA por sus siglas en inglés), o dispositivos de carga acoplada (CCD por sus siglas en inglés). Finalmente, la adquisición del espectro de emisión es procesada mediante un computador para un análisis completo. Una configuración LIBS con registro temporal preciso por una ICCD (LIBS resuelta en tiempo, TRELIBS), permitirá adquirir espectros a distintos tiempos de evolución del plasma, en cuyo análisis espectral se seleccionan aquellos con mejor señal e información relevante. [104, 105].

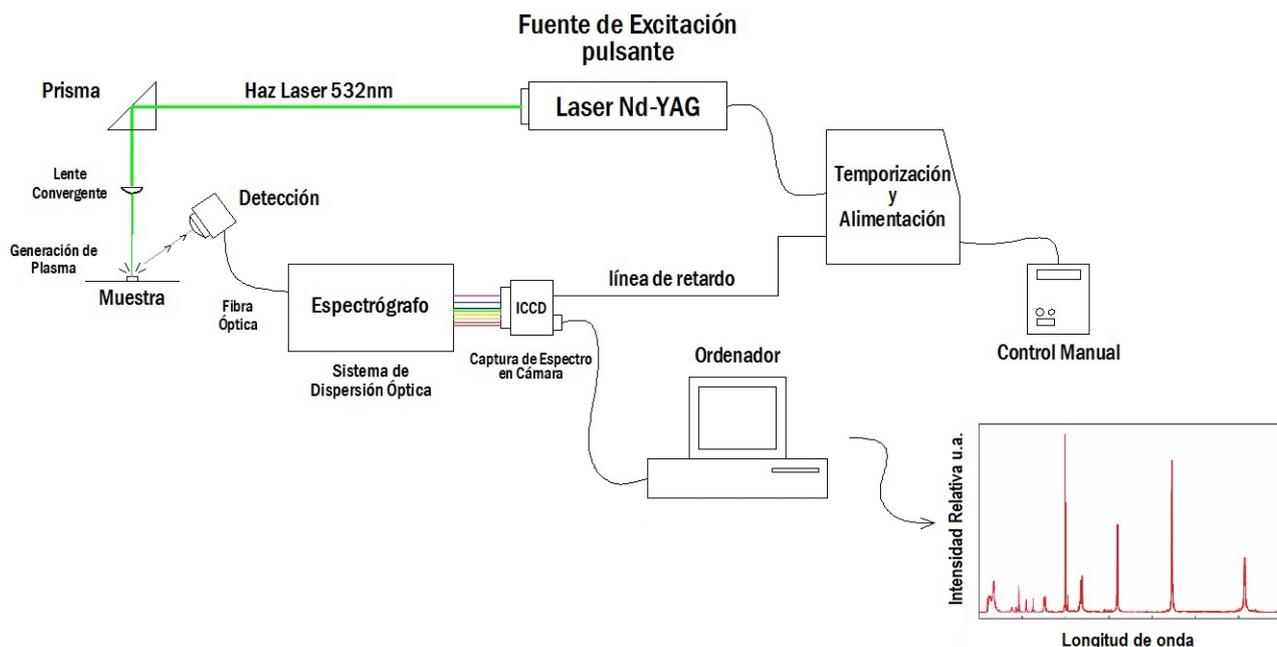


Figura 15: Configuración experimental básica de la técnica LIBS para la generación y análisis del plasma-láser

La selección del láser junto con la selección de un sistema espectrómetro-detector, control de tiempo y condiciones ambientales controladas, pueden determinar el éxito o fracaso del experimento. El principal dispositivo en LIBS es el láser, este es el responsable de entregar la energía necesaria para inducir el plasma y determina las características del plasma. Los principales parámetros relacionados con el láser, son: el tiempo de duración del pulso, la energía por pulso, longitud de onda y número de pulsos por ráfaga. La longitud de onda del láser influye en dos principales aspectos: la interacción del láser y el material de la muestra (energía de absorción), y la evolución y propiedades del plasma (interacción entre el material y el plasma), cuando la energía del fotón incidente resulta ser más alta que la energía de ligadura de los electrones, ocurre el proceso de fotoionización haciendo que los efectos no térmicos sean más importantes. Por esta razón el comportamiento del plasma depende de la longitud de onda en configuraciones LIBS que utilizan pulsos láser de nanosegundos. En el proceso de generación del plasma, puede presentarse un fenómeno llamado Bremsstrahlung inverso, en el cual los electrones libres ganan energía del láser durante las colisiones entre átomos e iones, parte del haz láser de nanosegundos recalienta el plasma, lo que permite incrementar el tiempo de vida del plasma, la intensidad, pero también la radiación del continuo.

El láser más común en LIBS es el láser pulsado Nd:YAG (granate de yitrio y aluminio dopado con impurezas de neodimio), estos lasers vienen en versiones compacta, pequeños, confiables y fáciles de operar en un rango amplio de energías, que los hace ideales para la generación de plasmas-laser y la implementación de la técnica LIBS. El modo fundamental de este láser es en

1064 nm con un ancho de pulso entre 6 ns y 15 ns. Este tipo de láser permite generar armónicos a 532 nm, 355 nm y 266 nm, los cuales son menos energéticos, pero presentando pulsos más cortos (entre 4 ns y 8 ns). La frecuencia fundamental y primer armónico son los más utilizados en LIBS. Los parámetros de energía relacionados con la interacción entre el material y el láser, son la fluencia (energía por unidad de área,  $\text{J}/\text{cm}^2$ ), y la irradiancia (energía por unidad de área y tiempo  $\text{W}/\text{cm}^2$ ). El proceso de ablación (fusión, sublimación, erosión, explosión, etc.) presenta diferentes umbrales de fluencia. El efecto en los cambios en la energía del láser está relacionado con la longitud de onda y tiempo del pulso, por lo que resulta difícil analizar los efectos de la energía por si solos, pero en general la masa ablacionada y la tasa de ablación incrementa con la energía del láser. Los niveles de umbral típicos para gases, están alrededor de  $10^{11} \text{ W}/\text{cm}^2$ , y de  $10^{10} \text{ W}/\text{cm}^2$  para el caso de líquidos, sólidos y aerosoles [104].

La radiación de continuo en el plasma es alrededor de 400 ns para láseres UV, y de varios microsegundos para láseres de IR. La longitud de onda del láser puede afectar la selección del tiempo de retardo, y el tiempo de integración (ventana de adquisición), siendo estos parámetros esenciales en la optimización de la razón señal-ruido. La optima selección del tiempo de retardo y ventana de adquisición puede ser exitosa optimizando la razón de la señal- ruido así como la repetibilidad de este parámetro. Para láseres de Nd:YAG a la frecuencia fundamental con una densidad de potencia aproximada de  $2 \text{ GW}/\text{cm}^2$ , el mejor ajuste entre una desviación estándar relativamente baja (R.S.D.), y una alta relación señal-ruido, es encontrado a un retardo aproximado de  $6 \mu\text{s}$ , con un tiempo de integración de  $15 \mu\text{s}$  [106]. Sin embargo tanto el tiempo de retardo como la ventana de observación se encuentran en general en el orden de los microsegundos.

La adecuada selección de los tiempos de retardo y ventana de observación permite garantizar la ausencia de autoabsorción y la aparición de una mayor cantidad de especies atómicas neutras. Esta selección de tiempos ha sido utilizada en varios trabajos realizados en LIBS para muestras sólidas [107, 108]. La Figura 16 muestra un diagrama en tiempo para el método de resolución temporal en la técnica LIBS. Las señales de la lámpara de flash y el Q-switch en el láser pulsado Nd:YAG se utilizan para sincronizar la captura de la radiación emitida por el plasma con una cámara o dispositivo de carga acoplada intensificada (ICCD por sus siglas en inglés). La radiación de la flash lamp corresponde al bombeo óptico sobre el medio activo, este bombeo óptico se hace mediante una lámpara de xenón para láseres Nd:YAG pulsados. El Q-switch permite producir pulsos de energía extremadamente cortos en tiempo. En el caso de LIBS es necesaria la sincronización entre el pulso del láser y la lectura en un osciloscopio de la señal de sincronización, esta sincronización puede ser respecto a un canal que recibe una señal o mediante el trigger o señal externa de disparo. La señal del trigger o disparo para sincronización se hace mediante la salida del Q-Switch del generador de pulsos o disparos en la fuente de alimentación del láser de Nd:YAG, a través de un cable coaxial de bajo ruido.

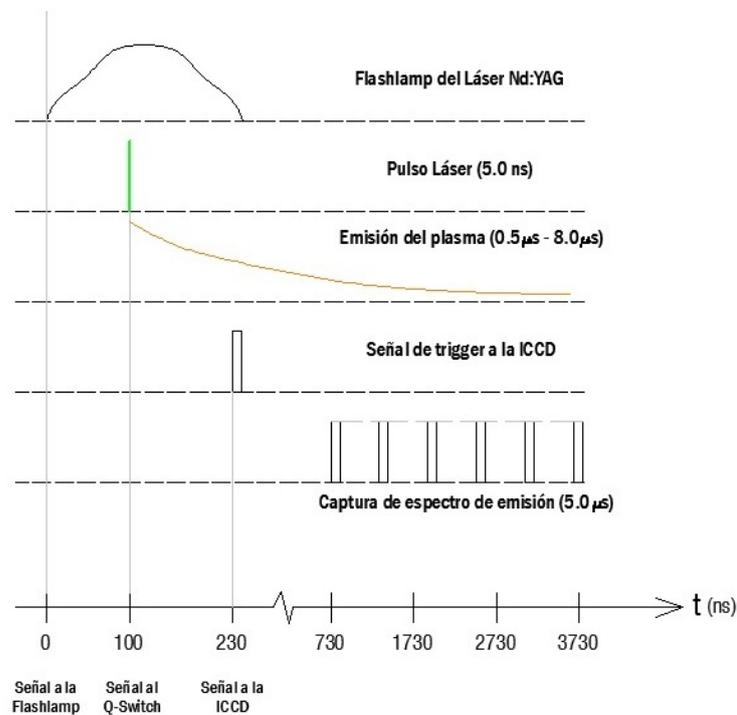
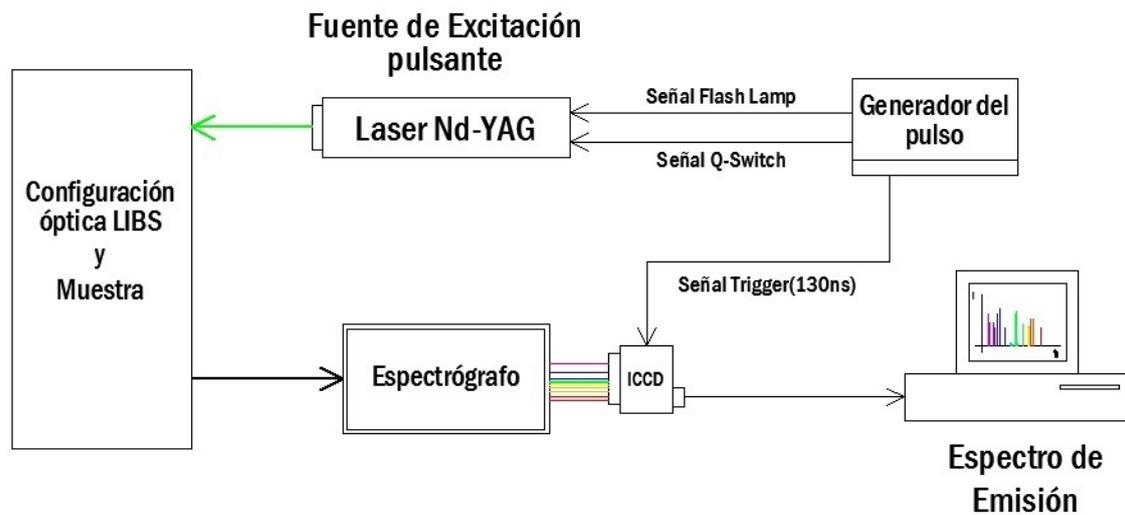


Figura 16: Diagrama de configuración para el método de resolución temporal en LIBS

El espectrómetro o espectrógrafo es un dispositivo que permite difractar la luz emitida por el plasma, existen diferentes diseños según el sistema óptico del mismo, como ser: Littrow, Paschen-Runge, Echelle, Czerny-Turner y otros [109, 110]. En la Figura 17 se muestra una configuración Czerny-Turner la cual es la más común en la aplicación de la técnica LIBS. Los espectrógrafos en esta configuración se componen de una abertura de entrada, dos espejos cóncavos y una red de difracción por reflexión. La luz pasa por la rendija de entrada y alcanza el primer espejo

que permite colimar la luz dirigiendola hacia la red, la luz es reflejada a diferentes ángulos dependiendo de su longitud de onda, el segundo espejo focaliza la luz en el plano focal de la rendija de salida, donde el detector es posicionado.

En años recientes, el espectrógrafo Echelle ha sido utilizado muy extensivamente [111]. Muchos espectrómetros y espectrógrafos han sido desarrollados para su uso en astronomía, algunos de ellos utilizan un Echelle como elemento dispersor principal. Varios dispositivos Echelle han sido construidos para ser utilizados principalmente en astronomía solar, el más famoso es el espectrógrafo Echelle de Tousey [112], con el cual se puede obtener un excelente espectro solar en el rango de 2200 Å a 3500 Å. La teoría general de una red Echelle fue discutida por Harrison [113] y Rense [114]. En el presente trabajo se presentarán solo algunos importantes resultados. Un diagrama esquemático de un Echelle en un montaje Littrow, se muestra en la Figura 18.

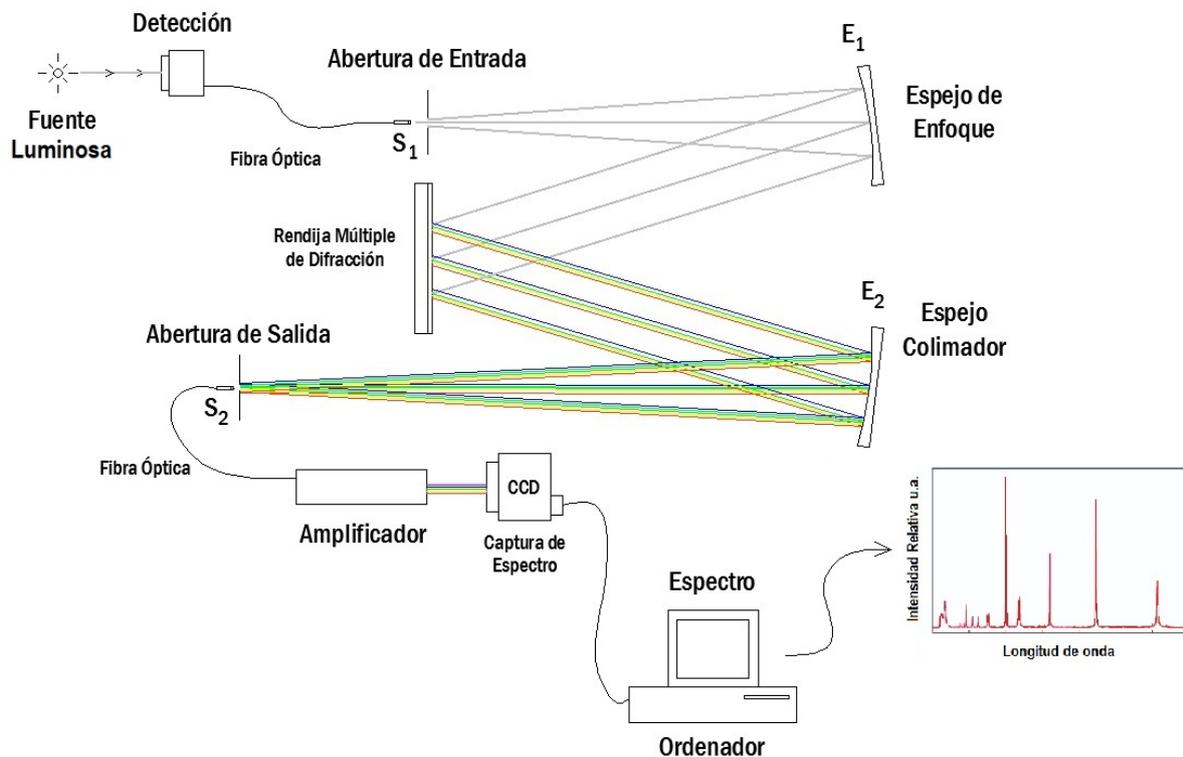


Figura 17: Diagrama de un espectrómetro en configuración Czerny-Turner, junto con los componentes ópticos y detección, capturando el espectro de una fuente excitada.

La configuración Littrow es una geometría especial en el cual el ángulo de la inclinación del paso o ángulo *blaze* es seleccionado para que el ángulo de difracción y de incidencia sean idénticos. Para una red de difracción por reflexión, significa que el haz difractado es reflejado de regreso en la misma dirección del haz incidente, como en la Figura 18, los haces son perpendiculares a la superficie del paso y por lo tanto paralelos a la normal de la superficie del paso, logrando así mantener una configuración Littrow  $i \simeq \theta \simeq \alpha$ .

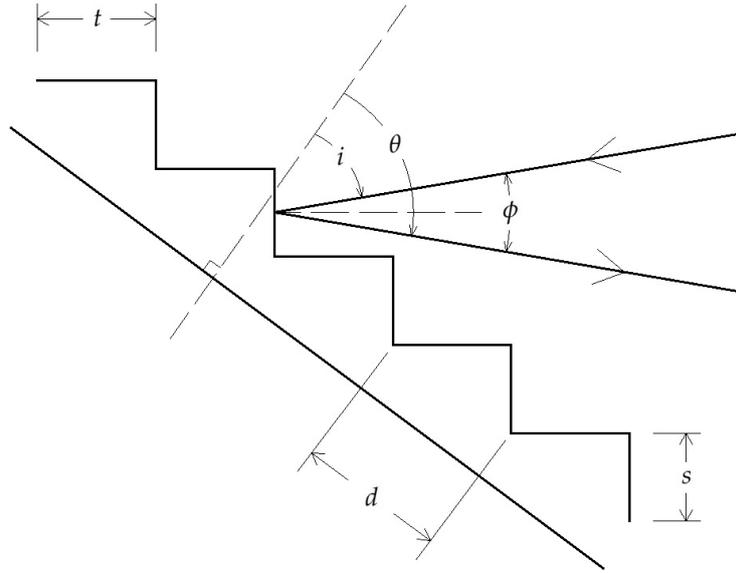


Figura 18: Diagrama esquemático de un Echelle en un montaje Littrow,  $i$  y  $\theta$  son los ángulos de incidencia y difracción respectivamente, medidos desde la normal de la superficie de la rendija. El ancho del ranurado es  $s = d \cdot \cos(i)$  y su profundidad es  $t = d \cdot \sin(i)$ . El ángulo de desviación  $\phi = \theta - i$  es pequeño.

Según la Figura 18, la ecuación que describe su funcionamiento es

$$\begin{aligned} m\lambda &= d[\sin(i) + \sin(\theta)] = t[1 + \cos(\phi)] - s \cdot \sin(\phi) \\ &= 2d\sin(i) \quad (\text{para pequeños } \phi) \end{aligned} \quad (95)$$

Donde  $m$  corresponde al orden de difracción,  $d$  es el espaciado de la ranura,  $i$  y  $\theta$  son los ángulos de incidencia y difracción respectivamente, medidos desde la normal. La dispersión angular está dada por

$$\frac{\delta\theta}{\delta\lambda} = \frac{m}{d\cos(\theta)} = \left(\frac{2}{\lambda}\right) \tan(i) \quad (96)$$

Siendo el poder resolvente

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda} = mN = \left(\frac{2Nd}{\lambda}\right) \sin(i) = \left(\frac{2W}{\lambda}\right) \sin(i) \quad (97)$$

Donde  $N$  es el número total de ranuras, y  $Nd = W$  es el ancho de la rendija Echelle. Las ecuaciones (96) y (97) muestran claramente que la dispersión angular y el poder resolvente pueden incrementarse al aumentar el ángulo  $i$  o ángulo de incidencia. Al ver la ecuación (96) resulta interesante que la dispersión angular solo depende de  $i$ , y no de  $m$  y  $d$ . Para tomar ventaja

de este hecho, es necesario contar con una rendija de difracción con un blaze alto, la cual puede ser utilizada para ángulos de incidencia grandes. Esta es una de las principales características de las redes Echelle. Las redes Echelle tienen ángulos típicos de  $60^\circ$  y espaciamiento de  $10 \mu m$ , a diferencia de las redes de difracción comunes, las cuales se utilizan comúnmente en el primer orden de difracción, la red Echelle es utilizada para órdenes mucho más altos en ciertos ángulos de inclinación entre el haz incidente y el plano de la red Echelle. En referencia a la Figura 19, este comportamiento dispersivo es descrito por

$$m\lambda = d [\text{sen}(\alpha + i) + \text{sen}(\alpha - \theta)] \cos(\gamma) \quad (98)$$

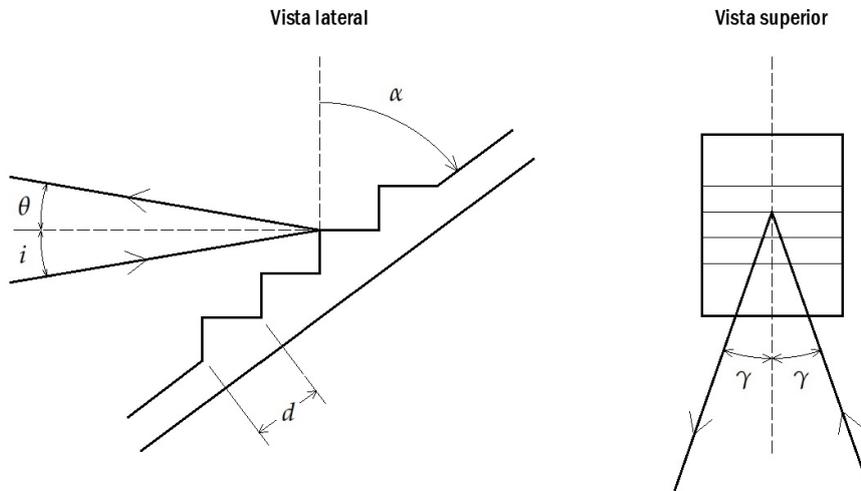


Figura 19: Principales parámetros de la red Echelle

Siendo la dispersión angular

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos(\gamma) \cos(\alpha - \theta)} \quad (99)$$

En este tipo de configuración resulta también necesario separar los órdenes de difracción utilizando una segunda red de baja dispersión o un prisma, permitiendo generar un orden espectral en 2D o echellograma, como se observa en la Figura 20

El espectrógrafo Echelle utiliza una red de difracción colocada en un ángulo grande, produciendo una alta dispersión en un rango corto de longitudes de onda, debido a que los órdenes de difracción están espacialmente combinados, se requiere de un prisma para poder separarlos. Los órdenes de difracción están apilados verticalmente en un plano focal, es por esta razón que los dispositivos Echelle necesitan un detector bidimensional. Cada porción vertical del detector

contiene una parte del espectro y el software compone el espectro completo. En la Figura 21 se observa una configuración Echelle.

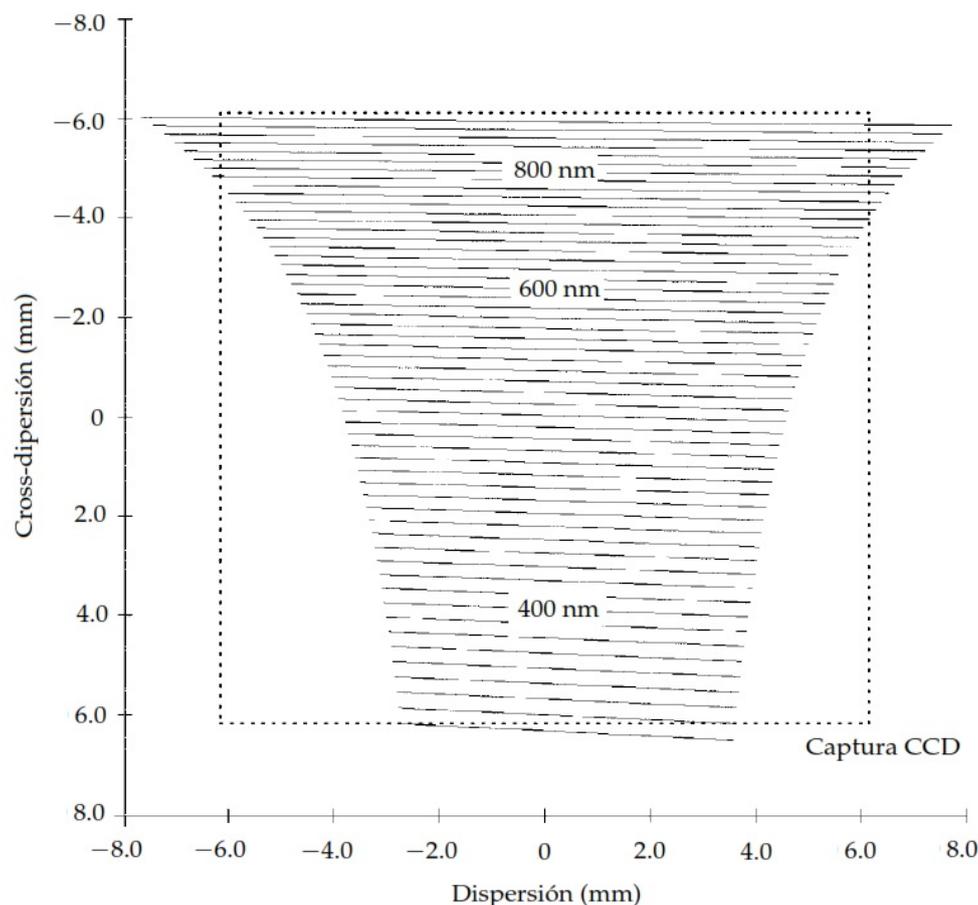


Figura 20: Echellograma típico [8]

Diferentes tipos de detectores son utilizados en LIBS, dependiendo de la aplicación. Por ejemplo para medir intensidad luminosa sin descomposición espectral, un tubo fotomultiplicador (PMT) o un fotodiodo de avalancha (APD) pueden ser utilizados. Por otro lado, para obtener información espacial en una dimensión, es posible combinar un espectrógrafo y un arreglo lineal de fotodiodos (PDA), o un arreglo intensificado de fotodiodos (IPDA) para mediciones resueltas en el tiempo. Si fuese necesario información espacial en dos dimensiones (como es el caso en los espectrógrafos Echelle), los dispositivos más comunes son: dispositivos de carga acoplada (CCD por sus siglas en inglés), o intensificados (ICCD). Un detector CCD entrega una menor señal de ruido de fondo, sin embargo los dispositivos ICCD mejoran la relación señal-ruido resultando muy adecuados en el caso de detección resuelta en el tiempo utilizando ventanas de observación de hasta el orden de los picosegundos.

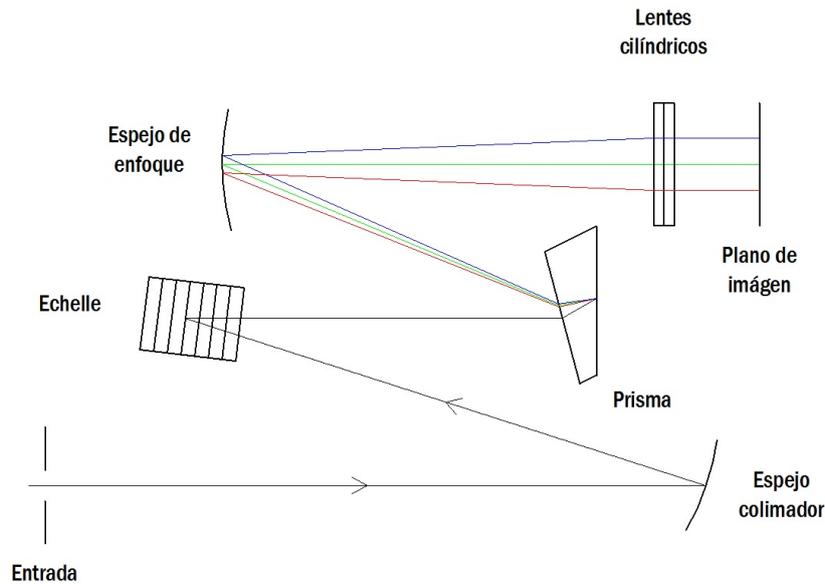


Figura 21: Diagrama esquemático de una configuración óptica Echelle

### 2.6.2. Ablación láser de materiales sólidos

Cuando la luz del láser es absorbida por un sólido, ocurre una gran variedad de procesos físicos y químicos, algunos de los cuales conllevan al calentamiento de la muestra. Bajo esta situación de interacción radiación-sólido, se puede producir además, vaporización de la muestra que contiene especies químicas excitadas o ionizadas, electrones libres, así como material particulado (ablación). Otra consecuencia que se da es un cambio de fase de la muestra. 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 supone que parte de la energía que incide en la superficie se transforma en calor, el cual eleva la energía de los electrones en 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.

Considerando que el tiempo de relajación electrónica del sólido ionizado toma algunos picosegundos (e incluso nanosegundos), se pueden definir dos regímenes distintos de interacción [115]:

- El régimen de pico ( $10^{-12}$  segundos) y nanosegundos ( $10^{-9}$  segundos), donde la duración del pulso es mayor al tiempo de relajación electrónica en el material. En este caso, existe la posibilidad de acoplar energía en forma de “calor” en la vecindad del volumen de ablación, provocando que el material se funda y una parte de éste se evapore generando una nube

de ablación que sale expulsada de la zona de interacción. Este tipo de radiación genera daños colaterales significativos en el material (transformaciones en la vecindad de la zona irradiada) de tipo térmico y mecánico.

- El régimen de femtosegundos ( $10^{-15}$  segundos), donde la duración del pulso es más corta que el tiempo de relajación electrónica. En este caso, el pulso láser se extingue antes de que la energía óptica transformada en “calor” se propague más allá del volumen de interacción [116, 117]. De esta forma la energía queda confinada en el material, generando una nube de ablación de manera instantánea y con ello, la acción de fuerzas de Coulomb producirán la expulsión del material ionizado de una forma más efectiva que en el caso de pico y sobre todo nanosegundos, minimizando los daños colaterales.

Para el caso de pulsos de nanosegundos, gracias a la nube de ablación generada por la vaporización del material irradiado, en el transcurso de los primeros pico o nanosegundos, existirá un “apantallamiento” (reflexión y absorción) en la nube de ablación de una parte del pulso lo cual impedirá depositar la totalidad de la energía del pulso en la muestra. Esto afectará la eficiencia del proceso de ablación, además de incrementar las posibilidades de inducir daño colateral.

En el contexto de procesamiento de materiales por ablación usando láseres pulsados, la fluencia es uno de los parámetros más importantes a determinar. Para su definición, partimos de la expresión para el campo eléctrico de un pulso láser con perfil gaussiano:

$$E(r, t) = E_o e^{i\omega t - r^2/w^2 - t^2/\tau^2} \quad (100)$$

Donde  $E_o$  es la amplitud del campo eléctrico,  $w$  es el radio de la cintura del haz,  $\tau$  es la duración del pulso (FWHM),  $\omega$  es la frecuencia de oscilación del campo eléctrico,  $r$  es el radio transversal medido desde el centro del haz, y  $t$  es la variable temporal. La irradiancia es la cantidad de energía óptica por unidad de tiempo por unidad de área, medida en un instante de tiempo  $t$  en un punto del espacio. Ésta se puede escribir como:

$$I_r(r, t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} E(r, t) E^*(r, t) \quad (101)$$

Donde  $\varepsilon$  y  $\mu$  son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética del medio respectivamente y  $E^*$  es el conjugado del campo eléctrico. Sustituyendo la ecuación (100) en la ecuación (101) se tiene que la irradiancia asociada a un pulso Gaussiano estará dada por:

$$I_r(r, t) = \frac{E_o^2}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} e^{-2r^2/w^2 - 2t^2/\tau^2} = I_o e^{-2r^2/w^2 - 2t^2/\tau^2} \quad (102)$$

Donde:

$$I_o = \frac{E_o^2}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \quad W/m^2 \quad (103)$$

Ahora bien, la fluencia por pulso se define como la cantidad total de energía contenida en el pulso distribuida sobre la sección transversal del haz. Por lo tanto, la fluencia asociada al pulso láser de la expresión (100) se puede obtener integrando en el tiempo la irradiancia desde  $t = -\infty$  hasta  $t = +\infty$ , es decir, integrado sobre el pulso completo. De esta manera se obtiene que la fluencia para un pulso Gaussiano estará dada por:

$$\begin{aligned} F_p(r) &= \int_{-\infty}^{+\infty} I_r(r, t) dt = I_o e^{-2r^2/w^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2t^2/\tau^2} dt \\ &= E_o^2 \frac{\tau}{2} \sqrt{\frac{\pi\varepsilon}{2\mu}} e^{-2r^2/w^2} = I_o \sqrt{\frac{\pi}{2}} \tau e^{-2r^2/w^2} \end{aligned} \quad (104)$$

Si en lugar de calcular la integral con respecto al tiempo, se hace con respecto al espacio, lo que se obtiene es la potencia instantánea por pulso. De esta manera se tiene que:

$$P(t) = \int_0^{+\infty} I_r(r, t) 2\pi r dr = E_o^2 \frac{\pi w^2}{4} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} e^{-2t^2/\tau^2} = I_o \frac{\pi w^2}{2} e^{-2t^2/\tau^2} \quad (105)$$

Por otro lado, si se lleva a cabo la doble integral, en el tiempo y en el espacio, se obtiene la energía total por pulso:

$$E_{tot} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} I_r(r, t) 2\pi r dr dt = E_o^2 \frac{\pi w^2 \tau}{4} \sqrt{\frac{\pi\varepsilon}{2\mu}} = I_o \left(\frac{\pi}{2}\right)^{3/2} w^2 \tau \quad (106)$$

Es conveniente expresar la fluencia de un pulso  $F_p$  en términos de la energía total  $E_{tot}$  y no en términos del campo eléctrico  $E_o$ ; esto debido a que la energía total por pulso es fácil de medir experimentalmente, lo cual no sucede con la amplitud del campo eléctrico. De la ecuación (106) se tiene que:

$$\frac{2E_{tot}}{\pi w^2} = E_o^2 \frac{\tau}{2} \sqrt{\frac{\pi\varepsilon}{2\mu}} \quad \text{y} \quad \frac{2E_{tot}}{\pi w^2} = I_o \sqrt{\frac{\pi}{2}} \tau \quad (107)$$

Sustituyendo en la ecuación (104), se obtiene finalmente la fluencia por pulso  $F_p$  expresada como:

$$F_p(r) = \left(\frac{2E_{tot}}{\pi w^2}\right) e^{-2r^2/w^2} \quad J/cm^2 \quad (108)$$

Esta definición de fluencia es válida para pulsos y haces Gaussianos. Para la formación de un plasma-láser la fluencia debe exceder cierto valor umbral que se encuentra típicamente del orden de varios  $\text{J}/\text{cm}^{-2}$  para láseres del orden de los nanosegundos. La formación del plasma requiere inicialmente la vaporización del material de la superficie, esta vaporización ocurre cuando la energía depositada en la muestra supera el calor latente de vaporización  $L_v$  [13, 118, 119], la fluencia mínima  $F_{min}$  para la cual no se produce evaporación está dada por:

$$F_{min} = \rho L_v a^{1/2} t_e^{1/2} \quad (109)$$

Donde  $\rho$  es la densidad del material,  $a$  es la difusividad térmica ( $a = K/\rho C_p$ , donde  $K$  y  $C$  son la conductividad térmica y calor específico respectivamente), y  $t_e$  es la duración del pulso láser. La iniciación del plasma sobre la superficie de la muestra comienza con un vapor caliente, y es generado por bremsstrahlung inverso por absorción durante las colisiones entre átomos e iones de la muestra, electrones y especies del gas circundante. Consideraciones teóricas en la producción del plasma y calentamiento han sido discutidas por diversos autores [120, 121]. En el cuadro (2) se muestran los valores de fluencia para algunos elementos metálicos calculados experimentalmente para láseres a diferentes longitudes de onda [13].

Elemento	Longitud de onda del láser		
	Fluencia en $\text{J}/\text{cm}^2$		
	266 nm	532 nm	1064 nm
<b>Al</b>	3.64	1.30	1.01
<b>Ag</b>	5.40	1.58	1.17
<b>Cu</b>	6.45	1.61	1.46
<b>Ni</b>	6.24	2.07	2.01
<b>Fe</b>	3.85	1.56	1.42

Tabla 2: Valores experimentales de fluencia para diferentes láseres a diferentes longitudes de onda, obtenidos por L.M. Cabalín y J.J. Laserna [13]

La ablación láser hace referencia al uso de la energía de la luz láser para remover una porción de una muestra por fusión, sublimación, ionización, erosión y/o explosión. El resultado de la interacción de radiación láser con el sólido, es la formación de un plasma luminoso y la producción de finas partículas. Un apropiado estudio espectral al plasma-láser hace posible la realización de un análisis cualitativo así como cuantitativo.

### 2.6.3. El láser pulsado Nd:YAG

El láser pulsado de Granate de Yitrio y Aluminio Dopado con impurezas de Neodimio, Nd:YAG por sus siglas en inglés, es un láser de estado sólido que es utilizado para diversas aplicaciones y

en distintas áreas o sectores: Medicina (cirugías), Industria (Petroquímicas. Minería), Forense, Ciencias (en Física, Química, Biología a través de LIBS), etc. El láser Nd:YAG es un sistema láser de cuatro niveles, lo que significa que cuatro niveles de energía están involucrados en la acción láser. Este tipo de láseres operan en modo pulsado y en continuo. El láser Nd:YAG genera luz láser comúnmente en la región del infrarrojo cercano a 1064 nm, también emite luz láser a diferentes longitudes de onda incluyendo: 1440 nm, 1320 nm, 1120 nm y 940 nm. La fuente de energía para el bombeo óptico dentro de la cavidad láser permite entregar la energía al medio activo para lograr inversión de población. En láseres Nd:YAG esta energía se encuentra en fuentes de luz como lámparas de arco eléctrico y diodos láser, en el pasado era más común la utilización de lámparas de arco eléctrico o flashtubes debido a su bajo costo, sin embargo ahora es más común utilizar diodos láser como bombeo óptico por su alta eficiencia y bajo costo.

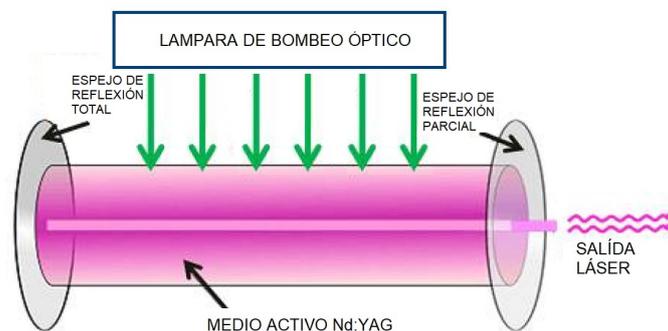


Figura 22: Esquema básico de los componentes del láser Nd:YAG [9]

El medio activo o medio del láser Nd:YAG es hecho de material cristalino sintético (Granate de Yitrio y Aluminio YAG) dopado con un elemento químico (neodimio Nd), los electrones en el nivel más bajo de energía en los iones de neodimio son excitados a estados de energía altos alcanzando una acción lasing en el medio activo. Como se observa en la Figura 22 el cristal Nd:YAG es colocado entre dos espejos, los cuales están ópticamente revestidos de plata, de forma distinta en cada espejo, uno de ellos es completamente revestido de plata y el otro es revestido o recubierto parcialmente de plata, el espejo que es revestido completamente es un espejo completamente reflectante, por otro lado el espejo parcialmente revestido reflejará la mayor parte de la luz láser generada por el medio activo, pero permitirá que una pequeña porción de luz pase a través de él produciendo un haz láser. Este espejo es conocido como espejo parcialmente reflectante.

El bombeo óptico es un proceso en el cual la luz que es irradiada hacia un medio óptico permite la población de estados excitados, para una posterior emisión estimulada de luz coherente de forma espacial y temporal. Esta fue la forma en la cual fenómenos físicos extraños fueron observados en átomos, siendo únicamente capaces de recibir y liberar energía en cantidades bien definidas. Esta observación lleva a la conclusión de que los átomos presentan solamente estados o niveles

de energía discretos. Como se mostró en la sección 2.3.1, cuando la luz es absorbida o emitida se presenta una transición entre niveles de energía (Figura 3), según la ecuación (23) la emisión inducida es mediante la aplicación de campos externos que contengan los fotones encargados de estimular esta emisión de fotones por parte del átomo.

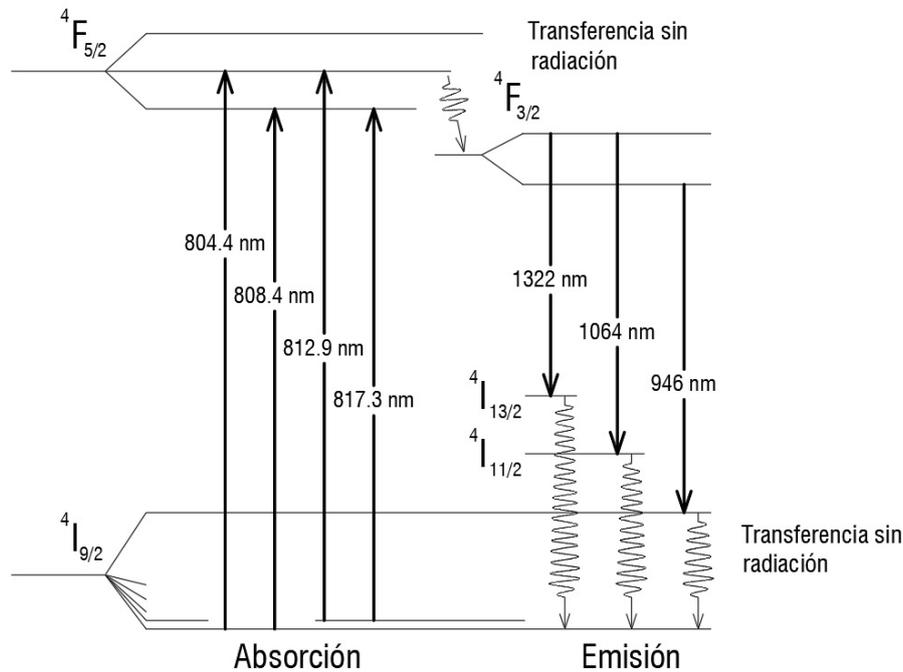


Figura 23: Niveles de energía del Nd:YAG para bombeo óptico utilizando diodo láser con longitudes de onda alrededor de 805 nm

Algunos niveles de energía del Nd:YAG son ilustrados en la Figura 23, solo se muestran los que resultan significativos en el proceso de bombeo óptico, siendo además importantes en el proceso láser. Los niveles son designados por su notación espectroscópica. Debido a que los átomos de Nd son situados en el cristal huésped YAG, los niveles de energía degenerados en los átomos de Nd se dividen en cierto número de estados, esto da lugar a que el estado  $4I_{9/2}$  se divida en 5 subestados, así como el estado  $4F_{5/2}$ , el cual puede ser alcanzado mediante bombeo óptico desde los 5 subestados. Debido a que la longitud de onda de la luz de bombeo (mediante un diodo emisor de luz por ejemplo) puede variar dentro de límites muy cerrados, un total de tres a cuatro transiciones se pueden alcanzar con alta eficiencia. Los átomos en el nivel  $4F_{5/2}$  pasan muy rápido hacia el nivel de salida láser  $4F_{3/2}$ . Finalmente la transición láser se da entre los estados iniciales  $4F_{3/2}$  y el estado  $4I_{11/2}$  emitiendo fotones con una longitud de onda de 1064 nm. Para finalizar los átomos de Nd bajan en energía al estado base  $4I_{9/2}$ , hasta que el proceso de bombeo comienza nuevamente desde el inicio. Por esta razón el Nd presenta un sistema ideal de cuatro niveles. En láseres pulsados es común el término Q-switching. Este término está relacionado con la calidad del resonador correspondiente al cociente entre la frecuencia de resonancia y la mitad del ancho de la curva de resonancia. De forma similar que en circuitos, un bajo Q indica altas pérdidas,

y viceversa. En un resonador láser con un bajo  $Q$ , una alta inversión puede ser producida sin la oscilación láser debido a que el umbral es alto. Si el factor  $Q$  del resonador es súbitamente cambiado a un valor alto, una alta densidad de fotones es producida, en donde gran parte de la inversión almacenada en el medio activo del láser se transfiere al campo de fotones. En términos generales, el umbral del láser es controlado por la inserción o retiro de pérdidas en el resonador. Estas pérdidas pueden ser controladas mediante un conmutador electro-óptico o por medio de un dispositivo de absorción saturable, en donde la transmisión depende de la intensidad irradiada. Es común la utilización de un cristal de fluoruro de litio como medio de absorción saturable [122].

Es posible distinguir entre dos tipos generales de  $Q$ -switching. Activo, si al momento de la conmutación o switching puede ser determinado por el operador, o pasivo cuando el momento de la conmutación es controlado por el mismo proceso láser. A inicios del desarrollo de las técnicas láser se utilizaron dispositivos rotatorios con aperturas o espejos, los cuales giraban a una velocidad constante  $\omega$ , si uno de los espejos se encontraba en la posición exacta con respecto al eje óptico del resonador, el factor  $Q$  alcanzaba su máximo, en otro caso el resonador no actuaba como tal. En la Figura 24 se observa un tipo de  $Q$ -switching activo, que controla la ganancia del resonador óptico de forma mecánica.

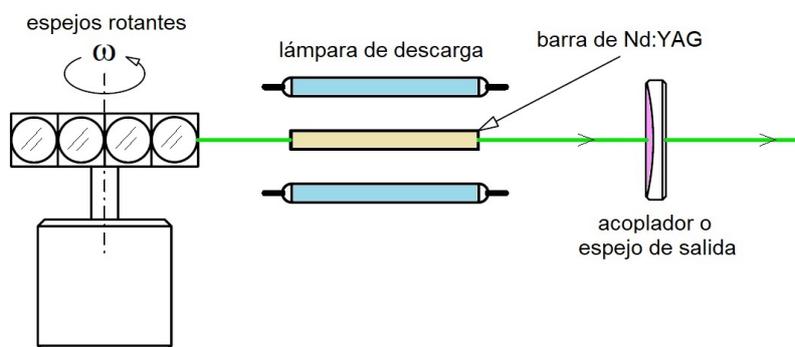


Figura 24: Dispositivo  $Q$ -switching activo con espejos rotantes

También es posible utilizar propiedades electro-ópticas de algunos materiales para el  $Q$ -switching. Hoy en día dispositivos modernos utilizan celdas Pockels las cuales consisten en un cristal birrefringente bajo la influencia de un campo eléctrico. Un cierto voltaje se aplica al cristal, el cual actúa como un retardador óptico de un cuarto de onda, la emisión estimulada de luz presenta un estado de polarización definido por el divisor de haz, como se observa en la Figura 25. Dependiendo del voltaje aplicado a la celda Pockels la luz permanecerá dentro del resonador (factor  $Q$  alto) o se desviará a través del divisor de haz (factor  $Q$  bajo). Esta configuración es mayormente utilizada láseres Nd:YAG pulsados, los cuales son bombeados por lámparas de descarga. Para el caso de láseres Nd:YAG en continuo (CW por sus siglas en inglés) es más común utilizar  $Q$ -switching opto-acústicos. El  $Q$ -switching pasivo presenta una gran ventaja en comparación con

el activo, y esta radica en el hecho que los dispositivos ópticos utilizados son menos costosos que los utilizados en Q-switching activo. Lo único necesario es un material cuya absorción le permita presentar propiedades de transmisión óptica de radiación láser, la única desventaja es que el tiempo de conmutación no puede ser controlado. Este efecto de aclaramiento de un material al exponerse a radiación láser, resulta ser un efecto óptico no lineal.

Para cambiar la frecuencia de salida de la radiación proveniente del láser Nd:YAG, es necesario utilizar cristales con propiedades dieléctricas de polarización no lineales, a este tipo de cristales se les llama cristales de doblamiento de frecuencias, de esta forma es posible obtener 532 nm desde la longitud de onda fundamental a 1064 nm. Si la intensidad es suficientemente alta, es posible dejar pasar esta radiación por un cristal de doblamiento UV para lograr una longitud de onda de 266 nm. A medida que aumenta la frecuencia de la luz disminuye su intensidad.

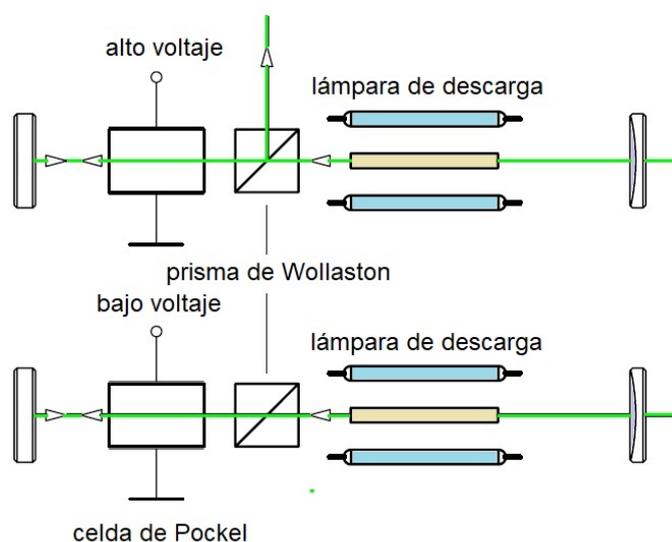


Figura 25: Dispositivo Q-switching activo electro-óptico

Entre las ventajas de los láseres pulsados Nd:YAG están:

1. Baja potencia de consumo
2. Alta ganancia
3. Gran estabilidad térmica
4. Gran estabilidad mecánica
5. Una mayor eficiencia comparada con láseres de ruby

### 3. Metodología y Recursos

Para caracterizar adecuadamente el plasma láser de titanio, y considerando los antecedentes expuestos previamente en este trabajo, se utilizó la técnica LIBS resuelta en el tiempo. Los parámetros característicos a medir en el plasma de titanio, son: temperatura electrónica o de excitación y densidad electrónica, considerando los métodos espectrales más utilizados: plot de Boltzmann y la medida del ancho espectral Stark, respectivamente. Según las ecuaciones (84) y (90), fue necesario tener conocimiento de los valores de las probabilidades de transición  $A_{ba}$  para ciertas líneas espectrales consideradas en la medición de la temperatura electrónica. Es posible obtener de forma teórica estas cantidades mediante un modelo de aproximación Hartree-Fock con correcciones relativistas, haciendo uso de los paquetes computacionales desarrollados por R.D. Cowan y colaboradores [27, 36, 123]. Mediante este procedimiento fue posible disponer de valores calculados en comparación con los valores experimentales disponibles [15]. Además de los valores de las probabilidades de transición, es posible obtener información atómica adicional útil sobre el átomo de titanio considerado en los cálculos, como ser: niveles de energía, longitudes de onda, tiempos de vida de estado excitado e intensidades de oscilador. Finalmente se consideró comparar los resultados obtenidos de la densidad electrónica, con los obtenidos utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann. Es importante tomar en cuenta que en la ecuación (90) es necesario contar con valores de los parámetros de impacto electrónico a la mitad del ancho Stark. En este sentido se hizo uso de valores reportados recientemente en la literatura [12, 51], de esta forma fue posible contar con valores teóricos y experimentales.

Por todo lo anterior, la metodología general consiste principalmente en un desarrollo experimental que permita obtener el espectro resuelto en el tiempo para el plasma láser de titanio; y un desarrollo de cálculo teórico para la obtención de parámetros característicos de transiciones en la especie atómica más significativa (átomo neutro o especie iónica), es decir el que represente mayor contribución en sus líneas espectrales. Un diagrama esquemático en la Figura 26 muestra la metodología considerada en este trabajo.

Para el procesamiento de datos teóricos y experimentales, se hizo uso del lenguaje de programación R, y para la visualización de los principales resultados se utiliza el paquete gráfico GnuPlot, ambos de uso libre. Una de las grandes ventajas de utilizar el lenguaje R y GnuPlot bajo un entorno Linux, es la escritura de programas en formato de texto ASCII (scripts de programación), los cuales pueden ser fácilmente modificados para caracterizar espectralmente cualquier otro plasma láser obtenido mediante la misma técnica.

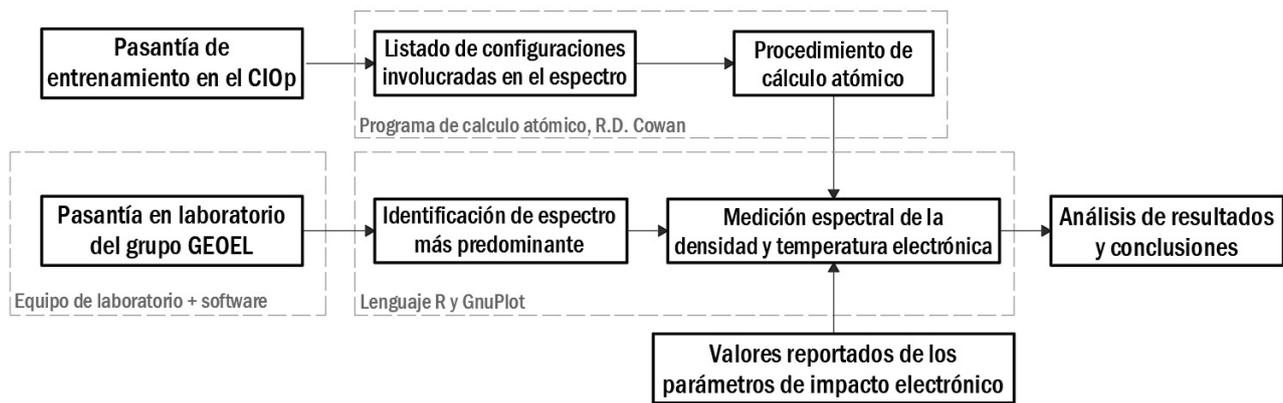


Figura 26: Esquema metodológico para el desarrollo de este trabajo

Preliminarmente fue necesario el entrenamiento básico en el uso de los programas de R.D. Cowan, uso del equipamiento para la técnica LIBS, y la ejecución experimental para la obtención de los espectros necesarios para caracterizar temporalmente el plasma de titanio, y calcular parámetros característicos de las transiciones. Para tales fines se desarrollaron dos pasantías de corta duración. La primera pasantía de entrenamiento se llevó a cabo entre noviembre y diciembre de 2016, en el Centro de Investigaciones Ópticas de la Plata CIOp, La Plata Argentina, con una duración de 4 semanas y bajo la asesoría de la co-directora del proyecto Dra. Mónica Raineri, investigadora del CIOp. Posteriormente entre mayo y junio de 2017 se realizó la segunda pasantía, en el Laboratorio de Espectroscopía Óptica y Láser del Grupo GEOEL en la Universidad del Atlántico, Barranquilla Colombia, con una duración de 5 semanas. Esta segunda pasantía estuvo bajo la asesoría del director del proyecto, Dr. Rafael Sarmiento Mercado, líder del grupo de investigación GEOEL. Durante la pasantía de corta duración en el laboratorio del grupo GEOEL, dos partes importantes en la configuración experimental fueron consideradas según las Figuras 15 y 16, por un lado la parte de generación del plasma, y por otro lado la parte de la captura del espectro de emisión. Ambas partes de la configuración completa están ligadas y relacionadas directamente mediante un sistema de sincronización y monitoreo de alta velocidad.

Para la parte de la generación del plasma fue necesario el entrenamiento para el manejo de los siguientes sistemas y equipos:

- Láser pulsado Nd:YAG, sistema de alimentación y control manual.
- Sensor de energía piroeléctrico y consola de medición.
- Osciloscopio digital de 300 MHz
- Sistema de detección lumínica del plasma.
- Sistema óptico de atenuación y focalización.
- Sistema de rotación automatizado.

Para la parte de la captura del espectro, fue necesario el entrenamiento básico para el manejo de los siguientes sistemas y equipos:

- Espectrógrafo, cámara ICCD, accesorios y software de manejo.
- Sistema de sincronización.
- Sistema de captura del espectro y fibra óptica.

### 3.1. Equipos y Materiales Disponibles

Considerando el desarrollo de la parte experimental, a continuación se enumeran los equipos disponibles y utilizados en el laboratorio del grupo GEOEL, así como los materiales y accesorios utilizados

#### 3.1.1. Equipos, materiales y accesorios utilizados para la generación del plasma láser de titanio

1. Láser pulsado Nd:YAG (Figura 27), con las siguientes características técnicas:

- Marca: New Wave Research
- Modelo: Tempest 10
- Frecuencia de disparos: 1.0 - 10.0 pulsos a paso 1.
- Longitud de onda: segundo armónico - 532 nm
- Energía actual por pulso: 60 mJ
- Estabilidad:  $\pm 3.0\%$
- Ancho del pulso medido: 4.0 ns

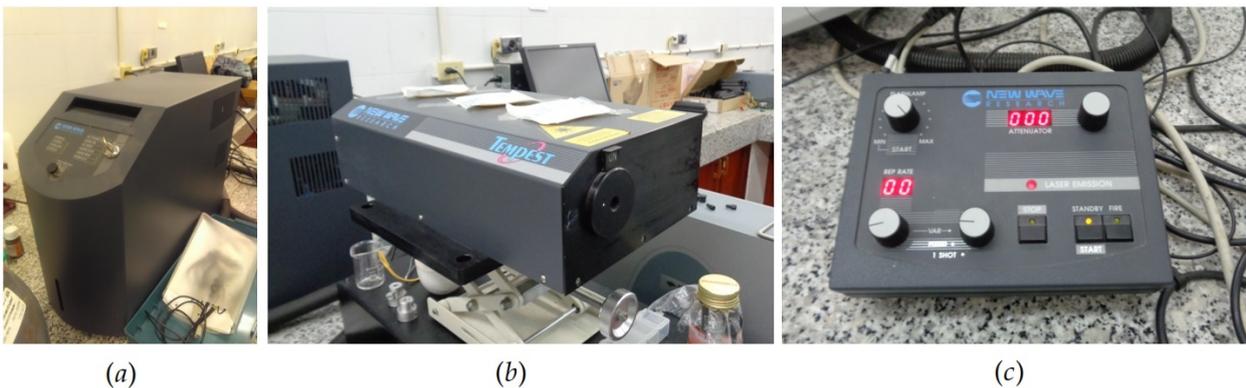


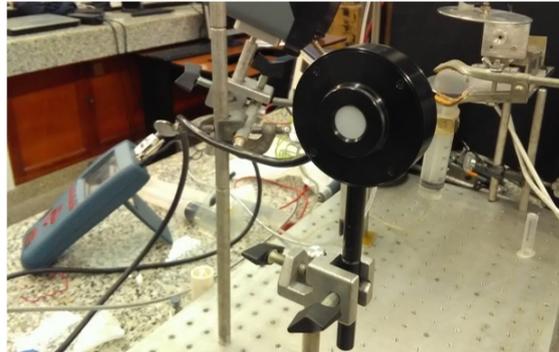
Figura 27: Láser pulsado Nd:YAG utilizado. (a) Fuente de poder y unidad de control, (b) Cabezal del láser, (c) Controlador manual

2. Medidor de energía láser con sensor tipo piroeléctrico (Figura 28), con las siguientes características técnicas:

- Marca: Ophir
- Modelo: NOVA II
- Escala de energía ajustables: 0-4 mJ, 0-40 mJ, 0-400 mJ
- Opción de medida de energía o fluencia



(a)



(b)

Figura 28: Medidor de energía con sensor piroeléctrico. (a) Consola de medición, (b) Sensor piroeléctrico para medición de energía por pulso láser

3. Osciloscopio digital (Figura 29), con las siguientes características técnicas:

- Marca: Tektronix
- Modelo: TDS 3032C
- Frecuencia y muestreo: 300 MHz a 2.5 Gs/s
- Con dos canales digitales y acceso a puerto USB para almacenamiento de datos

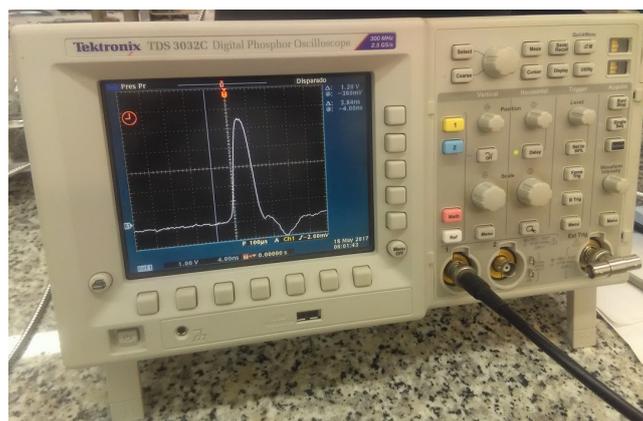


Figura 29: Osciloscopio digital 300 MHz

4. Sistema para detección luminosa del plasma. Este sistema consiste de un circuito electrónico previamente construido por el grupo GEOEL, la Figura 30 muestra un diagrama esquemático y dos fotografías de cada uno de los dos circuitos, uno para la detección del pulso láser y otro para la señal luminosa del plasma.

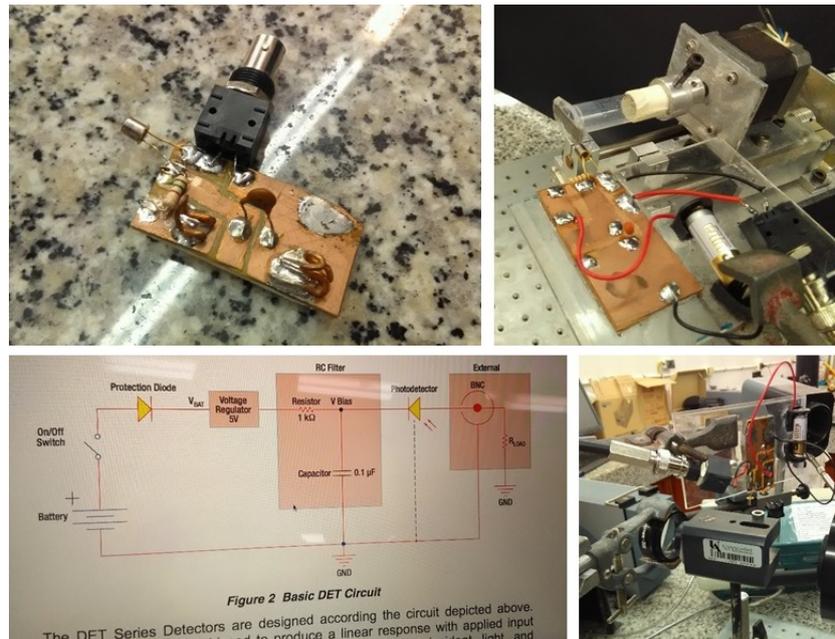


Figura 30: Sistema de detección luminosa para el plasma y el láser

5. Sistema de rotación automatizado y sincronizado. Este sistema consiste en un dispositivo de desplazamiento rotacional y transversal mediante motores de pasos, controlados por un driver y microcontrolados en conexión con el puerto Q-switch delay del láser, en la Figura 31 se muestra este sistema y su controlador

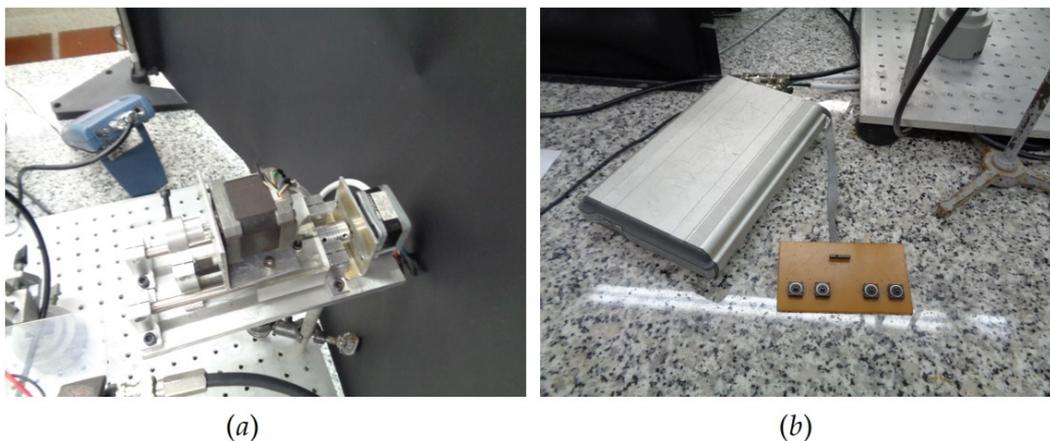


Figura 31: Sistema de desplazamiento rotacional y transversal. (a) Sistema de desplazamiento angular y traslacional con motores de pasos. (b) Caja de control y sincronización con opción de control manual.

6. Sistema óptico de focalización y atenuación. Este sistema consiste principalmente en tres dispositivos ópticos: un lente plano-convexo con 30 cm de distancia focal, un retardador óptico  $\lambda/2$  para una longitud de onda de 532 nm, y un polarizador Glan-Taylor montado. En la Figura 32 se muestra este sistema y sus partes.

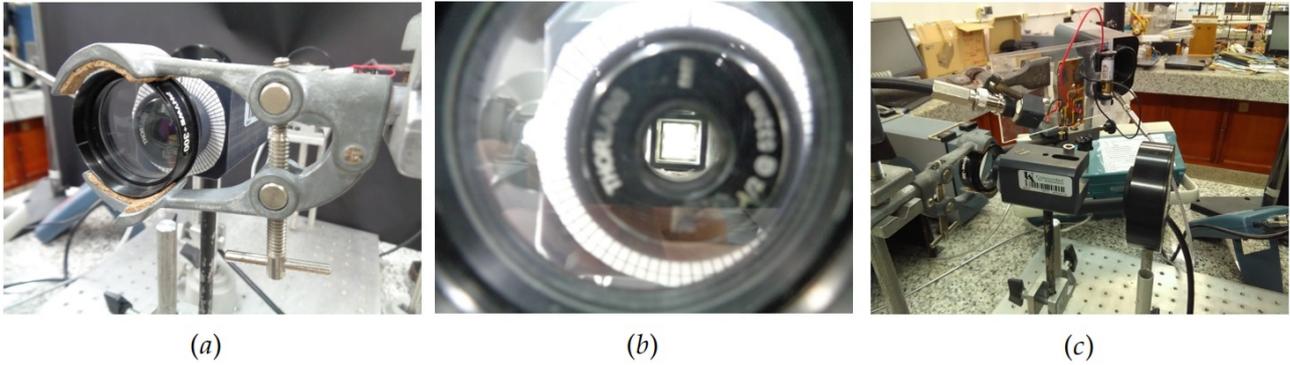


Figura 32: Sistema de focalización y atenuación. (a) Lente plano-convexo de 30 cm de distancia focal. (b) Lente, retardador y polarizador en la trayectoria óptica. (c) Retardador y polarizador Glan-Taylor montado.

7. Muestras de titanio utilizadas. En la Figura 33 se muestran las muestras de titanio utilizadas para la generación del plasma. La muestra principal consiste en un cubo de 25.4 mm 99 % de pureza 73 g, del fabricante Metalletric adquirido mediante una compra en línea. Se hizo uso de una segunda muestra de titanio de alta pureza en forma de tiras o electrodos, contenido en un recipiente de vidrio de 5 ml, y vendido por el fabricante Chemistry Cabinet, también mediante una compra en línea.

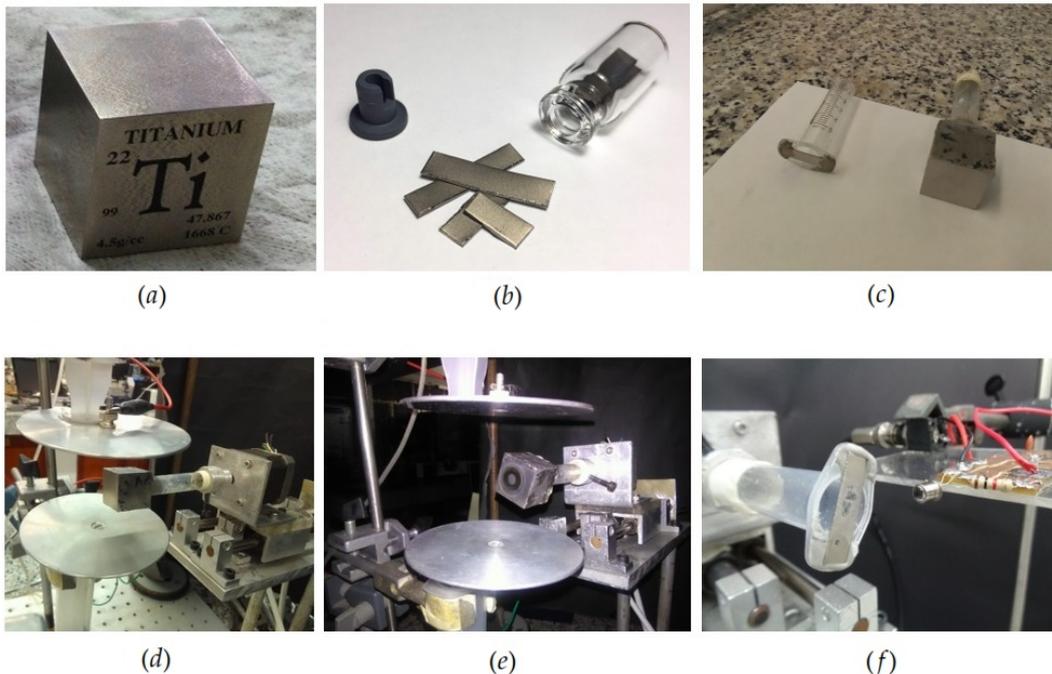


Figura 33: Muestras de titanio utilizadas. (a) Muestra principal de titanio utilizada (b) Muestra secundaria de referencia utilizada (c) Muestras de titanio instaladas en soportes para colocar en sistema de desplazamiento automatizado. (d) Muestra principal de titanio posicionada. (e) Muestra principal de titanio con superficie ablacionada (f) Muestra secundaria de titanio con superficie ablacionada

### 3.1.2. Equipos y accesorios utilizados para la captura del espectro

1. Espectrógrafo y cámara ICCD (Figura 34), con las siguientes características técnicas:

- Marca: Andor Technology
- Modelo para espectrógrafo: Mechelle 5000 ME5000/DV334
- Modelo para cámara ICCD: iStar DH334T-18U-E3
- Distancia focal del espectrógrafo: 195 mm
- Rango espectral del espectrógrafo: 200 - 975 nm
- Poder resolvente del espectrógrafo: 5000
- Características de la red de difracción del espectrógrafo: 52.13 l/mm con blaze de 32.35°
- Tipo de arreglo en la cámara ICCD: 1024 x 1024 pixeles de 13  $\mu\text{m}$  de diametro
- Otras características técnicas de la cámara ICCD: 2 ns de resolución temporal, intensificador de segunda generación con respuesta espectral entre 180 nm a 900 nm, tipo WE-AGT, E3



Figura 34: Espectrógrafo y cámara ICCD. (a) Espectrógrafo Andor MECHELLE 5000 y Cámara ICCD Andor iStar. (b) Parte posterior de cámara ICCD

2. Sistema de sincronización el cual consiste en conexiones entre los puertos de sincronización en la fuente de poder del láser y en la cámara ICCD, como se muestra en la Figura 35

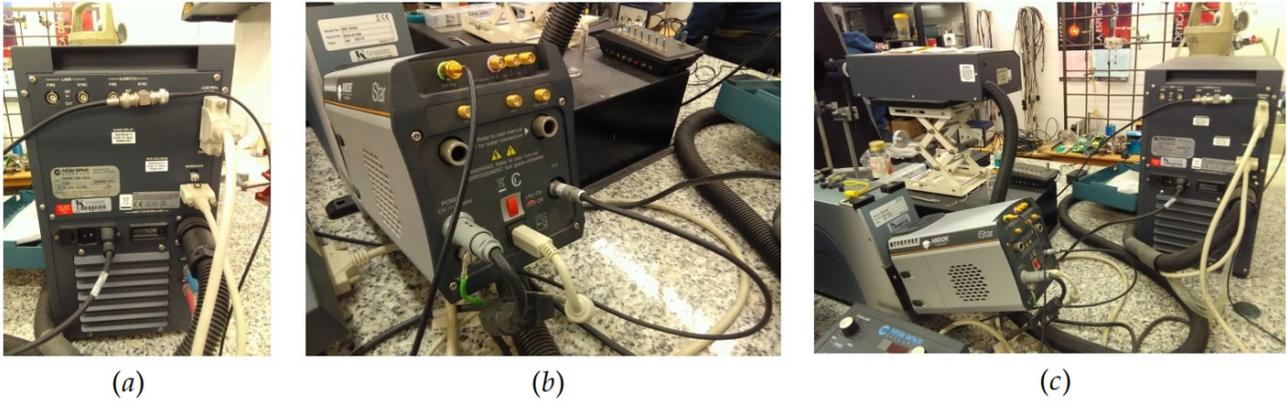


Figura 35: Conexiones para sincronización entre el láser y la cámara ICCD. (a) Conexión desde unidad de control del láser (puerto Q-switch Synch OUT). (b) Conexión a puerto *trigger in* en cámara ICCD. (c) Cámara ICCD y unidad de control del láser Nd:YAG conectados

3. Sistema de captura de señal luminosa del plasma y fibra óptica (Figura 36), con las siguientes características técnicas:

- Marca: Andor Technology
- Modelo: CC52
- Longitud de onda: optimizado para longitudes de onda entre 200 nm y 1100 nm
- Tipo de conector: SMA
- Incluye apuntador láser de 5 mW con adaptador de 3 V
- Fibra óptica con núcleo de 100  $\mu\text{m}$  optimizada para VIS-NIR

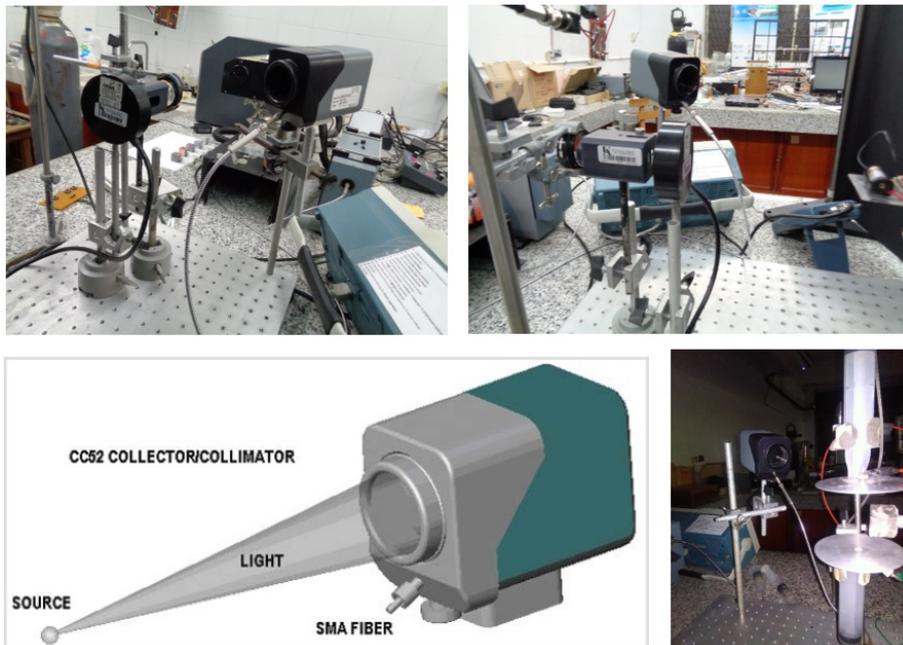


Figura 36: Sistema de colimación y captura de la señal luminosa del plasma a través de fibra óptica

#### 4. Lentes de protección contra radiación láser 532 nm (Figura 37)



Figura 37: Gafas de protección contra radiación láser 532 nm

Para el desarrollo de la parte de cálculo atómico, solo fue necesario de un computador con el sistema operativo Windows 7 o 10, una impresora, papelería, bibliografía, artículos de referencia y demás equipo de oficina.

### 3.2. Procedimiento Preliminar

Para la implementación de la técnica LIBS resuelta en tiempo en el laboratorio del grupo GEOEL de la Universidad del Atlántico, se realizó previamente por los integrantes del grupo el proceso de sincronización entre cámara y el láser de Nd:YAG, así como la calibración del sistema espectrógrafo y cámara ICCD [124]. A continuación se describe de forma resumida como fue realizado este procedimiento.

#### 3.2.1. Procedimiento de sincronización

Para el sistema de sincronización es necesario que la cámara ICCD genere señales llamadas *Lamp Synch* y *Q-switch Synch*, lo cual es posible mediante un generador de retardo llamado Digital Delay Generator (DDG). Según el diagrama de la Figura 38 se observa que el delay Q-switch es de aproximadamente  $190 \mu\text{s}$ , este intervalo de tiempo es el que corresponde entre el disparo de la lámpara de descarga para bombeo óptico, y el disparo para el Q-switch. Aproximadamente  $130 \text{ ns}$  después de la señal Q-Switch, se genera el pulso láser con FWHM de aprox.  $5.0 \text{ ns}$ . El valor de este tiempo Q-switch Delay influye directamente en la cantidad de energía entregada por cada pulso láser. Es por ello que el sistema de sincronización comienza con la segunda señal o pulso Q-switch Synch OUT en el puerto BNC detrás de la unidad de control del láser Nd:YAG (Figura 35a), por lo que la señal de disparo de la cámara ICCD debe ser mayor de  $130 \text{ ns}$ , después de esta señal de disparo Q-switch. En este sentido se tomó un valor delay de  $500 \text{ ns}$  entre el

pulso Q-switch Synchron OUT y el disparo de la cámara ICCD. Para ello fue necesario que los interruptores de control estén en modo externo. Finalmente, una vez conocido el tiempo delay se realizaron las conexiones pertinentes como se muestra en la Figura 35. Para evitar errores en la sincronización y poder visualizar estas señales de disparo, fue necesario utilizar un osciloscopio de 300 MHz, asegurando que la señal láser no esté presente durante el tiempo de la ventana de observación de la cámara ICCD evitando así daños al sistema de detección.

### 3.2.2. Calibración espectral

Para poder iniciar la captura en el tiempo del espectro del plasma láser de titanio, fue necesario asegurar la calibración del espectrógrafo Andor MECHELLE 5000 y cámara ICCD iStar. Este procedimiento de calibración fue previamente realizado por el grupo GEOEL [124]. A continuación se da una descripción breve de este procedimiento.

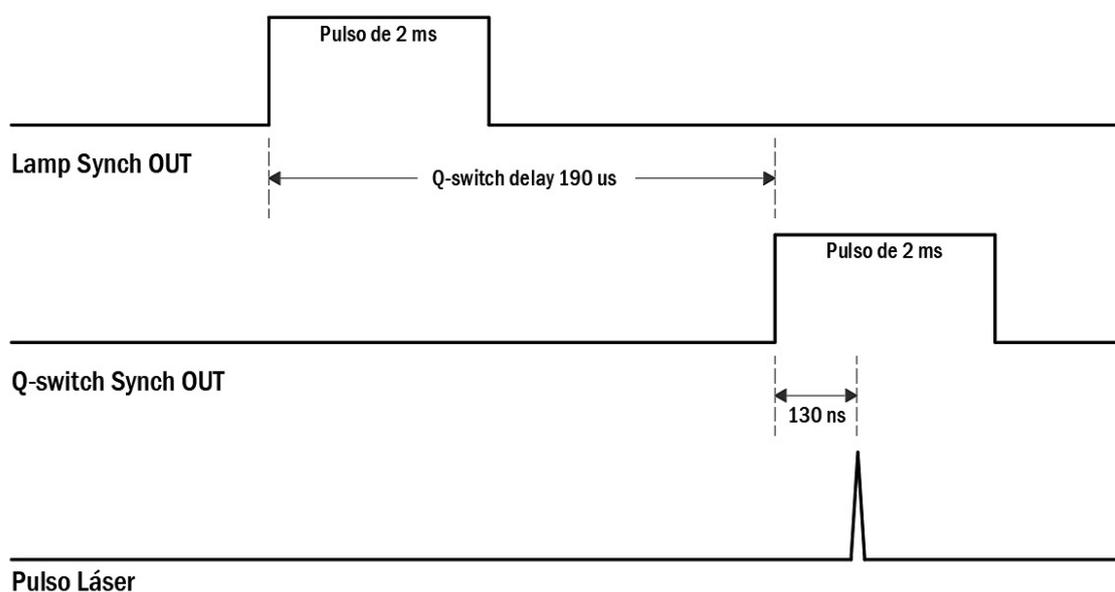


Figura 38: Diagrama de tiempos para realizar el disparo de la cámara de forma externa a través del láser

Para la calibración del espectrógrafo y cámara ICCD se utilizó una lámpara de calibración espectral de mercurio y argón del fabricante Ocean Optics, con líneas de referencia que van desde los 250 nm hasta los 900 nm. Se adquiere un espectro de esta lámpara fijando los parámetros en el setup del software de la ICCD, tales como: temperatura (para reducir el ruido por efectos térmicos), tiempos y número de acumulaciones, modo de gate, y la ganancia. Se selecciona la línea más intensa del espectro de este espectro de referencia (en este caso la línea 253.652 nm de Hg I) en la ventana #0, la cual deberá aparecer cerca de la mitad del detector array ( $X \simeq 500$ ,  $Y \simeq 300$  para el Mechelle 5000). Al seleccionar el archivo de calibración del menú principal del software Andor Solis T (Figura 39 y 40), se inicia la calibración con la opción de una línea,

fijando el tamaño de ventana de búsqueda de líneas coincidentes. Después de grabar la calibración, se registra un nuevo espectro de la lámpara de Hg-Ar y se reduce el tamaño de la ventana de búsqueda para calibrar a 6 líneas. De igual forma se procede a calibrar con 10, 16 y 18 líneas disminuyendo para cada caso el tamaño de la ventana de observación.

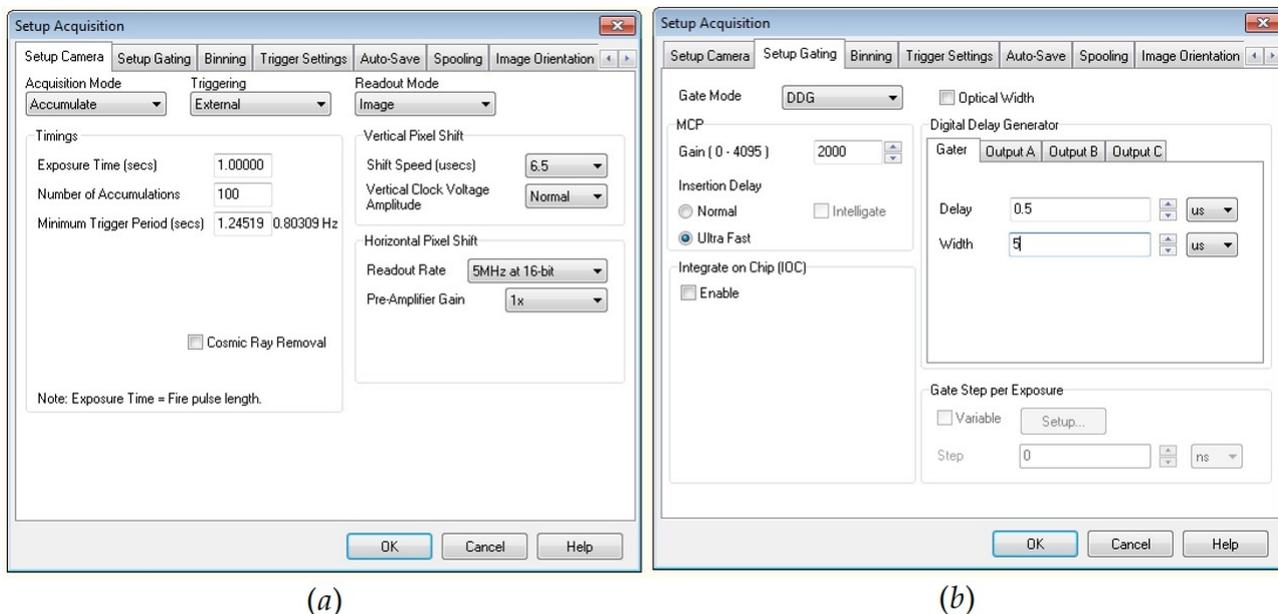


Figura 39: Ventanas de configuración de parámetros de captura de la ICCD iStar a través del software Solis T de Andor Technology. (a) Opciones de configuración de la cámara ICCD (b) Opciones de la compuerta de adquisición.

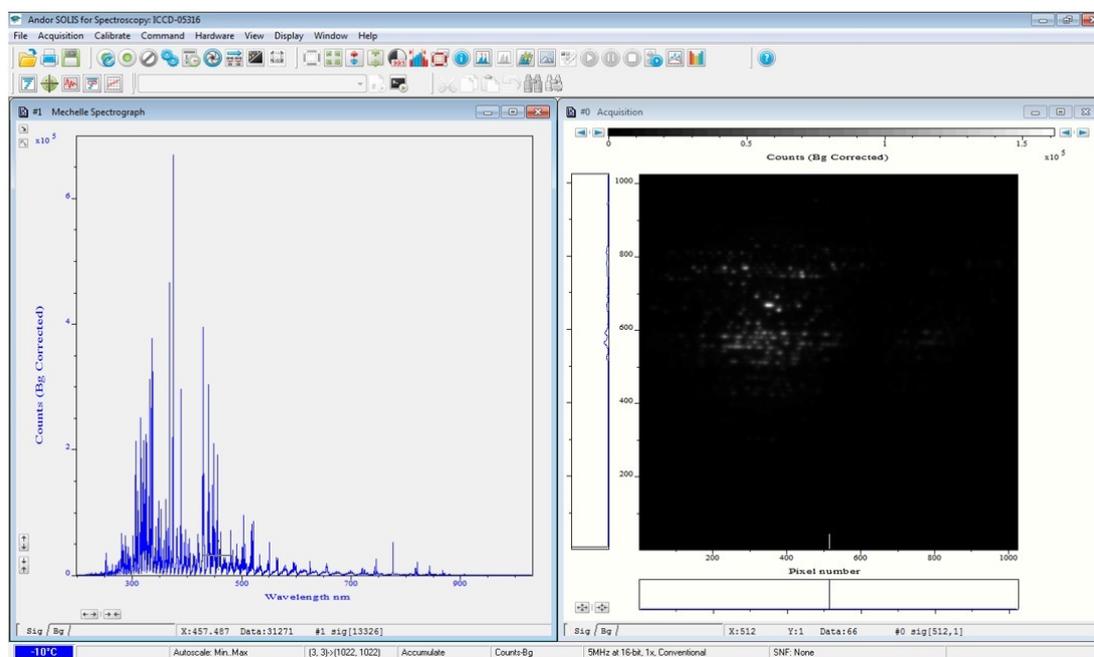


Figura 40: Ventana general del software Solis T, donde se muestra una captura del espectro del titanio

### 3.3. Configuración Experimental Utilizada en LIBS

Una vez finalizada la etapa de entrenamiento en el manejo de los equipos y verificada la sincronización y calibración de todo el sistema LIBS, se inicia con la preparación y puesta en marcha de esta técnica en las muestras de titanio consideradas (Figura 33). La muestra principal de titanio a utilizar se muestra en la figura 33a.

Para verificar la calidad de la muestra principal se sometió a verificar su composición en un ICPS1000-III de la marca Shimadzu, que pertenece a la sección de metalurgia de la Escuela de Física de la Universidad Nacional Autónoma de Honduras UNAH. Las Figuras 41b, 41c, 41d muestran el equipo y resultado de las pruebas. La evaluación con el ICPS muestra niveles de concentración adicionales de Bismuto, Estaño y Talio, en 200, 34 y 20 partes por millón respectivamente. Este análisis será verificado mediante el espectro obtenido en laboratorio, así como la coincidencia entre los espectros de la muestra principal y la segunda muestra.

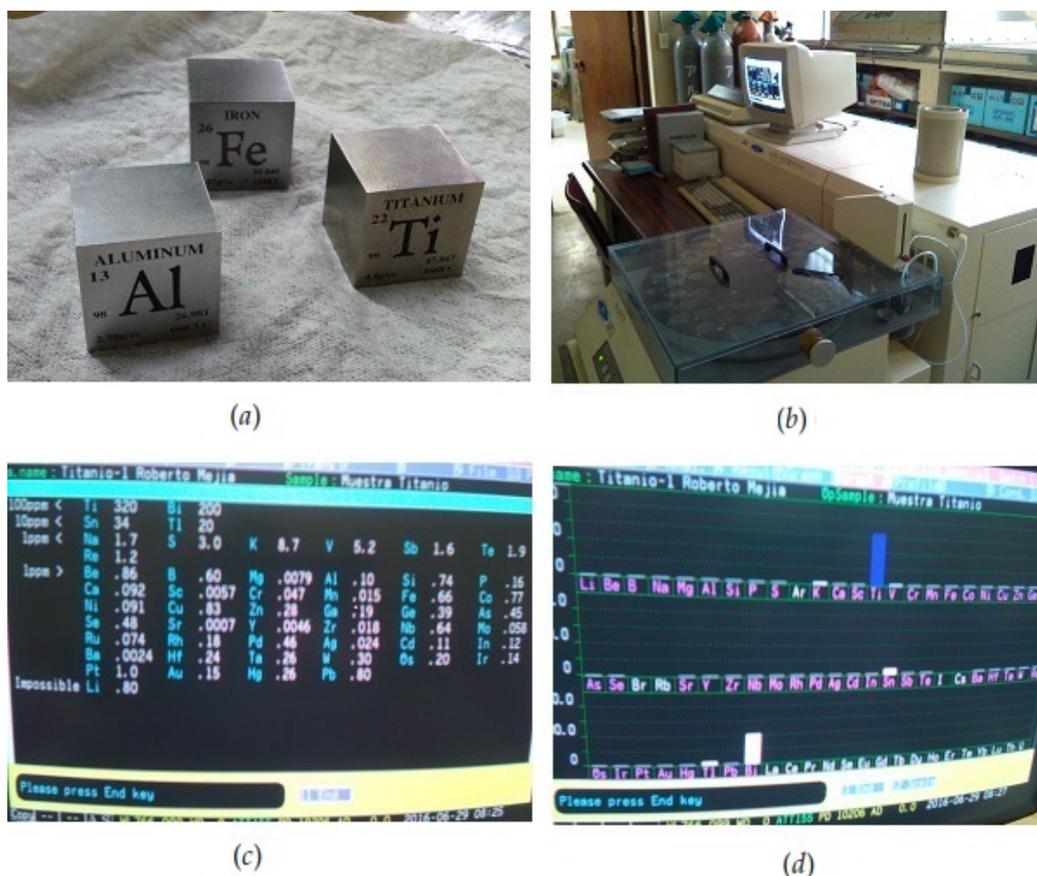


Figura 41: Muestra utilizada y pruebas en ICPS. (a) Muestras de alta pureza disponibles. (b) Espectrómetro de plasma ICPS1000-III de la sección de metalurgia UNAH-CU. (c,d) Nivel de concentración del elemento en la muestra de titanio, ppm.

En el laboratorio se propuso montar la configuración de la Figura 42, se muestra la parte de ge-

neración del plasma y el sistema de detección. Esta configuración muestra dos partes principales: generación del plasma y captura del espectro de emisión. También hay un sistema que permite capturar la evolución del plasma en el osciloscopio. La Figura 43 muestra esta configuración con el equipamiento de laboratorio del grupo GEOEL.

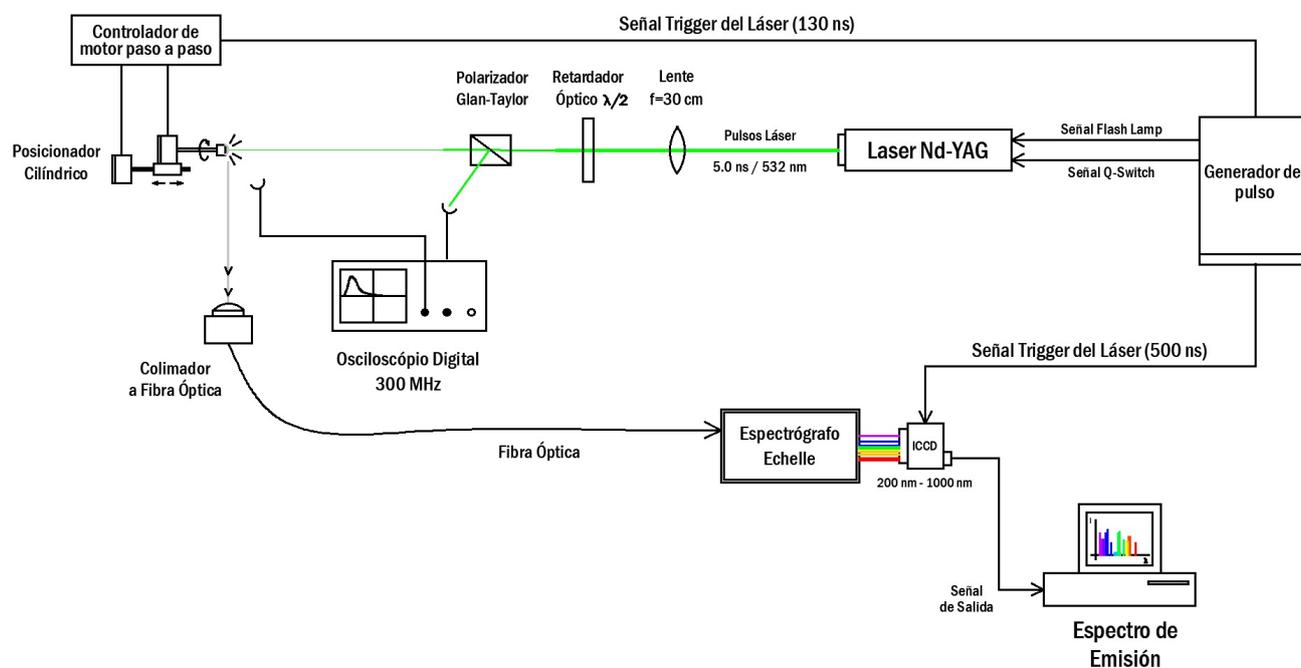


Figura 42: Diagrama esquemático del montaje experimental propuesto para la observación del plasma-láser de titanio y captura del espectro en el tiempo



Figura 43: Montaje experimental en laboratorio para la observación del plasma-láser de titanio y captura del espectro en el tiempo

En la parte de generación del plasma, el láser se atenúa y enfoca utilizando un lente convergente con distancia focal aproximada de 30.0 cm. Se utilizó el atenuador óptico para variar la potencia del láser, el cual está compuesto de un retardador óptico  $\lambda/2$  y un polarizador Glan-Taylor (Figura 32). Para lograr focalizar al máximo la radiación láser y garantizar la independiencia de la posición focal en las líneas espectrales, se propone colocar la muestra sobre un soporte unido al sistema de rotación y translación automatizado el cual está conectado al sistema de sincronización del láser para que con cada pulso la muestra rote una posición angular definida por el paso del motor (Figura 31). En cuanto a la captura fotográfica del plasma-láser de titanio se utilizó una cámara digital de 14 MP con capturas en ráfaga utilizando los lentes de protección (Figura 37), así como también dos sensores electrónicos que cuentan cada uno con un fotodiodo de alta velocidad en el orden de los picosegundos (Figura 30), el cual permita obtener una señal lumínica del plasma vista a nivel de voltaje en el osciloscopio. Para realizar capturas que permitan observar varios tamaños del plasma, es posible variar la energía de los pulsos entre 10 mJ y 60 mJ (según las energías disponibles en el láser).

La luz proveniente del plasma es colimada hacia una fibra óptica de amplio espectro con núcleo de cuarzo, la cual permite llevar esta señal hacia el sistema de dispersión óptica del espectrógrafo MECHELLE 5000 (Figura 34). Para mejorar la captura del espectro de emisión es necesario configurar de la mejor manera los tiempos del ancho óptico de observación o gate de la cámara ICCD, así como el tiempo de exposición y número de acumulaciones (modo de adquisición: acumulativo), estas opciones de configuración se muestran en la Figura 39a y 39b. En el modo Digital Delay Generator DDG, se configuró el tiempo del delay y el ancho del gate o compuerta, así como la ganancia del detector. Durante cada paso del proceso se realizaron anotaciones en un cuadernillo de laboratorio, lo que permitió llevar el registro de cada procedimiento, partiendo desde la preparación hasta los ensayos finales. También se registró todo mediante fotografías utilizando la cámara digital.

Resulta interesante verificar si la fluencia disponible por pulso láser es mayor que la fluencia mínima para la superficie de titanio, es por ello que haciendo uso de las ecuaciones (108) y (109), es posible encontrar la energía por unidad de área necesaria para llevar a cabo la ablación láser en la superficie de la muestra. En el caso de la fluencia disponible por pulso para el láser Nd:YAG de la Figura 27, además de las características observadas en los plasmas generados en laboratorio, se logró apreciar que a una energía de 28 mJ por pulso, se obtienen condiciones aceptables para poder caracterizar espectralmente el plasma. El trabajo de Bidin, Noriah and Kee [125], permite obtener un valor aproximado del radio de la cintura del láser utilizando una lente de 10 cm, valor que corresponde a 0.5 mm. Con esta información es posible contar con la ecuación de la fluencia mínima como función de la posición transversal en el haz  $r$  en metros,

medida desde el centro.

$$F_{min}(r) = 7.1301e^{-8 \times 10^6 r^2} \text{ J/cm}^2 \quad (110)$$

Esta función establece la fluencia a 28 mJ para una posición transversal del haz láser en la cintura del mismo, considerando una lente de 10 cm utilizada en laboratorio, para todo el ancho transversal del haz, es decir 0.5 mm de radio para la cintura, se obtiene una fluencia mínima disponible de  $0.9649 \text{ J/cm}^2$ . Sin embargo a 18 mJ se observa que la fluencia disponible es de  $0.6203 \text{ J/cm}^2$ . En el análisis de resultados se verificará que a 18 mJ no se obtienen condiciones válidas para considerar el plasma desde sus parámetros característicos. En el caso de la superficie de titanio, al utilizar la ecuación (109) con la densidad del titanio ( $4,507 \text{ Kg/m}^3$ ), calor latente de vaporización  $L_v$  de  $88.93 \times 10^5 \text{ J/kg}$ , la difusividad térmica del titanio es posible obtenerla mediante la siguiente relación

$$\alpha = \frac{k}{\rho C} \quad (111)$$

Donde  $k$  es la conductividad térmica,  $\rho$  es la densidad, y  $C$  la capacidad calorífica, considerando estos valores al punto de fusión del titanio ( $1,933.0 \text{ K}$ ) [126, 127], se obtiene una difusividad térmica de  $8.85 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ , valor que concide con mediciones experimentales utilizando pulsos luminosos de corta duración [128]. Considerando un tiempo de exposición  $t_e$  de 5.0 ns según la duración por pulso láser a 532 nm, se obtiene una fluencia mínima de  $0.8431 \text{ J/cm}^2$  para la superficie de titanio, este valor puede variar dependiendo del tipo y concentración de elementos adicionales presentes en la muestra.

Las Figuras 44b y 44c muestra una fotografía de uno de los plasmas generados en la muestra de titanio (Figura 44a), así como la superficie de la muestra antes y después de la ablación láser para una cantidad mayor a 10 pulsos, en el caso de la muestra secundaria de titanio (Figura 44d). En la Figura 45 se muestran las diferentes marcas dejadas por los pulsos láser en la muestra principal de titanio. En la Figura 45b se observa del grabado circular que deja el láser Nd:YAG despues de varias rotaciones de la muestra, en la parte superior de la muestra de titanio de la Figura 45d, se puede apreciar en forma horizontal las diferentes marcas dejadas por cada serie de pulsos láser, las cuales van de 1 a 9 pulsos. Incluso se puede apreciar en las Figuras 46 y 44d que en la muestra secundaria de titanio por la ablación de varios pulsos láser, provocó la perforación de la misma.

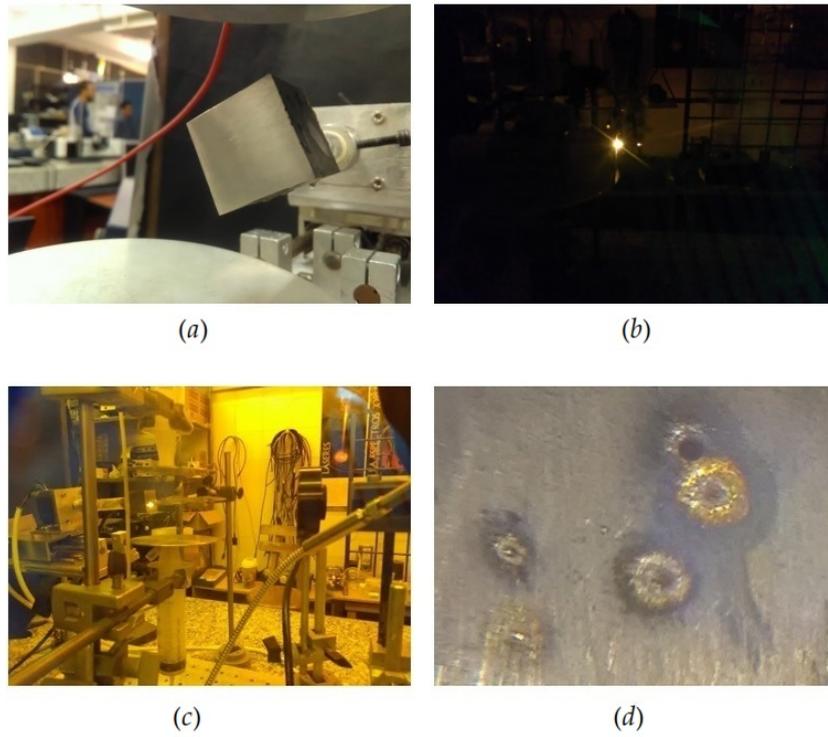


Figura 44: Imágenes de la muestra de titanio y uno de los plasmas generados en su superficie

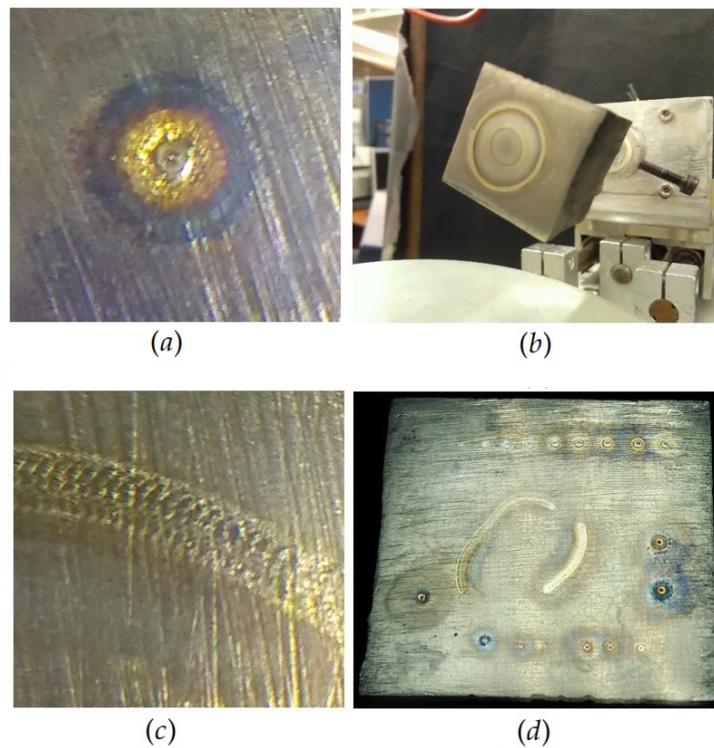


Figura 45: Imágenes de las marcas provocadas por el láser Nd:YAG en la superficie de la muestra principal de titanio

### 3.4. Programas Disponibles para Cálculos de la Estructura Atómica

Una vez obtenida toda la información espectral y temporal del plasma-láser de titanio utilizando la técnica LIBS, y tomando como referencia la base de datos de espectroscopía atómica del NIST [10], se procedió a la verificación de los parámetros espectrales como son: energía de los niveles, longitud de onda espectral, probabilidad de transición y energía de ionización para la especie neutra o iónica más predominante en el espectro LIBS obtenido; esto mediante el uso de programas de cálculo basados en las rutinas de programación de R. D. Cowan [27], los cuales se componen por el conjunto de programas: RCN, RCN2, RCG y RCE.

Con el apoyo del Centro de Investigaciones Ópticas de la Plata CIOp, en la Plata, Argentina y bajo la tutoría y asesoría del la Dra. Mónica Raineri, fue posible efectuar un cálculo numérico específico basado en estos programas, siguiendo una aproximación de campo autoconsistente el cual permite fácilmente la determinación de las funciones de onda radiales y de varias integrales radiales de múltiple configuración, además de otros parámetros espectrales de interés. Como primera etapa de este proceso fue necesario un entrenamiento previo, lo que permitió comenzar con la adecuación de los programas partiendo de los creados por R. D. Cowan [27, 36, 129] en su versión adaptada para Windows por A. Kramida [28], este será fundamentalmente en el entrenamiento del manejo y uso de programas de cálculos atómicos para un ion en particular.

Los programas de R. D. Cowan consisten principalmente en cuatro rutinas de programación:

- RCN. Calcula las funciones de onda radiales para configuraciones simples,  $P_{nl}(r)$  para un átomo simétricamente esférico, a través del método Hartree-Fock (HF) o de alguna de otras aproximaciones: Hartree (H) [130], Hartree-Fock-Slater (HFS) [131], Hartree mas intercambio estadístico (HX) [132], etc. Los más comunmente utilizados son HX y HF. También permite calcular los parámetros de energía, como: Energía Promedio  $E_{av}$ , Integrales de Coulomb  $F$  y  $G$ , así como los parámetros spin-órbita
- RCN2 permite el cálculo de las integrales radiales de interacción entre configuraciones e integrales dipolares eléctricas.
- RCG calcula los factores angulares de las funciones de onda, probabilidades de transición e intensidades de oscilador; permite estructurar las matrices de energía para cada valor posible del momento angular total  $J$ , diagonaliza cada matriz obteniendo los valores propios o niveles de energía, así como los vectores propios o funciones de onda; tiene la opción de calcular el espectro de radiación para transiciones de tipo dipolar eléctrica, magnética y cuadrupolar eléctrica, con salidas en longitudes de onda de líneas espectrales, fuerza de oscilación, probabilidades de transición radiativa y tiempos de vida de estados excitados.

- El programa RCE permite aplicar la técnica de *Least Squares Fitting LSF* entre los valores ab-initio y los valores experimentales de los niveles de energía, el programa utiliza los valores de los niveles de energía experimentales para poder obtener parámetros optimizados para cada configuración, y así recalcular los niveles de energía utilizando estos parámetros ajustados.

En el diagrama 1 del Anexo A se presenta un esquema resumido del funcionamiento en conjunto de las cuatro rutinas de programación de R. D. Cowan. Los programas funcionan en forma secuencial, es decir, que la salida de un programa corresponde a la entrada del siguiente, esta funcionalidad permite a los paquetes realizar los cálculos con entradas especificadas por el usuario, dependiendo de las salidas de otros programas, la principal entrada la constituye la entrada manual al programa RCN, existen otras entradas como algunas que lee RCN2, las cuales constituyen opciones disponibles para cierto tipo de cálculos, definidas por el usuario.

### 3.5. Herramientas Computacionales Disponibles para el Procesamiento de Datos y la Caracterización del Plasma Láser de Titánio

Para el procesamiento de datos espectrales se propone hacer uso del lenguaje R de uso libre. Este lenguaje es un dialecto del lenguaje S el cual fue desarrollado en 1976 en los laboratorios Bell por John Chambers, originalmente como un entorno para análisis estadístico e inicialmente implementado en librerías de Fortran. En 1988 el lenguaje fue reescrito en C como la versión 3, 10 años después se lanzó la versión 4 la que se utiliza hasta la actualidad. Actualmente las dos implementaciones modernas del lenguaje S son: R como parte del proyecto GNU y S-PLUS de forma comercial. R fue creado en Nueva Zelanda por Ross Ihaka y Robert Gentleman en 1991 convirtiéndose en 1995 como parte del proyecto GNU [133]. La funcionalidad de R esta dividida en paquetes manteniendo una gran y activa comunidad de usuarios: R-help, R-dlevel, listas de correo y Stack Overflow (portal de preguntas y respuestas para programadores profesionales y entusiastas). Entre las ventajas que ofrece R, están:

1. Permite la libertad de correr el programa para cualquier propósito.
2. Es posible saber como funciona el programa y como poder adaptarlo dependiendo de las necesidades.
3. Se permite la redistribución de copias.
4. Es posible mejorar el programa y compartirlo al público.

En términos generales, el lenguaje R es una implementación de software libre del lenguaje S pero con soporte de alcance estático [133]. Se trata de uno de los lenguajes más utilizados en investigación por la comunidad estadística, ampliamente utilizado a nivel de investigación biomédica,

minería, bioestadística y estadística matemática en general. A esto contribuye la posibilidad de cargar diferentes bibliotecas o paquetes con funcionalidades de cálculo y gráficas. Este lenguaje está disponible para los sistemas operativos Windows, Macintosh, Unix y GNU/Linux. Para este propósito se utilizó el lenguaje R en el sistema operativo UNIX: LINUX Mint 17.1 Rebecca.

Por otro lado, la visualización de datos y características espectrales se hará mediante la interfaz Gnuplot [134], la cual corresponde a un sistema interactivo “portable” de línea de comandos, el cual permite la visualización de datos y funciones, “portable” significa que puede ser utilizado en varios sistemas operativos. En este caso particular Gnuplot se ejecuta en UNIX: LINUX Mint 17.1 Rebecca. GnuPlot utiliza una interfaz CLI (Command-line Driven por sus siglas en inglés), significa que debe ingresar sus comandos tecleando instrucciones en una consola. Es “interactivo”, lo que significa que las imágenes producidas en 2D y 3D pueden modificarse de forma interactiva con el mouse y teclado de acceso rápido. Tiene la intención de permitir a los científicos y estudiantes visualizar funciones matemáticas y datos. Gnuplot ha sido apoyado y ha estado en desarrollo desde 1986.

En el caso del presente trabajo, mediante la implementación del lenguaje de programación R, es posible procesar los datos obtenidos por el espectrómetro MECHELLE 5000 y la cámara iCCD iStar comenzando con la creación de una tabla que contenga el espectro completo en el rango de 199 nm a 1031 nm. Posteriormente importar en la interfaz de usuario para R, algunas constantes físicas fundamentales provenientes de la base de datos de referencia del NIST [15]. El análisis previo e identificación de líneas mediante la visualización de las ventanas de observación y el espectro completo mediante GnuPlot, permitirá la creación de una tabla para la medición de temperatura electrónica mediante el Plot de Boltzmann, y posteriormente la medición de la densidad electrónica mediante el lenguaje R, además de realizar ajustes y otros cálculos para obtener los parámetros de impacto electrónico en el titanio para un valor de temperatura específico. Se utilizará el lenguaje R por medio de la interfaz de usuario RStudio.

## 4. Resultados Obtenidos

Utilizando el láser Nd:YAG de la figura 27 en su segundo armónico, se obtuvieron datos espectrales con y sin atenuador óptico, sin atenuador óptico y utilizando la lente plano-convexo de 30 cm, fue posible obtener una energía de 58 mJ por pulso, y con atenuador óptico se lograron lecturas espectrales con energías de 48 mJ, 38 mJ, 28 mJ y 18 mJ rotando el plano de polarización con el retardador  $\lambda/2$ . En la configuración de la cámara iCCD se considera una ventana con un ancho temporal de 5.0  $\mu$ s, 50 acumulaciones, tiempo de exposición de 0.05  $\mu$ s, retardo o delay de 0.5  $\mu$ s y ganancia de 2000. También fue necesario enfriar la cámara iCCD hasta -10°C permitiendo disminuir el ruido en la señal espectral. Se lograron 12 capturas de 26,653 datos espectrales de longitud de onda e intensidad relativa. Cada captura se realizó con una diferencia

de  $0.5 \mu\text{s}$  de retardo. Mediante el uso de las herramientas computacionales disponibles, se logró procesar y visualizar esta información.

La Figura 46 muestra fotografías del plasma en la muestra secundaria de titanio utilizando diferentes valores de energía por pulso láser, lo cual fue posible mediante el sistema de atenuación óptica (Figura 32) para el cual se realizaron rotaciones al retardador óptico  $\lambda/2$ , permitiendo que en combinación con el polarizador Glan-Taylor, se logre atenuación del pulso láser.



Figura 46: Imágenes de plasmas obtenidos en la muestra secundaria de titanio mediante ablación láser a diferentes energías por pulso láser.

Utilizando el sistema de detección luminosa con dos fotodiodos de alta velocidad (Figura 30), así como el haz de escape ordinario por la ventana lateral de salida en la parte superior del montaje donde se encuentra el polarizador Glan-Taylor, y mediante el uso del osciloscopio (Figura 29), fue posible visualizar la señal luminosa del plasma, la duración del pulso láser, y comparar estas dos señales con la señal del disparador del sistema de retardo integrado en la unidad de control del láser Nd:YAG. En la Figura 47 se observa el ancho del pulso y las señales del disparador y la señal lumínica del plasma, ambas imágenes tomadas en fotografías a la pantalla del osciloscopio.

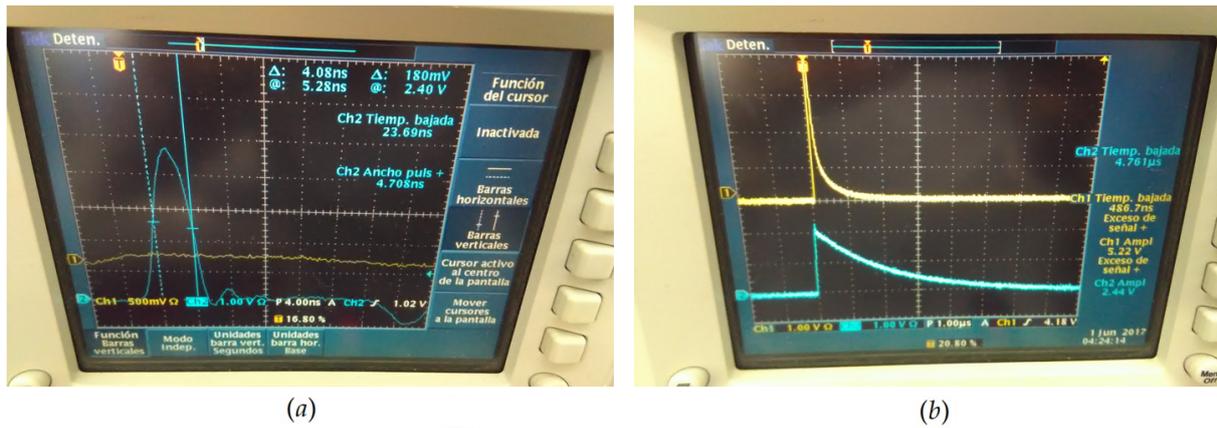


Figura 47: Fotografías tomadas de la pantalla del osciloscopio. (a) Medición de la duración del pulso láser (FWHM de 4.708 ns) (b) Señal de disparo del láser a la cámara iCCD (línea azul en la parte inferior de la pantalla), y señal lumínica obtenida mediante un fotodiodo de alta velocidad (línea amarilla en la parte superior de la pantalla).

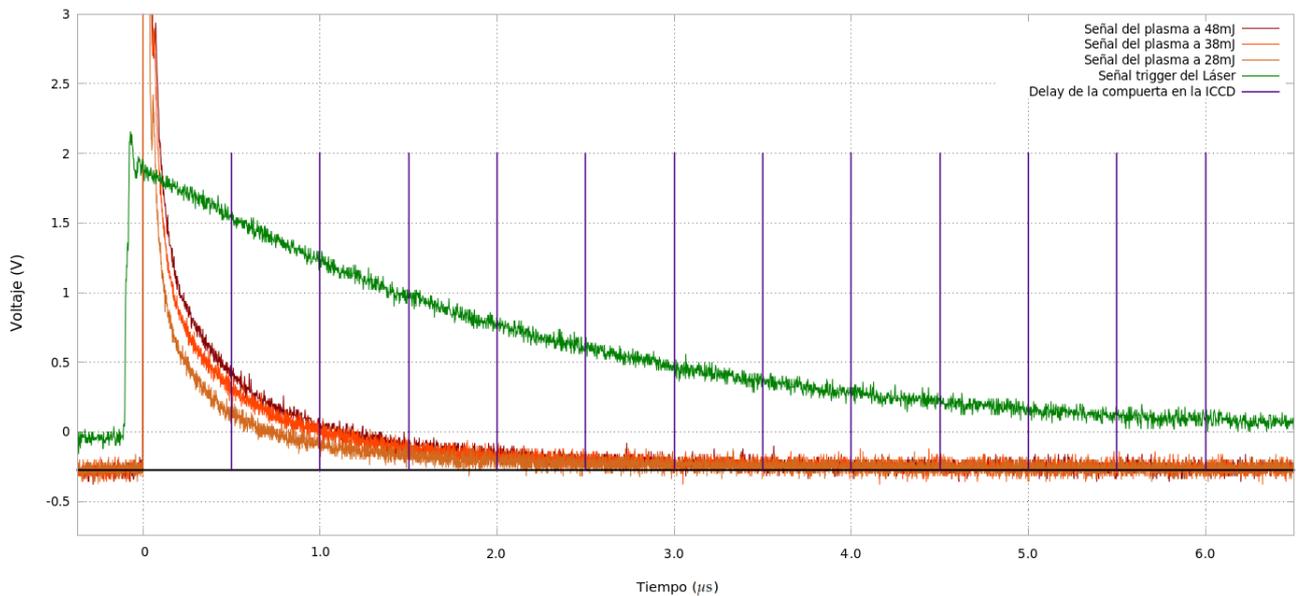


Figura 48: Gráfico de valores de voltaje obtenidos en el osciloscopio, correspondiente a las señales de tres diferentes plasmas a diferentes energías por pulso láser, junto con la señal del disparador del láser (color verde).

Mediante el puerto USB del osciloscopio Tektronix TDS 3032C es posible obtener los datos correspondientes a las señales del fotodiodo en el plasma y compararlas con la señal del disparador del láser Nd:YAG (Figura 48). Se dibujaron en el gráfico de las líneas verticales correspondientes a las capturas de la iCCD mediante el tiempo de exposición de 50 ns previamente configurado en las opciones del software de la cámara, estas capturas fueron hechas cada 0.5  $\mu$ s, en el gráfico se muestran tres señales para tres diferentes valores de energía del láser (28 mJ, 38 mJ y 48 mJ). En este gráfico se puede apreciar que el plasma se genera después que el láser envíe la señal del

disparador a la cámara iCCD. Adicionalmente se observa que la señal del disparador del láser presenta efectos capacitivos en el puerto de salida de la unidad del control del láser (Figura 35a).

#### 4.1. Espectro de Emisión del Titanio en el Rango de 200 nm a 900 nm

A continuación se muestran los espectros obtenidos en varias capturas de la iCCD. En la Figura 49 se presenta el espectro completo de 200 nm a 900 nm tomado para una energía por pulso láser de 48 mJ, es posible apreciar que la mayor cantidad de líneas con alta intensidad relativa están presentes entre 300 nm y 400 nm, en las Figuras 50 y 51 se muestran dos acercamientos dentro de este rango. El espectro tomado con la cámara iCCD iStar presenta un *rizo* característico que *corta* el espectro en ciertos valores, esto podría ocasionar pérdida de información que puede ser útil para los espectros tomados. En el cuadro adjunto que aparece en la Figura 49 se muestra un acercamiento en la región entre 500 nm y 503 nm, se puede apreciar la resolución del MECHELLE 5000 y la cámara iStar ICCD mediante la lectura en intensidad de cada pixel en la ICCD.

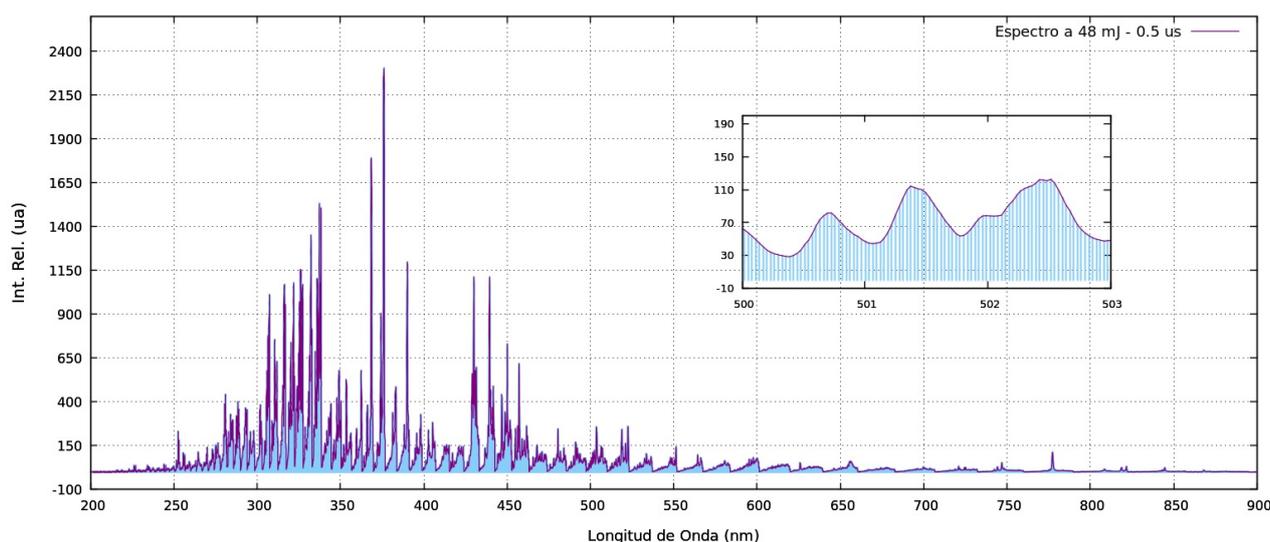


Figura 49: Espectro completo del plasma generado en la muestra principal de titanio, con un tiempo de retardo de  $0.5 \mu\text{s}$ .

En la Figura 51 se puede apreciar que el valor de intensidad decae muy rápidamente en los primeros instantes, y más lentamente en las últimas capturas. En el rango mostrado el ancho espectral o perfil de las líneas de emisión no permite obtener líneas aisladas, o líneas en donde se permita apreciar claramente su perfil, sin embargo podría ser posible encontrarlas después de los 600 nm. Con el objetivo de verificar que el espectro tomado corresponde en su mayor parte al titanio, se utiliza la muestra secundaria para ver si sus espectros coinciden, sin embargo para comprobar que la muestra está compuesta efectivamente de titanio, lo más adecuado es comparar estas líneas espectrales con las reportadas o aceptadas para titanio puro, tanto como

especie neutra o ionizada. Así como también verificar de esta forma otros elementos que podrían estar presentes en la muestra.

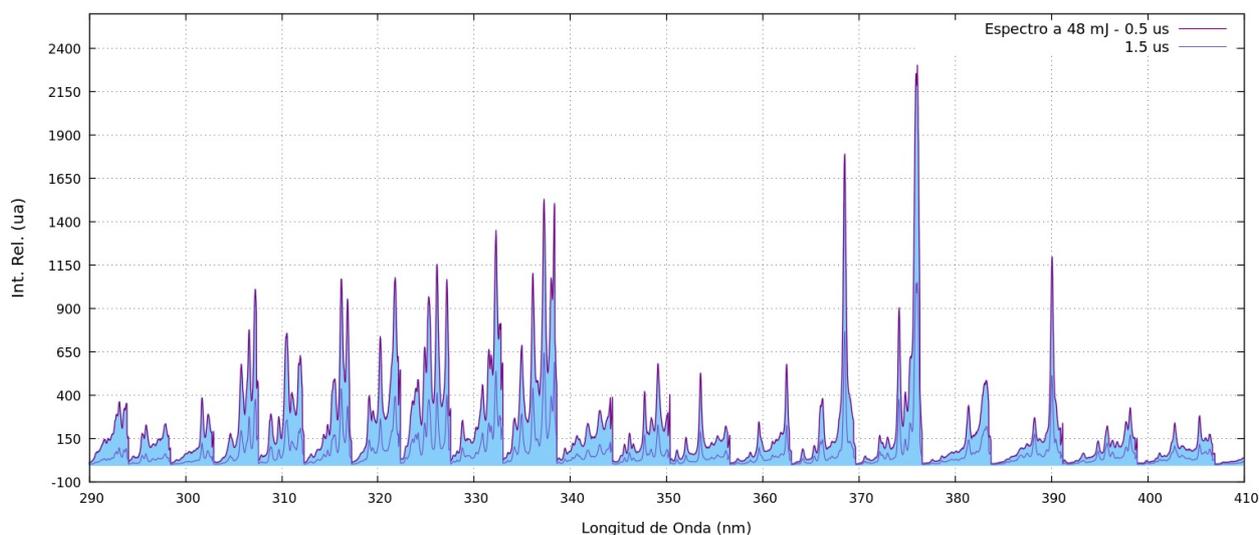


Figura 50: Espectro en el rango de 290 nm a 410 nm para dos tiempos de retardo diferentes

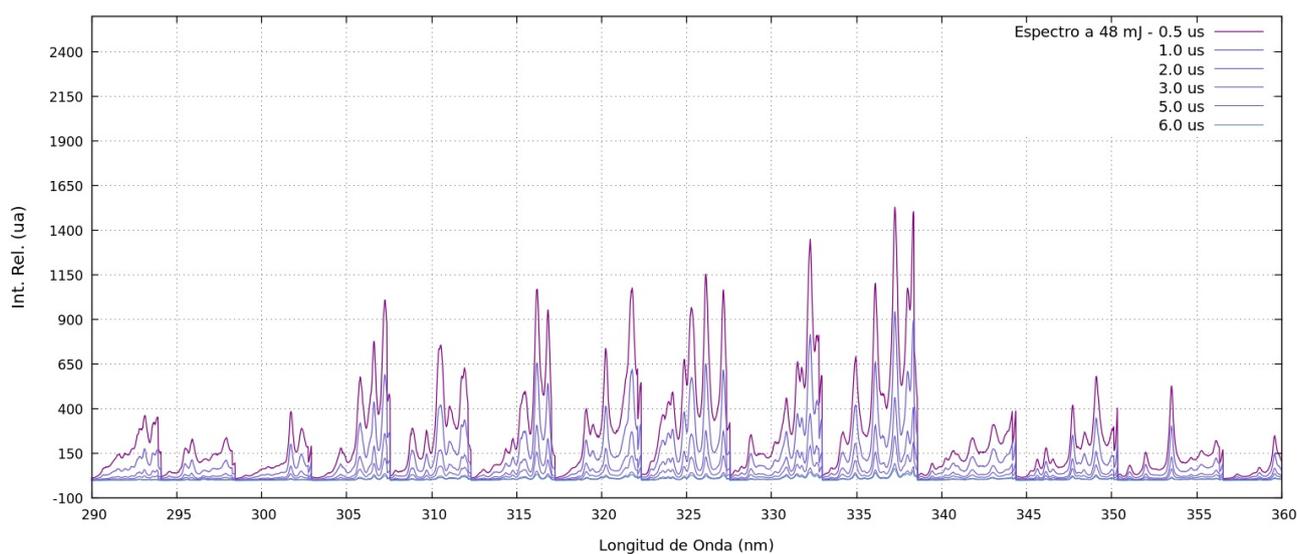


Figura 51: Espectro en el rango de 290 nm a 360 nm para seis tiempos de retardo

En las Figuras 52 y 53 se muestra el espectro en el tiempo para dos ventanas espectrales diferentes, tanto de la muestra principal como secundaria de titanio. Se puede apreciar la coincidencia que existe entre los dos espectros para estas muestras de titanio provenientes de fabricantes diferentes. Debido a la radiación de fondo, líneas como las presentes entre 575 nm a 595 nm no están claramente definidas a 0.5  $\mu\text{s}$  sin embargo a 6.5  $\mu\text{s}$  pueden ser más apreciables como para identificar a qué elemento pertenecen. Si se observa detenidamente el espectro en el tiempo, no se aprecia un corrimiento de líneas considerables desde su longitud de onda central.

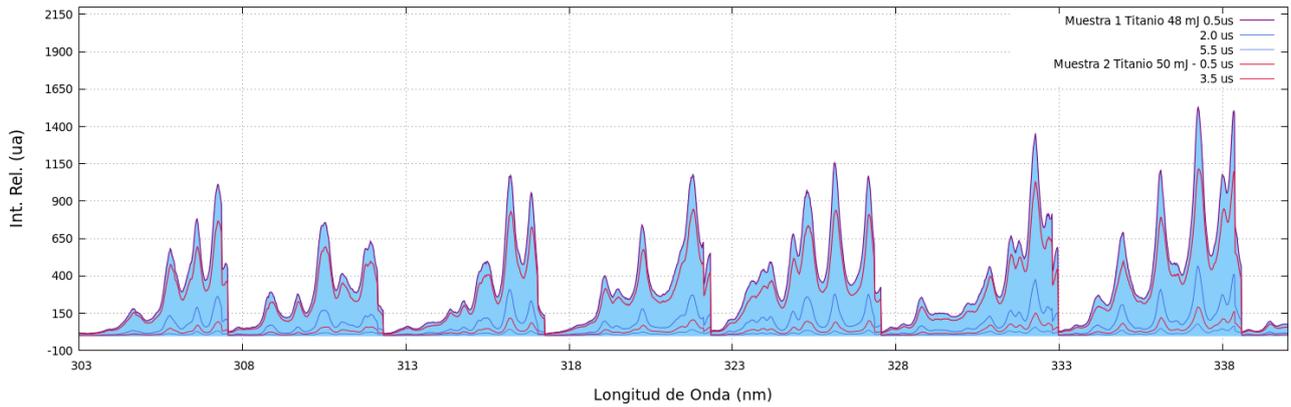


Figura 52: Líneas espectrales para la muestra principal y secundaria de titanio, en el rango de 305 nm a 345 nm, con diferentes tiempos de retardo

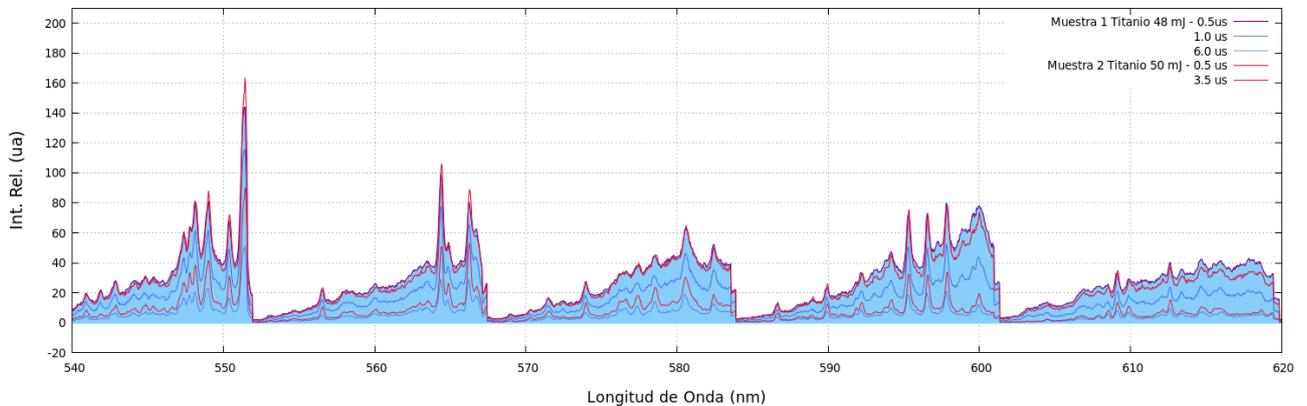


Figura 53: Líneas espectrales para la muestra principal y secundaria de titanio, en el rango de 540 nm a 620 nm, con diferentes tiempos de retardo

Las gráficas de las Figuras 54, 55, 56 y 57 muestran más claramente la forma de las líneas espectrales en el tiempo para distintas ventanas espectrales, para valores de retardo desde 0.5  $\mu\text{s}$  a 6.0  $\mu\text{s}$  cada 0.5  $\mu\text{s}$ , en el caso del espectro tomado a 18 mJ solo fue posible capturas hasta 2.0  $\mu\text{s}$ .

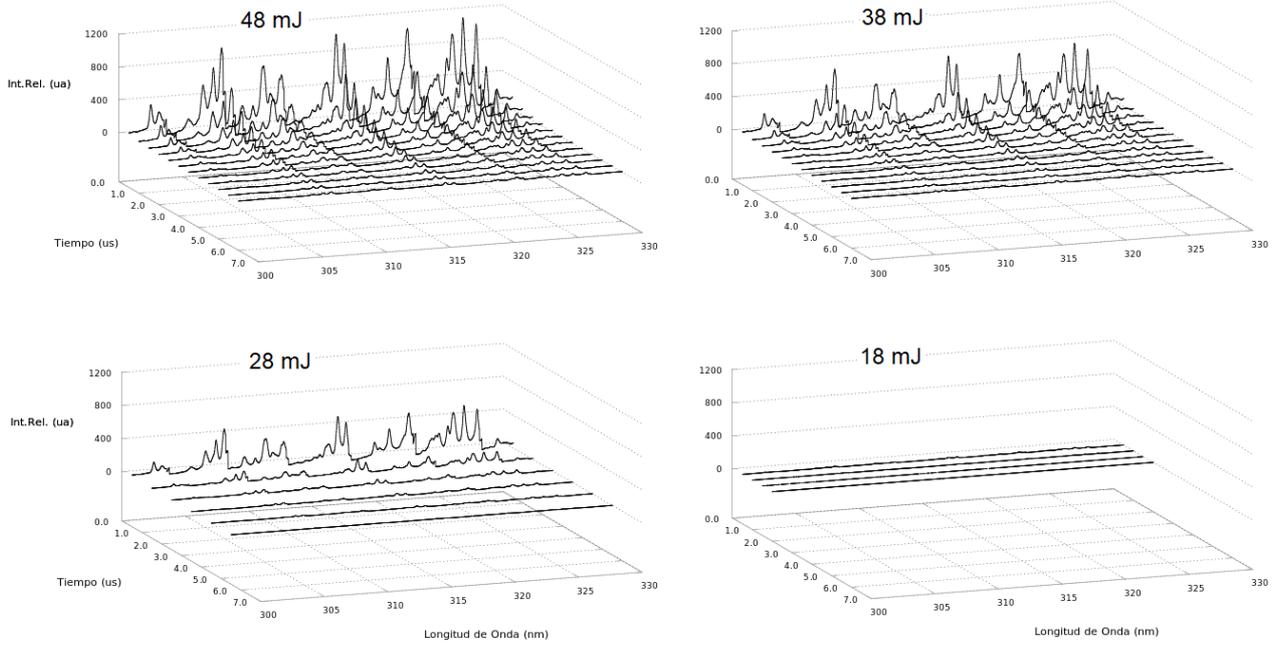


Figura 54: Evolución de las líneas espectrales en el rango de 300 nm a 330 nm

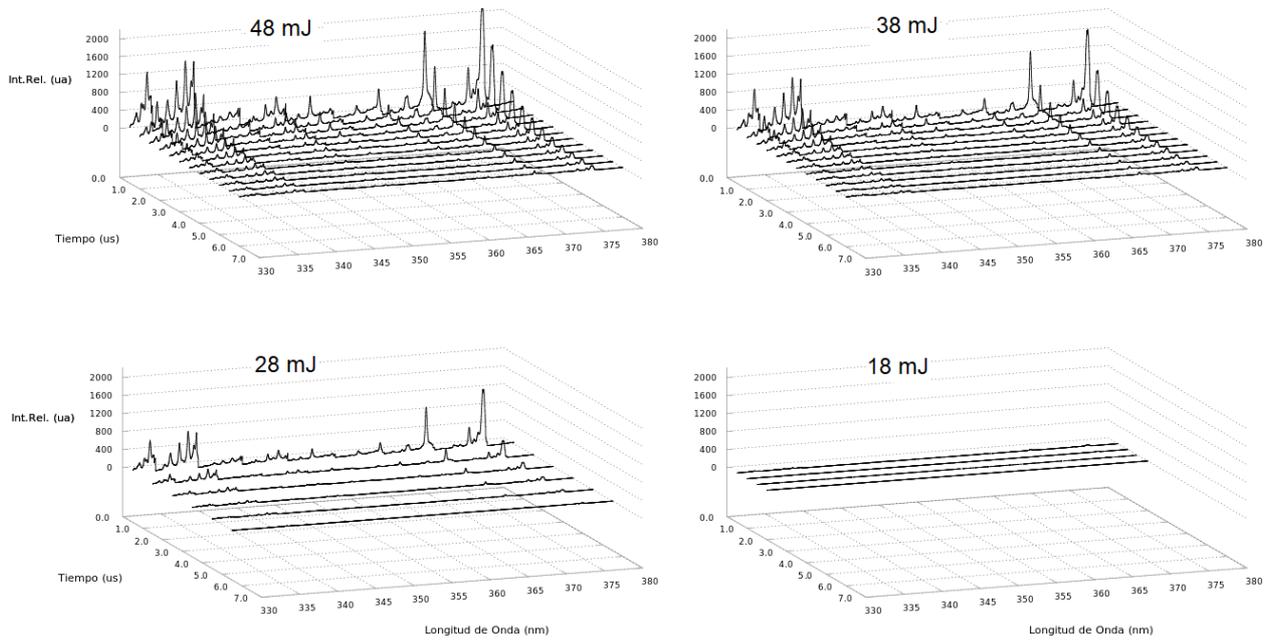


Figura 55: Evolución de las líneas espectrales en el rango de 330 nm a 380 nm

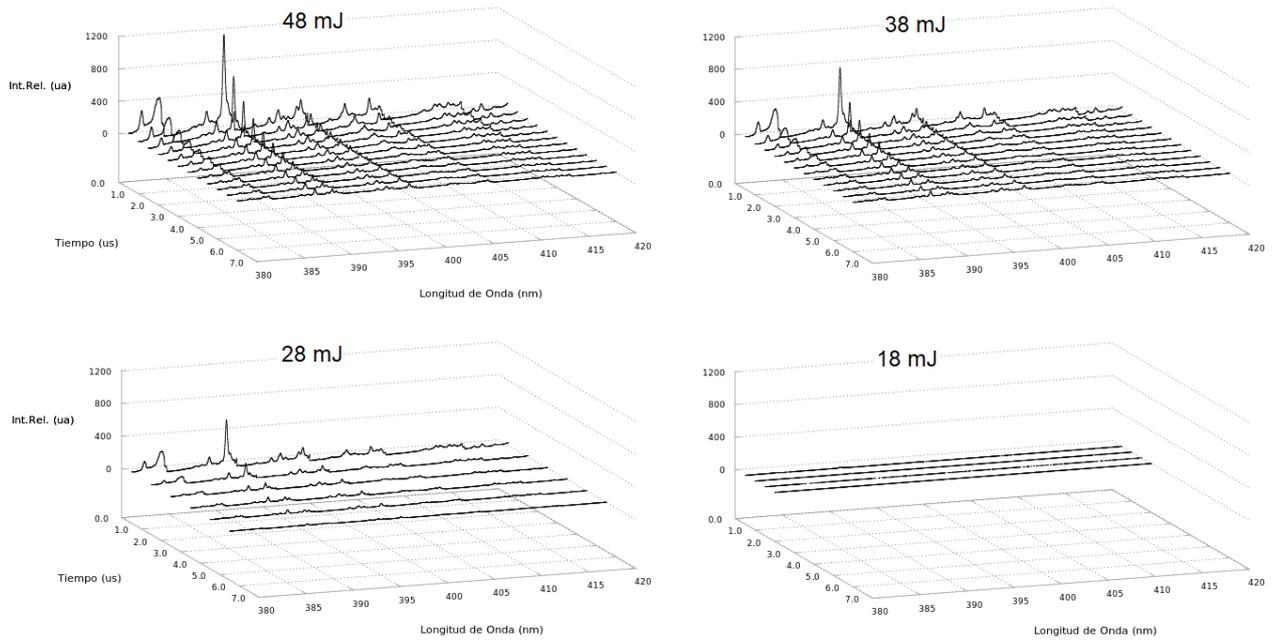


Figura 56: Evolución de las líneas espectrales en el rango de 380 nm a 420 nm

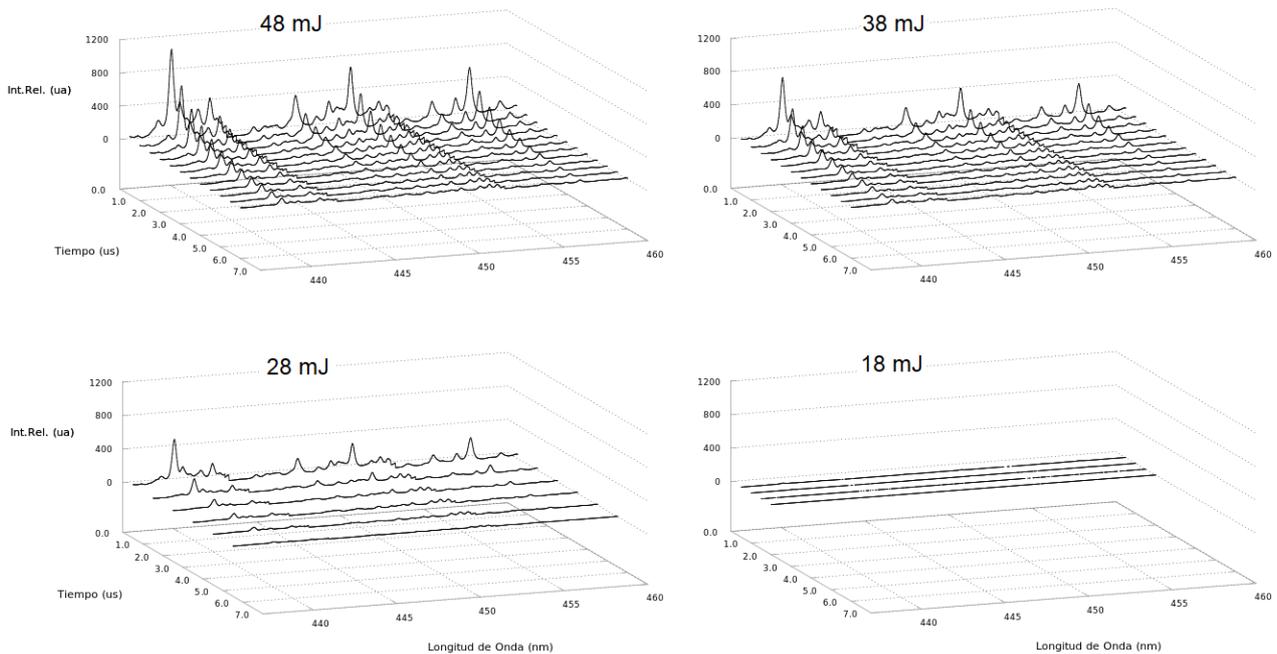


Figura 57: Evolución de las líneas espectrales en el rango de 440 nm a 460 nm

Las ventanas mostradas en estas gráficas muestran los rangos con mayor cantidad de líneas de emisión, en este caso de 300 nm a 460 nm. En el caso del espectro a 28 mJ se muestran capturas cada  $1.0 \mu s$ , desde  $1.0 \mu s$  a  $6.0 \mu s$ . A energías de 48 mJ y 38 mJ se aprecia claramente la evolución de casi todas las líneas espectrales. Algunas de estas líneas mantienen una intensidad apreciable

hasta  $6.0 \mu\text{s}$ , comparadas con las líneas más intensas, pero otras decaen más rápidamente. A  $18 \text{ mJ}$  se puede apreciar que al mismo rango de intensidad no se observa claramente el espectro, es por ello que solo fue posible hacer lecturas hasta  $2.0 \mu\text{s}$  debido a la baja energía por pulso láser, además de presentar un valor de fluencia inferior al mínimo requerido por el titanio, como se demostró al final de la sección 3.3. Posteriormente se verificará que a  $18 \text{ mJ}$  no se cumplen las condiciones necesarias para poder caracterizar espectralmente el plasma de titanio.

Para poder indentificar tanto la presencia de titanio como otros elementos en el espectro, es necesario comparar los valores de longitud de onda de estas líneas, con las reportadas por el ASD-NIST [10]. En la Figura 58 se muestran las longitudes de onda reportadas por el NIST tanto para especies neutras (Ti I) como una vez ionizadas (Ti II), en la parte inferior de esta figura se muestra el espectro obtenido sin atenuador óptico a  $58 \text{ mJ}$  y retardo de  $0.5 \mu\text{s}$ .

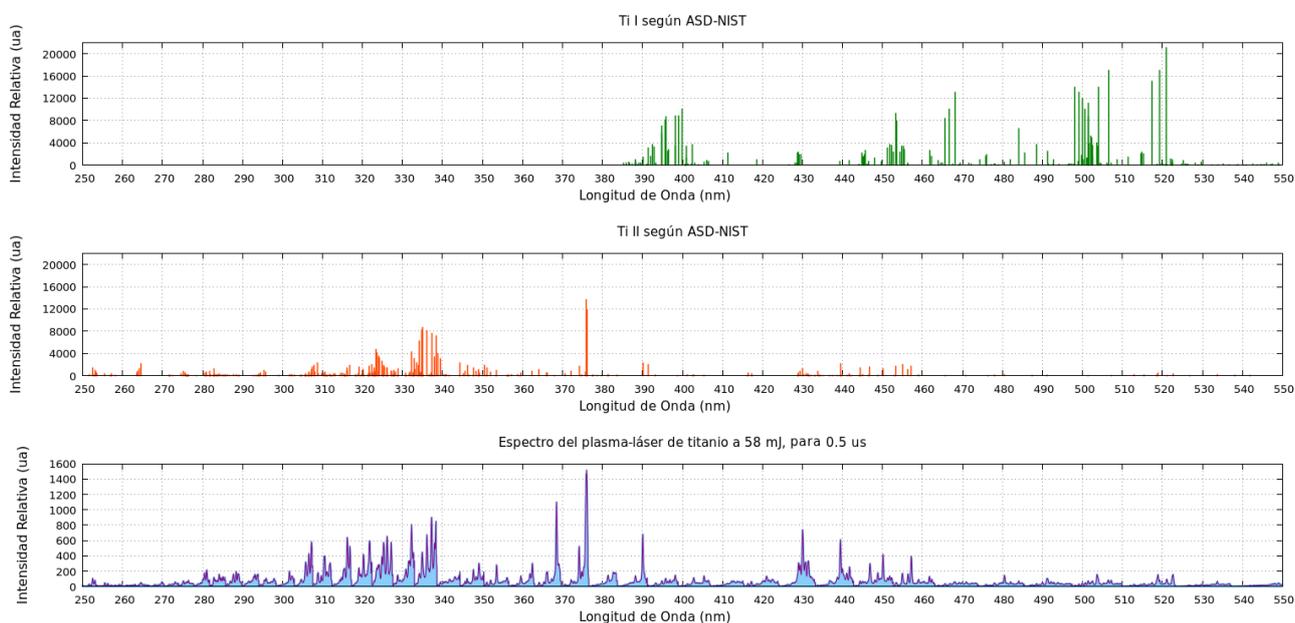


Figura 58: Comparación entre el espectro de titanio obtenido y las líneas reportadas por el ASD-NIST para Ti I y Ti II [10]

De las Figuras 59 a 68 se muestran las líneas ya identificadas para el caso del titanio a un tiempo de retardo de  $3.5 \mu\text{s}$  ya que es el tiempo que presenta mejores resultados en función de la relación señal-ruido (SNR por sus siglas en inglés). Para este propósito se utilizó la base de datos de espectroscopía atómica del NIST [10, 15, 95], la base de datos de espectros atómicos del centro Smithsonian de Harvard para astrofísica [135], y el compendio de E.B. Saloman para el titanio neutro y una vez ionizado [14]. En estas gráficas se reportan un total de 15 líneas de Ti I y 44 líneas de Ti II, es evidente que la excitación por radiación láser en la muestra de titanio genera un plasma con mayor presencia de iones. A simple vista, muchas de estas líneas presentan características muy particulares, entre ellas: perfil, intensidad, ancho espectral

y rapidez de decaimiento. En el caso de la Figura 62 existen líneas muy cercanas en longitud de onda, las cuales presentan una intensidad espectral considerable, esta cercanía no permite observar claramente su perfil aislado o ancho espectral FWHM, sin embargo si es posible observar la rapidez de decaimiento de cada una de ellas. Las dos líneas más intensas Ti II 375.93 nm ( $3d^2(^3F)4p z^2 F_{7/2} \rightarrow 3d^2(^3F)4s a^2 F_{7/2}$ ) y Ti II 376.05 nm ( $3d^2(^3F)4p z^2 F_{5/2} \rightarrow 3d^2(^3F)4s a^2 F_{5/2}$ ), se observan en el cuadro de la Figura 62, claramente estas líneas presentan intensidades de oscilador y valores de probabilidades de transición bastante altos. La base de datos de Jim R. and Kurucz [135] reporta valores de  $\log(gf)$  de 0.200 y 0.100 respectivamente. Zapadlik, Johansson y Litzen [46] en el compendio de E.B. Saloman, reportan intensidades relativas de 13,700 y 11,900. En segundo lugar se observa en este mismo gráfico la línea Ti II 368.50 nm con un valor de  $\log(gf)$  de -0.04. Debido a la resolución del equipo, no fue posible apreciar líneas como ser Ti II 368.5189 y Ti I 368.5191 cuyas intensidades están por debajo de la observada en la línea Ti II 368.50 nm [135].

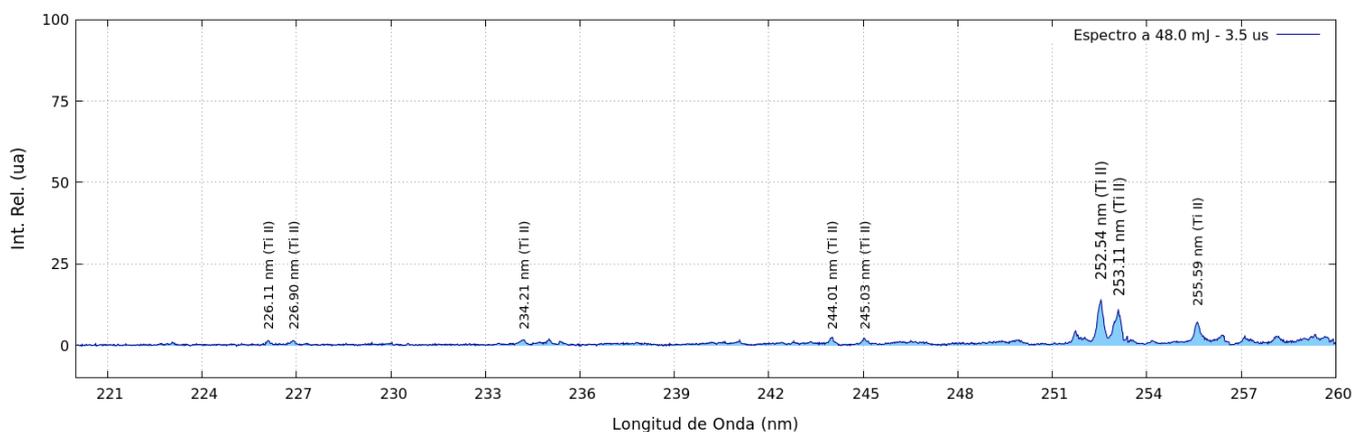


Figura 59: Identificación de líneas espectrales para el rango de 220 nm a 260 nm

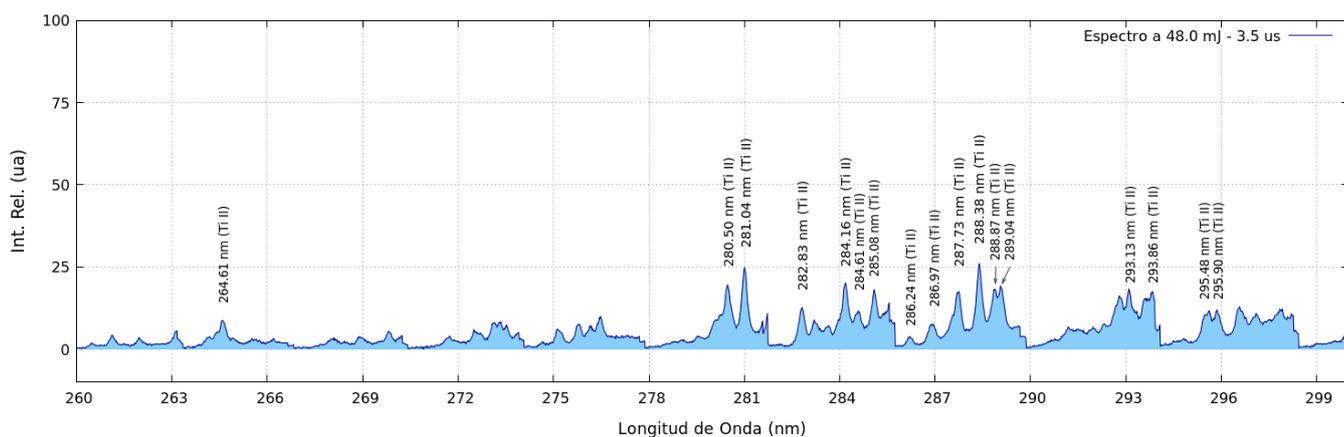


Figura 60: Identificación de líneas espectrales para el rango de 260 nm a 300 nm

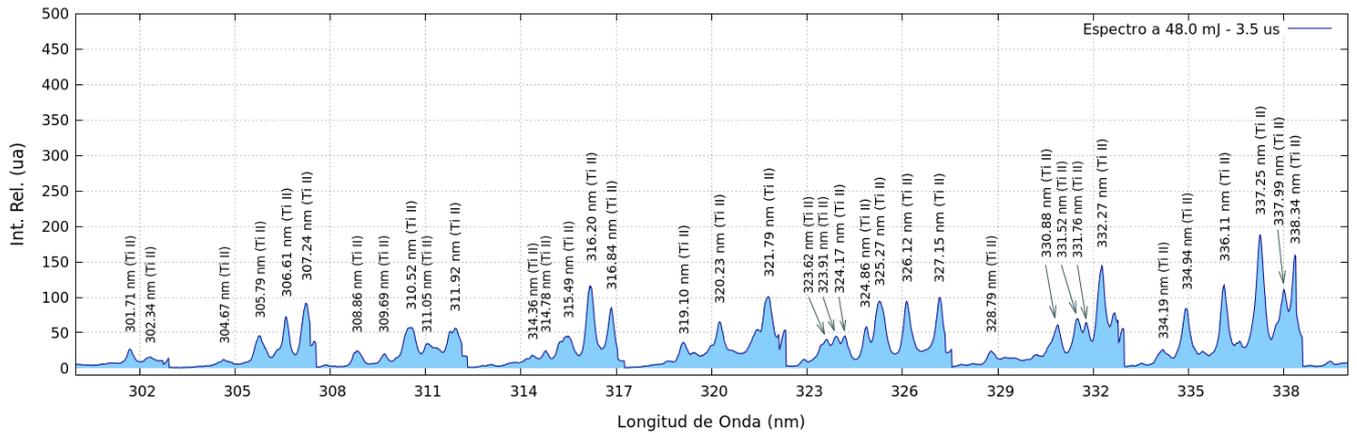


Figura 61: Identificación de líneas espectrales para el rango de 300 nm a 340 nm

En el rango de 300 nm a 340 nm (Figura 61) es donde se observa la mayor cantidad de líneas de titanio con mayor intensidad, todas ellas de Ti II. Para longitudes de onda mayores a 500 nm se puede observar mayor presencia de emisiones de especies neutras, cuyas intensidades a  $0.5 \mu\text{s}$  es relativamente baja en comparación con las intensidades de las líneas de Ti II.

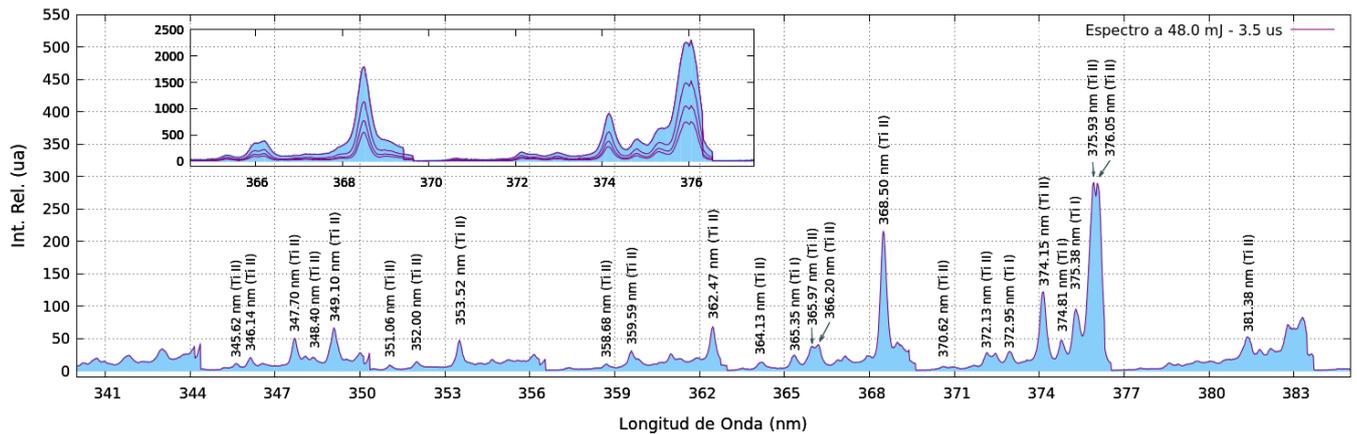


Figura 62: Identificación de líneas espectrales para el rango de 340 nm a 385 nm

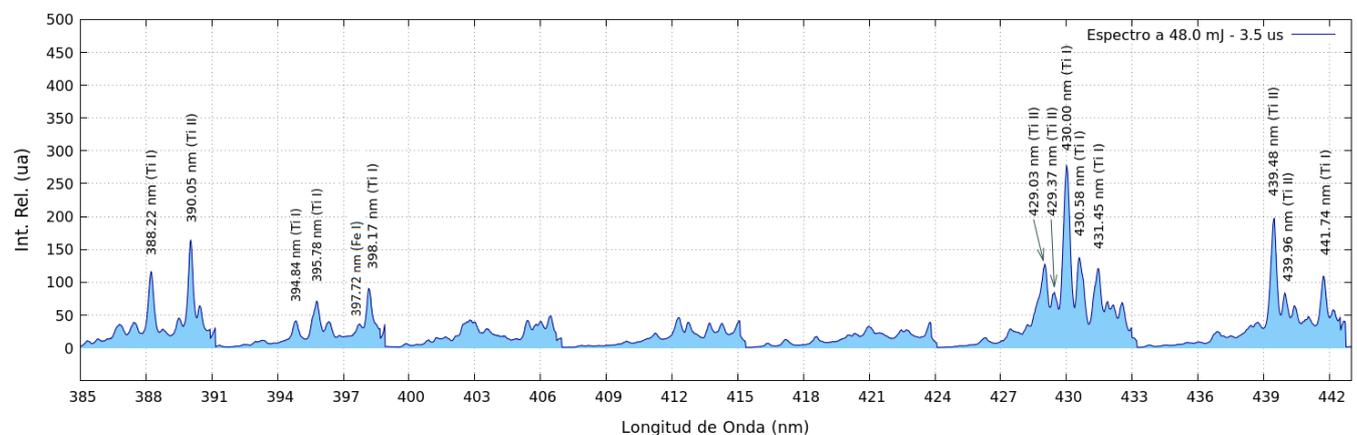


Figura 63: Identificación de líneas espectrales para el rango de 385 nm a 442.5 nm

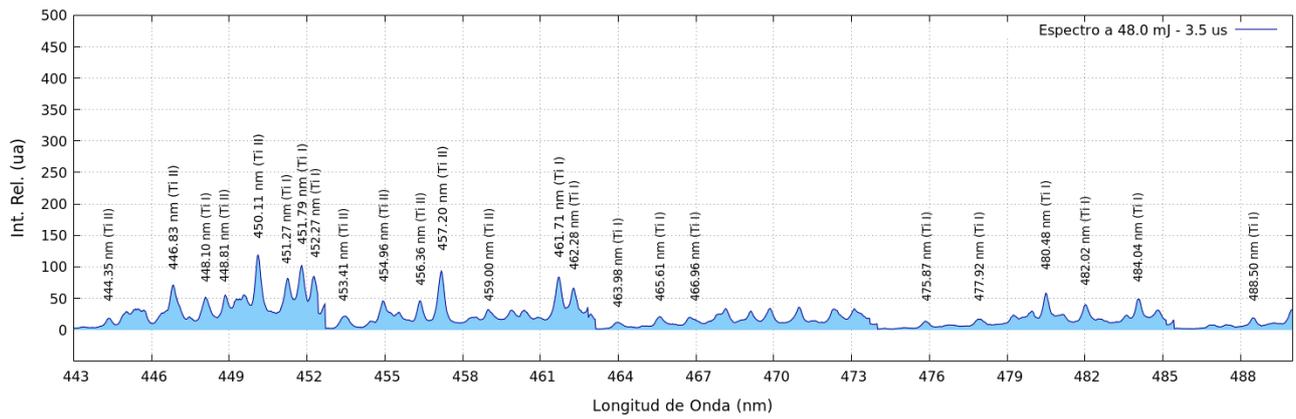


Figura 64: Identificación de líneas espectrales para el rango de 443 nm a 490 nm

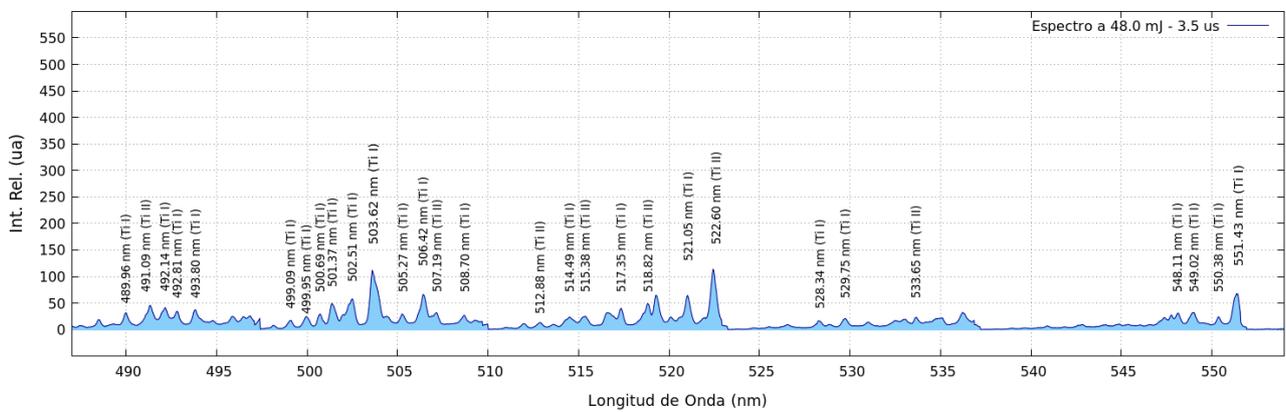


Figura 65: Identificación de líneas espectrales para el rango de 485 nm a 555 nm

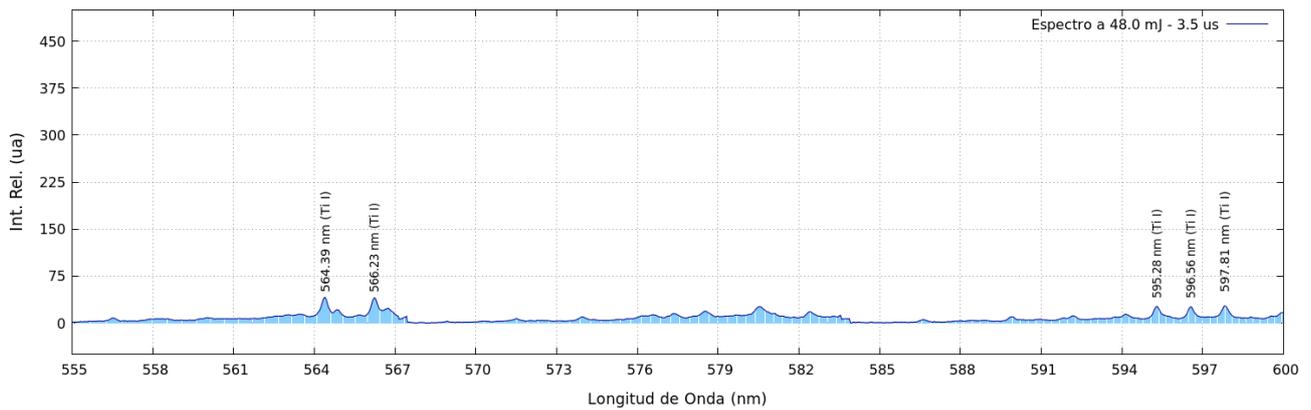


Figura 66: Identificación de líneas espectrales para el rango de 555 nm a 600 nm

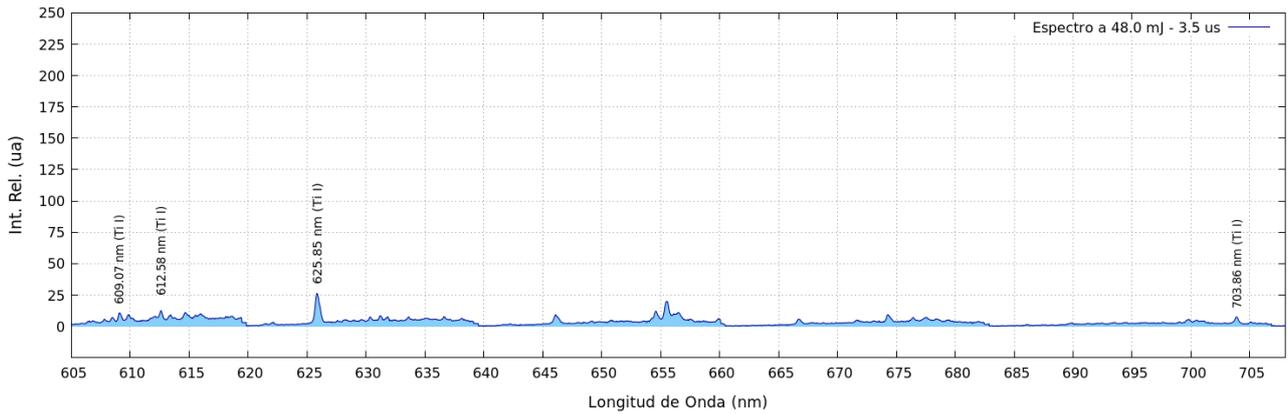


Figura 67: Identificación de líneas espectrales para el rango de 605 nm a 708 nm

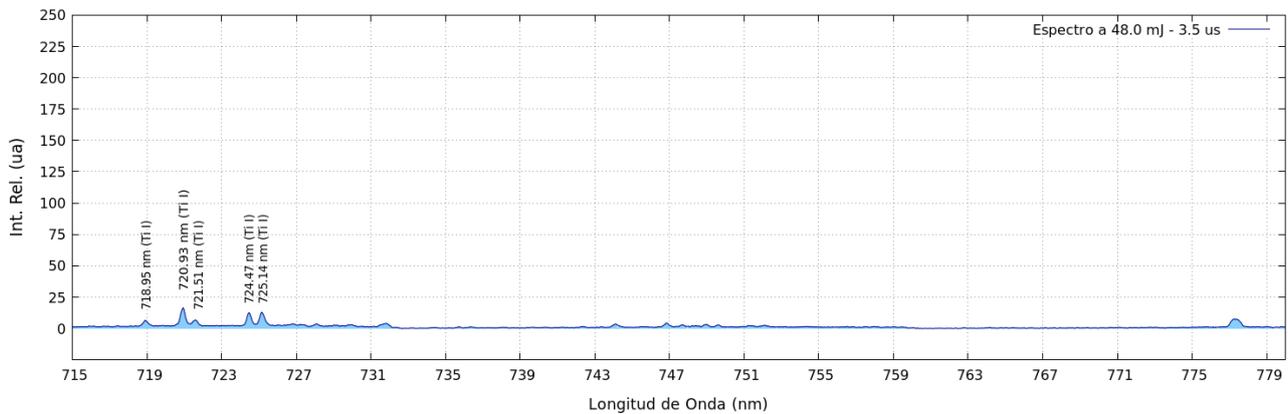


Figura 68: Identificación de líneas espectrales para el rango de 715 nm a 780 nm

Para longitudes de onda mayores a 730 nm se observan emisiones correspondientes a otros elementos (Figura 68). En las Figuras 69, 70, 71 se identifican emisiones correspondientes al hierro, comunmente utilizado en aleaciones. En el caso comercial, es posible asegurar con la observación de algunas líneas de hierro, que la muestra corresponde a titanio de alta pureza grado 1 (UNS R50250) [136]. La composición química de este compuesto es aprox. 99.1 % Ti, 0.20 % Fe, 0.18 % O, 0.08 % C, 0.03 %N y 0.015 % H.

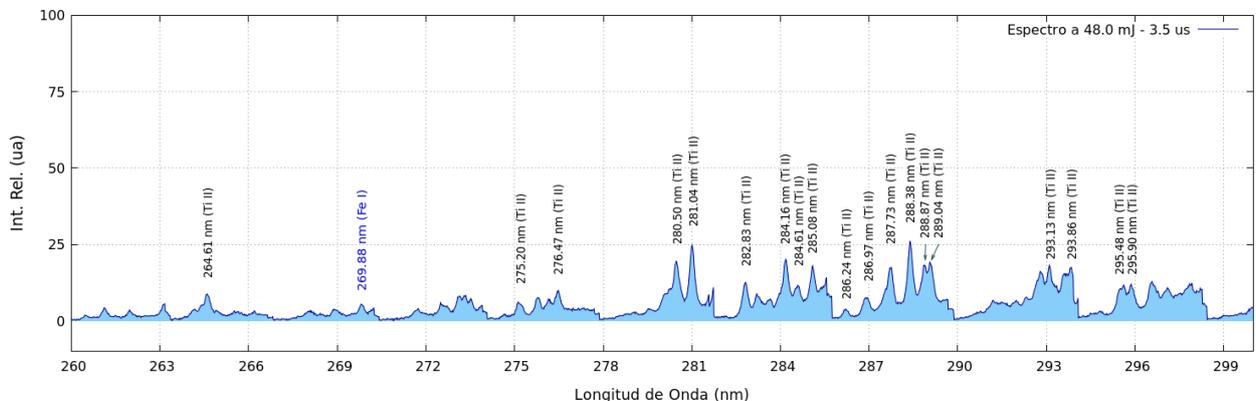


Figura 69: Ventana de observación de 260 nm a 300 nm para identificación de una línea de Fe I

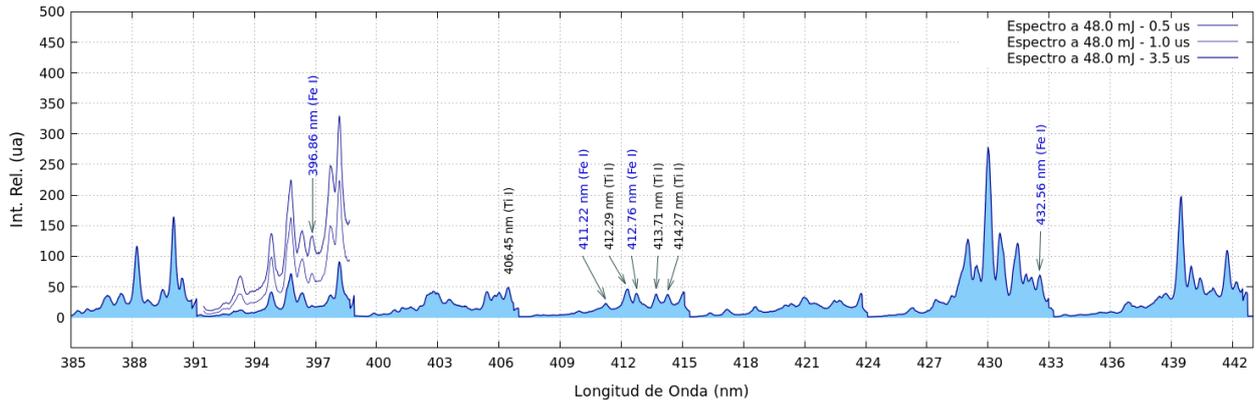


Figura 70: Ventana de observación de 385 nm a 442.5 nm para identificación de cuatro líneas de Fe I, mostrando un rango espectral específico a 0.5  $\mu$ s, 1.0  $\mu$ s y 3.5  $\mu$ s, permitiendo ver la evolución de la línea Fe I 396.86 nm

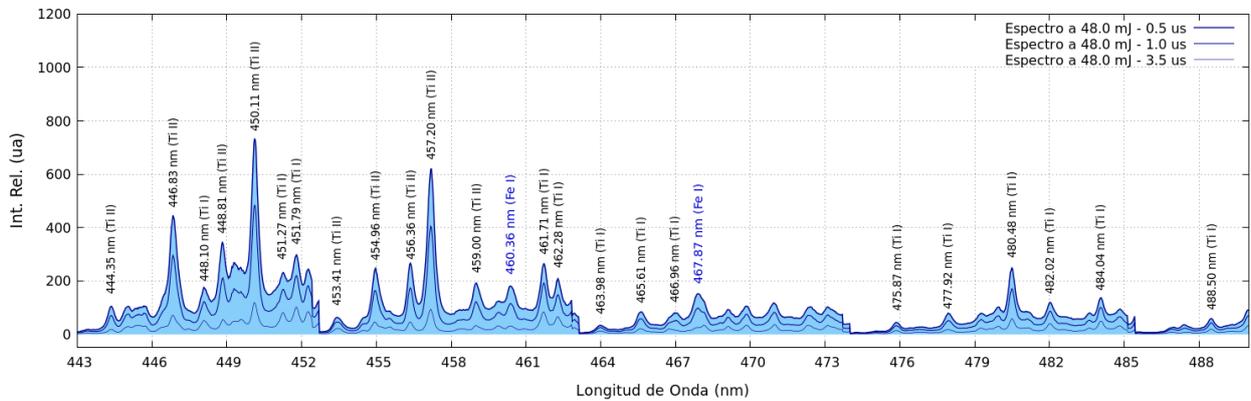


Figura 71: Ventana de observación de 442 nm a 490 nm para identificación de dos líneas de Fe I

La Figura 72 muestra la ventana entre 605 nm y 710 nm, en ella se muestran varias emisiones de Ti I y una muy característica  $H_{\alpha}$  656.3 nm del hidrógeno presente en el aire circundante, la cual se comparte por los demás espectros (Fe, Cu, Zn y Al) tal y como se puede apreciar en un acercamiento en la Figura 73 cuya intensidad relativa reportada por el NIST es de 500 000 u.a. y un valor de  $\log(gf)$  de 0.710 [10, 135]. Resulta interesante observar la presencia de otras emisiones en las cercanías de esta línea, tales como las líneas Ti I 655.49 nm y Ti I 655.59 nm. Finalmente, en la Figura 74 se muestran emisiones correspondientes al nitrógeno y oxígeno presentes en el aire circundante. Las Figuras 75 y 76 muestran las presencia de estas líneas en los espectros de los plasmas láser tomados en Fe, Zn, Cu y Al.

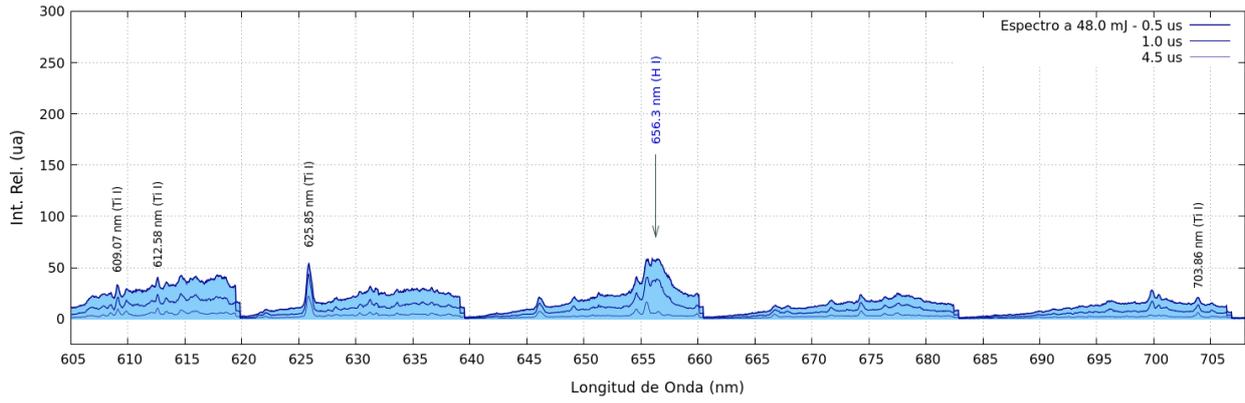


Figura 72: Ventana de observación de 605 nm a 707 nm para identificación de una línea  $H_{\alpha}$  mostrando espectro en el tiempo

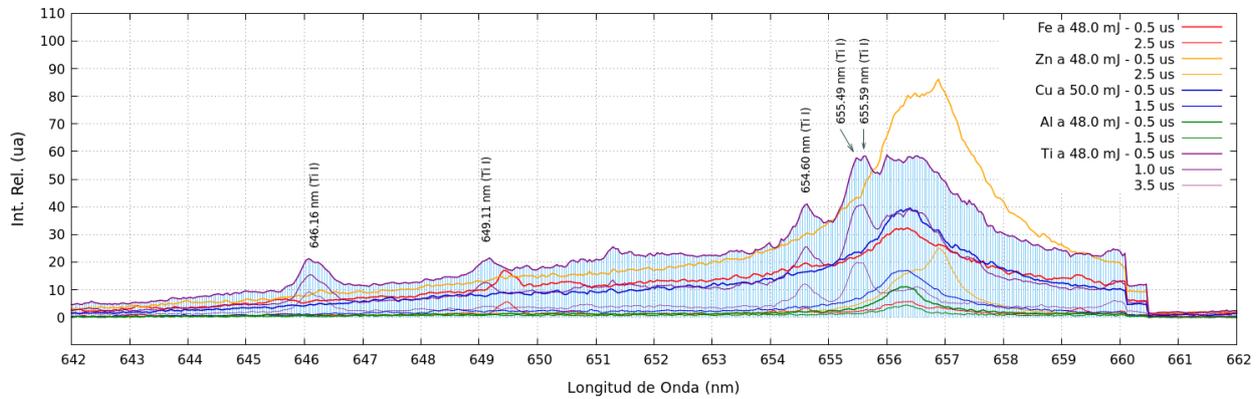


Figura 73: Ventana de observación de 642 nm a 662 nm mostrando espectros de titanio, hierro, zinc, cobre y aluminio con su evolución temporal, mostrando la línea  $H_{\alpha}$  656.3 nm

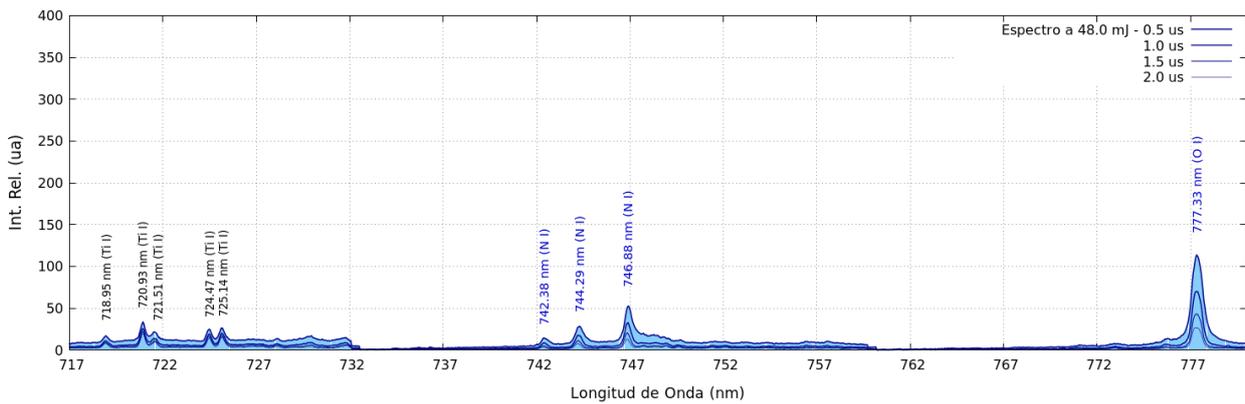


Figura 74: Ventana de observación de 715 nm a 780 nm para identificación de tres líneas de N I y una de O I producto de la excitación del gas circundante al plasma de titanio

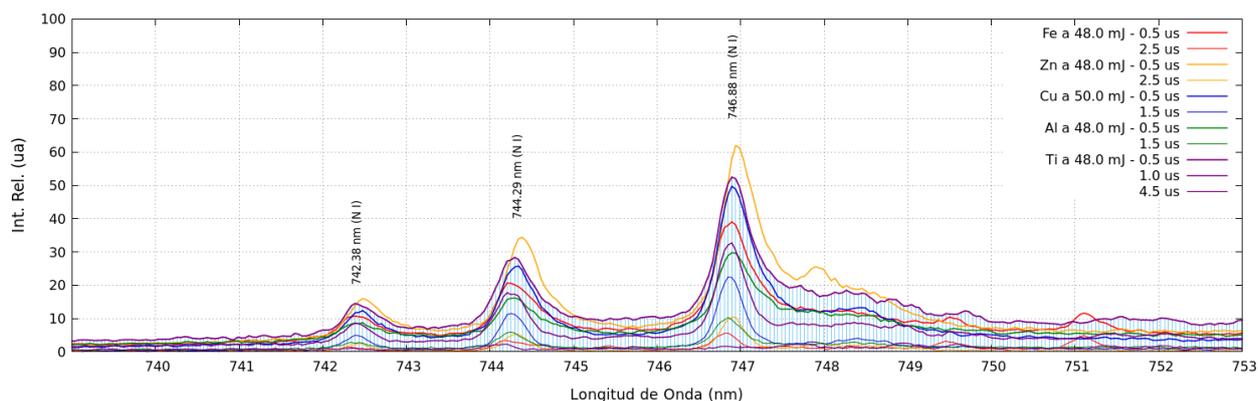


Figura 75: Ampliación al espectro entre 739 nm y 753 nm para apreciar las tres líneas de N I presentes en el espectro de los cinco metales: Zn, Ti, Al, Fe y Cu

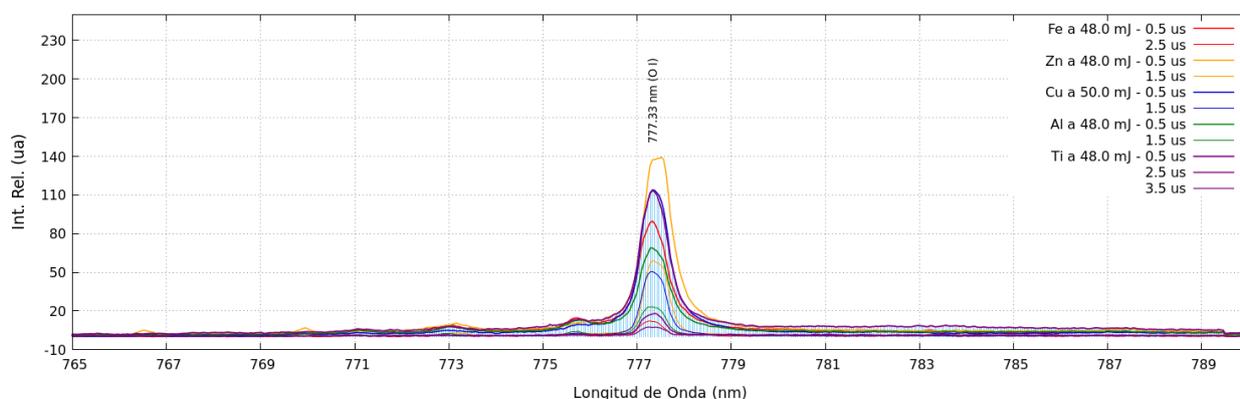


Figura 76: Ampliación al espectro entre 765 nm y 790 nm para apreciar las tres líneas de O I presente en el espectro de los cinco metales: Zn, Ti, Al, Fe y Cu

A partir de la Figura 77 se efectúa un análisis visual de la presencia de especies neutras y una vez ionizadas para átomos de titanio, mostrando el espectro tomado a 48 mJ para dos tiempos de retardo:  $0.5 \mu\text{s}$  y  $6.0 \mu\text{s}$ , en estos tiempos y para varias ventanas de observación seleccionadas, es posible ver los espectros normalizados al valor de intensidad máxima observada. De esta forma resulta claro ver la presencia de componentes iónicas Ti II al inicio apareciendo gradualmente líneas de especies neutras Ti I. En la Figura 79 es claro observar este comportamiento en el espectro para el rango de 444 nm a 458 nm. Para el caso de la línea Ti II 453.41 nm existen dos emisiones muy cercanas en longitud de onda, Ti II 453.41 nm y Ti I 453.47 nm ambas con intensidades relativamente altas según el NIST [10]. En la Figura 78 se puede apreciar que muchas emisiones de Ti I mantienen un valor considerable de la intensidad relativa, disminuyendo con baja rapidez de decaimiento hasta los  $6.0 \mu\text{s}$ .

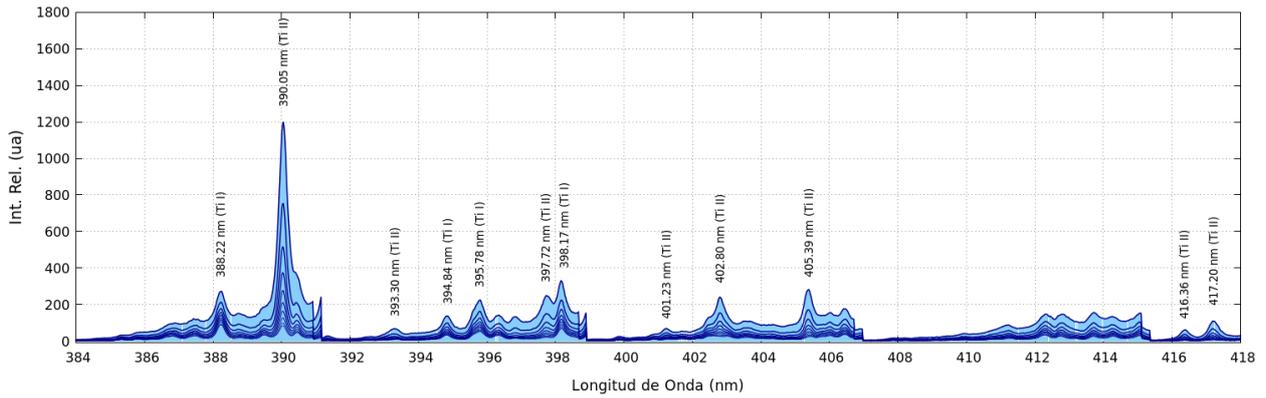


Figura 77: Espectro del plasma de titanio en el tiempo, para líneas entre 384 nm y 418 nm

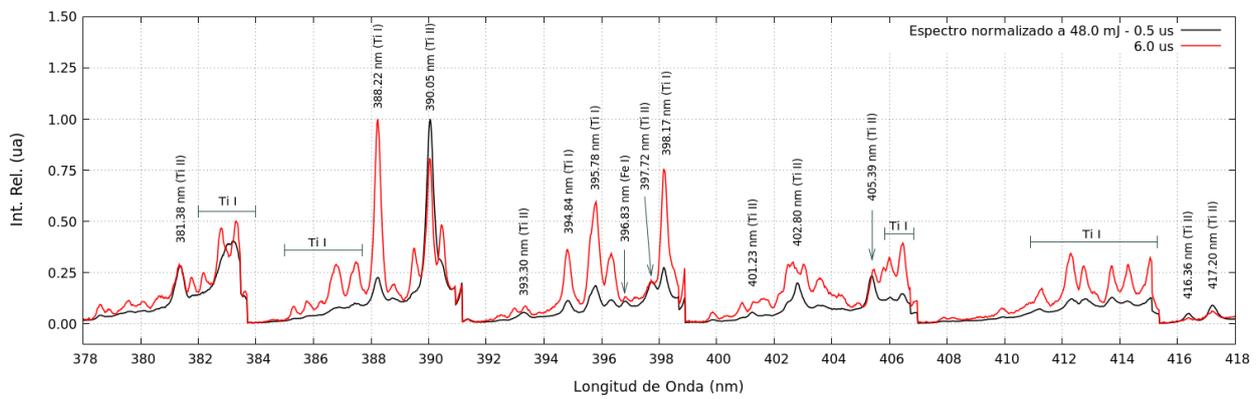


Figura 78: Espectro normalizado del plasma de titanio para tiempos de 0.5  $\mu\text{s}$  y 6.0  $\mu\text{s}$  para el rango de 378 nm a 418 nm. Se observa mayor contribución de átomos neutros Ti I en 6.0  $\mu\text{s}$

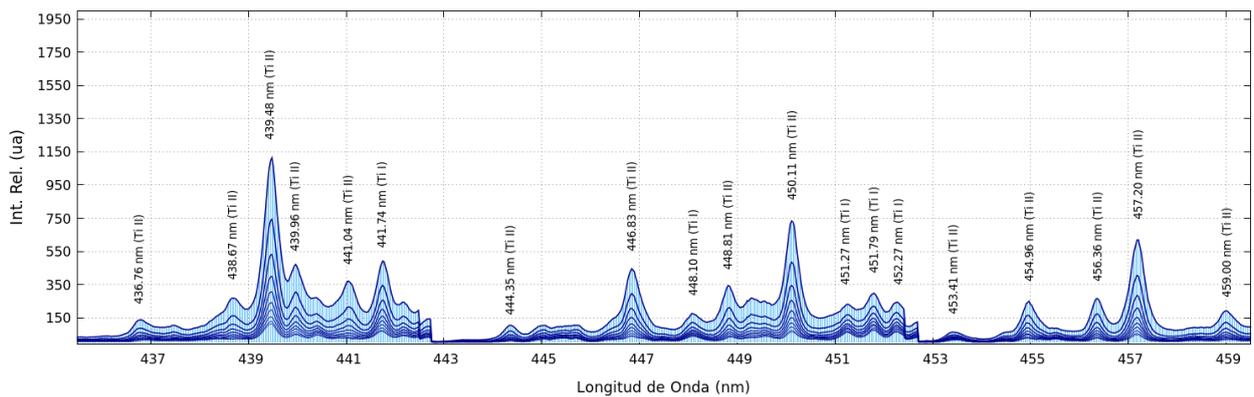


Figura 79: Espectro del plasma de titanio en el tiempo, para líneas entre 435 nm y 460 nm

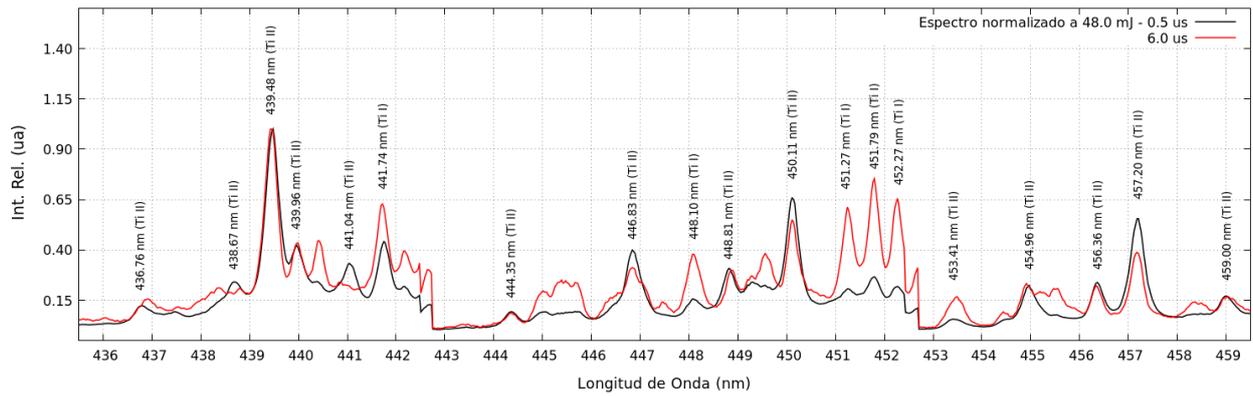


Figura 80: Espectro normalizado del plasma de titanio para tiempos de 0.5  $\mu$ s y 6.0  $\mu$ s para el rango de 435 nm a 460 nm

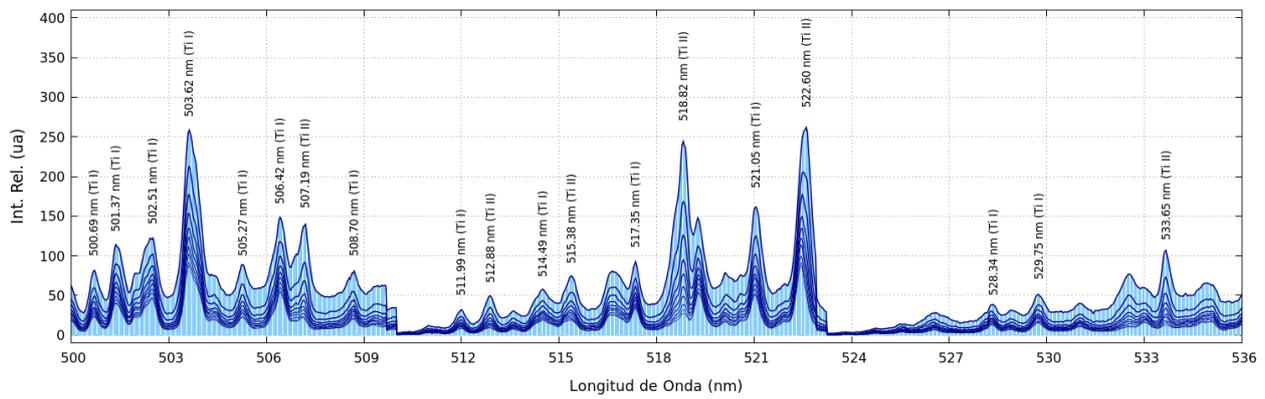


Figura 81: Espectro del plasma de titanio en el tiempo, para líneas entre 500 nm y 536 nm. Se observa la diferencia en el decaimiento de la intensidad en función del tiempo para las líneas Ti II 518.82 nm y Ti II 522.60 nm

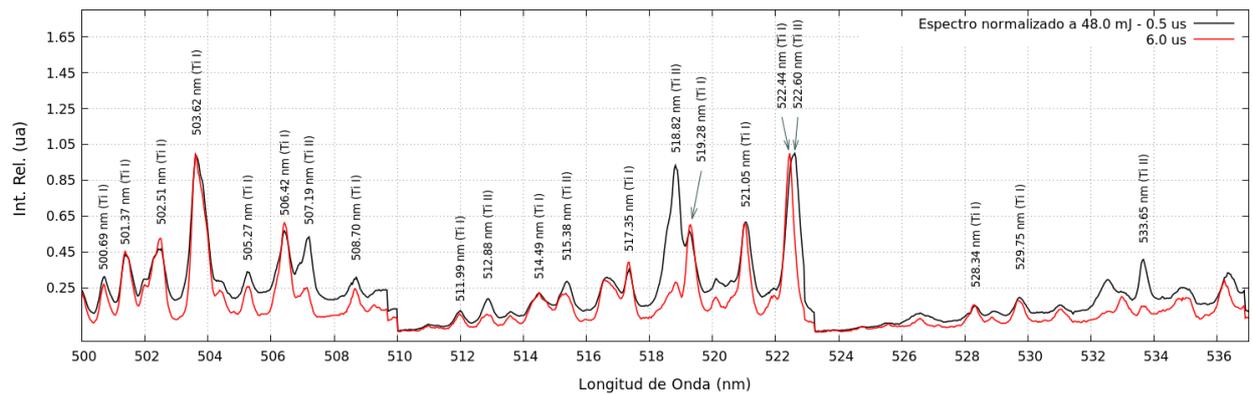


Figura 82: Espectro normalizado del plasma de titanio para tiempos de 0.5  $\mu$ s y 6.0  $\mu$ s para el rango de 500 nm a 536 nm

La visualización de los espectros normalizados a varios tiempos de retardo permite identificar líneas de diferente especie que se encuentre muy cercanas entre sí, por ejemplo en la Figura 82 se puede ver que hay dos líneas de este tipo presentes Ti I 522.44 nm y Ti II 522.60 nm. Desde

la Figura 83 hasta la Figura 93 se muestran los valores de intensidad relativa real y normalizada en función del tiempo, para líneas de titanio, hierro, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, elementos presentes en el plasma de titanio para pulsos a 48 mJ. De esta forma es posible apreciar más claramente el comportamiento de una línea en particular en función del tiempo en comparación con otras. Por ejemplo en la Figura 83 se observa que las dos líneas de Ti II presentes mantienen un comportamiento muy similar en el tiempo, a diferencia de la línea de Fe I que decae muy rápidamente. En estos mismos gráficos es posible ver que la línea de Ti I predomina en intensidad para valores normalizados

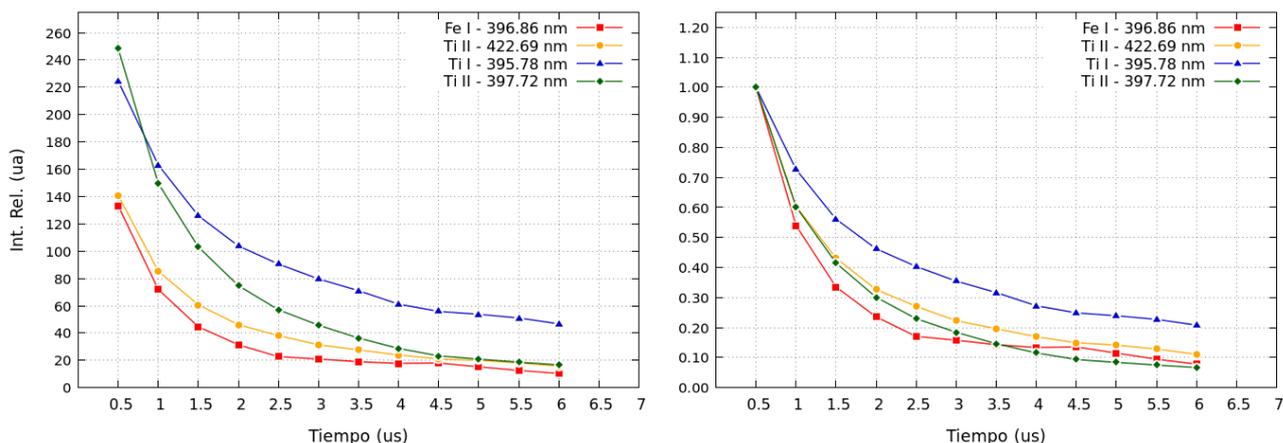


Figura 83: Evolución temporal entre  $0.5 \mu\text{s}$  y  $6.0 \mu\text{s}$  para las líneas Ti I 395.78 nm, Fe I 396.86 nm, Ti II 397.72 nm y Ti II 422.69 nm. En el gráfico de la izquierda se muestran las intensidades reales y en el gráfico de la derecha intensidades normalizadas.

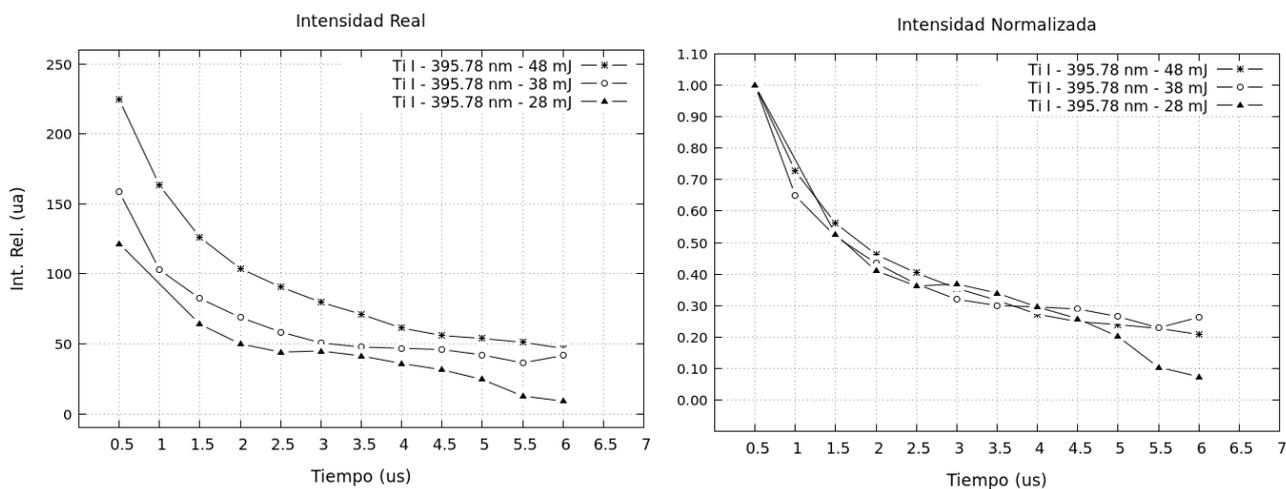


Figura 84: El gráfico de la izquierda muestra la intensidad relativa de la línea Ti II 395.78 nm en función del tiempo, a tres valores de energía por pulso láser. El gráfico de la derecha muestra la intensidad normalizada en función del tiempo.

De la Figura 84 es posible analizar el comportamiento de la línea Ti I 395.78 nm en función del tiempo para tres valores de energía por pulso láser, en el gráfico de la izquierda es posible

apreciar que la intensidad relativa en el tiempo disminuye al disminuir la energía por pulso láser, esto se debe a que la fluencia por pulso láser disminuye, tal y como se observa en la ecuación (108). Investigaciones previas han demostrado que al disminuir la fluencia por pulso láser, se manifiesta una disminución en la intensidad de las líneas espectrales [13].

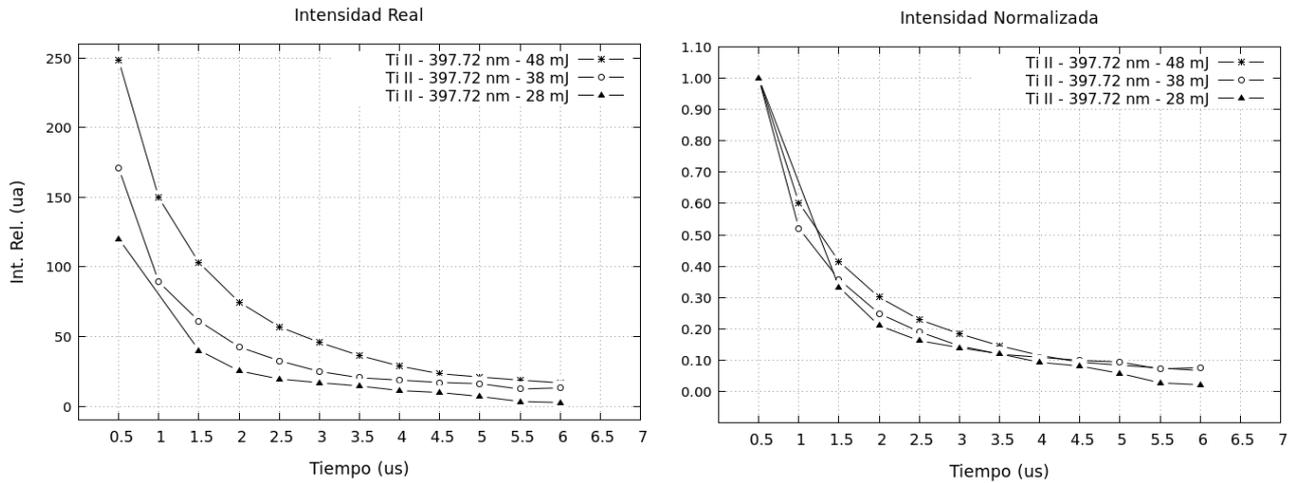


Figura 85: El gráfico de la izquierda muestra la intensidad relativa de la línea Ti I 397.72 nm en función del tiempo a tres valores de energía por pulso láser. El gráfico de la derecha muestra la intensidad normalizada de esta línea en función del tiempo.

Por otro lado la Figura (85) muestra el caso de la línea iónica Ti II 397.72 nm. En el caso de ambas especies el comportamiento es similar, sin embargo la línea iónica presenta una tasa de decaimiento mayor. En las curvas del gráfico a la derecha, se observa la intensidad espectral normalizada, la cual decae en promedio hasta un 18% para la línea neutra y hasta un 6% para la línea iónica. Este comportamiento se observa claramente en la Figura (83) a 48 mJ.

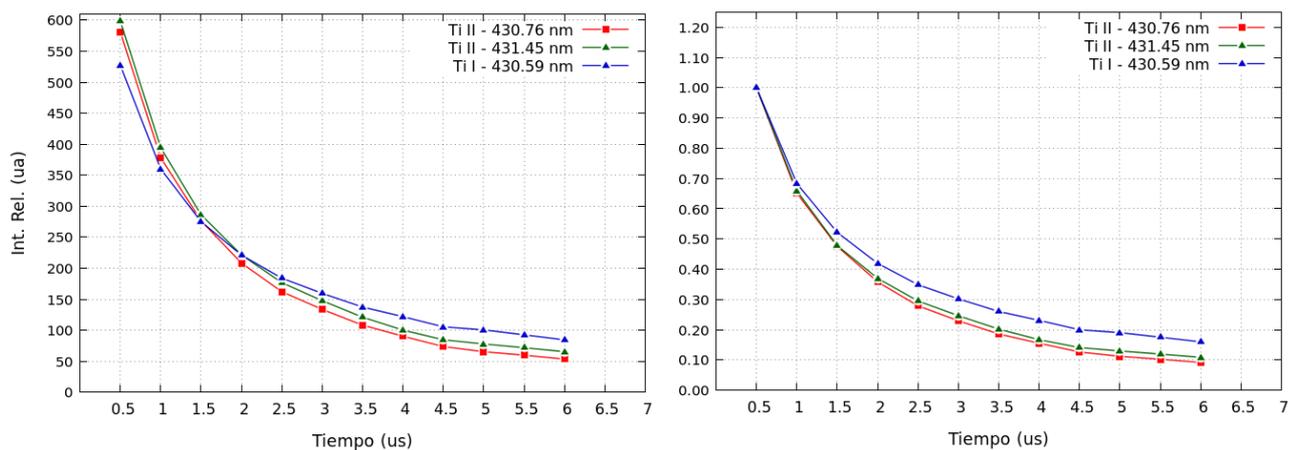


Figura 86: Evolución temporal entre  $0.5 \mu\text{s}$  y  $6.0 \mu\text{s}$  para las líneas Ti II 430.76 nm, Ti II 431.45 nm y Ti I 430.59 nm. En el gráfico de la izquierda se muestran las intensidades reales y en el gráfico de la derecha intensidades normalizadas.



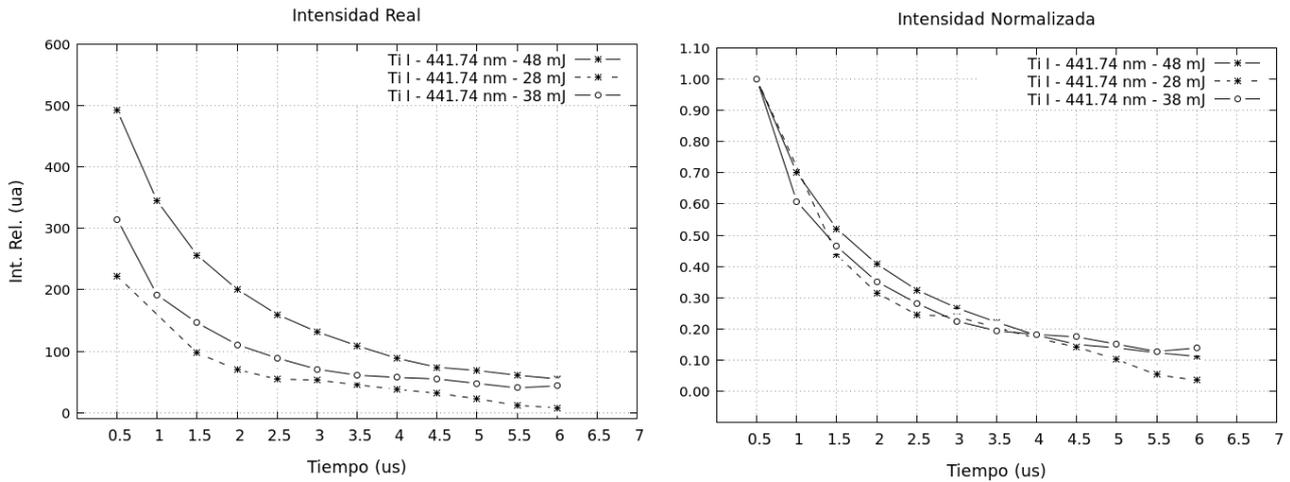


Figura 89: El gráfico de la izquierda muestra la intensidad relativa de la línea Ti I 441.74 nm en función del tiempo, a tres valores de energía por pulso láser, y el gráfico de la derecha muestra la intensidad normalizada de esta línea en función del tiempo.

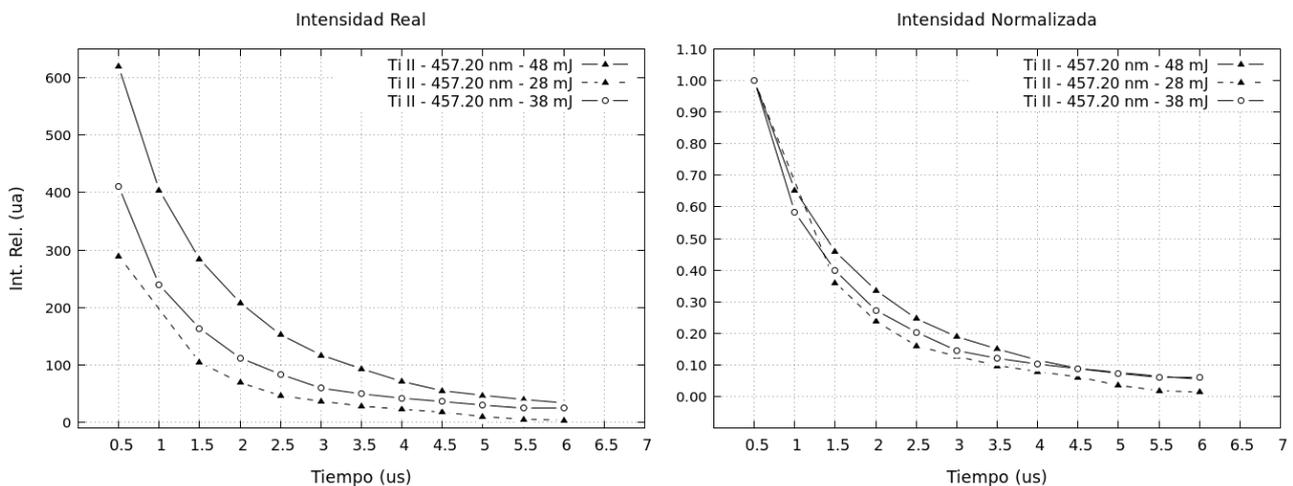


Figura 90: El gráfico de la izquierda muestra la intensidad relativa de la línea Ti II 457.20 nm en función del tiempo, a energías por pulso láser de 48 mJ, 38 mJ y 28 mJ, y el gráfico de la derecha muestra la intensidad normalizada de estas líneas en función del tiempo.

La Figura 91 muestra la intensidad de las líneas Ti I 441.74 nm y Ti II 457.20 nm en función del tiempo, verificando que para tiempos menores a  $2.5 \mu\text{s}$  la intensidad de la especie iónica prevalece y a tiempos superiores se presenta mayor contribución de especies neutras. Este efecto no solo se presenta en líneas espectrales de titanio, sino también en líneas de elementos presentes en el ambiente, como es el caso de la línea de hidrógeno  $H_{\alpha}$ : H I 656.3 nm (Figura 92), la cual presenta una tasa de decaimiento muy alta en comparación con líneas de especies neutras de titanio, por ejemplo Ti I 646.16 nm, este fenómeno se debe a la baja concentración de hidrógeno

en el ambiente donde el plasma evoluciona a presión atmosférica. En el caso del hidrógeno y otros elementos gaseosos, las excitaciones por fotoionización y por efectos colisionales dentro del plasma, son minoritarios en comparación con las excitaciones inducidas por la radiación láser.

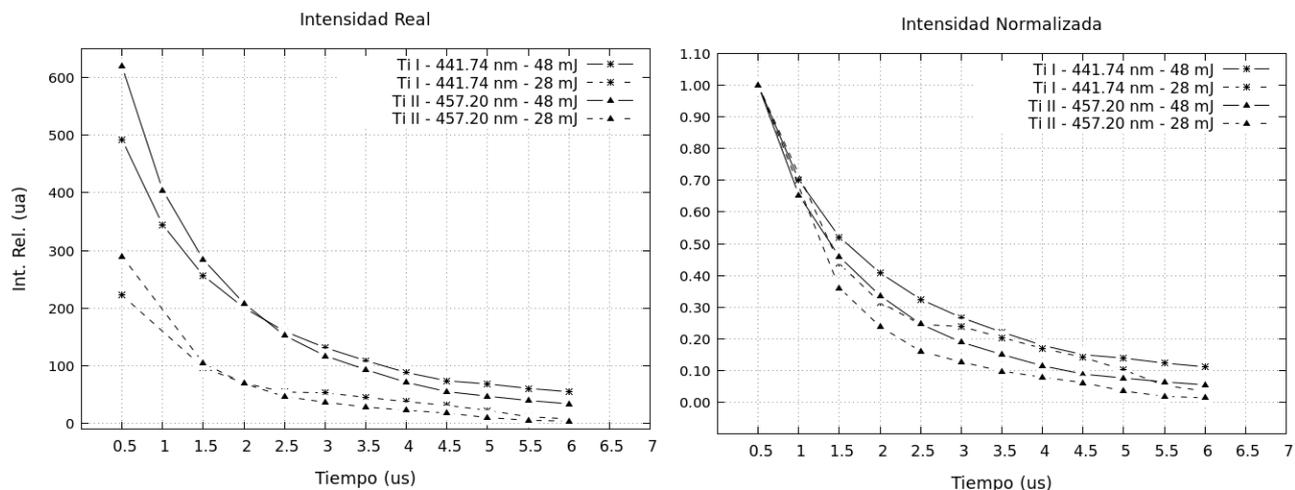


Figura 91: Intensidades en función del tiempo para las líneas Ti I 441.74 nm y Ti II 457.20 nm a 48 mJ y 28 mJ

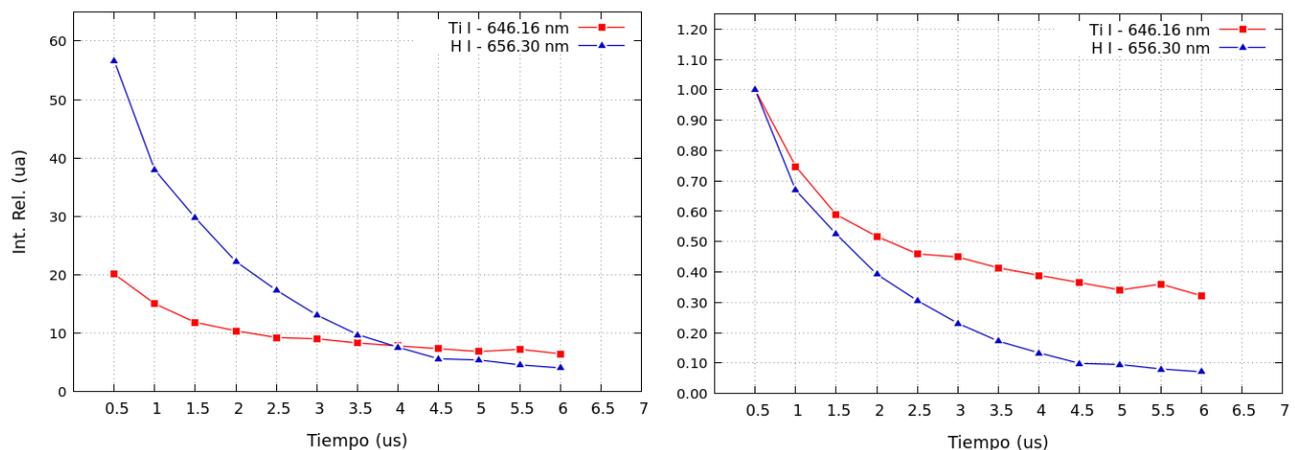


Figura 92: Evolución temporal entre  $0.5 \mu\text{s}$  y  $6.0 \mu\text{s}$  para las líneas Ti I 646.16 nm y H I 656.30 nm producto del gas circundante. En el gráfico de la izquierda se muestran las intensidades reales y en el gráfico de la derecha intensidades normalizadas.

En la Figura 93 se observa este comportamiento en el caso de una contribución presente de nitrógeno (N I 744.29 nm) y oxígeno (O I 777.33 nm), prevaleciendo siempre las contribuciones de especies neutras de titanio.

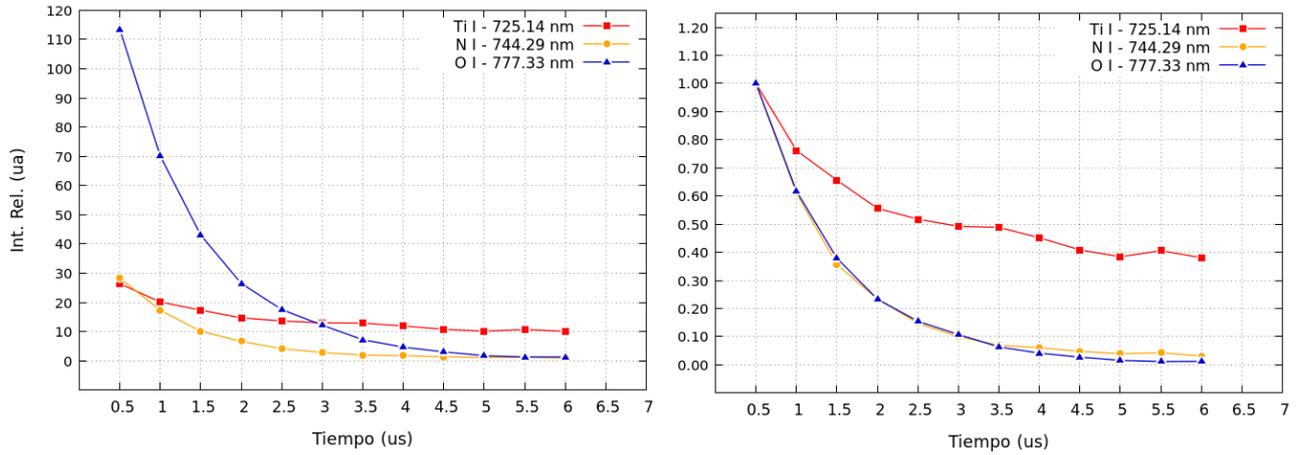


Figura 93: Evolución temporal entre  $0.5 \mu s$  y  $6.0 \mu s$  para las líneas Ti I 725.14 nm, N I 744.29 nm y O I 777.33 nm producto del gas circundante. En el gráfico de la izquierda se muestran las intensidades reales y en el gráfico de la derecha intensidades normalizadas.

Finalmente, después de una selección cuidadosa en las mejores líneas que permitirán caracterizar el plasma láser de titanio, fue posible reportar un total de 44 líneas de titanio una vez ionizado y 15 líneas de titanio neutro, tal y como se muestra en las Tablas 3, 4 y 5. Estas líneas han sido clasificadas según líneas reportadas en el ASD NIST [10], en donde es posible encontrar valores de intensidad relativa en unidades arbitrarias (u.a.), probabilidad de transición pesada ( $g_b A_{ba}$ ), intensidad de oscilador  $f_{ba}$ , y energías de los estados involucrados en la transición ( $E_{inf} = E_a$  y  $E_{sup} = E_b$ ) en  $cm^{-1}$ . Las excitaciones por colisiones, fotoionización o fotoexcitación alcanzan energías máximas de  $69\,000\,cm^{-1}$  aproximadamente, lo cual se debe principalmente a la energía, longitud de onda y fluencia del láser. A  $0.5 \mu s$  es posible observar que las líneas más intensas están presentes en elementos ionizados (Ti II), líneas como Ti II 326.16 nm, Ti II 332.29 nm, Ti II 336.12 nm, Ti II 337.27 nm y Ti II 430.00 nm, son las que presentan mayor contribución de fotones, este hecho también se observa por las altas probabilidades de transición espontánea que presentan estas transiciones. Para el caso de la línea Ti I 625.85 nm con probabilidad de transición reportada por el NIST de  $8.9 \times 10^6 s^{-1}$  presenta una alta intensidad con una baja tasa de decaimiento. La persistencia de todas estas líneas a  $0.5 \mu s$  es también clara a 18 mJ, aunque se presente un valor bajo de fluencia para la requerida por la muestra de titanio.

En las Tablas 3, 4 y 5 se reportan las líneas espectrales observadas en el plasma láser de titanio, considerando un tiempo de retardo de  $3.50 \mu s$ . Se especifica, según el ASD-NIST [10], la designación de los niveles de energía bajo acoplamiento LS, intensidad relativa en unidades arbitrarias (u.a.), probabilidad de transición pesada ( $g_b A_{ba}$ ) e intensidad de oscilador  $f_{ba}$ , para las emisiones de Ti II y Ti I observadas.

No.	Especie	$\lambda_{NIST}$ (nm)	$\lambda_{obs}$ (nm)	$I_{NIST}$ (u.a.)	$I_{obs}$ (u.a.)	$g_b A_{ba}$ ( $s^{-1}$ )	$f_{ba}$	$E_{inf}$ ( $cm^{-1}$ )	$E_{sup}$ ( $cm^{-1}$ )
1	Ti II	252.560296	252.525	1350	13.97	3.25E+08	3.11E-02	$3d^3 b^4 F_{9/2}$ 1 215.8329	$3d^2(^3P)4p y^4 D_{7/2}$ 40 798.4333
2	Ti II	253.125172	253.087	930	11.33	2.23E+08	2.67E-02	$3d^3 b^4 F_{7/2}$ 1 087.3561	$3d^2(^3P)4p y^4 D_{5/2}$ 40 581.6301
3	Ti II	280.481958	280.476	470	19.42	3.70E+09	7.20E-01	$3d^2(^3F)4p z^4 G_{5/2}$ 29 544.4540	$3d^2(^3F)4d e^4 H_{7/2}$ 65 186.8680
4	Ti II	281.022854	281.012	590	24.99	5.10E+09	7.60E-01	$3d^2(^3F)4p z^4 G_{7/2}$ 29 734.6206	$3d^2(^3F)4d e^4 H_{9/2}$ 65 308.4355
5	Ti II	282.805795	282.842	1180	12.85	6.20E+09	6.20E-01	$3d^2(^3F)4p z^4 G_{11/2}$ 30 240.9396	$3d^2(^3F)4d e^4 H_{13/2}$ 65 590.4928
6	Ti II	284.193492	284.134	292	20.44	1.91E+08	2.90E-02	$3d^2(^3F)4s a^2 F_{7/2}$ 4 897.7179	$3d^2(^1D)4p y^2 F_{7/2}$ 40 074.6707
7	Ti II	287.743487	287.705	178	17.40	3.30E+08	5.13E-02	$3d^3 a^2 G_{7/2}$ 8 997.7874	$3d^2(^1G)4p y^2 G_{7/2}$ 43 740.7678
8	Ti II	288.410208	288.422	214	26.50	4.20E+08	5.24E-02	$3d^3 a^2 G_{9/2}$ 9 118.2849	$3d^2(^1G)4p y^2 G_{9/2}$ 43 780.9533
9	Ti II	293.10962	293.093	27	18.23	1.90E+09	4.10E-01	$3d^2(^3F)4p z^2 F_{5/2}$ 31 207.5111	$3d^2(^3F)4d e^4 F_{5/2}$ 65 314.4599
10	Ti II	293.852772	293.849	70	12.49	1.90E+09	4.10E-01	$3d^2(^3F)4p z^4 F_{5/2}$ 30 958.5846	$3d^2(^3F)4d e^4 G_{7/2}$ 64 979.2810
11	Ti II	301.718349	301.71	120	26.84	4.46E+08	5.08E-02	$3d^3 a^2 H_{11/2}$ 12 774.8168	$3d^2(^1G)4p z^2 H_{11/2}$ 45 908.6592
12	Ti II	305.808763	305.79	261	46.72	2.88E+08	6.73E-02	$3d^3 a^4 P_{5/2}$ 9 518.1516	$3d^2(^3P)4p z^4 P_{5/2}$ 42 208.8232
13	Ti II	306.621819	306.548	700	74.44	1.81E+08	4.25E-02	$3d^2(^3F)4s a^4 F_{5/2}$ 94.1142	$3d^2(^3F)4p z^4 D_{5/2}$ 32 698.1022
14	Ti II	307.210711	307.211	690	91.76	1.70E+08	3.02E-02	$3d^2(^3F)4s a^4 F_{7/2}$ 225.7039	$3d^2(^3F)4p z^4 D_{7/2}$ 32 767.1961
15	Ti II	310.508028	310.493	264	58.85	2.46E+08	1.78E-01	$3d^2(^3P)4s b^4 P_{1/2}$ 9 872.899	$3d^2(^3P)4p z^4 P_{3/2}$ 42 068.8481
16	Ti II	311.979992	311.934	249	57.12	2.24E+08	5.45E-02	$3d^2(^3P)4s b^4 P_{5/2}$ 10 024.8009	$3d^2(^3P)4p z^4 P_{3/2}$ 42 068.8481
17	Ti II	316.176918	316.162	910	118.13	1.88E+08	4.71E-02	$3d^3 b^4 F_{5/2}$ 983.9157	$3d^2(^3F)4p z^4 D_{3/2}$ 32 602.6265
18	Ti II	316.85183	316.824	1900	85.22	4.17E+08	6.28E-02	$3d^3 b^4 F_{9/2}$ 1 215.8329	$3d^2(^3F)4p z^4 D_{7/2}$ 32 767.1961
19	Ti II	319.08728	319.064	1550	38.44	1.13E+09	2.87E-01	$3d^2(^1D)4s a^2 D_{5/2}$ 8 744.3406	$3d^2(^1D)4p y^2 F_{7/2}$ 40 074.6707
19	Ti II	319.08728	319.064	1550	38.44	1.13E+09	2.87E-01	$3d^2(^1D)4s a^2 D_{5/2}$ 8 744.3406	$3d^2(^1D)4p y^2 F_{7/2}$ 40 074.6707
20	Ti II	320.25341	320.223	1120	66.16	7.62E+08	2.93E-01	$3d^2(^1D)4s a^2 D_{3/2}$ 8 710.5675	$3d^2(^1D)4p y^2 F_{5/2}$ 39 926.8192
21	Ti II	321.70543	321.713	1730	100.81	2.09E+08	4.06E-02	$3d^2(^3F)4s a^4 F_{7/2}$ 225.7039	$3d^2(^3F)4p z^4 F_{9/2}$ 31 301.0653
22	Ti II	324.198253	324.197	3130	45.37	5.88E+08	2.32E-01	$3d^2(^3F)4s a^4 F_{3/2}$ 0.0000	$3d^2(^3F)4p z^4 F_{3/2}$ 30.836.4250
23	Ti II	324.85979	324.869	2670	57.50	1.47E+09	3.88E-01	$3d^2(^3P)4s b^4 P_{5/2}$ 10 024.8009	$3d^2(^3P)4p y^4 D_{7/2}$ 40 798.4333
24	Ti II	325.29027	325.278	1890	95.61	2.06E+08	4.10E-02	$3d^2(^3F)4s a^4 F_{7/2}$ 225.7039	$3d^2(^3F)4p z^4 F_{5/2}$ 30 958.5846
25	Ti II	326.15845	326.150	1320	95.61	2.12E+09	5.65E-02	$3d^2(^1G)4s b^2 G_{9/2}$ 15 257.5527	$3d^2(^1G)4p z^2 H_{11/2}$ 45 908.6592

Tabla 3: Líneas de Ti II reportadas en el plasma láser de titanio. Los valores de  $I_{obs}$  corresponden a un retardo de  $3.5 \mu s$ , por ser un tiempo óptimo para una relación señal ruido

No.	Especie	$\lambda_{NIST}$ (nm)	$\lambda_{obs}$ (nm)	$I_{NIST}$ (u.a.)	$I_{obs}$ (u.a.)	$g_b A_{ba}$ ( $s^{-1}$ )	$f_{ba}$	$E_{inf}$ ( $cm^{-1}$ )	$E_{sup}$ ( $cm^{-1}$ )
26	Ti II	327.16479	327.187	710	100.81	3.23E+08	8.65E-02	$3d^2(^3P)4s\ b^4P_{5/2}$ 10 024.8009	$3d^2(^3P)4p\ y^4D_{5/2}$ 40 581.6301
27	Ti II	330.88034	330.88	468	62.25	4.36E+07	8.95E-03	$3d^3\ b^4F_{7/2}$ 1 087.3561	$3d^2(^3F)4p\ z^4F_{9/2}$ 31 301.0653
28	Ti II	332.29339	332.242	4330	145.40	4.78E+08	7.92E-02	$3d^3\ b^4F_{9/2}$ 1 215.8329	$3d^2(^3F)4p\ z^4F_{9/2}$ 31 301.0653
29	Ti II	336.12121	336.138	8000	117.68	1.58E+09	3.35E-01	$3d^2(^3F)4s\ a^4F_{7/2}$ 225.7039	$3d^2(^3F)4p\ z^4G_{9/2}$ 29 968.3304
30	Ti II	337.27927	337.253	7600	188.70	1.13E+09	3.21E-01	$3d^2(^3F)4s\ a^4F_{5/2}$ 94.1142	$3d^2(^3F)4p\ z^4G_{7/2}$ 29 734.6206
31	Ti II	338.02766	338.037	3390	112.48	1.37E+08	2.35E-02	$3d^2(^3F)4s\ a^4F_{9/2}$ 393.4459	$3d^2(^3F)4p\ z^4G_{9/2}$ 29 968.3304
32	Ti II	338.375844	338.369	7100	160.90	8.34E+08	3.58E-01	$3d^2(^3F)4s\ a^4F_{3/2}$ 0.0000	$3d^2(^3F)4p\ z^4G_{5/2}$ 29 544.4540
33	Ti II	347.718010	347.70	1440	50.37	6.07E+07	1.84E-02	$3d^3\ b^4F_{5/2}$ 983.9157	$3d^2(^3F)4p\ z^4G_{7/2}$ 29 734.6206
34	Ti II	349.10495	349.118	1070	66.78	3.85E+07	1.76E-02	$3d^3\ b^4F_{3/2}$ 907.9672	$3d^2(^3F)4p\ z^4G_{5/2}$ 29 544.4540
35	Ti II	353.54075	353.534	950	48.23	5.77E+08	2.70E-01	$3d^2(^3P)4s\ b^2P_{3/2}$ 16 625.2441	$3d^2(^3F)4p\ x^2D_{5/2}$ 44 902.4455
36	Ti II	362.48261	362.496	720	68.85	5.80E+07	5.70E-02	$3d^2(^3P)4s\ b^2P_{3/2}$ 9 851.0145	$3d^2(^3F)4p\ x^2D_{5/2}$ 37 430.6814
37	Ti II	374.16384	374.130	1700	122.44	4.08E+08	1.43E-01	$3d^3\ b^2D_{5/2}$ 12 758.2597	$3d^2(^1D)4p\ y^2D_{5/2}$ 39 476.9244
38	Ti II	375.92915	375.955	13700	291.49	7.50E+08	2.00E-01	$3d^2(^3F)4s\ a^2F_{7/2}$ 4 897.7179	$3d^2(^3F)4p\ z^2F_{7/2}$ 31 490.9177
1	Ti I	388.21464	388.228	480	117.10	9.59E+08	1.97E-01	$3d^2(^3F)4s4p(^3P)\ z^5G_5$ 16 267.480	$3d^24s(^4F)4d\ e^5G_6$ 42 019.1293
39	Ti II	390.05389	390.077	2350	165.98	2.76E+08	6.30E-02	$3d^3\ a^2G_{9/2}$ 9 118.2849	$3d^2(^3F)4p\ z^2G_{9/2}$ 34 748.5062
2	Ti I	398.17616	398.166	8800	92.65	2.21E+08	1.05E-01	$3d^24s^2\ a^3F_2$ 0.0000	$3d^2(^3F)4s4p(^1P)\ y^3F_2$ 25 107.411
40	Ti II	429.02148	429.012	499	129.24	5.14E+07	3.55E-02	$3d^3\ a^4P_{3/2}$ 9 395.8020	$3d^2(^3F)4p\ z^4D_{5/2}$ 32 698.1022
3	Ti I	430.0554	430.050	4400	279.77	-	-	$3d^3(^4F)4s\ a^5F_3$ 6 661.006	$3d^3(^4F)4p\ x^5D_2$ 29 907.286
4	Ti I	430.5908	430.588	6400	137.41	-	-	$3d^3(^4F)4s\ a^5F_5$ 6 842.962	$3d^3(^4F)4p\ x^5D_4$ 30 060.340
5	Ti I	431.4800	431.485	2100	122.03	-	-	$3d^3(^4F)4s\ a^5F_4$ 6 742.756	$3d^2(^3F)4s4p(^1P)\ w^3D_3$ 29 912.286
41	Ti II	439.50312	439.487	2090	198.93	7.50E+07	3.60E-02	$3d^2(^1D)4s\ a^2D_{5/2}$ 8 744.3406	$3d^2(^3F)4p\ z^2F_{7/2}$ 31 490.9177
6	Ti I	441.7274	441.740	720	110.06	3.20E+08	8.60E-02	$3d^3(^2G)4s\ a^3G_5$ 15 220.393	$3d^3(^2D)4p\ u^3F_4$ 37 852.437
42	Ti II	446.84924	446.835	1540	72.46	8.00E+07	2.40E-02	$3d^3\ a^2G_{9/2}$ 9 118.2849	$3d^2(^3F)4p\ z^2F_{7/2}$ 31 490.9177
43	Ti II	450.12699	450.115	1170	120.32	5.62E+07	2.14E-02	$3d^3\ a^2G_{7/2}$ 8 997.7874	$3d^2(^3F)4p\ z^2F_{5/2}$ 31 207.5111
7	Ti I	451.8022	451.805	3700	103.22	1.55E+08	6.77E-02	$3d^3(^4F)4s\ a^5F_3$ 6 661.006	$3d^3(^4F)4p\ y^5F_4$ 28 788.380
44	Ti II	457.19713	457.199	1700	94.68	1.54E+08	4.82E-02	$3d^3\ a^2H_{9/2}$ 12 677.1050	$3d^2(^3F)4p\ z^2G_{7/2}$ 34 543.3799

Tabla 4: Líneas de Ti I y Ti II reportadas en el plasma láser de titanio. Los valores de  $I_{obs}$  corresponden a un retardo de  $3.5\ \mu s$ , por ser un tiempo óptimo para una relación señal ruido

No.	Especie	$\lambda_{NIST}$ (nm)	$\lambda_{obs}$ (nm)	$I_{NIST}$ (u.a.)	$I_{obs}$ (u.a.)	$g_b A_{ba}$ ( $s^{-1}$ )	$f_{ba}$	$E_{inf}$ ( $cm^{-1}$ )	$E_{sup}$ ( $cm^{-1}$ )
8	Ti I	461.7268	461.724	2600	84.42	7.66E+08	3.50E-01	$3d^3(^4P)4s a^5P_3$ 14 105.634	$3d^3(^4P)4p w^5D_4$ 35 757.394
9	Ti I	503.6464	503.652	4000	113.48	3.55E+08	1.93E-01	$3d^3(^4F)4s b^3F_3$ 11 639.8109	$3d^3(^4F)4p w^3G_4$ 31 489.476
10	Ti II	522.65385	522.60	397	260	1.20E+07	1.30E-02	$3d^3 b^2D_{3/2}$ 12 628.8455	$3d^2(^3F)4p z^2D_{3/2}$ 31 756.6406
10	Ti I	551.4532	551.458	930	69.04	–	–	$3d^3(^4F)4s b^3F_3$ 11 639.8109	$3d^2(^3F)4s4p(^1P) w^3D_2$ 29 768.675
11	Ti I	564.4133	564.401	790	41.70	–	–	$3d^3(^2G)4s b^1G_4$ 18 287.554	$3d^2(^1G)4s4p(^1P) y^1G_4$ 36 000.148
12	Ti I	597.8539	597.825	1000	28.02	5.96E+07	4.56E-02	$3d^3(^2G)4s a^3G_3$ 15 108.111	$3d^2(^1G)4s4p(^3P) z^3H_4$ 31 829.969
13	Ti I	625.8705	625.845	2200	28.02	9.80E+07	6.40E-02	$3d^3(^4F)4s b^3F_4$ 11 776.812	$3d^2(^3F)4s4p(^1P) y^3G_5$ 27 750.135
14	Ti I	720.9434	720.920	1300	16.06	4.10E+07	3.50E-02	$3d^3(^4F)4s b^3F_4$ 11 776.812	$3d^3(^4F)4p y^3D_3$ 25 643.701
15	Ti I	843.4959	843.505	3100	7.51	1.40E+07	1.36E-02	$3d^3(^4F)4s a^5F_5$ 6 842.962	$3d^2(^3F)4s4p(^3P) z^5D_4$ 18 695.134

Tabla 5: Líneas de Ti I reportadas en el plasma láser de titanio. Los valores de  $I_{obs}$  corresponden a un retardo de  $3.5 \mu s$ , por ser un tiempo óptimo para una relación señal ruido

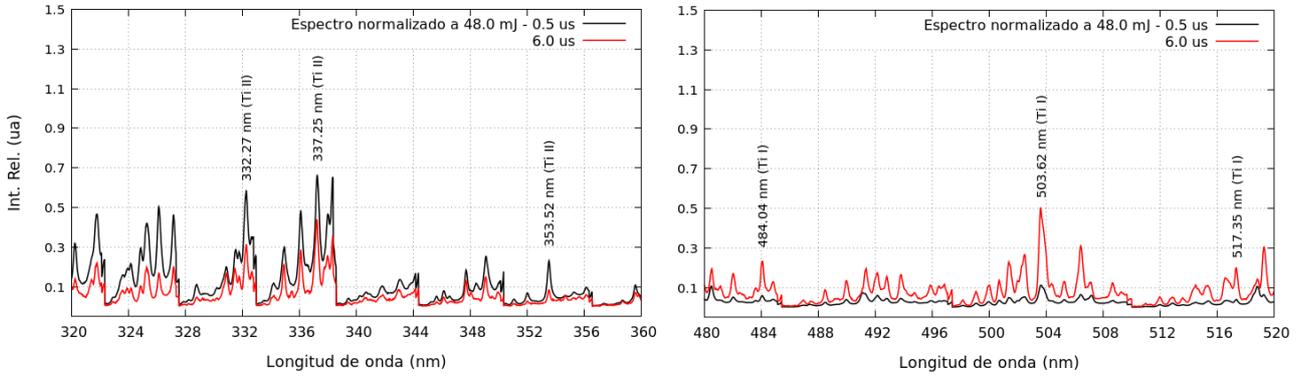


Figura 94: Ventanas espectrales que permiten mostrar las líneas 28, 30 y 35 en referencia a la Tabla 4, y las líneas Ti I 484.04 nm, Ti I 503.62 nm y Ti I 517.35 nm, para los dos tiempos de retardo  $0.5 \mu s$  y  $6.0 \mu s$ .

La Figura 94 muestra dos ventanas, de 320 nm y 360 nm, y de 480 nm a 520 nm; con valores normalizados a  $0.5 \mu s$  y  $6.0 \mu s$ . El gráfico de la izquierda muestra las dos contribuciones iónicas con mayor intensidad en  $0.5 \mu s$ , y el gráfico de la derecha muestra las dos líneas con mayor intensidad relativa para especies neutras, siendo la línea Ti I 517.35 nm la línea principal de resonancia  $3d^2 4s^2 a^3 F_2 \rightarrow 3d^2(^3F)4s4p(^3P) z^3 F_2$ .

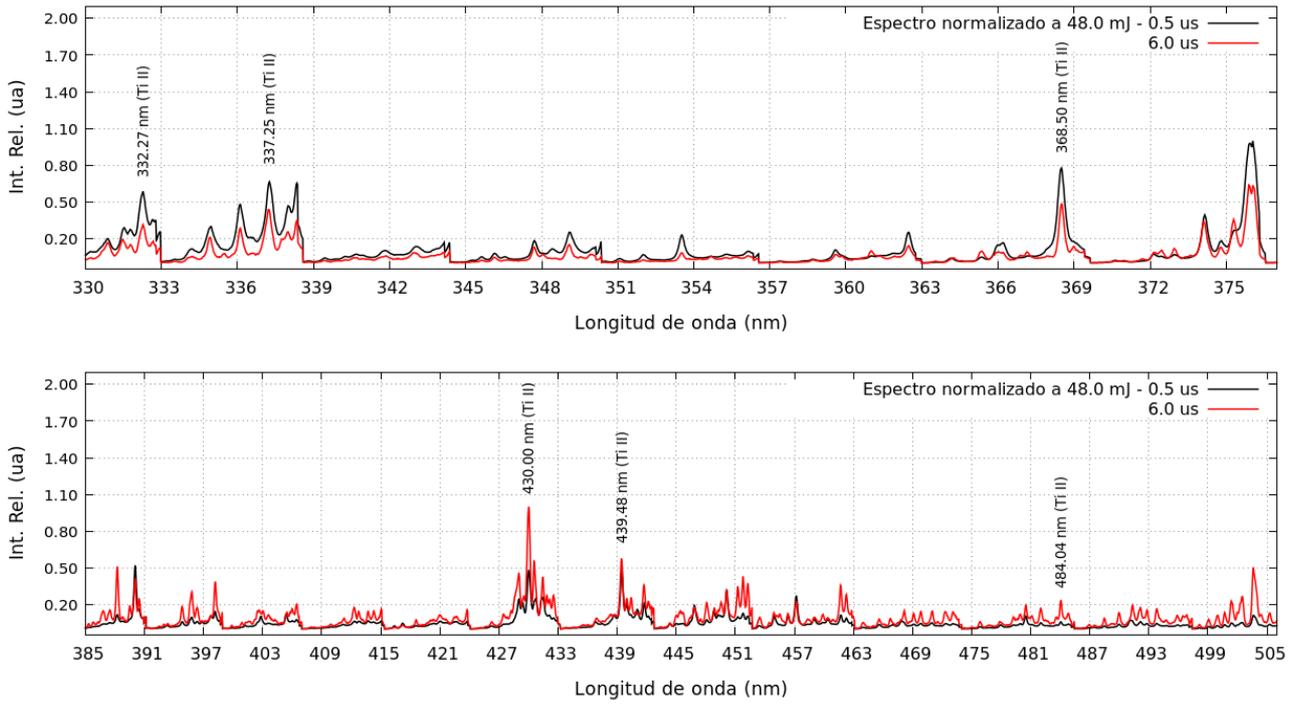


Figura 95: Ventanas espectrales que permiten mostrar las emisiones con mayor intensidad a 0.5  $\mu\text{s}$  y 6.0  $\mu\text{s}$

La Figura 95 muestra las dos ventanas de observación a 0.5  $\mu\text{s}$  y 6.0  $\mu\text{s}$ , considerando las emisiones más significativas. A 0.5  $\mu\text{s}$  las líneas más intensas son: Ti II 368.50 nm, Ti II 375.93 nm y Ti II 376.05 nm, y a 6.0  $\mu\text{s}$  las líneas más intensas son: Ti II 375.93 nm, Ti II 376.05 nm, Ti II 430.00 nm y Ti I 439.48 nm. Finalmente la Figura 96 muestra como evolucionan las líneas más intensas a 0.5  $\mu\text{s}$ . La línea principal de resonancia (Ti I 517.35 nm) mantiene una intensidad normalizada mayor que las demás líneas.

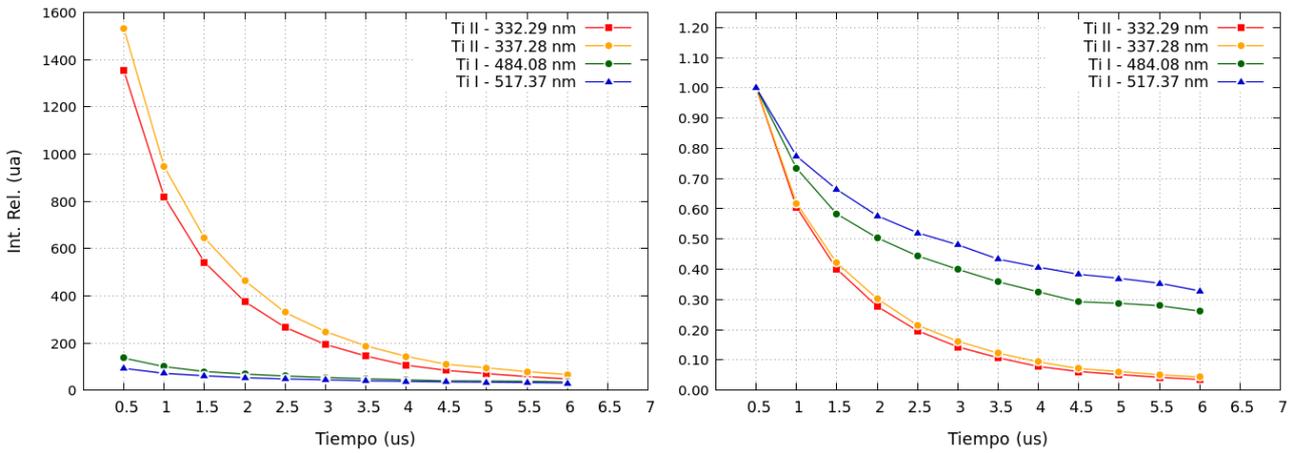


Figura 96: Evolución temporal de las líneas Ti II 332.29 nm, Ti II 337.28 nm, Ti I 484.08 nm y Ti I 517.37 nm

## 4.2. Cálculo de Parámetros de la Estructura Atómica para el Ti II

Debido a la mayor contribución de líneas de Ti II observadas en el plasma láser de titanio generado en el laboratorio, a continuación se hace un análisis teórico de estas emisiones iónicas haciendo uso de los paquetes de R.D. Cowan [27, 36].

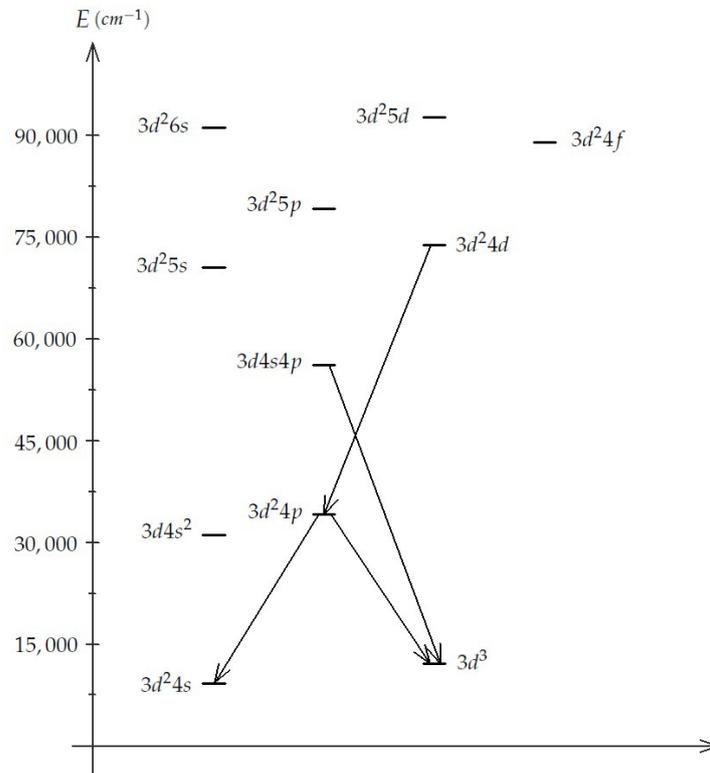


Figura 97: Transiciones entre configuraciones electrónicas del Ti II observadas en el plasma láser y consideradas en los cálculos con los programas Cowan

Mediante el modelo de cálculo implementado, las configuraciones son interpretadas por el ajuste de una expresión teórica de energía en relación a los niveles de energía reportados, esto es posible mediante una técnica de ajuste por mínimos cuadrados. Los valores de los parámetros ajustados para configuraciones pares e impares se comparan con los resultados obtenidos mediante el método Multiconfiguracional Hartree-Fock-Relativista (MCRHF por sus siglas en inglés) o cálculos ab-initio. El Anexo A presenta la teoría y operación secuencial de estos programas de cálculo utilizados. Para comenzar, se consideran las configuraciones electrónicas involucradas para especies iónicas (Ti II) en el plasma láser creado en laboratorio, la Figura 97 muestra claramente estas configuraciones. Para el caso de configuraciones pares se incluye la matriz  $3d^24s+3d^3+3d4s^2+3d^24d$  para interacción entre configuraciones para electrones de valencia, todas ellas involucradas en las transiciones del plasma creado en laboratorio, adicionalmente se consideraron las demás configuraciones conocidas, tales como:  $3d^25s$ ,  $3d^26s$ ,  $3d^25d$ . Y finalmente

se proponen las siguientes configuraciones desconocidas:  $3d4p^2$ ,  $3d4s5s$ ,  $3d^26d$ ,  $3d4s4d$ ,  $3d4s6s$  y  $3d4s5d$ . Resultando en un valor máximo de energía promedio de  $121\ 634.8\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la configuración  $3d4s5d$ . Para el caso de las configuraciones impares, en primer lugar se considera la matriz:  $3d^24p+3d4s4p$ , junto con las demás configuraciones conocidas:  $3d^25p$ ,  $3d^24f$ , proponiendo las siguientes configuraciones desconocidas:  $3d^26p$ ,  $3d^25f$ ,  $3d4s5p$ ,  $4s^24p$ ,  $3d4s4f$  y  $3d4s6p$ . Resultando en un valor máximo de energía promedio de  $124\ 199.8\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la configuración  $3d4s6p$ .

```

1  50  2  1.  1.0  5.E-08  1.E-11-2  130  1.0000.65 0.00 0.50  -6
22  2 TiII 3d24s 3P6 3D2 4S1
22  2 TiII 3d3 3P6 3D3
22  2 TiII 3d4s2 3P6 3D1 4S2
22  2 TiII 3d25s 3P6 3D2 4S0 4P0 5S1
22  2 TiII 3d24d 3P6 3D2 4S0 4P0 5S0 4D1
22  2 TiII 3d26s 3P6 3D2 4S0 4P0 5S0 4D0 5P0 6S1
22  2 TiII 3d25d 3P6 3D2 4S0 4P0 5S0 5D1
22  2 TiII 3d4p2 3P6 3D1 4S0 4P2
22  2 TiII 3d4s5s 3P6 3D1 4S1 4P0 5S1
22  2 TiII 3d26d 3P6 3D2 4S0 4P0 5S0 4D0 5P0 6D1
22  2 TiII 3d4s4d 3P6 3D1 4S1 4P0 5S0 4D1
22  2 TiII 3d4s6s 3P6 3D1 4S1 4P0 5S0 4D0 5P0 6S1
22  2 TiII 3d4s5d 3P6 3D1 4S1 4P0 5S0 4D0 5P0 5D1
22  2 TiII 3d24p 3P6 3D2 4S0 4P1
22  2 TiII 3d4s4p 3P6 3D1 4S1 4P1
22  2 TiII 3d25p 3P6 3D2 4S0 4P0 5P1
22  2 TiII 3d24f 3P6 3D2 4S0 4P0 4F1
22  2 TiII 3d26p 3P6 3D2 4S0 4P0 6P1
22  2 TiII 3d25f 3P6 3D2 4S0 4P0 5F1
22  2 TiII 3d4s5p 3P6 3D1 4S1 4P0 5P1
22  2 TiII 4s24p 3P6 3D0 4S2 4P1
22  2 TiII 3d4s4f 3P6 3D1 4S1 4P0 4F1
22  2 TiII 3d4s6p 3P6 3D1 4S1 4P0 6P1
-1
123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890
 10      20      30      40      50      60      70      80      90     100

```

Figura 98: Entrada IN36 utilizada siguiendo el formato correspondiente en carta de control y carta (fila 1) de entrada (fila 2 a 23) [11].

```

G5INP  100008.90001 111  0101111  0000000000 0.001  172290
-1
123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890
 10      20      30      40      50      60      70      80      90     100

```

Figura 99: Entrada IN2 con los valores para configuraciones de usuario, según manual del programa [11].

Para efectuar el cálculo ab-initio fue necesario previamente ordenar en la entrada IN36 cada configuración por orden creciente en la energía promedio (Diagrama 1, Anexo A) esto es posible mediante una primera corrida secuencial de RCN, RCN2, RCG y RCE con todas las configuraciones pares e impares que hayan sido agrupadas por paridad. La Figura 98 muestra la entrada IN36 utilizada para el procedimiento de cálculo, las instrucciones o carta de control en la primera



22	2	TiIII	3d24p	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S0 3D2 4P1
22	2	TiIII	3d4s4p	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S1 3D1 4P1
22	2	TiIII	3d25p	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S0 3D2 4P0 5S0 4D0 5P1
22	2	TiIII	3d24f	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S0 3D2 4P0 5S0 4D0 5P0 6S0 4F1
22	2	TiIII	3d26p	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S0 3D2 4P0 5S0 4D0 5P0 6S0 4F0 5D0 6P1
22	2	TiIII	3d25f	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S0 3D2 4P0 5S0 4D0 5P0 6S0 4F0 5D0 6P0 7S0 5F1
22	2	TiIII	3d4s5p	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S1 3D1 4P0 5S0 4D0 5P1
22	2	TiIII	4s24p	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S2 3D0 4P1
22	2	TiIII	3d4s4f	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S1 3D1 4P0 5S0 4D0 5P0 6S0 4F1
22	2	TiIII	3d4s6p	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S1 3D1 4P0 5S0 4D0 5P0 6S0 4F0 5D0 6P1
22	2	TiIII	3d4s5f	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S1 3D1 4P0 5S0 4D0 5P0 6S0 4F0 5D0 6P0 7S0 5F1
22	2	TiIII	4s25p	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S2 3D0 4P0 5S0 4D0 5P1
22	2	TiIII	4s24f	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S2 3D0 4P0 5S0 4D0 5P0 6S0 4F1
22	2	TiIII	4s26p	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S2 3D0 4P0 5S0 4D0 5P0 6S0 4F0 5D0 6P1
22	2	TiIII	4s25f	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S2 3D0 4P0 5S0 4D0 5P0 6S0 4F0 5D0 6P0 7S0 5F1
22	2	TiIII	3d5s6p	1S2 2S2 2P6 3S2 3P6 4S0 3D1 4P0 5S1 4D0 5P0 6S0 4F0 5D0 6P1
22	2	TiIII	3d34p	1S2 2S2 2P6 3S1 3P6 4S0 3D3 4P1
22	2	TiIII	3d34f	1S2 2S2 2P6 3S1 3P6 4S0 3D3 4P0 5S0 4D0 5P0 6S0 4F1

Figura 101: Un total de 18 configuraciones pares, de las cuales en el cálculo se consideran solamente las primeras 10. Todas ellas ordenadas por orden de energía promedio.

Una vez finalizado y revisado el cálculo ab-initio se procede a ingresar los valores de los niveles de energía conocidos y reportados en el compendio de E.B. Saloman [137] al archivo OUTGINE en el orden correspondiente según el formato del mismo [138]. Después de varios intentos para lograr un valor aceptable de la desviación estándar en el cálculo para cada una de las paridades, no fue posible ingresar todos los niveles conocidos, esto se debe principalmente a la presencia de niveles de energía mezclados o divididos en sus porcentajes de composición, principalmente en algunos niveles de las configuraciones  $3d4s4p$ ,  $3d^24p$  y  $3d^25p$ . Los parámetros de energía optimizados están de acuerdo a valores escalados Hartree-Fock HF. Para lograr un ajuste aceptable en los parámetros de energía, fue necesario seguir ciertos criterios en el proceso de ajuste por mínimos cuadrados o least-squares [139]. Para el caso de las configuraciones pares se fijaron varios valores de los parámetros efectivos electrostáticos  $\alpha(ij)$ ,  $\beta(ij)$ ,  $T$ ,  $T_1$  y  $T_2$ , integrales de interacción spin-órbita  $\zeta(i)$ , y algunas integrales de Coulomb  $F^k$  y  $G^k$  sobre todo en las configuraciones  $3d^26s$  y  $3d^25d$  de forma similar al los cálculos obtenidos por P. Palmeri y colaboradores [140]. Los parámetros efectivos electrostáticos son introducidos en representación de correcciones electrostáticas y magnéticas [141].

Configuración	Parametro	Valor HF (cm <sup>-1</sup> )	Valor Fit (cm <sup>-1</sup> )	Fit/HF
$3d^24s$	$E_{av}$	8 900.0	8 322.8	0.9351
	$F^2(3d, 3d)$	64 105.1	47 991.4	0.7486
	$F^4(3d, 3d)$	39 799.4	35 6878	0.8967
	$\alpha$	0.0	45.6 Fijo	-
	$\beta$	0.0	0.0 Fijo	-
	T	0.0	6.9 Fijo	-
	$\zeta_1$	121.8	115.7 Fijo	0.9499
	$G^2(3d, 4s)$	10 926.0	9 247.2	0.8463
$3d^3$	$E_{av}$	16 182.5	12 111.3	0.7484
	$F^2(3d, 3d)$	54 980.7	43 605.9	0.7931
	$F^4(3d, 3d)$	33 807.4	22 486.6	0.6651
	$\alpha$	0.0	49.3 Fijo	-
	$\beta$	0.0	0.0 Fijo	-
	T	0.0	0.0 Fijo	-
	$T_1$	0.0	0.0 Fijo	-
	$T_2$	0.0	0.0 Fijo	-
$3d4s^2$	$\zeta_1$	98.4	93.5 Fijo	0.9502
	$E_{av}$	30 346.7	30 396.8	1.0017
$3d^25s$	$\zeta_1$	146.1	138.8 Fijo	0.9500
	$E_{av}$	69 635.2	69 558.2	0.9988
$3d^24d$	$F^2(3d, 3d)$	66 193.2	53 038.0	0.8013
	$F^4(3d, 3d)$	41 195.9	30 691.0	0.7450
	$\alpha$	0.0	40.8	-
	$\beta$	0.0	0.0 Fijo	-
	T	0.0	0.0 Fijo	-
	$\zeta_1$	126.1	119.8 Fijo	0.9500
	$G^2(3d, 5s)$	2 013.4	1 711.3 Fijo	0.8500
	$E_{av}$	73 686.7	74 293.8	1.0082
	$F^2(3d, 3d)$	66 216.4	54 105.9	0.8171
	$F^4(3d, 3d)$	41 215.0	29 996.1	0.7278
$3d^24d$	$\alpha$	0.0	77.7	-
	$\beta$	0.0	0.0 Fijo	-
	T	0.0	0.0 Fijo	-
	$\zeta_1$	125.9	119.6 Fijo	0.9500
	$\zeta_4$	8.8	8.4 Fijo	0.9545
	$F^2(3d, 4d)$	6 648.1	3 201.3	0.4815
	$F^4(3d, 4d)$	3 037.7	2 845.1	0.9366
	$G^0(3d, 4d)$	5 457.0	2 349.9	0.4306
	$G^2(3d, 4d)$	3 572.8	3 036.9 Fijo	0.8500
	$G^4(3d, 4d)$	2 410.5	1 988.7	0.8250

Tabla 6: Parámetros de energía de las configuraciones pares  $3d^24s$ ,  $3d^3$  y  $3d4s^2$ . Los parámetros de energía optimizados fueron obtenidos con una desviación estándar de 253.0 cm<sup>-1</sup>

Las Tablas 6 y 7 muestran los valores de los parámetros de energía calculados para configuraciones

pares conocidas. Durante el proceso de ajuste por mínimos cuadrados en estas configuraciones, todos los valores de energía promedio son liberados inicialmente a su valor HF. Algunas integrales de interacción spin-órbita y parámetros  $\alpha$  de segundo orden son liberados y posteriormente fijados al valor que se obtiene en la iteración con mejor desviación estándar (STDEV). Integrales de Coulomb como  $G^2(3d, 4d)$  perteneciente a la configuración  $3d^24d$ ,  $F^2(3d, 3d)$  y  $F^4(3d, 3d)$  de la configuración  $3d^26s$ , así como la mayoría de estas integrales  $F$  y  $G$  para electrones equivalentes y no-equivalentes, fueron fijadas para lograr un buen valor de la STDEV, sin embargo, fue hasta que se estableció un valor de escala diferente a 85 % del valor HF para la integral de interacción  $R^1(4s4s, 4p4p)$  entre la configuración conocida  $3d4s^2$  y la configuración desconocida  $3d4p^2$ , que se logró la STDEV más baja (253.0 cm<sup>-1</sup>). Esta integral de interacción presenta el valor más alto (38 933.5 cm<sup>-1</sup>) dejándose al 64 % de su valor HF (25 100.00 cm<sup>-1</sup>). Todas las demás integrales de interacción entre configuraciones pares fueron fijadas a su valor escalado HF.

Configuración	Parametro	Valor HF (cm <sup>-1</sup> )	Valor Fit (cm <sup>-1</sup> )	Fit/HF
$3d^26s$	$E_{av}$	90 055.7	90 421.7	1.0041
	$F^2(3d, 3d)$	66 493.2	56 519.2 Fijo	0.8500
	$F^4(3d, 3d)$	41 396.6	35 187.1 Fijo	0.8500
	$\alpha$	0.0	0.0 Fijo	-
	$\beta$	0.0	0.0 Fijo	-
	T	0.0	0.0 Fijo	-
	$\zeta_1$	126.8	120.4 Fijo	0.9495
	$G^2(3d, 6s)$	772.9	873.0	1.1295
$3d^25d$	$E_{av}$	91 980.5	92 886.6	1.0099
	$F^2(3d, 3d)$	66 483.5	56 510.9 Fijo	0.8500
	$F^4(3d, 3d)$	41 391.4	35 182.7 Fijo	0.8500
	$\alpha$	0.0	0.0 Fijo	-
	$\beta$	0.0	0.0 Fijo	-
	T	0.0	0.0 Fijo	-
	$\zeta_1$	126.7	120.3 Fijo	0.9495
	$\zeta_4$	3.7	3.5 Fijo	0.9459
	$F^2(3d, 5d)$	2 615.4	2 223.1 Fijo	0.8500
	$F^4(3d, 5d)$	1 216.5	747.8	0.6147
	$G^0(3d, 5d)$	2 025.6	1 721.8 Fijo	0.8500
	$G^2(3d, 5d)$	1 411.6	1 199.8 Fijo	0.8500
	$G^4(3d, 5d)$	967.8	822.6 Fijo	0.8500

Tabla 7: Parámetros de energía de las configuraciones pares  $3d^24d$ ,  $3d^26s$  y  $3d^25d$ . Los parámetros de energía optimizados fueron obtenidos con una desviación estándar de 253.0 cm<sup>-1</sup>

Debido a la gran cantidad de integrales de interacción entre configuraciones, la Tabla 9 presenta solo aquellas integrales que tienen los valores de energía más altos, la mayoría las demas presentan valores entre 0.0 cm<sup>-1</sup> y 5 000 cm<sup>-1</sup>. Configuraciones como la  $3d^24s$ ,  $3d4p^2$ ,  $3d^24d$  y  $3d4s^2$  son las que más energía de interacción presentan entre la configuración  $3d^3$ . Para todas estas

configuraciones pares conocidas y desconocidas, los parámetros de energía presentan valores similares y en concordancia a los reportados por P. Palmeri [140] para el cálculo HFR(A) que incluye una expansión CI de configuraciones valence-valence, sin embargo muchos parámetros efectivos electrostáticos, como los pertenecientes a la configuración  $3d^3$  no presentan valores como los reportados por P. Palmeri para el cálculo HFR(A), pero si en el caso del cálculo HFR(C) que considera doble excitación core-valence [140]. En este trabajo de P. Palmeri no se reportan valores de integrales de interacción con la configuración  $3d4p^2$ , la cual según los cálculos efectuados en este trabajo, es la que más interacción tiene con las demás configuraciones pares consideradas.

Configuraciones	Integral de Interacción	Valor HF ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valor Fit ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fit/HF
$3d^24s - 3d^3$	$R^2(3d4s, 3d3d)$	-10 320.9	-8 772.7 Fijo	0.85
$3d^24s - 3d4p^2$	$R^1(3d4s, 4p4p)$	-15 785.3	-13 417.5 Fijo	0.85
$3d^24s - 3d4s4d$	$R^2(3d3d, 3d4d)$	12 125.3	10 306.5 Fijo	0.85
$3d^3 - 3d4s^2$	$R^2(3d3d, 4s4s)$	16 189.1	13 760.7 Fijo	0.85
$3d^3 - 3d^24d$	$R^2(3d3d, 3d4d)$	11 426.8	9 712.8 Fijo	0.85
$3d^3 - 3d4p^2$	$R^1(3d3d, 4p4p)$	12 661.8	10 762.5 Fijo	0.85
$3d4s^2 - 3d4p^2$	$R^1(4s4s, 4p4p)$	38 933.5	25 100.0 Fijo	0.64
$3d4p^2 - 3d4s4d$	$R^1(4p4p, 4s4d)$	21 568.5	18 333.2 Fijo	0.85
$3d4p^2 - 3d4s5d$	$R^1(4p4p, 4s5d)$	11 566.3	9 831.3 Fijo	0.85

Tabla 8: Algunas integrales directas de interacción entre configuraciones pares conocidas y desconocidas

La Tabla 10 y 11 muestra los valores calculados de los parámetros de energía para configuraciones impares conocidas, para el caso de estas configuraciones no fue necesario recurrir a muchos intentos para obtener un buen valor de la STDEV, simplemente se mantuvieron criterios muy similares a los utilizados para las configuraciones pares.

Configuración	Parametro	Valor HF ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valor Fit ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fit/HF
$3d^24p$	$E_{av}$	38 295.8	38 601.8	1.0080
	$F^2(3d, 3d)$	65 109.1	50 782.6	0.7800
	$F^4(3d, 3d)$	40 471.0	29 717.2	0.7343
	$\alpha$	0.0	48.6	-
	$\beta$	0.0	0.0 Fijo	-
	T	0.0	0.0 Fijo	-
	$\zeta_1$	123.9	117.7 Fijo	0.9500
	$\zeta_3$	165.6	157.3 Fijo	0.9499
	$F^2(3d, 4p)$	14 210.1	12 637.6	0.8893
	$G^1(3d, 4p)$	6 332.8	6 029.6	0.9521
$G^3(3d, 4p)$	5 046.8	3 966.0	0.7858	

Tabla 9: Parámetros de energía de la configuración impar  $3d^24p$ . Los parámetros de energía optimizados fueron obtenidos con una desviación estándar de  $239.0 \text{ cm}^{-1}$

Configuración	Parametro	Valor HF (cm <sup>-1</sup> )	Valor Fit (cm <sup>-1</sup> )	Fit/HF
3d4s4p	$E_{av}$	56 966.8	58 831.5	1.0327
	$\zeta_1$	147.5	140.1 Fijo	0.9498
	$\zeta_3$	228.5	217.0 Fijo	0.9497
	$F^2(3d, 4p)$	15 787.2	15 461.1	0.9793
	$G^2(3d, 4s)$	10 131.2	6 894.2	0.6805
	$G^1(3d, 4s)$	6 136.9	6 662.7	1.0857
	$G^3(3d, 4s)$	5 224.2	5 203.3	0.9960
	$G^1(4s, 4p)$	38 516.2	25 304.8	0.6570
3d <sup>2</sup> 5p	$E_{av}$	79 029.7	78 972.5	0.9993
	$F^2(3d, 3d)$	66 292.5	54 333.8	0.8196
	$F^4(3d, 3d)$	41 262.2	37 271.3	0.9033
	$\alpha$	0.0	0.0 Fijo	-
	$\beta$	0.0	0.0 Fijo	-
	T	0.0	0.0 Fijo	-
	$\zeta_1$	126.3	120.0 Fijo	0.9501
	$\zeta_4$	55.7	52.9 Fijo	0.9497
	$F^2(3d, 5p)$	4 021.5	3 454.7	0.8591
	$G^1(3d, 5p)$	1 519.2	1 447.0	0.9525
	$G^3(3d, 5p)$	1 328.6	1 093.5	0.8230
3d <sup>2</sup> 4f	$E_{av}$	88 331.4	89 026.7	1.0079
	$F^2(3d, 3d)$	66 636.7	56 641.2 Fijo	0.8500
	$F^4(3d, 3d)$	41 492.2	35 268.4 Fijo	0.8500
	$\alpha$	0.0	0.0 Fijo	-
	$\beta$	0.0	0.0 Fijo	-
	T	0.0	0.0 Fijo	-
	$\zeta_1$	127.2	120.8 Fijo	0.9497
	$\zeta_4$	0.1	0.1 Fijo	1.0000
	$F^2(3d, 4f)$	1 733.5	1 368.1	0.7892
	$F^4(3d, 4f)$	373.4	317.4 Fijo	0.8500
	$G^1(3d, 4f)$	276.3	234.8 Fijo	0.8498
	$G^3(3d, 4f)$	159.0	135.2 Fijo	0.8503
	$G^5(3d, 4f)$	109.2	092.8 Fijo	0.8498

Tabla 10: Parámetros de energía de las configuraciones impares 3d4s4p, 3d<sup>2</sup>5p y 3d<sup>2</sup>4f. Los parámetros de energía optimizados fueron obtenidos con una desviación estándar de 239.0 cm<sup>-1</sup>

El trabajo de P. Palmeri [140] no reporta valores de los parámetros de energía para configuraciones impares. Para la configuración 3d<sup>2</sup>4f fue necesario fijar todos sus parámetros de energía, a excepción de la energía promedio y la integral  $F^2(3d, 4f)$ . En la Tabla 12 se muestran los valores de algunas integrales de interacción entre configuraciones impares, igual que en el caso de la Tabla 9 se muestran solamente integrales con valores mayores a 10 000 cm<sup>-1</sup>. Todos los parámetros e integrales de interacción entre configuraciones impares presentan valores escalados HF aceptables. En la Tabla 13 se muestran los niveles de energía del Ti II reportados por E.B.

Saloman [137], junto con los calculados en este trabajo, así como también los porcentajes de composición de cada nivel. Solo se muestran los niveles con energía inferiores a  $63\,000\text{ cm}^{-1}$  ya que en el plasma láser generado en laboratorio no se involucran energías mayores a  $30\,000\text{ cm}^{-1}$  en niveles de energía inferiores para emisiones dipolares eléctricas.

Configuraciones	Integral de Interacción	Valor HF ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valor Fit ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fit/HF
$3d^24p - 3d4s4p$	$R_D^2(3d4p, 4s4p)$	-13 450.4	-11 432.9 Fijo	0.85
$3d^24p - 3d4s4p$	$R_E^1(3d4p, 4s4p)$	-13 893.6	-11 809.6 Fijo	0.85
$3d^24p - 4s^24p$	$R_D^2(3d3d, 4s4s)$	14 810.2	12 588.7 Fijo	0.85
$3d4s4p - 4s^24p$	$R_D^2(3d4p, 4s4p)$	-13 047.7	-11 090.5 Fijo	0.85
$3d4s4p - 4s^24p$	$R_E^2(3d4p, 4s4p)$	-13 164.3	-11 189.7 Fijo	0.85
$3d4s4p - 3d4s5p$	$R_E^1(4s4p, 4s5p)$	10 930.7	9 291.1 Fijo	0.85

Tabla 11: Algunas integrales de interacción entre configuraciones impares conocidas y desconocidas

Durante el proceso de ajuste de niveles mediante el método de ajuste por mínimos cuadrados (LSF por sus siglas en inglés), fue necesario fijar algunos niveles de energía de configuraciones conocidas, tales como:  $3d^3\ ^2P_{1/2}$ ,  $3d^2(^1D)4s\ ^2D_{3/2}$  y  $3d^2(^3P)4s\ ^4P_{1/2}$ ,  $^4P_{5/2}$ . En la configuración  $3d^24s$  solo se mantiene libre la energía promedio, y las integrales  $F$  y  $G$ , sin embargo, fue necesario fijar 4 de 16 niveles de energía conocidos, de igual forma de mantienen más niveles libres que parámetros de esa configuración, tal y como se establece en los criterios del proceso de LSF [138]. Para las configuraciones  $3d^25s$ ,  $3d^24d$  y  $3d^25d$  fue necesario fijar una cantidad considerable de niveles de energía conocidos. Lo anterior hace necesario fijar algunas integrales de Coulomb  $G$ , tales como  $G^2(3d, 5s)$ ,  $G^2(3d, 4d)$  y  $G^{0,2,4}(3d, 5d)$ . En el trabajo de P. Palmeri [140] para el cálculo HFR(A) las integrals  $G^2(3d, 5s)$  y  $G^2(3d, 4d)$  se mantienen libres, y las integrales  $G^{0,2,4}(3d, 5d)$  se fijan a su valor HF.

Las Tablas 14 a 16 presentan valores de niveles de energía pertenecientes a configuraciones conocidas, sin embargo, en la Tabla 16 para la configuración  $3d^25p$  se reportan los valores de energía para los niveles  $3d^2(^3P)5p\ ^2S_{1/2}$ ,  $3d^2(^1D)5p\ ^2F_{5/2,7/2}$ ,  $^2P_{3/2,1/2}$  y  $^2D_{3/2}$  desconocidos experimentalmente. En estas tablas se presentan niveles de energía del Ti II reportados por E.B. Saloman [137] ( $E_{rep}$ ), junto con los calculados en este trabajo, así como también los porcentajes de composición de cada nivel. Solo se muestran los niveles con energía inferiores a  $75\,000\text{ cm}^{-1}$  ya que en el plasma láser generado en laboratorio no se involucran energías mayores a  $65,200\text{ cm}^{-1}$  en niveles de energía superiores para emisiones dipolares eléctricas. Así como en el caso de configuraciones pares fue necesario fijar algunos niveles de energía a partir de  $80\,000\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes a las configuraciones  $3d^25p$  y  $3d^24f$ . Para los propósitos de este trabajo no resulta útil conocer los valores calculados de los niveles de energía, ya que lo que se pretende en esta sección es determinar teóricamente los valores de las probabilidades de transición espontánea  $gA$ . La Tabla 17 muestra un resumen de los parámetros característicos calculados para el caso de las transiciones tomadas en cuenta para el plasma láser de titanio (Tabla 7).

Designación	$E_{rep}(\text{cm}^{-1})$	$E_{cal}(\text{cm}^{-1})$	Porcentaje de Composición		
$3d^24s(^3F)$	$^4F_{3/2}$	0.0	0.0	100 %	
$3d^24s(^3F)$	$^4F_{5/2}$	94.1142	94.10	100 %	
$3d^24s(^3F)$	$^4F_{7/2}$	225.7039	225.70	100 %	
$3d^24s(^3F)$	$^4F_{9/2}$	393.4459	393.40	100 %	
$3d^3(^4F)$	$^4F_{3/2}$	907.9672	908.00	100 %	
$3d^3(^4F)$	$^4F_{5/2}$	983.9157	983.90	100 %	
$3d^3(^4F)$	$^4F_{7/2}$	1 087.3561	1 087.30	100 %	
$3d^3(^4F)$	$^4F_{9/2}$	1 215.8329	1 215.80	100 %	
$3d^24s(^3F)$	$^2F_{5/2}$	4 628.6571	4 628.60	97 %	2 % $3d^3(^2F) ^2F_{5/2}$ 1 % $3d4p^2(^1D) ^2F_{5/2}$
$3d^24s(^3F)$	$^2F_{7/2}$	4 897.7179	4 897.70	97 %	2 % $3d^3(^2F) ^2F_{7/2}$ 1 % $3d4p^2(^1D) ^2F_{7/2}$
$3d^3(^2P)$	$^2P_{1/2}$	9 851.0145	9 880.00	66 %	33 % $3d^24s(^3P) ^2P_{1/2}$
$3d^3(^2P)$	$^2P_{3/2}$	9 975.9994	8 710.60	58 %	28 % $3d^24s(^3P) ^2P_{3/2}$ 6 % $3d^24s(^1D) ^2D_{3/2}$
$3d^3(^2G)$	$^2G_{7/2}$	8 997.7874	8 997.80	93 %	6 % $3d^24s(^1G) ^2G_{7/2}$
$3d^24s(^1D)$	$^2D_{5/2}$	8 744.3406	8 744.30	55 %	27 % $3d^3(^2D) ^2D_{5/2}$ 12 % $3d^3(^2D) ^2D_{15/2}$
$3d^24s(^1D)$	$^2D_{3/2}$	8 710.5675	11 886.90	48 %	25 % $3d^3(^2D) ^2D_{3/2}$ 11 % $3d^3(^2D) ^2D_{13/2}$
$3d^3(^2G)$	$^2G_{9/2}$	9 118.2849	9 118.30	93 %	7 % $3d^24s(^1G) ^2G_{9/2}$
$3d^24s(^3P)$	$^4P_{1/2}$	9 872.8990	9 950.00	99 %	1 % $3d^3(^4P) ^4P_{1/2}$
$3d^24s(^3P)$	$^4P_{3/2}$	9 930.7766	9 976.00	98 %	1 % $3d^3(^4P) ^4P_{3/2}$
$3d^24s(^3P)$	$^4P_{5/2}$	10 024.8009	11 344.00	95 %	2 % $3d^3(^4P) ^4P_{5/2}$ 1 % $3d^24s(^1D) ^2D_{5/2}$
$3d^3(^4P)$	$^4P_{1/2}$	9 363.7425	9 872.80	98 %	1 % $3d^24s(^3P) ^4P_{1/2}$
$3d^3(^4P)$	$^4P_{3/2}$	9 395.8020	9 930.80	98 %	1 % $3d^24s(^3P) ^4P_{3/2}$
$3d^3(^4P)$	$^4P_{5/2}$	9 518.1516	10 024.80	98 %	1 % $3d^24s(^3P) ^4P_{5/2}$
$3d^3(^2H)$	$^2H_{9/2}$	12 677.1050	12 677.10	99 %	
$3d^3(^2H)$	$^2H_{11/2}$	12 774.8168	12 774.80	99 %	1 % $3d^24d(^3F) ^2H_{11/2}$
$3d^3(^1D)$	$^2D_{3/2}$	12 628.8455	12 628.80	44 %	37 % $3d^3(^2D) ^2D_{3/2}$ 17 % $3d^3(^2D) ^2D_{13/2}$
$3d^3(^1D)$	$^2D_{5/2}$	12 758.2597	12 758.20	42 %	39 % $3d^3(^2D) ^2D_{5/2}$ 17 % $3d^3(^2D) ^2D_{15/2}$
$3d^24s(^1G)$	$^2G_{7/2}$	15 265.7001	15 265.70	93 %	6 % $3d^3(^2G) ^2G_{7/2}$
$3d^24s(^1G)$	$^2G_{9/2}$	15 257.5527	15 257.50	93 %	7 % $3d^3(^2G) ^2G_{5/2}$
$3d^24s(^3P)$	$^2P_{1/2}$	16 515.9359	16 515.90	66 %	32 % $3d^3(^2P) ^2P_{1/2}$ 1 % $3d4p^2(^1D) ^2P_{1/2}$
$3d^24s(^3P)$	$^2P_{3/2}$	16 625.2441	16 625.20	66 %	32 % $3d^3(^2P) ^2P_{3/2}$ 1 % $3d4p^2(^1D) ^2P_{3/2}$
$3d^3(^2F)$	$^2F_{7/2}$	20 891.7898	20 891.80	97 %	2 % $3d^24s(^3F) ^2F_{7/2}$
$3d^3(^2F)$	$^2F_{5/2}$	20 951.7551	20 951.70	97 %	2 % $3d^24s(^3F) ^2F_{5/2}$
$3d4s^2(^2D)$	$^2D_{3/2}$	24 961.1910	24 961.20	60 %	19 % $3d^3(^2D) ^2D_{13/2}$ 18 % $3d^3(^2D) ^2D_{23/2}$
$3d4s^2(^2D)$	$^2D_{5/2}$	25 192.9650	25 193.00	57 %	21 % $3d^3(^2D) ^2D_{15/2}$ 19 % $3d^3(^2D) ^2D_{25/2}$
$3d^24s(^1S)$	$^2S_{1/2}$	31 787.9340	31 787.90	98 %	1 % $3d4s4d(^3D) ^2S_{1/2}$
$3d^3(^2D)$	$^2D_{13/2}$	32 275.4863	32 275.50	45 %	34 % $3d4s^2(^2D) ^2D_{3/2}$ 14 % $3d^3(^2D) ^2D_{23/2}$
$3d^3(^2D)$	$^2D_{15/2}$	32 332.9031	32 332.90	44 %	37 % $3d4s^2(^2D) ^2D_{5/2}$ 13 % $3d^3(^2D) ^2D_{25/2}$
$3d^25s(^3F)$	$^4F_{3/2}$	62 180.4011	62 180.40	99 %	
$3d^24p(^3F)$	$^4G_{5/2}$	29 544.4540	29 544.4	98 %	1 % $3d^24p(^3F) ^2F_{5/2}$
$3d^24p(^3F)$	$^4G_{7/2}$	29 734.6206	29 734.6	99 %	
$3d^24p(^3F)$	$^4G_{9/2}$	29 968.3304	29 968.3	100 %	
$3d^24p(^3F)$	$^4G_{11/2}$	30 240.9396	30 240.9	100 %	

Tabla 12: Niveles de energía de configuraciones pares y 4 impares reportados  $E_{rep}$  [14] y calculados  $E_{cal}$  mediante el método MCRHF.

Designación	$E_{rep}(\text{cm}^{-1})$	$E_{cal}(\text{cm}^{-1})$	Porcentaje de Composición		
$3d^24p(^3F)$	$^4F_{3/2}$	30 836.4250	30 836.4	97 %	1 % $3d^24p(^3F)$ $^2D_{3/2}$
$3d^24p(^3F)$	$^4F_{5/2}$	30 958.5846	30 958.6	98 %	1 % $3d^24p(^3F)$ $^2F_{5/2}$
$3d^24p(^3F)$	$^4F_{7/2}$	31 113.6764	31 113.7	98 %	1 % $3d^24p(^3F)$ $^2F_{7/2}$
$3d^24p(^3F)$	$^2F_{5/2}$	31 207.5111	31 207.5	82 %	9 % $3d^24p(^1D)$ $^2F_{5/2}$ 1 % $3d^24p(^3F)$ $^4G_{5/2}$
$3d^24p(^3F)$	$^4F_{9/2}$	31 301.0653	31 301.1	99 %	
$3d^24p(^3F)$	$^2F_{7/2}$	31 490.9177	31 491.0	86 %	9 % $3d^24p(^1D)$ $^2F_{7/2}$
$3d^24p(^3F)$	$^2D_{3/2}$	31 756.6406	31 756.6	83 %	8 % $3d^24p(^3P)$ $^2D_{3/2}$ 2 % $3d^24p(^1D)$ $^2D_{3/2}$
$3d^24p(^3F)$	$^2D_{5/2}$	32 025.5915	32 025.6	79 %	8 % $3d^24p(^3P)$ $^2D_{5/2}$ 4 % $3d^24p(^3F)$ $^2F_{5/2}$
$3d^24p(^3F)$	$^4D_{1/2}$	32 532.3542	32 532.3	97 %	2 % $3d^24p(^3P)$ $^4D_{1/2}$ 1 % $3d4s4p(^3D)$ $^4D_{1/2}$
$3d^24p(^3F)$	$^4D_{3/2}$	32 602.6265	32 602.6	95 %	1 % $3d4s4p(^3D)$ $^4D_{3/2}$
$3d^24p(^3F)$	$^4D_{5/2}$	32 698.1022	32 698.1	93 %	2 % $3d^24p(^3P)$ $^4D_{5/2}$ 1 % $3d^24p(^3F)$ $^2D_{5/2}$
$3d^24p(^3F)$	$^4D_{7/2}$	32 767.1961	32 767.2	95 %	2 % $3d^24p(^3P)$ $^4D_{7/2}$ 1 % $3d4s4p(^3D)$ $^4D_{7/2}$
$3d^24p(^3F)$	$^2G_{7/2}$	34 543.3799	34 543.4	94 %	6 % $3d^24p(^1G)$ $^2G_{7/2}$
$3d^24p(^3F)$	$^2G_{9/2}$	34 748.5062	34 748.5	93 %	6 % $3d^24p(^1G)$ $^2G_{9/2}$
$3d^24p(^3P)$	$^2S_{1/2}$	37 430.6814	37 430.7	99 %	
$3d^24p(^1D)$	$^2P_{3/2}$	39 233.4153	39 233.4	44 %	36 % $3d^24p(^1D)$ $^2D_{3/2}$ 6 % $3d^24p(^3F)$ $^2D_{3/2}$
$3d^24p(^1D)$	$^2P_{1/2}$	39 674.7616	39 674.8	96 %	1 % $3d^24p(^1S)$ $^2P_{1/2}$
$3d^24p(^1D)$	$^2P_{3/2}$	39 233.4153	39 602.9	46 %	40 % $3d^24p(^1D)$ $^2D_{3/2}$ 5 % $3d^24p(^3P)$ $^2D_{3/2}$
$3d^24p(^1D)$	$^2D_{5/2}$	39 476.9244	39 476.9	76 %	8 % $3d^24p(^3P)$ $^2D_{5/2}$ 5 % $3d^24p(^3F)$ $^2D_{5/2}$
$3d^24p(^1D)$	$^2F_{5/2}$	39 926.8192	39 926.8	81 %	9 % $3d^24p(^3F)$ $^2F_{5/2}$ 2 % $3d^24p(^3P)$ $^4D_{5/2}$
$3d^24p(^1D)$	$^2F_{7/2}$	40 074.6707	40 074.7	82 %	9 % $3d^24p(^3F)$ $^2F_{7/2}$ 5 % $3d^24p(^3P)$ $^4D_{7/2}$
$3d^24p(^3P)$	$^4S_{3/2}$	40 027.2001	40 027.2	97 %	2 % $3d^24p(^1D)$ $^2P_{3/2}$
$3d^24p(^3P)$	$^4D_{1/2}$	40 330.3168	40 330.3	97 %	2 % $3d^24p(^3F)$ $^4D_{1/2}$
$3d^24p(^3P)$	$^4D_{3/2}$	40 425.7183	40 425.7	97 %	1 % $3d^24p(^3F)$ $^4D_{3/2}$
$3d^24p(^3P)$	$^4D_{5/2}$	40 581.6301	40 581.6	96 %	1 % $3d^24p(^3F)$ $^4D_{5/2}$ 1 % $3d^24p(^1D)$ $^2F_{5/2}$
$3d^24p(^3P)$	$^4D_{7/2}$	40 798.4333	40 798.4	92 %	4 % $3d^24p(^1D)$ $^2F_{7/2}$ 1 % $3d4s4p(^3D)$ $^4D_{7/2}$
$3d^24p(^3P)$	$^4P_{1/2}$	41 996.7498	41 996.7	97 %	3 % $3d^24p(^3D)$ $^4P_{1/2}$
$3d^24p(^3P)$	$^4P_{3/2}$	42 068.8481	42 068.8	97 %	2 % $3d4s4p(^3D)$ $^4P_{3/2}$
$3d^24p(^3P)$	$^4P_{5/2}$	42 208.8232	42 208.8	96 %	2 % $3d4s4p(^3D)$ $^4P_{5/2}$
$3d^24p(^1G)$	$^2G_{7/2}$	43 740.7678	43 740.8	93 %	6 % $3d^24p(^3F)$ $^2G_{7/2}$
$3d^24p(^1G)$	$^2G_{9/2}$	43 780.9533	43 780.9	93 %	6 % $3d^24p(^3F)$ $^2G_{9/2}$
$3d^24p(^3P)$	$^2D_{3/2}$	44 914.8733	44 914.9	76 %	10 % $3d^24p(^3P)$ $^2P_{3/2}$ 5 % $3d^24p(^1D)$ $^2D_{3/2}$
$3d^24p(^3P)$	$^2D_{5/2}$	44 902.4455	44 902.4	80 %	10 % $3d^24p(^1D)$ $^2D_{5/2}$ 3 % $3d^24p(^3F)$ $^2D_{5/2}$
$3d^24p(^3P)$	$^2P_{1/2}$	45 472.4518	45 472.4	91 %	2 % $3d^24p(^1S)$ $^2P_{1/2}$ 1 % $3d4s4p(^3D)$ $^2P_{1/2}$
$3d^24p(^3P)$	$^2P_{3/2}$	45 548.9273	45 548.9	81 %	4 % $3d^24p(^3P)$ $^2D_{3/2}$ 3 % $3d^24p(^1D)$ $^2D_{3/2}$
$3d^24p(^1G)$	$^2H_{9/2}$	45 673.7641	45 673.8	100 %	
$3d^24p(^1G)$	$^2H_{11/2}$	45 908.6592	45 908.6	100 %	
$3d^24p(^1G)$	$^2F_{7/2}$	47 466.7479	47 466.7	90 %	5 % $3d4s4p(^3D)$ $^2F_{7/2}$ 2 % $3d^24p(^1D)$ $^2F_{7/2}$
$3d^24p(^1G)$	$^2F_{5/2}$	47 625.0485	47 625.0	90 %	5 % $3d4s4p(^3D)$ $^2F_{5/2}$ 2 % $3d^24p(^1D)$ $^2F_{5/2}$
$3d4s4p(^3D)$	$^4F_{3/2}$	52 329.889	52 459.4	90 %	8 % $3d4s4p(^3D)$ $^4D_{3/2}$ 1 % $3d4s4p(^1D)$ $^2D_{3/2}$
$3d4s4p(^3D)$	$^4D_{1/2}$	52 339.242	52 339.2	97 %	2 % $3d^24p(^3F)$ $^4D_{1/2}$
$3d4s4p(^3D)$	$^4D_{3/2}$	52 495.395	52 329.9	91 %	6 % $3d4s4p(^3D)$ $^4F_{3/2}$
$3d4s4p(^3D)$	$^4F_{5/2}$	52 471.895	52 630.9	87 %	11 % $3d4s4p(^3D)$ $^4D_{5/2}$ 1 % $3d4s4p(^1D)$ $^2D_{5/2}$

Tabla 13: Niveles de energía de configuraciones impares reportados  $E_{rep}$  [14] y calculados  $E_{cal}$  mediante el método MCRHF.

Designación	$E_{rep}(\text{cm}^{-1})$	$E_{cal}(\text{cm}^{-1})$	Porcentaje de Composición		
$3d4s4p(^3D)$ $^4D_{5/2}$	52 630.881	52 471.9	81 %	15 % $3d4s4p(^3D)$ $^4F_{5/2}$	
$3d4s4p(^3D)$ $^4F_{7/2}$	52 705.2416	52 847.1	88 %	11 % $3d4s4p(^3D)$ $^4D_{7/2}$	
$3d4s4p(^3D)$ $^4D_{7/2}$	52 847.1337	52 705.2	86 %	10 % $3d4s4p(^3D)$ $^4F_{7/2}$	1 % $3d^24p(^3F)$ $^4D_{7/2}$
$3d4s4p(^3D)$ $^4F_{9/2}$	53 096.556	53 096.5	99 %		
$3d4s4p(^1D)$ $^2D_{5/2}$	53 554.9903	53 555.0	56 %	29 % $3d4s4p(^3D)$ $^2D_{5/2}$	2 % $3d4s4p(^1D)$ $^2F_{5/2}$
$3d4s4p(^1D)$ $^2D_{3/2}$	53 597.2664	53 597.3	58 %	30 % $3d4s4p(^3D)$ $^2D_{3/2}$	1 % $3d4s4p(^3D)$ $^4F_{3/2}$
$3d4s4p(^3D)$ $^4P_{1/2}$	53 223.205	56 223.2	97 %	3 % $3d^24p(^3P)$ $^4P_{1/2}$	
$3d4s4p(^3D)$ $^4P_{3/2}$	56 249.2448	56 249.2	97 %		
$3d4s4p(^3D)$ $^4F_{5/2}$	56 326.1371	56 326.1	92 %	1 % $3d4s4p(^1D)$ $^2D_{5/2}$	1 % $3d4s4p(^3D)$ $^4F_{5/2}$
$3d4s4p(^1D)$ $^2F_{5/2}$	59 322.173	59 322.2	79 %	15 % $3d4s4p(^3D)$ $^2F_{5/2}$	2 % $3d^24p(^1G)$ $^2F_{5/2}$
$3d4s4p(^1D)$ $^2F_{7/2}$	59 468.374	59 468.4	81 %	15 % $3d4s4p(^3D)$ $^2F_{7/2}$	2 % $3d^24p(^1G)$ $^2F_{7/2}$
$3d4s4p(^3D)$ $^2P_{3/2}$	59 387.976	59 388.0	36 %	30 % $3d4s4p(^1D)$ $^2P_{3/2}$	20 % $3d^24p(^1S)$ $^2P_{3/2}$
$3d4s4p(^1D)$ $^2P_{1/2}$	59 440.190	59 440.2	41 %	32 % $3d4s4p(^3D)$ $^2P_{1/2}$	16 % $3d^24p(^1S)$ $^2P_{1/2}$
$3d^24p(^1S)$ $^2P_{1/2}$	63 276.867	63 276.9	49 %	21 % $3d4s4p(^1D)$ $^2P_{1/2}$	11 % $3d^24p(^3P)$ $^2P_{1/2}$
$3d^24p(^1S)$ $^2P_{3/2}$	63 375.321	63 375.3	69 %	25 % $3d4s4p(^1D)$ $^2P_{3/2}$	
$3d4s4p(^1D)$ $^2D_{3/2}$	69 327.5102	69 327.5	31 %	32 % $3d^25p(^3F)$ $^2D_{3/2}$	19 % $3d4s4p(^3D)$ $^2D_{3/2}$
$3d4s4p(^3D)$ $^2D_{5/2}$	69 622.3000	69 622.3	35 %	22 % $3d^25p(^3F)$ $^2D_{5/2}$	7 % $3d^25p(^1D)$ $^2D_{5/2}$
$3d4s4p(^3D)$ $^2F_{5/2}$	70 605.9514	70 605.9	38 %	47 % $3d^25p(^3F)$ $^2F_{5/2}$	2 % $3d4s4p(^3D)$ $^4D_{5/2}$
$3d4s4p(^3D)$ $^2F_{7/2}$	70 892.6160	70 892.6	42 %	40 % $3d^25p(^3F)$ $^2F_{7/2}$	4 % $3d^25p(^1G)$ $^2G_{7/2}$
$3d^25p(^3F)$ $^4G_{5/2}$	71 461.7932	71 461.8	99 %		
$3d^25p(^3F)$ $^4G_{7/2}$	71 586.2514	71 586.2	99 %	1 % $3d^25p(^3F)$ $^4F_{7/2}$	
$3d^25p(^3F)$ $^4F_{3/2}$	71 728.4971	71 728.5	100 %		
$3d^25p(^3F)$ $^4G_{9/2}$	71 747.6684	71 747.7	99 %	1 % $3d^25p(^3F)$ $^4F_{9/2}$	
$3d^25p(^3F)$ $^4F_{5/2}$	71 825.9911	71 826.0	99 %		
$3d^25p(^3F)$ $^4G_{11/2}$	71 946.0817	71 946.1	100 %		
$3d^25p(^3F)$ $^4F_{7/2}$	71 960.4326	71 960.4	98 %	1 % $3d^25p(^3F)$ $^4G_{7/2}$	
$3d^25p(^3F)$ $^4F_{9/2}$	72 126.9130	72 126.9	99 %	1 % $3d^25p(^3F)$ $^4G_{9/2}$	
$3d^25p(^3F)$ $^4D_{1/2}$	72 270.5521	72 270.5	99 %		
$3d^25p(^3F)$ $^4D_{3/2}$	72 338.2060	72 338.2	99 %		
$3d^25p(^3F)$ $^4D_{5/2}$	72 451.6968	72 451.7	99 %		
$3d^25p(^3F)$ $^4D_{7/2}$	72 608.9742	72 609.0	99 %		
$3d^25p(^3F)$ $^2G_{7/2}$	72 884.5221	72 884.5	99 %		
$3d^25p(^3F)$ $^2G_{9/2}$	73 133.5489	73 133.5	99 %		
$3d^25p(^3F)$ $^2F_{5/2}$	73 522.8997	73 522.9	52 %	32 % $3d4s4p(^3D)$ $^2F_{5/2}$	2 % $3d4s4p(^3D)$ $^4D_{5/2}$
$3d^25p(^3F)$ $^2F_{7/2}$	73 800.7705	73 800.8	44 %	36 % $3d4s4p(^3D)$ $^2F_{7/2}$	4 % $3d^25p(^1G)$ $^2G_{7/2}$
$3d4s4p(^3D)$ $^2P_{1/2}$	73 628.043	73 628.0	57 %	14 % $3d4s4p(^1D)$ $^2P_{1/2}$	2 % $3d^24p(^1D)$ $^2P_{1/2}$
$3d^25p(^3F)$ $^2D_{3/2}$	73 950.1912	73 950.2	53 %	13 % $3d4s4p(^1D)$ $^2D_{3/2}$	8 % $3d4s4p(^3D)$ $^2D_{3/2}$
$3d4s4p(^3D)$ $^2P_{3/2}$	74 378.721	74 378.7	50 %	21 % $3d4s4p(^1D)$ $^2P_{3/2}$	2 % $3d^25p(^3F)$ $^2D_{3/2}$
$3d^25p(^3F)$ $^2D_{5/2}$	74 645.2073	74 645.2	63 %	4 % $3d4s4p(^3D)$ $^2D_{5/2}$	2 % $3d4s4p(^3D)$ $^4P_{5/2}$

Tabla 14: Niveles de energía de configuraciones impares reportados  $E_{rep}$  [14] y calculados  $E_{cal}$  mediante el método MCRHF.

Se han reportado anteriormente valores de probabilidades de transición  $A_{ji}$  y tiempos de vida de estados excitados [142, 143, 144, 145, 146]. El más reciente de estos reportes es en el trabajo de

H. Lungberg y colaboradores [143], reportando nuevos tiempos de vida radiativos en 6 niveles de la configuración  $3d^2(^3F)5s$  y 4 de la configuración  $3d^2(^3F)4p$ , utilizando la técnica LIF, o fluorescencia inducida por láser resuelta en el tiempo para iones producidos previamente por ablación láser. Adicionalmente los autores llevaron a cabo cálculo atómico bajo un modelo pseudo relativista Hartree-Fock, considerando efectos de polarización de carozo.

Designación	$E_{rep}(\text{cm}^{-1})$	$E_{cal}(\text{cm}^{-1})$	Porcentaje de Composición				
$3d^25p(^3P) \ ^2S_{1/2}$	–	82 065.6	73 %	19 %	$3d^25p(^1D) \ ^2P_{1/2}$	4 %	$3d^24f(^3F) \ ^2S_{1/2}$
$3d^25p(^1D) \ ^2F_{5/2}$	–	80 188.3	95 %	1 %	$3d^25p(^3P) \ ^4D_{5/2}$	1 %	$3d^25p(^1D) \ ^2D_{5/2}$
$3d^25p(^1D) \ ^2F_{7/2}$	–	81 700.0	94 %	3 %	$3d^25p(^3P) \ ^4D_{7/2}$		
$3d^25p(^1D) \ ^2P_{3/2}$	–	80 994.2	75 %	4 %	$3d^25p(^1D) \ ^2D_{1/2}$		
$3d^25p(^1D) \ ^2P_{1/2}$	–	83 147.3	63 %	21 %	$3d^25p(^3P) \ ^2S_{1/2}$	12 %	$3d^24f(^3F) \ ^2P_{1/2}$
$3d^25p(^1D) \ ^2D_{3/2}$	–	81 800.0	57 %	8 %	$3d^24f(^3F) \ ^4P_{3/2}$	7 %	$3d^24f(^3F) \ ^2D_{3/2}$

Tabla 15: Niveles de energía desconocidos experimentalmente  $E_{cal}$ , para la configuración  $3d^25p$ , junto con las calculadas  $E_{cal}$ .

En la Tabla 17 se presentan valores de las longitudes de onda y sus probabilidades de transición para las transiciones consideradas en el espectro del titanio (Tabla 5), los valores calculados mediante el método MCRHF  $\lambda_{calc}$  son comparados con los reportados por el ASD NIST  $\lambda_{NIST}$  y los valores observados en el espectrómetro MECHELLE 5000  $\lambda_{obs}$ . Los valores  $g_bA_{ba}$  son los calculados, y se comparan con los reportados por el ASD NIST  $(g_bA_{ba})^a$ . Los valores calculados de  $\lambda_{calc}$  y  $g_bA_{ba}$  son obtenidos a la salida OUTG11 del programa RCG posterior a la reinyección de parámetros de energía optimizados obtenidos en el proceso de Least-Square Fitting en RCE. Los valores de  $\text{Log}(gf)$  y CF/BR son también obtenidos en este archivo. La columna CF corresponde al factor de cancelación en el cálculo de la intensidad de línea  $S$ , para el cual no se observan valores entre 0.1 y 0.05 que incurriría en altos porcentajes de error en el cálculo de las intensidades de oscilador y probabilidades de transición [147].

Es posible observar que las longitudes de onda experimentales difieren en varios nanómetros a los calculados, lo que también se manifiesta en la alta desviación estándar obtenida en el cálculo de los parámetros de energía, así como en la diferencia entre los valores de  $g_bA_{ba}$  entre los calculados y los reportados por el NIST, sin embargo se mantiene el mismo orden de magnitud. Para los propósitos de este trabajo es útil conocer un valor aproximado de  $g_bA_{ba}$  ya que el método utilizado para calcular la temperatura electrónica del plasma se basa en una tendencia lineal entre valores experimentales  $(I, \lambda)$  y calculados  $(g_bA_{ba})$  [74, 148]. Para el caso de la densidad electrónica, la ecuación (94) requiere la razón entre dos valores de  $g_bA_{ba}$  para dos líneas en diferentes estados de ionización. Debido a que los cálculos MCRHF solo involucran líneas de un segundo espectro del titanio Ti II, se utilizarán valores de las probabilidades de transición reportadas por el NIST para la medición de la densidad electrónica por el método de Saha-Boltzmann.

No.	Nivel inferior	Nivel superior	$\lambda_{calc}$	$\lambda_{NIST}$	$\lambda_{obs}$	$g_b A_{ba}$	$(g_b A_{ba})^a$	$Log(gf)$	CF
1	$3d^3 b^2 D_{3/2}$	$3d(^2D)4s4p(^3P) w^2 D_{3/2}$	245.595	244.016	244.003	4.452E8	2.00E8	-0.395	-0.411
2	$3d^3 b^2 D_{5/2}$	$3d(^2D)4s4p(^3P) w^2 D_{5/2}$	246.555	245.043	245.038	6.689E8	2.70E8	-0.215	-0.415
3	$3d^2(^3F)4p z^4 F_{9/2}$	$3d^2(^3F)4d f^4 F_{9/2}$	264.464	264.587	264.613	24.200E8	27.0E8	0.404	0.530
4	$3d^2(^3F)4p z^4 G_{5/2}$	$3d^2(^3F)4d e^4 H_{7/2}$	284.080	280.482	280.506	35.910E8	37.0E8	0.638	0.838
5	$3d^2(^3F)4p z^4 G_{7/2}$	$3d^2(^3F)4d e^4 H_{9/2}$	284.527	281.023	281.040	43.870E8	51.0E8	0.726	0.833
6	$3d^2(^3F)4s a^2 F_{7/2}$	$3d^2(^1D)4p y^2 F_{7/2}$	283.553	284.193	284.142	3.110E8	1.91E8	-0.426	-0.646
7	$3d^2(^3F)4p z^4 G_{9/2}$	$3d^2(^3F)4d e^4 G_{9/2}$	284.867	284.592	284.596	20.760E8	12.0E8	0.402	0.849
8	$3d^3 a^2 P_{1/2}$	$3d^2(^3P)4p x^2 D_{3/2}$	271.511	285.110	285.102	2.316E8	1.40E8	-0.592	-0.255
9	$3d^3 a^2 G_{7/2}$	$3d^2(^1G)4p y^2 G_{7/2}$	285.207	287.743	287.733	5.683E8	3.30E8	-0.159	-0.444
10	$3d^3 a^2 G_{9/2}$	$3d^2(^1G)4p y^2 G_{9/2}$	285.924	288.410	288.403	7.438E8	4.20E8	-0.040	-0.461
11	$3d^3 b^4 F_{9/2}$	$3d^2(^3F)4p z^4 D_{7/2}$	317.153	316.852	316.840	5.273E8	4.17E8	-0.100	-0.926
12	$3d^2(^1D)4s a^2 D_{5/2}$	$3d^2(^1D)4p y^2 F_{7/2}$	318.951	319.087	319.103	10.590E8	11.30E8	0.208	-0.611
13	$3d^2(^1D)4s a^2 D_{3/2}$	$3d^2(^1D)4p y^2 F_{5/2}$	320.121	320.253	320.231	6.446E8	7.62E8	-0.004	-0.549
14	$3d^2(^3P)4s b^4 P_{5/2}$	$3d^2(^3P)4p y^4 D_{7/2}$	318.777	324.860	324.860	16.800E8	14.70E8	0.408	-0.784
15	$3d^2(^3P)4s b^4 P_{3/2}$	$3d^2(^3P)4p y^4 D_{5/2}$	319.509	326.161	326.127	9.025E8	7.86E8	0.140	-0.795
16	$3d^3 b^4 F_{9/2}$	$3d^2(^3F)4p z^4 F_{9/2}$	333.865	332.293	332.271	6.164E8	4.78E8	0.013	-0.781
17	$3d^2(^3F)4s a^4 F_{7/2}$	$3d^2(^3F)4p z^4 G_{9/2}$	336.284	336.121	336.110	18.940E8	15.80E8	0.507	-0.921
18	$3d^2(^3F)4s a^4 F_{5/2}$	$3d^2(^3F)4p z^4 G_{7/2}$	337.001	337.279	337.256	14.020E8	11.30E8	0.378	-0.912
19	$3d^3 b^4 F_{7/2}$	$3d^2(^3F)4p z^4 G_{9/2}$	346.803	346.150	346.146	0.804E8	0.628E8	-0.838	-0.826
20	$3d^3 b^4 F_{5/2}$	$3d^2(^3F)4p z^4 G_{7/2}$	347.874	347.718	347.707	0.598E8	0.607E8	-0.964	-0.824
21	$3d^2(^3P)4s b^2 P_{3/2}$	$3d^2(^3P)4p x^2 D_{5/2}$	356.131	353.541	353.526	0.599E8	5.77E8	0.057	-0.588
22	$3d^3 a^2 P_{1/2}$	$3d^2(^3P)4p z^2 S_{1/2}$	341.695	362.483	362.476	0.156E8	0.58E8	-0.562	0.942
23	$3d^3 b^2 D_{5/2}$	$3d^2(^1D)4p y^2 D_{5/2}$	383.938	374.164	374.155	0.610E8	4.08E8	0.130	-0.533
24	$3d^3 a^4 P_{5/2}$	$3d^2(^3F)4p z^4 D_{7/2}$	436.011	430.004	430.004	0.135E8	1.30E8	-0.414	0.611
25	$3d^3 a^2 G_{9/2}$	$3d^2(^3F)4p z^2 F_{7/2}$	440.255	446.849	446.840	0.108E8	0.80E8	-0.503	-0.284
26	$3d^3 a^2 G_{7/2}$	$3d^2(^3F)4p z^2 F_{5/2}$	443.410	450.127	450.111	0.777E8	0.562E8	-0.640	-0.281
27	$3d^3 a^2 H_{9/2}$	$3d^2(^3F)4p z^2 G_{7/2}$	451.456	457.197	457.206	2.364E8	1.54E8	-0.141	0.460

Tabla 16: Transiciones del Ti II consideradas por las emisiones en el plasma láser de titanio. Se reportan valores de longitudes de onda en nanómetros, junto con valores de  $Log(gf)$  y CF calculados. Las probabilidades de transición  $g_b A_{ba}$  son valores calculados mediante el método MCRHF, y  $(g_b A_{ba})^a$  corresponde a los valores reportados por el NIST [15], en ambos casos en  $s^{-1}$ .

En el trabajo de A. Bizzarri y colaboradores [17] se miden valores de probabilidades de transición para varias líneas de Ti II utilizando espectroscopía de transformada de Fourier en cátodo hueco. En este trabajo se reportan valores de  $g_b A_{ba}$   $5.27 \times 10^7 s^{-1}$ ,  $4.91 \times 10^7 s^{-1}$  y  $1.45 \times 10^7 s^{-1}$  para las longitudes de onda 316.840 nm, 332.271 nm y 430.004 nm, respectivamente. Estos valores no están en concordancia con los calculados en este trabajo (Tabla 17), y los reportados en otras publicaciones [16]. La Tabla 18 muestra valores del tiempo de vida de cada estado excitado para el caso de las líneas de Ti II consideradas en el plasma láser. Los valores calculados  $\tau$  están en concordancia con valores reportados en otros experimentos, así como calculados mediante modelos MCRHF similares [17, 16]. Otros trabajos como el de M. Kwiatkowski y colaboradores

[149], en donde se miden tiempos de vida radiativos y probabilidades de transición absolutas para Ti II utilizando fluorescencia por excitación láser en un haz de iones de titanio, muestran valores de  $\tau$  cercanos a los obtenidos de forma teórica en este trabajo, sin embargo, todos los valores de  $\tau$  se encuentran desplazados por una diferencia promedio de 0.98 ns hacia valores inferiores, caso similar ocurre con los valores reportados por R. Kurucz [16].

No.	Nivel de energía superior	$E_{cal}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau$	$\tau^a$	$\tau^b$
1	$3d(2D)4s4p(3P) w^2D_{3/2}$	53 597.2664	3.07	3.876	–
2	$3d(2D)4s4p(3P) w^2D_{5/2}$	53 554.9903	3.06	3.846	–
3	$3d^2(3F)4d f^4F_{9/2}$	69 084.6309	2.31	1.919	–
4	$3d^2(3F)4d e^4H_{7/2}$	65 186.8680	2.01	1.757	–
5	$3d^2(3F)4d e^4H_{9/2}$	65 308.4355	2.02	1.770	–
6	$3d^2(1D)4p y^2F_{7/2}$	40 074.6707	3.11	3.759	3.8
7	$3d^2(3F)4d e^4G_{9/2}$	65 095.9741	2.06	1.880	–
8	$3d^2(3P)4p x^2D_{3/2}$	44 914.8733	3.87	4.831	4.7
9	$3d^2(1G)4p y^2G_{7/2}$	43 740.7678	2.82	3.571	3.6
10	$3d^2(1G)4p y^2G_{9/2}$	43 780.9533	2.82	3.571	3.7
11	$3d^2(3F)4p z^4D_{7/2}$	32 767.1961	3.12	3.846	4.0
12	$3d^2(1D)4p y^2F_{7/2}$	40 074.6707	3.11	3.759	3.8
13	$3d^2(1D)4p y^2F_{5/2}$	39 926.8192	3.17	4.425	3.9
14	$3d^2(3P)4p y^4D_{7/2}$	40 798.4333	3.38	4.310	4.2
15	$3d^2(3P)4p y^4D_{5/2}$	40 581.6301	3.43	4.425	4.3
16	$3d^2(3F)4p z^4F_{9/2}$	31 301.0653	3.34	4.098	4.1
17	$3d^2(3F)4p z^4G_{9/2}$	29 968.3304	4.62	5.848	5.6
18	$3d^2(3F)4p z^4G_{7/2}$	29 734.6206	4.65	5.917	5.6
19	$3d^2(3F)4p z^4G_{9/2}$	29 968.3304	4.62	5.848	5.6
20	$3d^2(3F)4p z^4G_{7/2}$	29 734.6206	4.65	5.917	5.6
21	$3d^2(3P)4p x^2D_{5/2}$	44 902.4455	3.85	4.808	4.7
22	$3d^2(3P)4p z^2S_{1/2}$	37 430.6814	4.17	5.917	–
23	$3d^2(1D)4p y^2D_{5/2}$	39 476.9244	6.01	5.435	6.1
24	$3d^2(3F)4p z^4D_{7/2}$	32 767.1961	3.12	3.846	4.0
25	$3d^2(3F)4p z^2F_{7/2}$	31 490.9177	5.64	6.993	6.8
26	$3d^2(3F)4p z^2F_{5/2}$	31 207.5111	5.69	7.092	6.8
27	$3d^2(3F)4p z^2G_{7/2}$	34 543.3799	3.71	4.854	4.6

Tabla 17: Tiempos de vida de estado excitado  $\tau$  en nanosegundos para transiciones del Ti II consideradas,  $\tau$  corresponde al valor calculado mediante el método MCRHF,  $\tau^a$  son valores calculados por Robert L. Kurucz en el Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics [16].  $\tau^b$  corresponde a valores reportados por A. Bizzarri y colaboradores [17].

## 5. Análisis de Resultados

A continuación se realizará la caracterización espectral de los plasmas de titanio generados en laboratorio a diferentes energías por pulso láser. Como se mencionó anteriormente, esta caracterización espectral involucra la medición de la temperatura y densidad electrónica, anteriormente descrita en las secciones 2.5.3 y 2.5.4. Inicialmente se efectúa la verificación de la condición de equilibrio termodinámico local LTE en los plasmas generados para lo cual se hace uso de tres pares de líneas de Ti II, posteriormente se efectúa la medición de la temperatura electrónica en función del tiempo de integración y cuatro diferentes energías por pulso láser, y considerandos líneas de especies neutras y una vez ionizadas. Finalmente se efectúa la medición espectral de la densidad electrónica mediante la medida del ancho Stark en dos líneas no aisladas y una aislada, además de comparan estos resultados con la densidad electrónica obtenida mediante la ecuación de Saha-Boltzmann.

### 5.1. Condición de Equilibrio Termodinámico Local LTE en el Plasma-Láser de Titanio

La medición de los parámetros característicos en un plasma requiere líneas espectrales ópticamente delgadas, libres de autoabsorción. En los plasmas láser así como en la mayoría de los plasmas de laboratorio, la energía radiativa es independiente de otras formas de energía, de tal forma que la energía perdida por radiación es más pequeña que la involucrada en otros procesos en el plasma: Las distribuciones de Saha-Boltzmann y Maxwell resultan válidas para estos tipos de sistemas [150], permitiendo definir la condición de equilibrio termodinámico local LTE, tal y como se describió en la sección 2.5.1 bajo estas condiciones la temperatura de excitación y la temperatura electrónica resultan equivalentes. En el caso de los plasmas láser, en donde los procesos radiativos están dominados por colisiones electrónicas que involucran mecanismos de excitación y desexcitación, resulta importante verificar la validez de la condición LTE considerando diferentes procesos inelásticos descritos por balances de Boltzmann y Saha [150]. En este sentido, una medida para la verificación de LTE es mediante la razón de población entre los niveles  $b$  y  $a$  para dos emisiones que involucren niveles de energía superiores muy cercanos ( $E_b \simeq E_{b'}$ ), utilizando las ecuaciones (68) y (82) para  $E_{b_1} = E_b$  y  $E_{b_2} = E_{b'}$  y  $N_{b_1} = I_{ba}$  y  $N_{b_2} = I_{b'a'}$ , de forma tal que

$$\frac{I_{ba}}{I_{b'a'}} \simeq \frac{g_b A_{ba} \lambda_{b'a'}}{g_{b'} A_{b'a'} \lambda_{ba}} \rightarrow \frac{I_{ba} \lambda_{ba}}{I_{b'a'} \lambda_{b'a'}} \simeq \frac{g_b A_{ba}}{g_{b'} A_{b'a'}} \quad (112)$$

Los valores no primados pertenecen a la primera línea considerada y los valores primados a la segunda línea. Las Figuras 102 a 104 muestran las ventanas espectrales que contienen a tres parejas de líneas para el primer espectro del titanio, las cuales serán consideradas para verificar

la validez de la relación (112). La Figura 105 muestra el diagrama de transiciones para estas líneas.

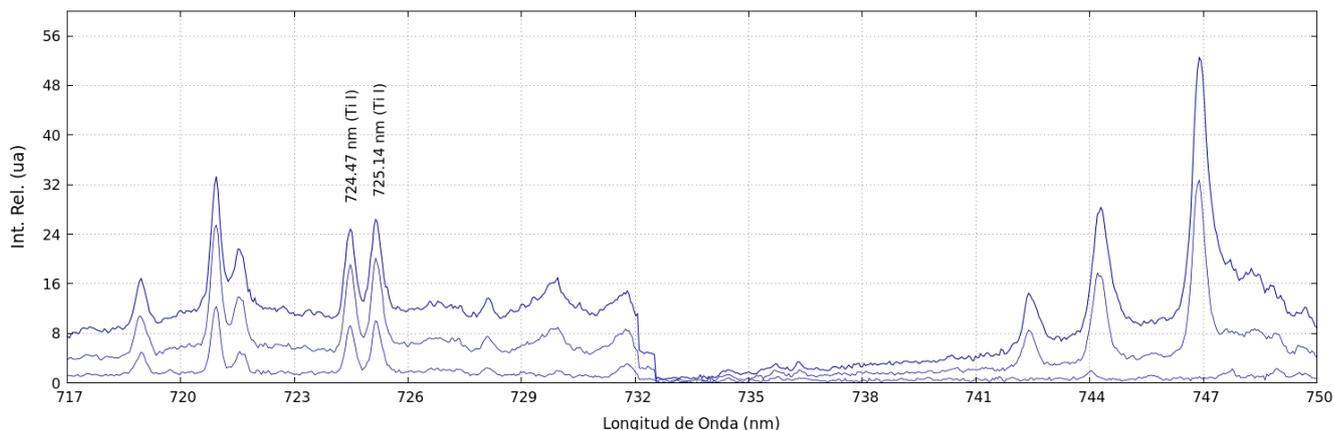


Figura 102: Ventana espectral de 717 nm a 750 nm mostrando las líneas Ti I 724.47 nm y 725.14 nm

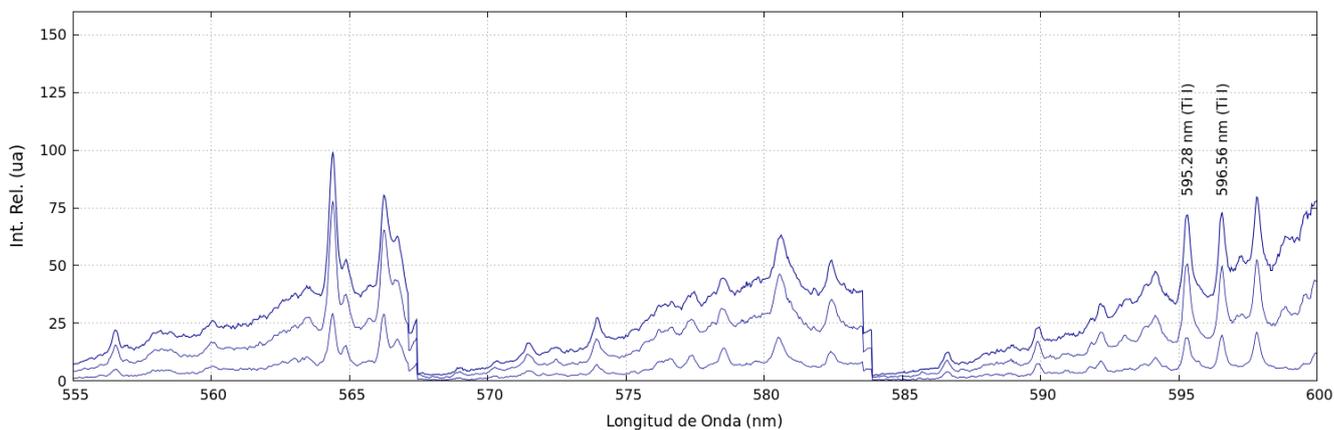


Figura 103: Ventana espectral de 555 nm a 600 nm mostrando las líneas Ti I 595.28 nm y 596.56 nm

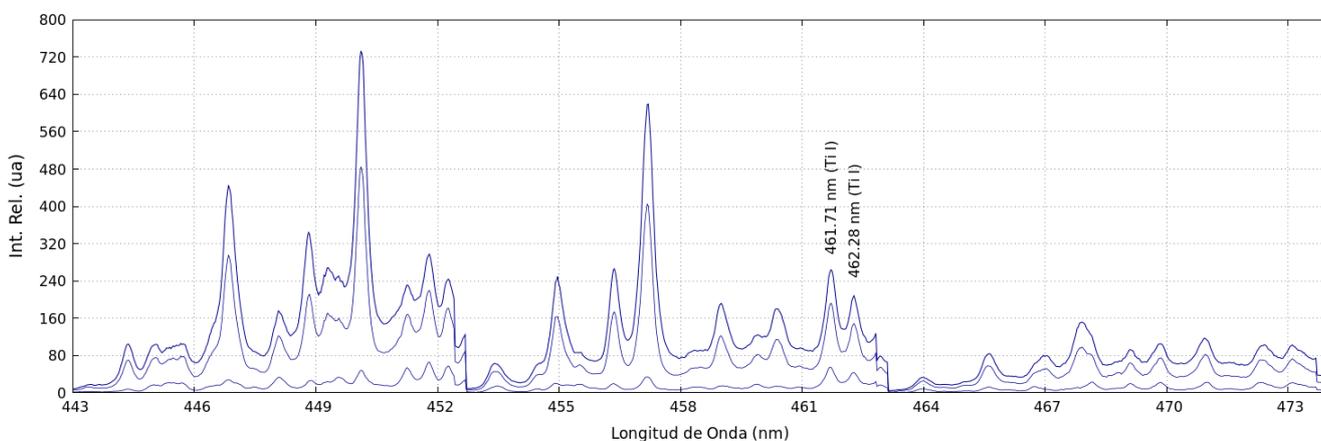


Figura 104: Ventana espectral de 443 nm a 474 nm mostrando las líneas Ti I 461.71 nm y 462.28 nm

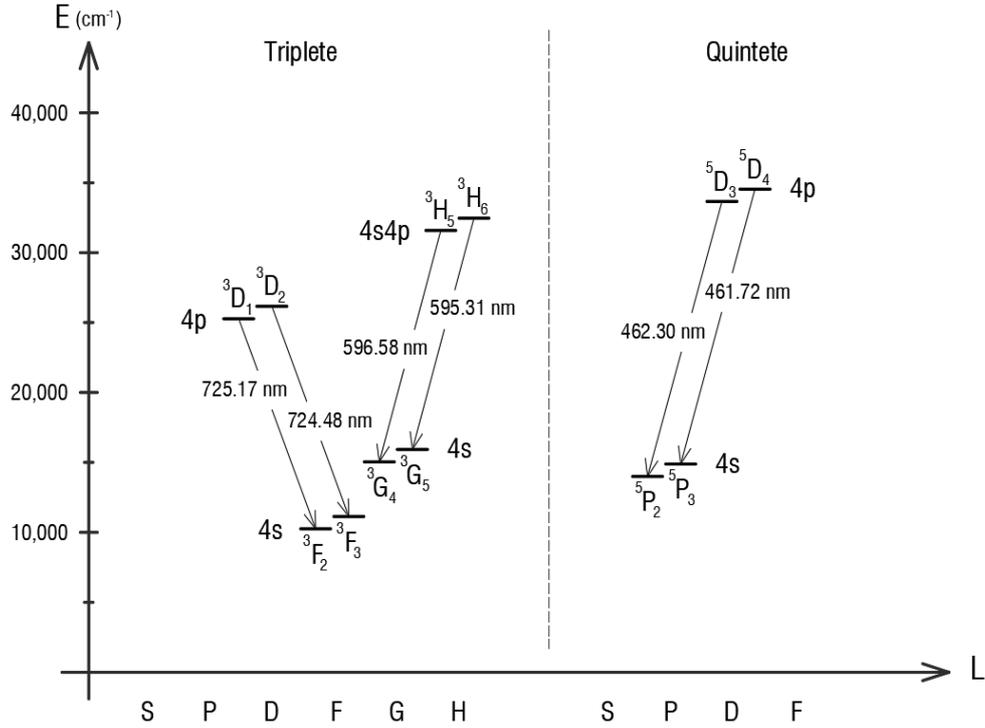


Figura 105: Diagrama de las transiciones de Ti I escogidas para la verificación de la condición LTE

$\lambda_{obs}$ (nm)	$E_{sup}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$(gA)_{NIST}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$I_{obs}$ ( $u.a.$ )	$I_{ba}\lambda_{ba}/I_{b'a'}\lambda_{b'a'}$	$g_b A_{ba}/g_{b'} A_{b'a'}$
725.1439	25 317.81	$2.20 \times 10^7$	26.3994	0.9399	0.9090
724.4781	25 438.90	$2.00 \times 10^7$	24.8372		
597.8163	31 829.97	$5.96 \times 10^7$	79.7060	0.9150	1.2248
596.5657	31 914.29	$7.30 \times 10^7$	73.0851		
462.2836	35 652.90	$4.02 \times 10^8$	208.1230	1.2664	1.9054
461.7166	35 757.39	$7.66 \times 10^8$	263.9050		

Tabla 18: Valores utilizados según la relación (112), los cuales corresponden al plasma generado a una energía de 48 mJ para un tiempo de retardo de  $0.5 \mu\text{s}$

Resulta interesante verificar este comportamiento a lo largo del tiempo de captura del espectro, verificando así que la condición LTE se cumple de  $0.5 \mu\text{s}$  a  $6.0 \mu\text{s}$ , así como también verificar este hecho considerando las energías por pulso láser utilizadas en cada plasma de titanio, como ser: 38 mJ, 28 mJ y 18 mJ. Estudios similares se han llevado a cabo por A.H. Galmed y M.A. Harith [151] utilizando una longitud de onda de 1064 nm y energías por pulso láser entre 25 mJ y 100 mJ sobre una muestra de aluminio. En la Figura 106 y 107 es posible observar que a 18 mJ la condición LTE no presenta un comportamiento regular en el tiempo, este hecho explica que la fluencia mínima a 18 mJ ( $0.6203 \text{ J/cm}^2$ ) contra  $0.8341 \text{ J/cm}^2$  para la superficie de titanio.

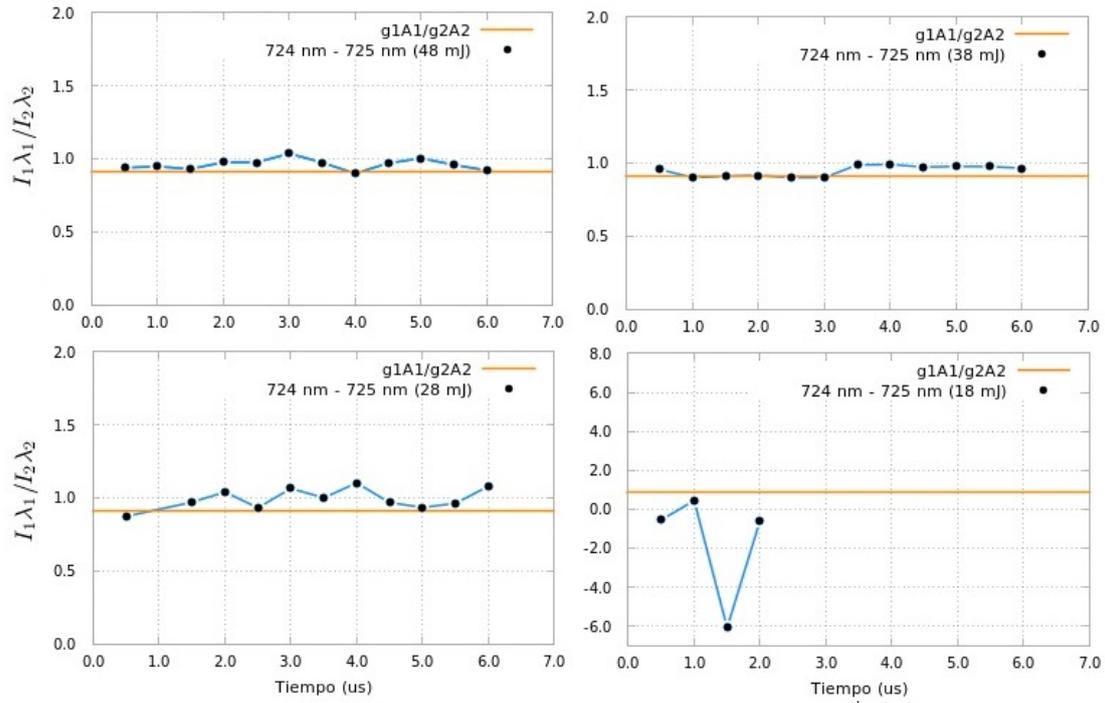


Figura 106: Gráfico de las relaciones  $g_b A_{ba}/g_{b'} A_{b'a'}$  y  $I_{ba}\lambda_{ba}/I_{b'a'}\lambda_{b'a'}$ , para las líneas Ti I 724.47 nm y Ti I 725.14 nm como función del tiempo, para el caso de las cuatro energías utilizadas (48 mJ, 38 mJ, 28 mJ y 18 mJ).

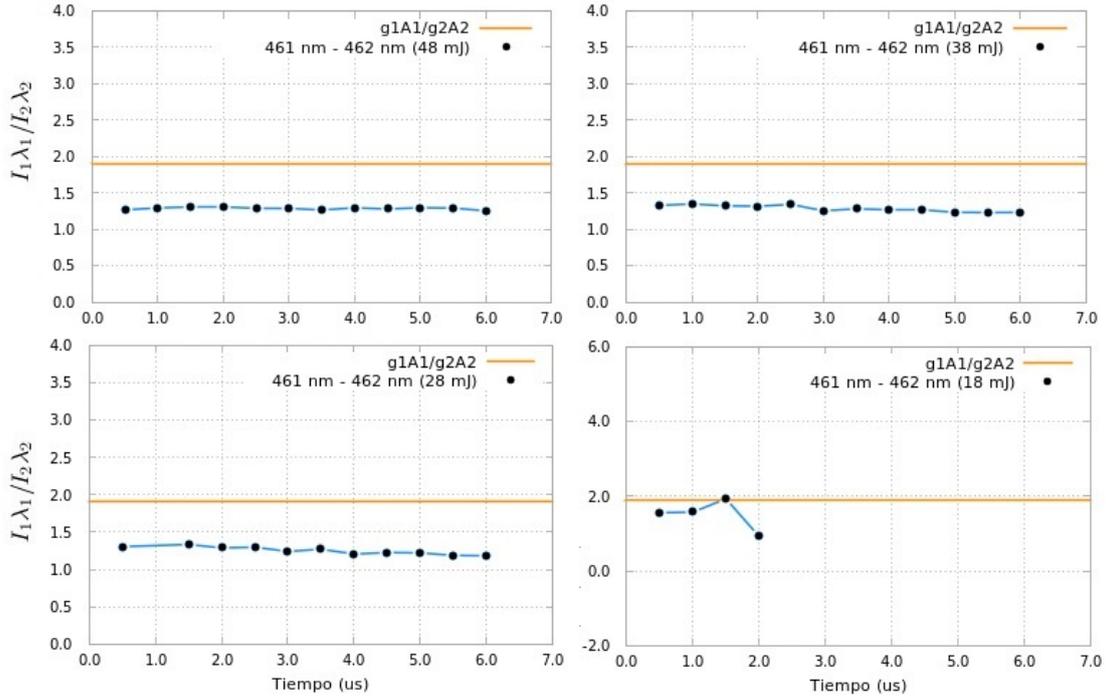


Figura 107: Gráfico de las relaciones  $g_b A_{ba}/g_{b'} A_{b'a'}$  y  $I_{ba}\lambda_{ba}/I_{b'a'}\lambda_{b'a'}$ , para las líneas Ti I 461.71 nm y Ti I 462.28 nm como función del tiempo, para el caso de las cuatro energías utilizadas (48 mJ, 38 mJ, 28 mJ y 18 mJ).

Una vez determinados los valores de densidad electrónica en función del tiempo, es posible verificar el cumplimiento de la condición LTE utilizando el criterio de McWhirter [49], el cual establece el mínimo valor para la densidad electrónica

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E)^3 \quad (113)$$

Este principio fácil de evaluar, se basa en el hecho que la tasa de disminución de estados excitados por efectos colisionales es al menos, diez veces mayor que la tasa por efectos radiativos. Este criterio es originalmente derivado de plasmas homogéneos y estacionarios [49], por lo que representa una condición necesaria pero no suficiente cuando a otro tipo de plasmas se refiere [49, 150].

## 5.2. Medición de la Temperatura Electrónica

Uno de los primeros parámetros para caracterizar el plasma láser de titanio es la temperatura electrónica, bajo el cumplimiento de la condición LTE, esta temperatura es equivalente a la temperatura de excitación, pero no al valor de temperatura representado por elementos pesados como átomos neutros o iones, o a la temperatura descrita por una distribución de fotones [150].

Para efectuar la medición de este parámetro es necesario considerar el tratamiento mostrado en la sección 2.5.3 utilizando un gráfico tipo Boltzmann. La ecuación (84) permite mediante una regresión lineal obtener este parámetro a través de la pendiente de esta recta de ajuste. Un total de 7 puntos fueron considerados, tomando en cuenta valores de  $g_b A_{ba}$  calculados en este trabajo y los reportados por el ASD NIST [10]. Se efectuaron mediciones de  $T_e$  para las energías de 48 mJ, 38 mJ y 28 mJ, para los tiempos de retardo considerados experimentalmente. Para esta medición se consideraron líneas espectrales bien definidas tanto de Ti I como de Ti II, verificando así este valor utilizando dos especies presentes en el plasma.

La Figura 108 muestra 6 gráficos de Boltzmann considerando un plasma láser generado a 50 mJ y 532 nm para tiempos de retardo que van de  $0.5 \mu s$  a  $15.5 \mu s$ , utilizando la muestra secundaria de titanio (Figura 33b, 33f y 46). La línea continua corresponde al ajuste considerando valores de  $g_b A_{ba}$  obtenidos en el ASD NIST, y la punteada es utilizando los valores calculados en este trabajo. Para cada gráfico en la esquina superior derecha se muestran los valores de temperatura electrónica en unidades absolutas (K) y en electrón voltios (eV). La Figura 109 muestra el gráfico del  $T_e$  en función del tiempo. El valor máximo alcanzado es de casi 12 000 K a 50 mJ, este valor de temperatura disminuye a medida que evoluciona el plasma, y también a medida que se decrece la energía del pulso láser. Para el Ti II se utilizaron las líneas: 244.00 nm, 245.03 nm, 264.61 nm, 281.03 nm, 284.59 nm, 285.10 nm, 288.40 nm, 316.84 nm, 337.25 nm, 362.47 nm, 374.15 nm, 450.11 nm y 457.20 nm.

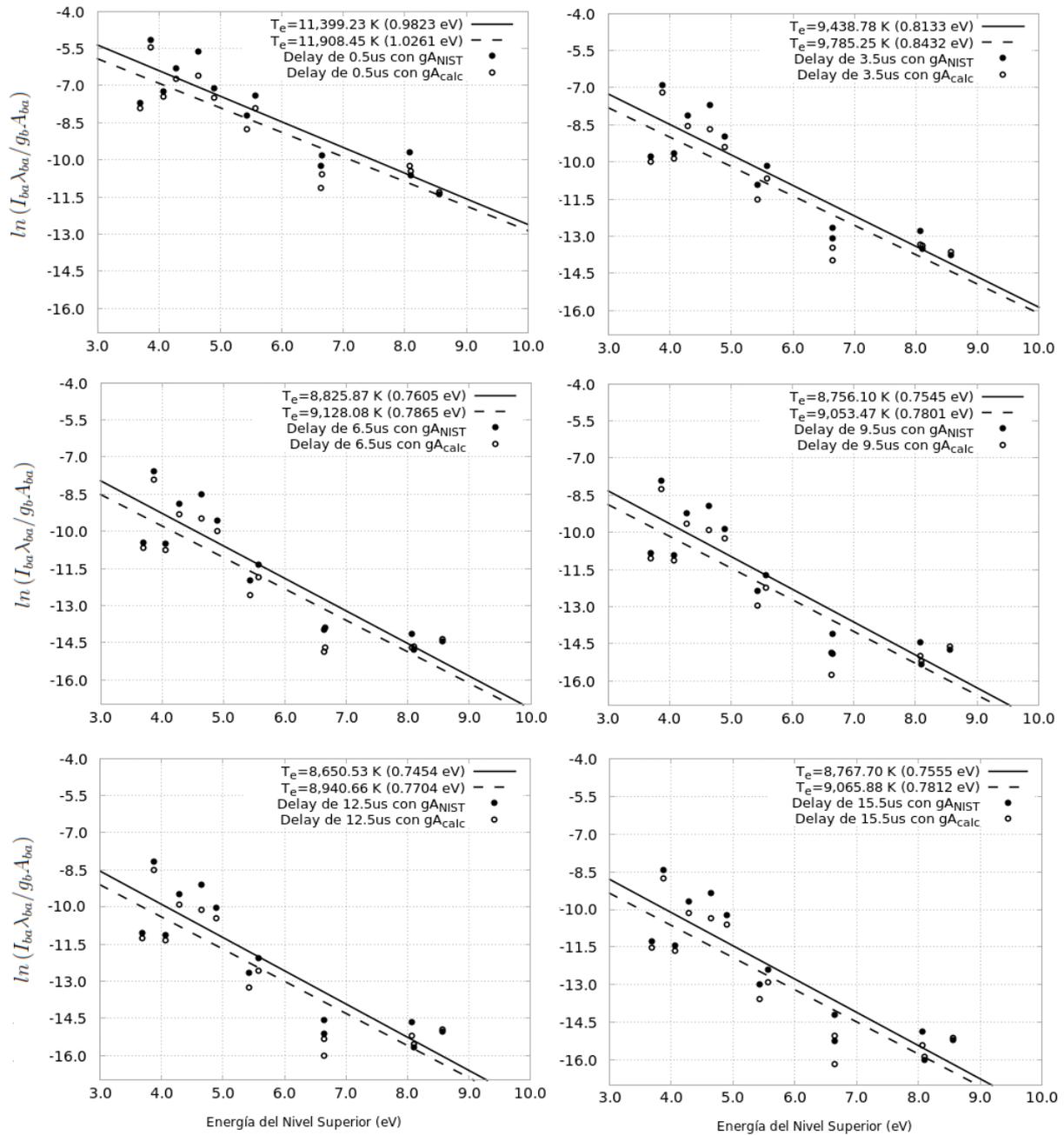


Figura 108: Plot de Boltzmann a 48 mJ para líneas de Ti II y tiempos de retardo de  $0.5 \mu s$  a  $15.5 \mu s$

Para el caso del Ti I se consideraron las siguientes líneas: 461.71 nm, 462.28 nm, 482.02 nm, 484.07 nm, 517.35 nm, 595.31 nm, 720.93 nm y 725.14 nm. Todas estas líneas fueron seleccionadas en base a su forma, perfil y amplitud, características que permiten que se aprecien y distingan propiamente como líneas de Ti II o Ti I. En la Figura 109 no se observan diferencias considerables entre valores de  $T_e$  medidos con probabilidades de transición experimentales reportadas en el ASD NIST a los valores calculados mediante el método MCHFR.

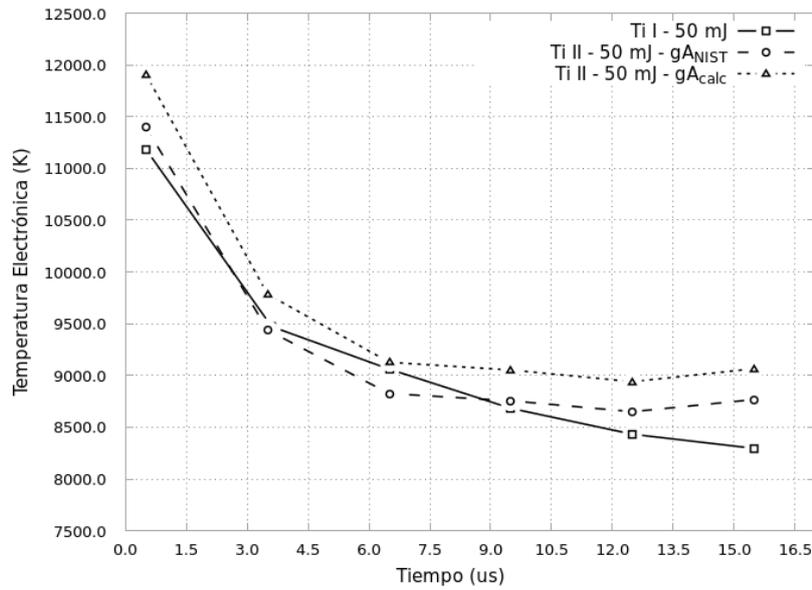


Figura 109: Valores de temperatura electrónica  $T_e$  en función del tiempo para una energía de 50 mJ por pulso láser, y considerando la muestra secundaria de titanio.

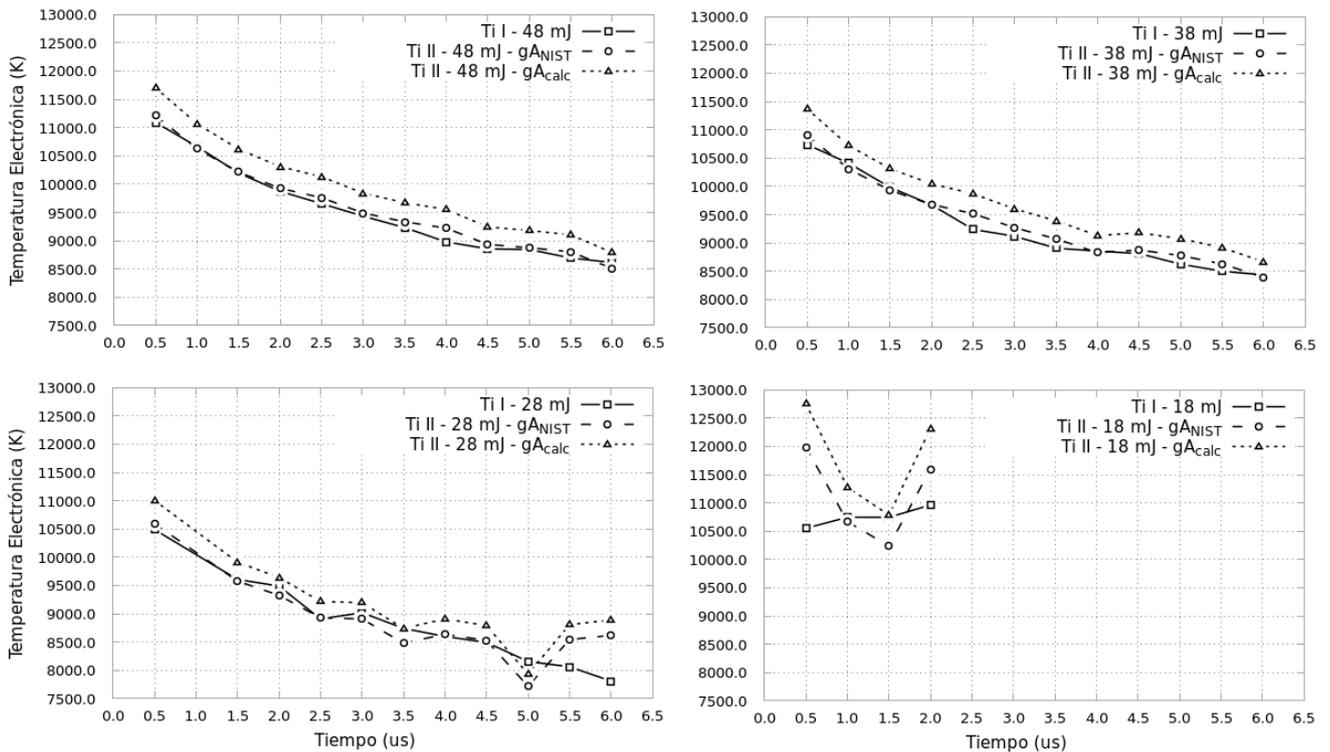


Figura 110: Valores de temperatura electrónica  $T_e$  en función del tiempo considerando las cuatro energías por pulso láser. La línea continua muestra la medición de  $T_e$  utilizando líneas de Ti I, y las líneas punteadas muestran la medición de  $T_e$  con líneas de Ti II para valores de  $g_b A_{ba}$  obtenidos del ASD NIST [10] y los calculados en este trabajo (Tabla 16)

La diferencia observada entre las curvas punteadas se debe a la baja desviación estándar obtenida en el cálculos de los niveles y parámetros de energía del Ti II. El procesamiento de datos y cálculo de la temperatura electrónica se realizó mediante un programa o script en el lenguaje R mediante la interfaz de usuario Rstudio, en el Anexo B se muestra la estructura de este y otros scripts. En la Figura 110 se muestra la evolución de la temperatura electrónica para los cuatro valores de energía por pulso láser incidiendo sobre la muestra principal de titanio (48 mJ, 38 mJ, 28 mJ y 18 mJ), utilizando líneas de Ti I y Ti II, para el caso del Ti II al igual que en el gráfico de la Figura 109 se consideran valores de  $g_b A_{ba}$  aceptados experimentalmente [10] y los calculados en este trabajo. En la Figura 110 se pueden observar los resultados para 18 mJ, los cuales no muestran un comportamiento regular en el tiempo, este hecho podría demostrar que a estas energías no se obtienen valores aceptables de los parámetros característicos para este plasma de titanio, lo que puede estar asociado al valor de fluencia de esta energía por debajo del valor umbral para este material, lo que se analizó al final de la sección 3.3. Estudios previos reportan que a bajas energías por pulso láser en muestras metálicas se observa un incremento lineal en la temperatura y densidad electrónica en muestras de zinc y cobre [152], este comportamiento no se manifiesta en el plasma láser de titanio generado.

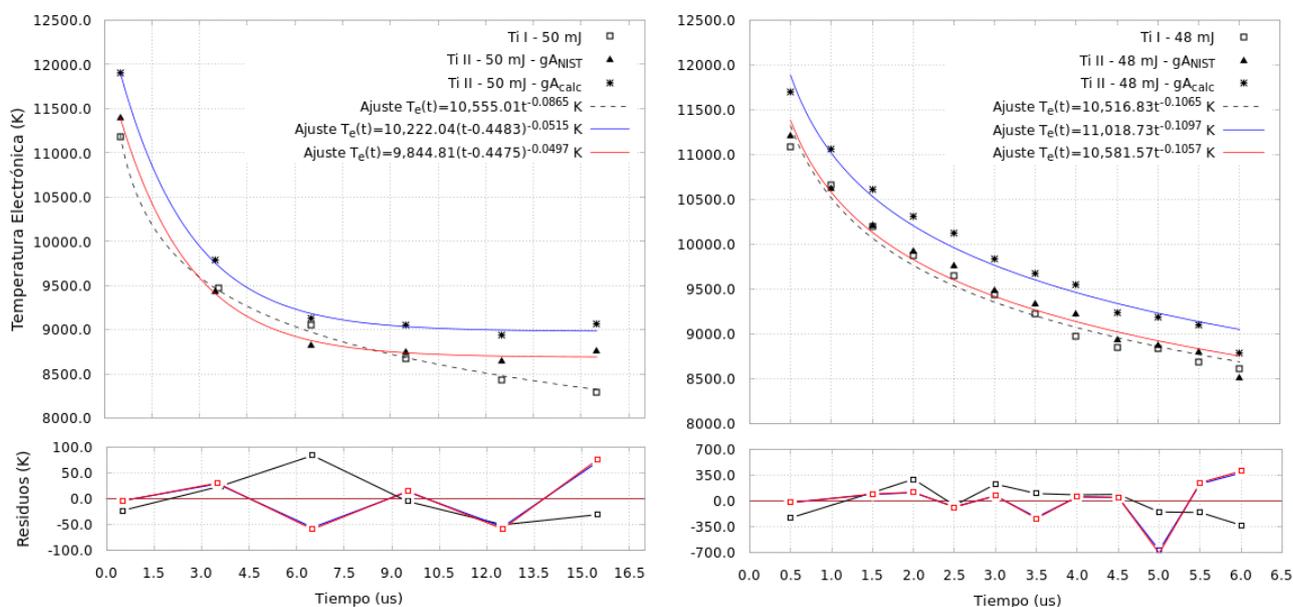


Figura 111: Ajuste teórico de la temperatura electrónica en función del tiempo a 50 mJ para la muestra secundaria de titanio y a 48 mJ para la muestra principal de titanio (Figura 33).

La Figura 111 muestra la tendencia de los datos experimentales de temperatura  $T_e$  en función del tiempo, para el caso de la muestra principal a 48 mJ y secundaria a 50 mJ de titanio (Figura 33), en ambos casos se muestran valores de temperatura obtenidos mediante líneas de especies neutras

y una vez ionizadas, para el caso de estas últimas (Ti II) se efectúa una comparación de ajustes entre los resultados utilizando  $gA_{ba}$  calculados en este trabajo y los obtenidos experimentalmente que son reportados en el NIST [10]. Las funciones de ajuste son similares a las consideradas en el trabajo de A. Sarkar y M. Singh [96] en donde consideraron funciones de una potencia. Cada gráfico de la Figura 111 muestra en la parte inferior los residuos obtenidos mediante el algoritmo de ajuste.

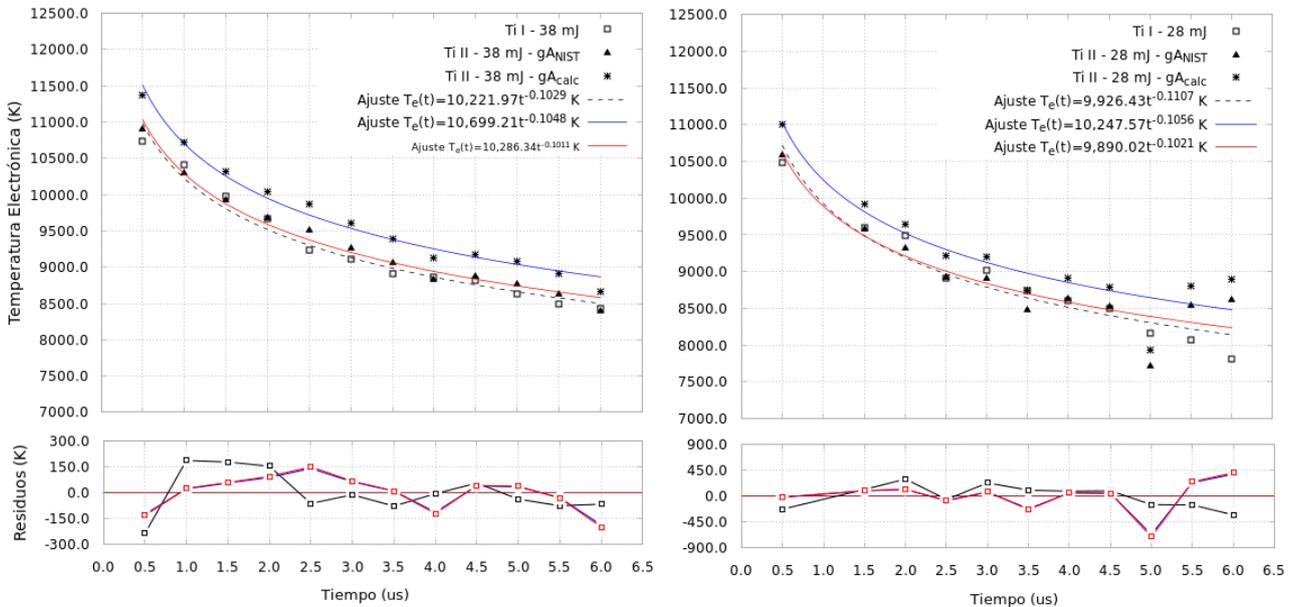


Figura 112: Ajuste teórico de la temperatura electrónica en función del tiempo considerando energía de 38 mJ y 28 mJ sobre la muestra principal de titanio

La Figura 112 muestra el caso anterior para energías de 38 mJ y 28 mJ. En los cuatro casos el ajuste con temperaturas a 50 mJ presenta un mejor ajuste. Estas funciones de ajuste indican que la temperatura disminuye rápidamente con el tiempo para las primeras fases de evolución del plasma, lo cual puede ser atribuido al gradiente de temperatura con la atmósfera, mientras que a tiempos superiores se manifiestan procesos de recombinación [96]. También es posible verificar que a medida que la energía por pulso láser aumenta la tasa de decaimiento tiende a ser mayor, sin embargo a 28 mJ no es posible ver esta tendencia, no solo por la baja energía cercana al límite inferior de fluencia mínima de la superficie de titanio, sino también por la cercanía al límite del cumplimiento del equilibrio termodinámico local (Figura 106). Este comportamiento en la tasa de decaimiento a energías superiores se debe a la gran diferencia entre la temperatura electrónica y la temperatura ambiente, lo que permite una transferencia de energía más rápida.

En la Figura 113 es posible observar que la intensidad relativa aumenta con la temperatura, esto explica que en las primeras etapas de formación del plasma se presentan mayor cantidad

de colisiones y presencia de iones que permiten estimular procesos de excitación en átomos de titanio.

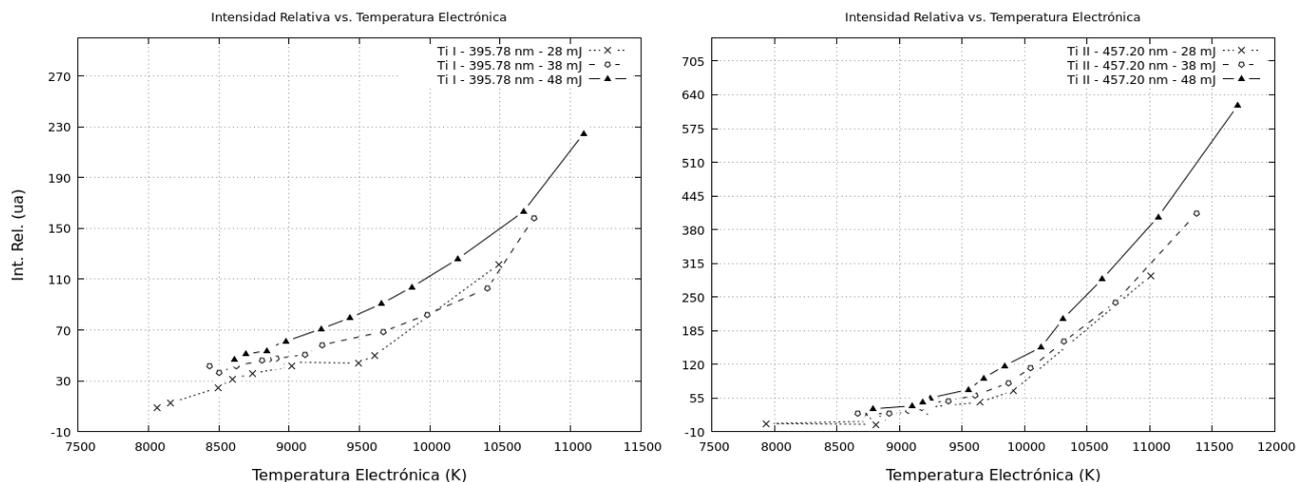


Figura 113: Intensidad relativa para las líneas Ti I 395.78 nm y Ti II 457.20 nm en función de la temperatura electrónica, considerando energías de 48 mJ, 38 mJ y 28 mJ sobre la muestra principal de titanio.

Los resultados en la medición de la temperatura electrónica son congruentes con los obtenidos en trabajos previos, M. Hanif, M. Salik y M. A. Baig obtuvieron resultados similares utilizando la frecuencia fundamental y el segundo armónico de un láser pulsado Nd:YAG a presión atmosférica [48]. En este trabajo se encontraron temperaturas entre 8000 K y 9000 K con un delay de 3.5  $\mu$ s utilizando pulsos con una energía de 200 mJ a 532 nm.

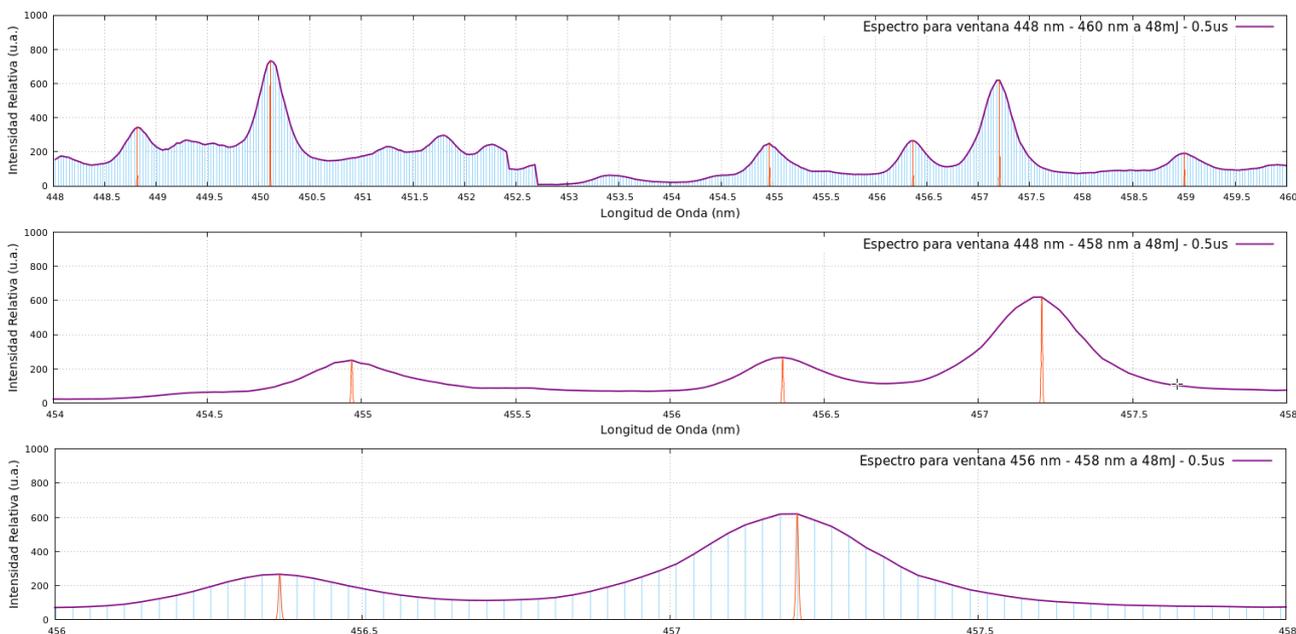


Figura 114: Medición espectral del ancho Doppler en el rango de 454 nm a 458 nm, a 48 mJ y 0.5  $\mu$ s

Adicionalmente la Figura 114 muestra los perfiles Doppler obtenidos a 48 mJ y 0.5  $\mu$ s, para este propósito se utilizó la ecuación (47). Resulta evidente que a estas condiciones de bajas temperaturas el ensanchamiento Doppler no es significativo ya que la distribución de velocidades en los elementos que componen el plasma no resulta de magnitud tan significativa comparada con la distribución colisional entre átomos, iones y electrones. Posteriormente se verificará este hecho realizando ajustes Lorentziano, Gaussiano y Voigt a una línea UV aislada para el plasma láser de titanio.

### 5.3. Medición de la Densidad Electrónica

Para la medición de la densidad electrónica, se utilizaron dos métodos, primero se utilizó el método propuesto por Griem [89, 4] mediante el ensanchamiento de las líneas espectrales por efecto Stark considerando parámetros de impacto electrónico disponibles en trabajos previos, este efecto es el más predominante en este tipo de plasmas [153]. En segundo lugar y para efectos de comparación, se aplicó la ecuación de Saha-Boltzmann para dos diferentes estados de ionización [154, 153], utilizando los valores de temperatura conocidos y las probabilidades de transición calculadas.

#### 5.3.1. Medición de la densidad electrónica por ancho espectral Stark

En plasmas generados por ablación láser existen dos efectos manifestados por efecto Stark dentro del plasma: uno de ellos es el corrimiento de una línea espectral desde su longitud de onda central y el otro efecto es el ancho espectral de la línea caracterizado por un perfil lorentziano, el cual es predominante. Como se describió en la sección 2.5.4, este efecto es debido a las colisiones de átomos e iones con electrones e iones. El campo eléctrico generado por estos iones y electrones a muy altas energías cinéticas perturban los niveles de energía de átomos individuales e iones, esta perturbación en los niveles de energía se manifiesta mediante un ancho espectral lorentziano, generalmente este efecto es de naturaleza antisimétrica. El cumplimiento de la condición LTE es fundamental para asumir que el tiempo de las colisiones características es mucho menor que el tiempo de decaimiento radiativo, lo que permite al efecto Stark ser el efecto dominante en plasmas generados por ablación láser, en comparación con ensanchamiento natural o por efecto Doppler.

Para efectuar la medición de la densidad electrónica por efecto Stark es necesario considerar los perfiles de línea mediante una aproximación iónica cuasiestática, como es el caso de las ecuaciones (88) y (89), sin embargo en el caso particular del plasma láser de titanio generado en laboratorio, no se observa un corrimiento considerable en las líneas espectrales de titanio, ni un perfil bien claro en el caso de una línea del hidrógeno para la serie de Balmer, pero si un ancho característico en cada una de las líneas de titanio tanto de elementos neutros como ionizados. Para emisiones

iónicas el parámetro de impacto iónico  $A(T_e)$  suele ser considerablemente pequeño, por lo que es posible utilizar la ecuación (90) siempre y cuando se tenga disponible información sobre el parámetro de impacto electrónico  $w_e(T_e)$ , sin embargo la disponibilidad de estos valores se limita a ciertas bases de datos y publicaciones, entre ellas se encuentra la base de datos STARK-B [155] para anchos y desplazamientos Stark calculados en líneas aisladas de átomos e iones debido a colisiones de iones y electrones. Esta base de datos está dedicada al modelado y diagnóstico espectroscópico de atmósferas estelares y envolturas. En el caso particular del titanio existen valores de este parámetro Stark solamente para los iones Ti II, Ti III, Ti IV, Ti XI y Ti XII, por lo que la medición se limita a considerar líneas de especies una vez ionizadas (Ti II). Adicionalmente, resulta necesaria la disponibilidad de  $w_e(T_e)$  para varios valores de temperatura. El trabajo de D Tankosić y colaboradores [12] reporta parámetros por ancho Stark calculados teóricamente para diferentes líneas de  $^{138}\text{Ti II}$  y  $^{210}\text{Ti III}$  en función de la temperatura para una densidad electrónica de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ , estos valores calculados son obtenidos mediante un enfoque semiempírico [156, 157].

Para poder comparar la medición realizada con líneas aisladas y no aisladas, se identificaron tres líneas en el plasma de titanio, la Figura 115 muestra una ventana espectral que permite mostrar las tres líneas para emisiones de titanio consideradas. Se verificó que estas líneas presentan un corrimiento por efecto Stark despreciable y están libres de autoabsorción.

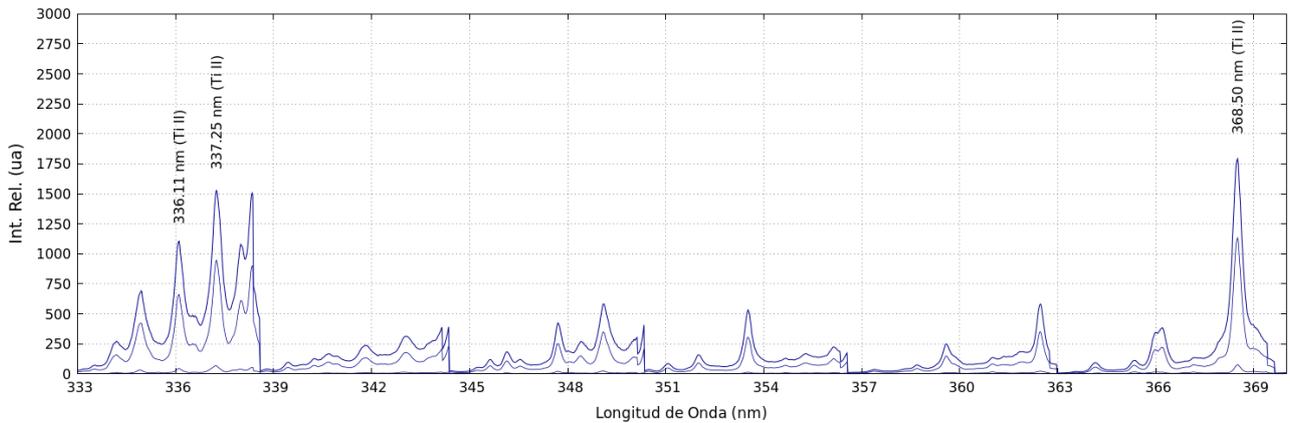


Figura 115: Líneas espectrales de titanio una vez ionizado utilizadas para la medición espectral de la densidad electrónica por ancho Stark

Las líneas no aisladas Ti II 336.11 nm y Ti II 337.25 nm son producto de las transiciones entre los niveles  $3d^2(^3F)4p z^4G_{9/2} \rightarrow 3d^2(^3F)4s a^4F_{7/2}$  y  $3d^2(^3F)4p z^4G_{7/2} \rightarrow 3d^2(^3F)4s a^4F_{5/2}$ , respectivamente, los niveles inferiores de estas transiciones son relativamente bajos ( $225.7039 \text{ cm}^{-1}$  y  $94.1142 \text{ cm}^{-1}$ ) lo que aumenta significativamente la probabilidad de transición de las emisiones correspondientes. La línea aislada Ti II 368.50 nm es producto de la transición entre los niveles  $3d^2(^3F)4s a^2F_{5/2} \rightarrow 3d^2(^3F)4p z^2D_{3/2}$  que va también hacia un nivel con energía relativamente baja ( $4\ 628.6571 \text{ cm}^{-1}$ ). Para estas tres líneas se encuentran disponibles valores del parámetro

de impacto electrónico a una densidad electrónica de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ , además del valor del corrimiento de línea por efecto Stark para 6 valores de temperatura, esta información está disponible en el compendio de D. Tankosić y colaboradores [12, 155]. Se inicia el análisis obtenido los perfiles que más se ajustan al perfil espectral obtenido, es decir, si cada una de estas líneas presenta un perfil Gaussiano Lorentziano o Voigt, es este sentido se efectúa un ajuste en cada línea utilizando el software OriginPro 2016.

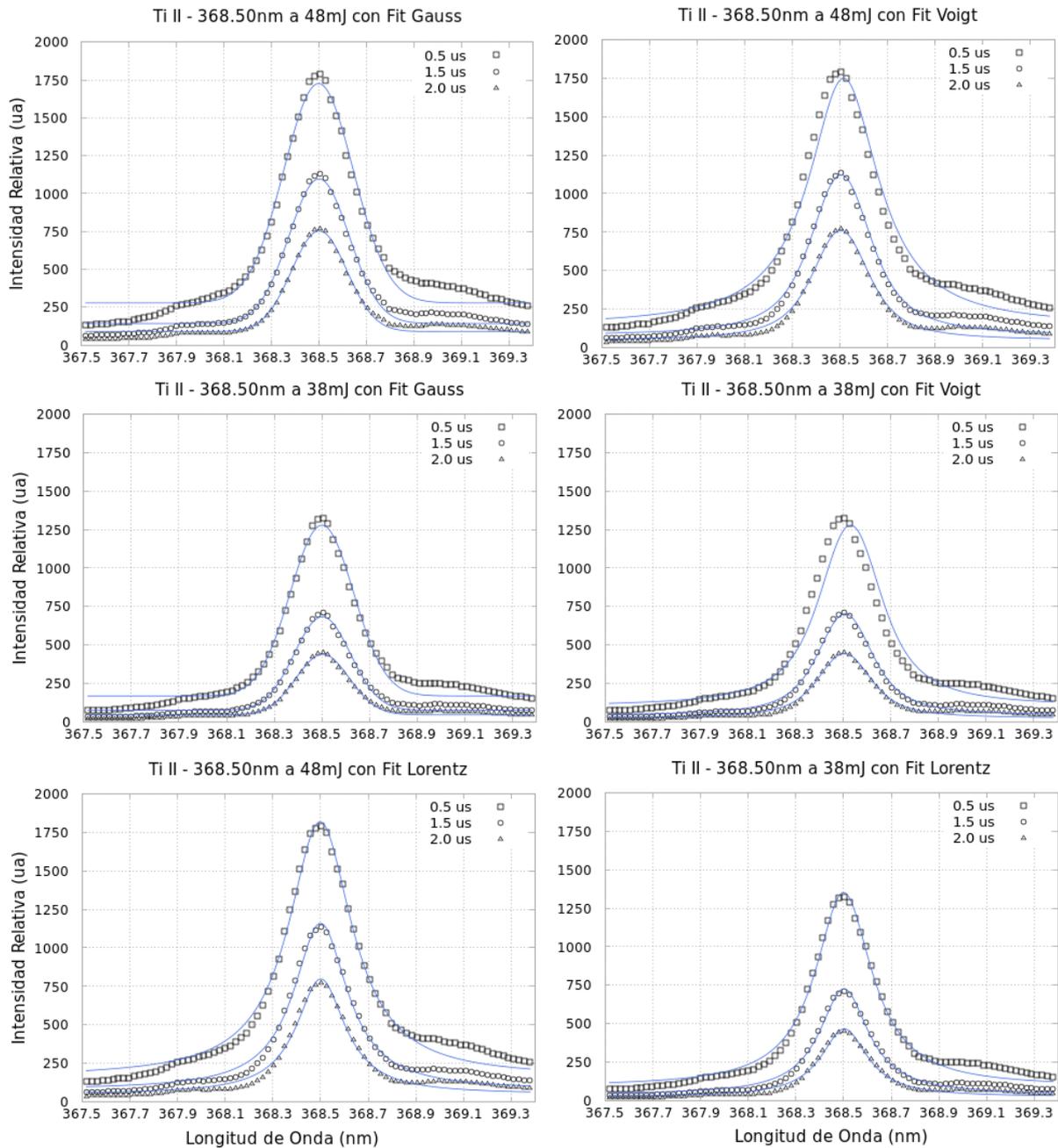


Figura 116: Perfiles Gauss, Lorentz y Voigt para la línea Ti II 368.50 nm a 48 mJ y 38 mJ para retardos de 0.5  $\mu\text{s}$ , 1.5  $\mu\text{s}$  y 2.0  $\mu\text{s}$ , la línea continua representa la función resultante de ajuste para cada perfil.

La Figura 116 muestra un ensayo de tres tipos de ajuste para la línea Ti II 368.50 nm a tres

valores de retardo diferentes ( $0.5 \mu\text{s}$ ,  $1.5 \mu\text{s}$  y  $2.0 \mu\text{s}$ ) a 48 mJ y 38 mJ. Resulta evidente que el perfil que mejor se ajusta es el Lorentziano, demostrando que el efecto de ensanchamiento predominante es el colisional por efecto Stark. Al efectuar el ajuste Lorentziano se observa que existe una componente a un costado derecho de la línea Ti II 368.50 nm, lo que puede provocar variaciones en la calidad del ajuste, la Figura 117 permite mostrar dos ajustes, en donde uno de ellos no considera la componente o emisión, la cual podría ser posiblemente la componente Fe I 368.94 nm, y en el gráfico de la derecha si se considera esta emisión, para cada caso se muestra en la parte inferior de cada gráfico los residuos producto del ajuste, lo que manifiesta que el mejor ajuste resulta al no considerar esta componente cercana a los 369 nm. El procedimiento de ajuste resulta en ensayos de prueba y error hasta que se obtenga un ajuste con bajos residuos.

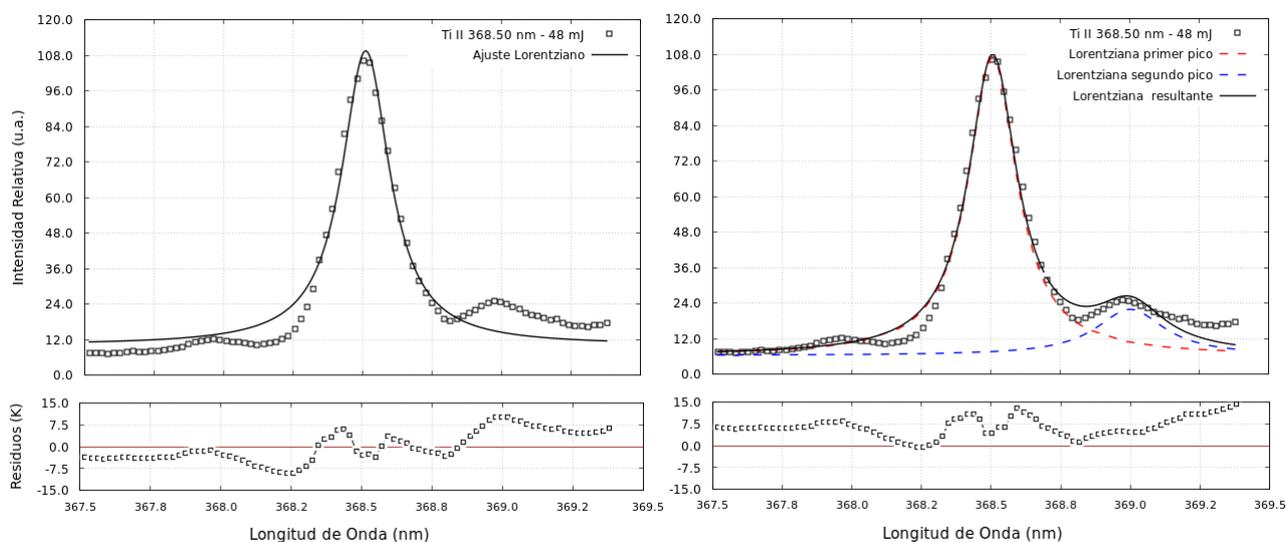


Figura 117: Ajustes lorentzianos donde se considera la componente adyacente (gráfico derecho), y donde no se considera ninguna componente adyacente a la línea Ti II 368.50 nm (gráfico izquierdo).

Para el caso de las líneas no aisladas: Ti II 336.11 nm y Ti II 337.25 nm, la Figura 118 muestra diferentes ajustes en la misma ventana espectral para todos los casos, de forma similar a los mostrados en la Figura 116. Los dos gráficos de la parte superior generados a 48 mJ  $7.0.5 \mu\text{s}$  de retardo, se muestran ajustes Gaussianos y ajustes Voigt considerando todas las componentes que aparecen en esa ventana, para ambos casos el mejor ajuste resulta en un perfil Voigt, sin embargo en la región cercana a los 336.5 nm el ajuste Voigt presenta valores residuales altos. El ajuste Gaussiano se ajusta mejor en esta región, pero proviene de componentes individuales que no correspondería a componentes reales de un espectro de emisión. Los dos ajustes mostrados en los dos gráficos intermedios de esta Figura 116 corresponden a ajustes Lorentzianos considerando todas las componentes entre 334.5 nm y 338.0 nm, a  $4.5 \mu\text{s}$  (gráfico izquierdo) el ajuste presenta la mejor correlación y bajos residuos, sin embargo a  $0.5 \mu\text{s}$  (gráfico derecho) se puede observar que el algoritmo de ajuste hace que las componente individuales se desplacen un valor  $\delta I$  hacia abajo, lo cual no influiría en la medición del ancho FWHM espectral. Finalmente en los dos

gráficos inferiores, la correlación es baja, por lo que es necesario efectuar varios ensayos y tipos de perfiles considerando o descartando componentes adyacentes al momento del ajuste, por ejemplo a 6.0  $\mu\text{s}$  y 28 mJ un ajuste gaussiano (gráfico izquierdo) no permite conservar la referencia para una intensidad relativa 0, sin embargo un perfil Lorentziano (gráfico derecho) si lo hace aunque presente un valor  $\delta I$  sobre el valor de referencia.

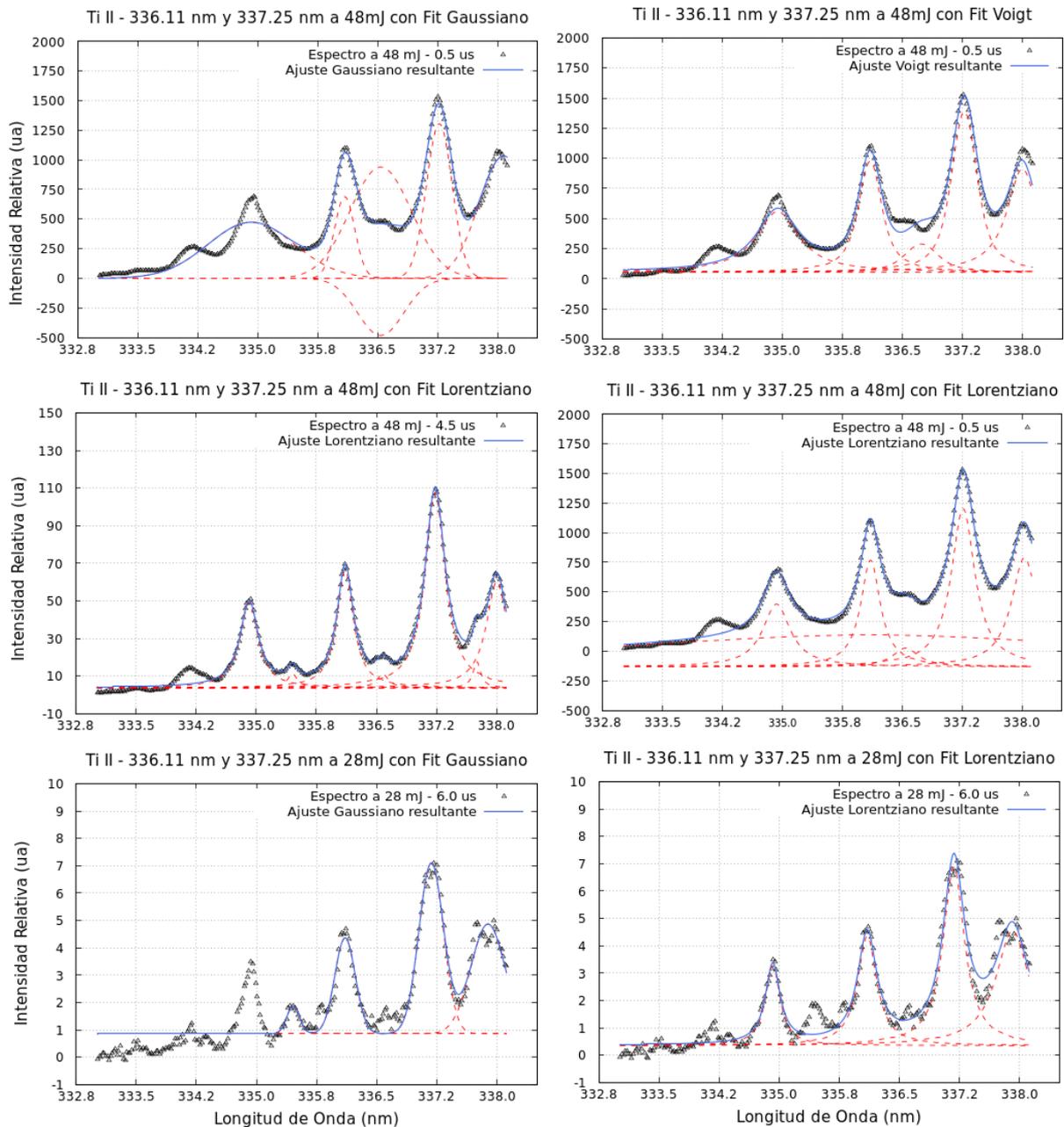


Figura 118: Ajustes Gaussianos, Lorentziano y Voigt para las líneas Ti II 336.11 nm y Ti II 337.25 nm y sus componentes vecinas dentro de la ventana espectral entre 332.8 nm y 338.8 nm

Para estas energías menores a 48 mJ resulta un trabajo laborioso determinar bajo qué condi-

ciones sobre las cuales se consideran o no componentes adyacentes, se obtiene un mejor ajuste Lorentziano. Después de varios ensayos llevados a cabo para las líneas de interés dentro de esta ventana, y después de revisar los valores de correlación y residuos, fue posible encontrar los mejores ajustes para todos los tiempos de retardo a las tres energías por pulso láser (48 mJ, 38 mJ y 28 mJ). La Figura 119 permite mostrar en dos gráficos el comportamiento del ancho FWHM de las líneas Ti II 337.25 nm y Ti II 368.50 nm en función del tiempo (gráfico izquierdo), y en función de la temperatura electrónica para el caso de las tres líneas Ti II 336.11 nm, Ti II 337.25 nm y Ti II 368.50 nm consideradas para la medición de la densidad electrónica, en ambos casos de consideraron valores obtenidos a las tres energías 48 mJ, 38 mJ y 28 mJ. Resulta interesante observar que para las líneas no aisladas (Ti II 336.11 nm y Ti II 337.25 nm) el ajuste de valores de FWHM en función de la temperatura, presente un valor mínimo a cierta temperatura, situación que no ocurre tan pronunciadamente en el caso de la línea aislada, para los tres casos la función de ajuste es del tiempo exponencial  $\Delta\lambda_{FWHM}(T_e) = e^{A+BT_e+CT_e^2}$  en donde los coeficientes  $B$  y  $C$  resultan muy pequeños y podrían despreciarse, el coeficiente  $A$  disminuye considerablemente al realizar el ajuste de estos valores en el caso de una línea aislada.

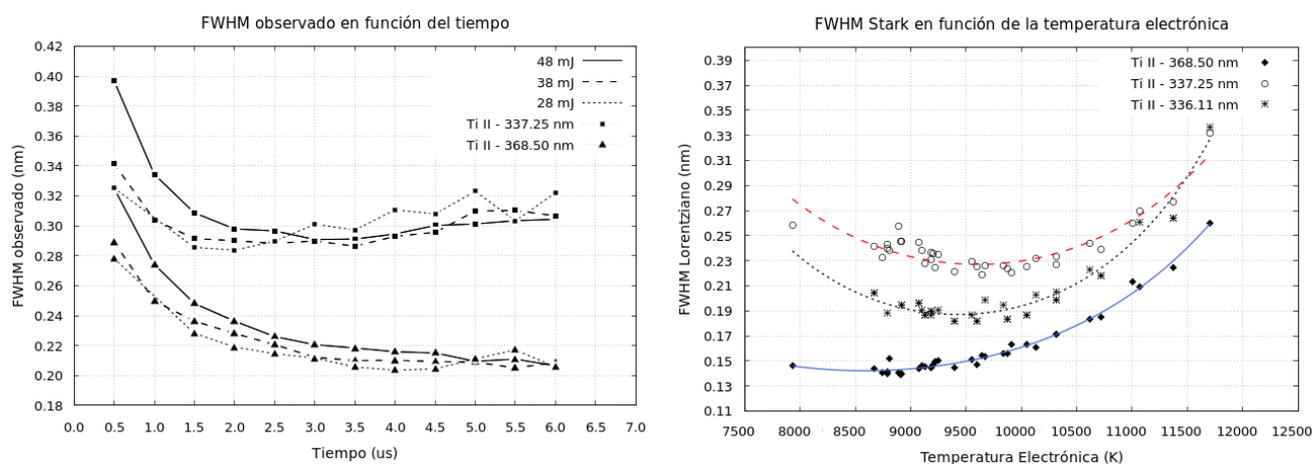


Figura 119: Evolución del ancho FWHM para el caso de las líneas Ti II 336.11 nm, Ti II 337.25 nm y Ti II 368.50 nm, tomando en cuenta las energías 48 mJ, 38 mJ y 28 mJ (gráfico izquierdo) para una evolución temporal en las líneas Ti II 337.25 nm y Ti II 368.50 nm, y una evolución térmica para el caso de las líneas Ti II 336.11 nm, Ti II 337.25 nm y Ti II 368.50 nm considerando valores obtenidos en los tres valores de energía por pulso láser (gráfico derecho).

Al contar con los anchos espectrales FWHM observados, es necesario extraer el ancho instrumental utilizando la ecuación (114). Esta relación ha sido utilizada en trabajos previos [158, 153]. El gráfico derecho de la Figura 119 presenta los valores del ancho FWHM Lorentziano bajo este procedimiento. El ancho instrumental puede ser obtenido mediante la medición del ancho espectral de una línea proveniente de una lámpara de descarga a baja presión, como ser una lámpara de Neón, o de mercurio-argón, en resultados previos ya han sido considerados anchos

instrumentales en el MECHELLE 5000 utilizado en laboratorio, para longitudes de onda de 279 nm y 396 nm [153], 435.8 nm [159] y a 650 nm [160]. Tomando como referencia estos valores reportados, se considera en este trabajo un ancho de 0.065 nm.

$$\Delta\lambda_{Lorentz} = \Delta\lambda_{observado} - \Delta\lambda_{instrumental} \quad (114)$$

Por otro lado, se grafican los valores del parámetro de impacto electrónico  $w_e(T_e)$  en referencia a la ecuación (90), los cuales son tomados del trabajo de D. Tankosić y colaboradores [51]. La Figura 120 muestra estos parámetros en función de la temperatura electrónica para el rango de 5 000 K a 50 000 K, y para las tres líneas de Ti II consideradas, se observa que en el caso de las líneas Ti II 336.11 nm y Ti II 337.25 nm estos parámetros presentan una muy cercana coincidencia, en la leyenda de este gráfico la cantidad  $W_{calc}$  se interpreta como los valores calculados del parámetro  $W_e$  en función de la temperatura, utilizando un enfoque semiempírico modificado [161, 162].

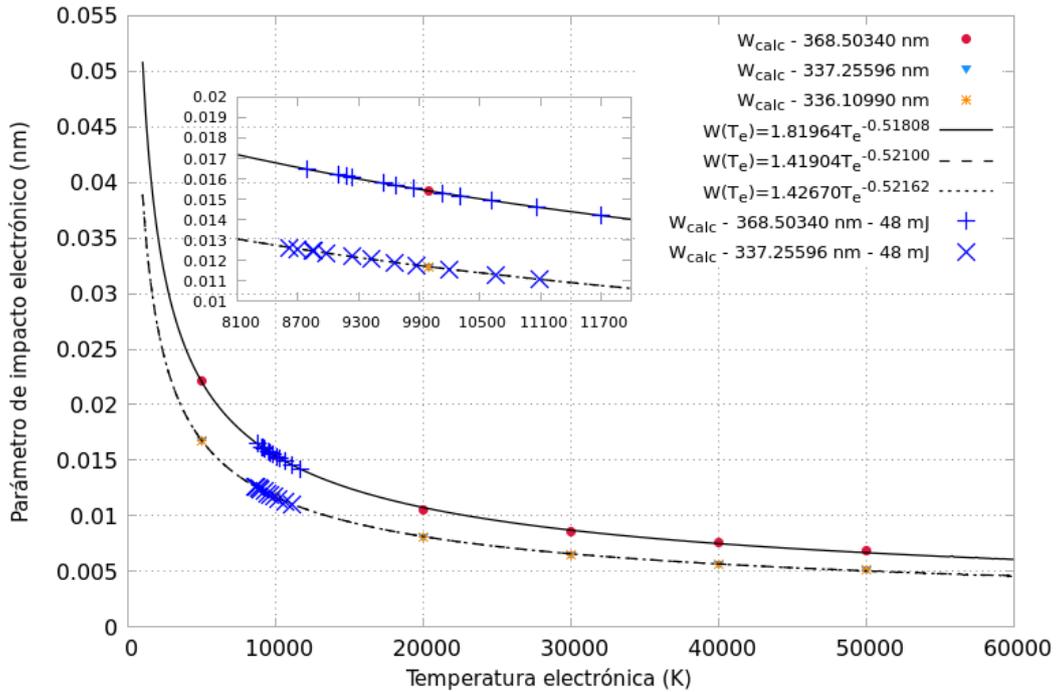


Figura 120: Función de ajuste para parámetros de impacto electrónico por efecto Stark en función del tiempo, y valores obtenidos de la curva de ajuste para las temperaturas del plasma láser de titanio generado en laboratorio a 48 mJ, tomando en consideración valores de  $T_e$  obtenidos con probabilidades de transición espontánea calculados en la sección 4.2

Adicionalmente el gráfico de la Figura 120 muestra las tres funciones de ajuste para estos valores reportados, y finalmente se muestra con marcas azules los valores de los parámetros de

impacto electrónico que corresponderían a las temperaturas electrónicas en función del tiempo obtenidas solamente a 48 mJ, el cuadro interno en el gráfico muestra una vista ampliada de esta región donde se involucran estas temperaturas en el caso del plasma láser de titanio generado en laboratorio. Vale mencionar que las temperaturas consideradas en la Figura 120 son valores medidos considerando probabilidades de transición espontánea calculados mediante métodos MCHFR en este trabajo, por esta razón en la leyenda del gráfico aparecen con el nombre  $W_{calc} - 368.50340nm - 48mJ$  y  $W_{calc} - 337.25596nm - 48mJ$  como identificador que indica que proviene de valores  $g_b A_{ba}$  calculados teóricamente.

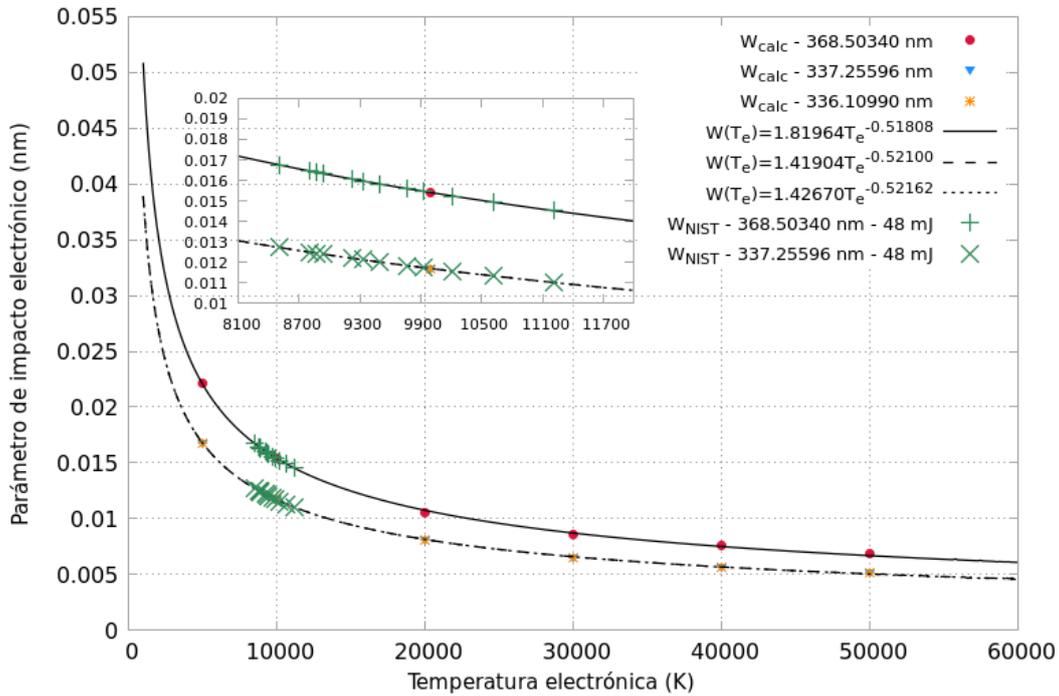


Figura 121: Función de ajuste para parámetros de impacto electrónico por efecto Stark en función del tiempo, y valores obtenidos de la curva de ajuste para las temperaturas del plasma láser de titanio generado en laboratorio a 48 mJ, tomando en consideración valores de  $T_e$  obtenidos con probabilidades de transición espontánea reportados por el NIST.

En la Figura 121 se presentan los parámetros de impacto electrónico  $W_e$  considerando temperaturas obtenidas con valores de probabilidades de transición espontánea experimentales [10], en este caso son los correspondientes a  $W_{NIST} - 368.50340nm - 48mJ$  y  $W_{NIST} - 337.25596nm - 48mJ$ . La diferencia entre los valores de  $W_e$  provenientes de  $g_a A_{ba}$  calculados y experimentales es relativamente baja. En ambos casos se consideran los mismos valores para las líneas Ti II 336.11 nm y Ti II 337.25 nm por presentar una alta coincidencia. Para el caso de los valores de  $W_e(T_e)$  a energías de 38 mJ y 28 mJ, se considera el mismo procedimiento para la obtención de estos parámetros, mostrando variación únicamente en la región del ajuste para el cual los valores de

temperatura  $T_e$  corresponden a esas energías. Observando el comportamiento de las curvas de ajuste, a menos energía del pulso láser mayor será el valor del parámetro de impacto electrónico, este comportamiento está de acuerdo al dado por la función del enfoque semiempírico modificado (MSE), la cual presente una dependencia de  $T^{-1/2}$  y directamente proporcional al cuadrado de la longitud de onda [51].

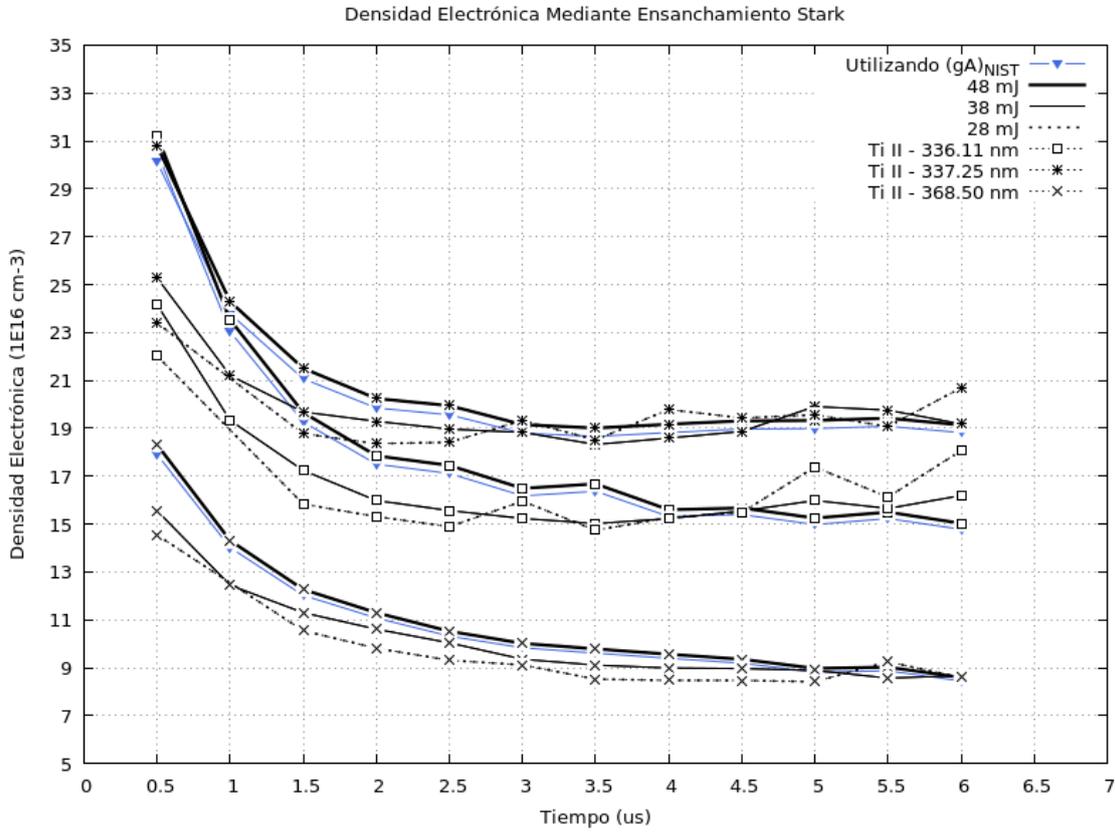


Figura 122: Valores de densidad electrónica los plasmas láser de titanio generados a 48 mJ, 38 mJ y 28 mJ, en función del tiempo. Se muestran valores considerando las líneas Ti II 336.11 nm, Ti II 337.25 nm y Ti II 368.50 nm. Se muestran valores de  $N_e$  para el caso de valores de  $W_e$  tomados de la Figura 121.

Finalmente la Figura 122 muestra los valores de densidad electrónica utilizando la medición del ancho Stark en las líneas Ti II 336.11 nm, Ti II 337.25 nm y Ti II 368.50 nm, para plasmas generados a energías de 48 mJ, 38 mJ y 28 mJ, se muestra con línea azul claro el valor que correspondería con parámetros de impacto electrónico obtenidos de temperaturas medidas con  $g_b A_{ba}$  experimentales [10]. Es evidente que al considerar una línea aislada la medición de  $N_e$  presenta un comportamiento más regular en el tiempo que al considerar líneas no aisladas, esto se debe a la ausencia de efectos perturbativos en las líneas aisladas. Resultados similares fueron obtenidos por A. A. I. Khalil y colaboradores [158] al utilizar excitación por doble pulso en titanio, en este trabajo se consideró la línea no aislada Ti II 325.29 nm.

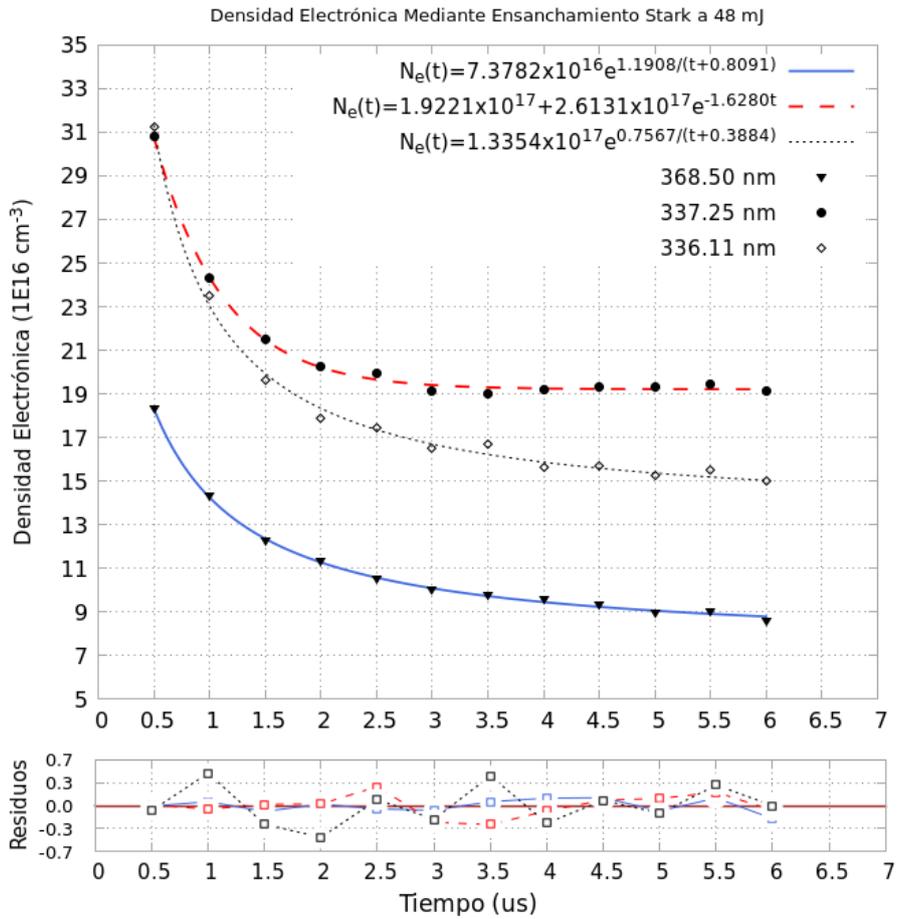


Figura 123: Ajustes exponenciales a los valores de densidad electrónica en el tiempo para plasmas láser de titanio generados a 48 mJ de energía por pulso láser

La Figura 123 presenta ajustes a los valores de densidad electrónica en el tiempo de plasmas generados a 48 mJ, obtenidos a las tres longitudes de onda consideradas, las funciones que mejor convergencia y bajos residuos presentan son del tipo exponencial:  $A + Be^{C/(t+D)}$  y del tipo  $A + Be^{Ct}$ . En este gráfico se muestran los residuos de cada ajuste en la parte inferior resultando que el ajuste efectuado sobre los valores de  $N_e$  medidos utilizando el ancho Stark de la línea Ti II 368.50 nm presenta la mejor correlación a una función del tipo  $A + Be^{C/(t+D)}$ , de las dos líneas no aisladas, la medición de  $N_e$  utilizando el ancho Stark de la línea Ti II 336.11 nm, es la que resulta en la más baja correlación y la que presenta los más altos residuos de los tres ajustes.

Para plasmas generados a 38 mJ el comportamiento es similar al observado a 48 mJ, con la diferencia que se manifiesta más aún la baja correlación del ajuste para los datos de  $N_e$  considerando anchos Stark para las líneas no aisladas. En general, este comportamiento se debe a la condición de un sistema que obedece a la estadística de Maxwell-Boltzmann. Finalmente los resultados a 28 mJ se muestran en la Figura 125, con la diferencia que no fue posible realizar un ajuste para el caso de los valores de  $N_e$  para líneas no aisladas

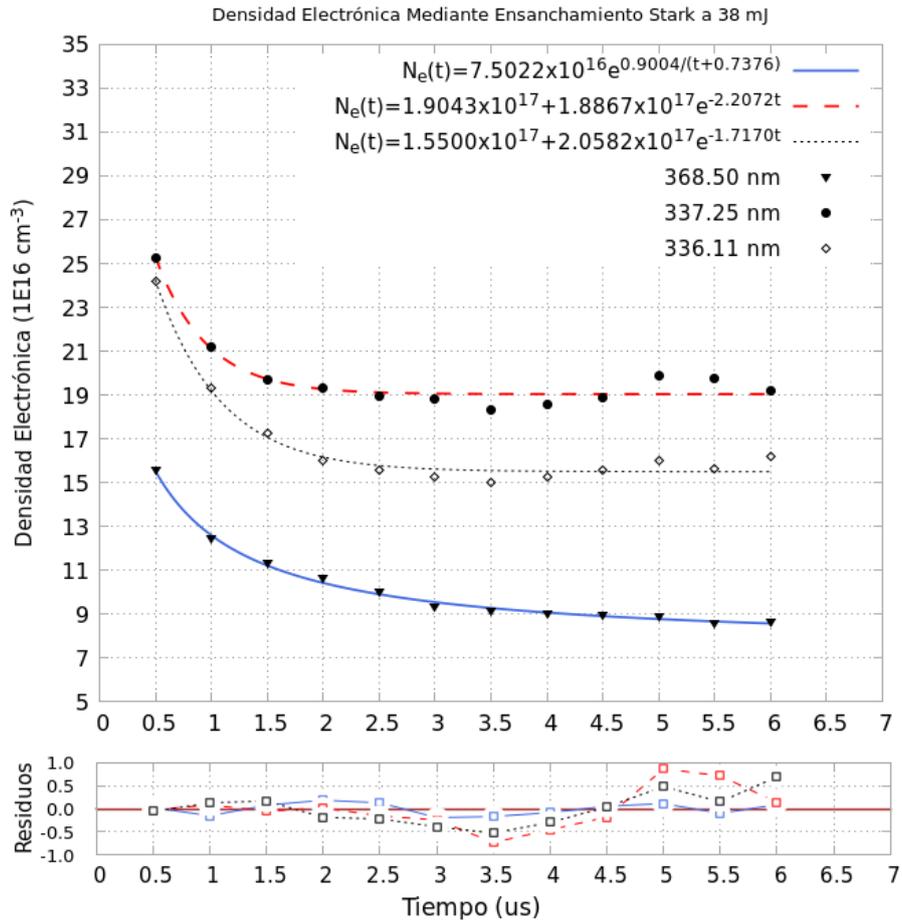


Figura 124: Ajustes exponenciales a los valores de densidad electrónica en el tiempo para plasmas láser de titanio generados a 38 mJ de energía por pulso láser

Resulta interesante ver el comportamiento de la densidad electrónica en función de la temperatura del plasma láser, el comportamiento es similar al observado en el gráfico derecho de la Figura 119. La Figura 126 permite mostrar que el aumento en la densidad electrónica se da a una tasa de crecimiento exponencial con la temperatura, sin embargo la función de decaimiento presenta una tasa muy baja, pero dada la rapidez evolutiva del plasma, solo es posible verificar esta baja razón de decaimiento utilizando una cámara con un gating o compuerta de obturación extremadamente baja, de alrededor de los nanosegundos, como es el caso de las cámaras iCCD intensificadas.

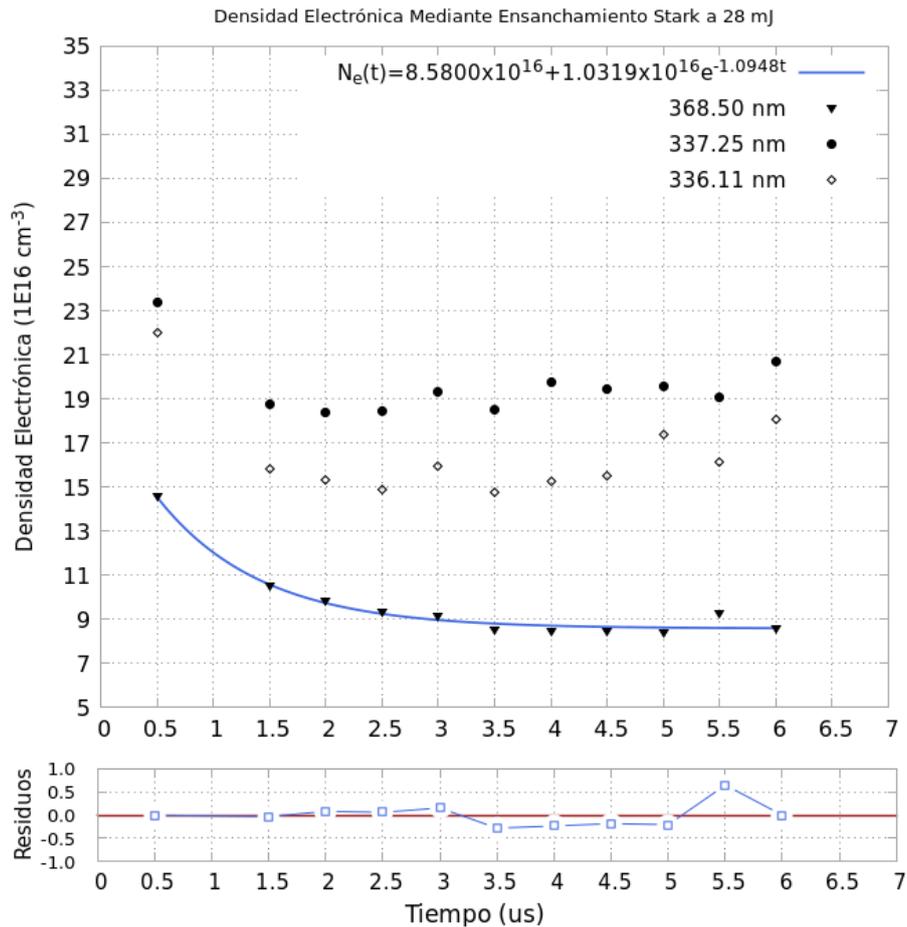


Figura 125: Ajustes exponenciales a los valores de densidad electrónica en el tiempo para plasmas láser de titanio generados a 28 mJ de energía por pulso láser

Un resultado interesante del gráfico de la Figura 126 es que se presenta un valor mínimo en la densidad electrónica a un valor específico de temperatura en el plasma, sobre todo en el caso de densidades electrónicas medidas con las líneas no aisladas Ti II 336.11 nm y Ti II 337.25 nm, este comportamiento no es posible en el caso evolutivo de un plasma generado por ablación láser, ya que indicaría que a partir de cierto instante la densidad electrónica aumenta en el tiempo. Así como en el caso de la evolución temporal de la densidad electrónica, la correlación resulta ser la mejor para el caso de un ajuste de valores de densidad medidos a través del ancho Stark de la línea aislada Ti II 368.50 nm, de nuevo esto corresponde a una manifestación de los efectos perturbativos en líneas no aisladas o líneas que se entrecruzan entre si. El trabajo de Sylvie Sahal-Bréchet y colaboradores presenta una justificación clara del porqué este hecho; este artículo muestra que el tiempo promedio  $\tau$  de una interacción debe ser mucho más pequeño que el intervalo medio entre dos colisiones  $\Delta T$ , y que el volumen de la colisión del orden  $\rho^3$  debe ser más pequeño que el volumen del elemento perturbador  $N^{-1}$ , siendo estas dos consideraciones fundamentales para la validez de una aproximación de impacto, que al final permite explicar la

relación entre la teoría de colisiones en el plasma y el perfil Lorentziano de sus líneas espectrales [163].

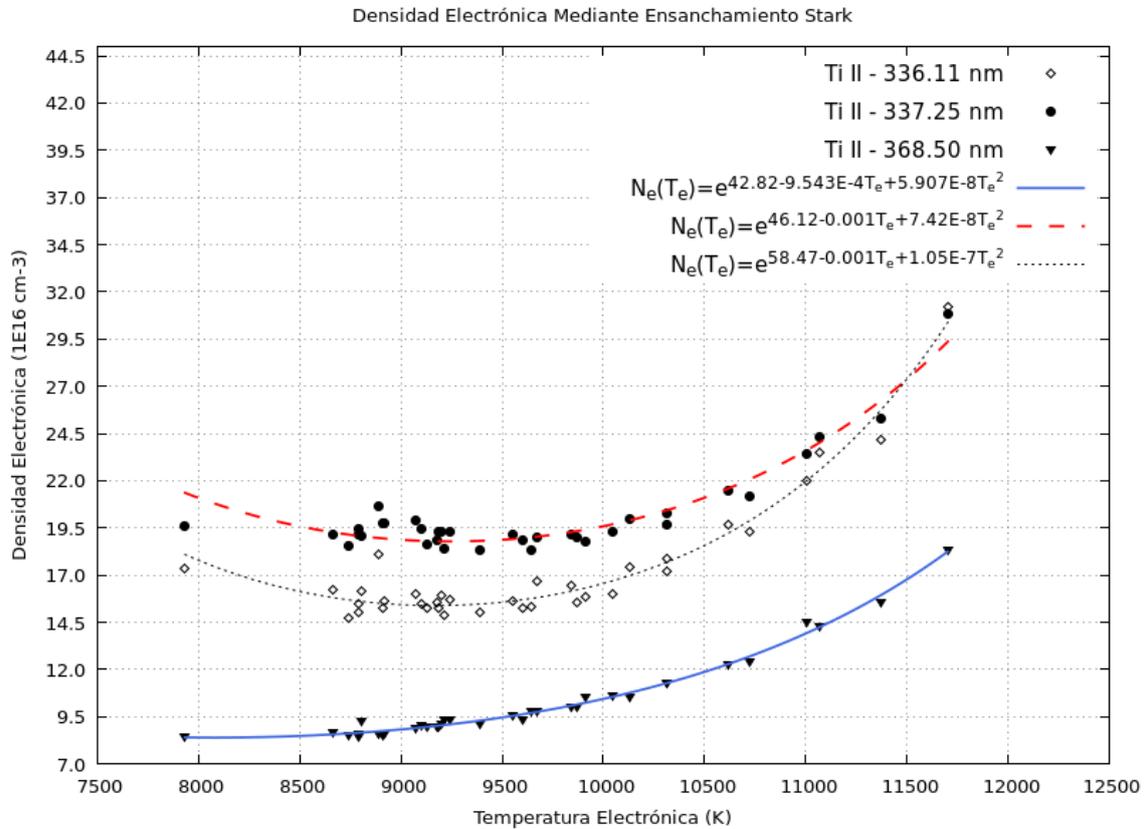


Figura 126: Dependencia de la densidad electrónica en el plasma láser de titanio a la temperatura considerando dos líneas no aisladas y una aislada

En este punto es prudente regresar al criterio de McWhirter planteado en la sección 5.1 (ecuación (113)), este criterio permite establecer un valor mínimo de la densidad electrónica en plasmas que evolucionen bajo una condición de equilibrio termodinámico local LTE. La Figura 127 muestra los valores mínimos de  $N_e$  a las temperaturas observadas y en el caso de la emisión que mas energía involucra, como ser el caso de la línea Ti II 244.0 nm, siendo estos del orden de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

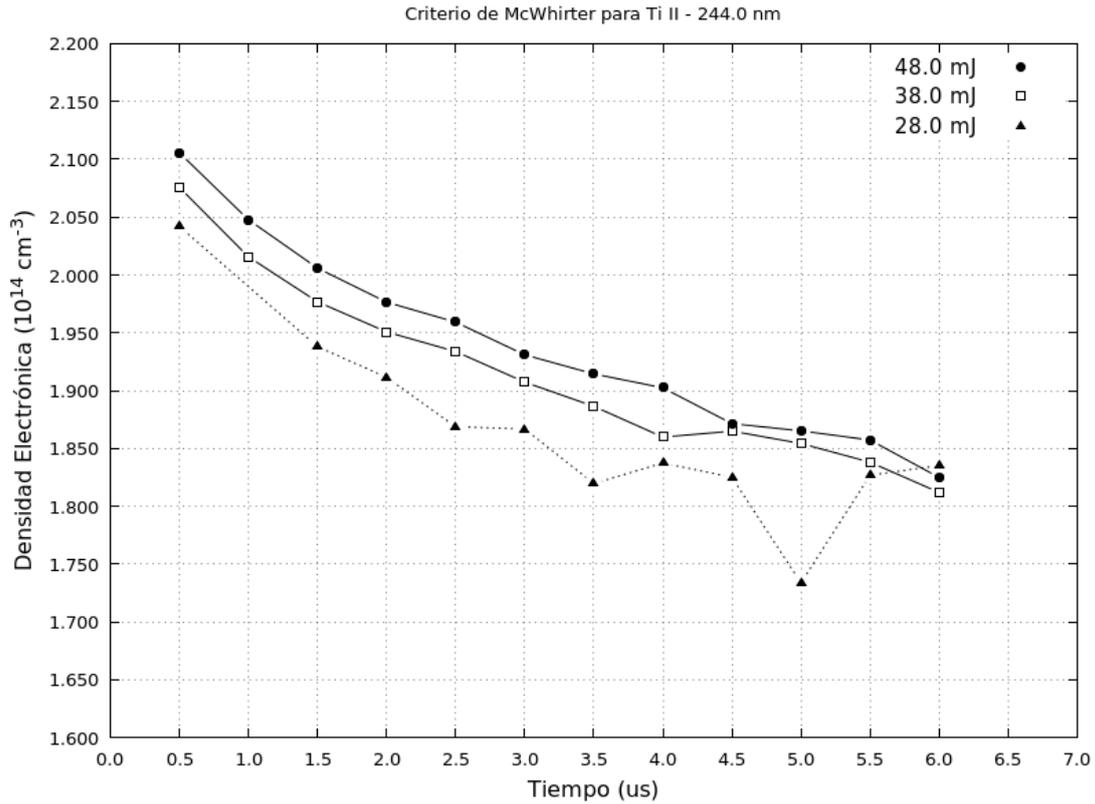


Figura 127: Valores de la densidad electrónica mínima según el criterio de McWhirter (ecuación (113)), verificando la validez de la condición LTE en el plasma de titanio

### 5.3.2. Medición de la densidad electrónica utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann

También es posible determinar la densidad electrónica utilizando la ecuación de ionización de Saha (ecuación (93)) considerando dos estados de ionización consecutivos, en este caso una línea de Ti I y otra de Ti II. Esta ecuación de Saha puede modificarse utilizando la estadística de Boltzmann, para obtener la ecuación de Saha-Boltzmann. Esta ecuación fue deducida en la sección 2.5.4 bajo una consideración de equilibrio termodinámico local LTE en el plasma. En este apartado se hace uso de la ecuación (94), considerando los valores de probabilidad de transición espontánea calculados en este trabajo (Tabla 16). La Figura 128 muestra los valores de densidad electrónica utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann utilizando dos parejas de líneas espectrales provenientes de dos estados de ionización, una característica de estas líneas es que ambas son producto de transiciones que se encuentran muy cercanas entre si. Las líneas espectrales consideradas con sus respectivos niveles de energía involucrados son:

$$\begin{aligned} \text{Ti II } 450.11 \text{ nm: } & 31 \ 207.5111 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 8 \ 997.7874 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Ti I } 462.28 \text{ nm: } & 35 \ 652.900 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 14 \ 028.436 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Ti II } 457.20 \text{ nm: } & 34 \ 543.3799 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 12 \ 677.1050 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Ti I } 461.71 \text{ nm: } & 35 \ 757.394 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 14 \ 105.634 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Según se observa en este gráfico de la Figura 128, los valores obtenidos en ambos métodos no presentan una discrepancia considerablemente alta, sin embargo los valores de densidad electrónica con el método de Saha-Boltzmann manifiestan un mayor tasa de decaimiento entre  $0.5 \mu\text{s}$  y  $2.0 \mu\text{s}$ , un comportamiento similar se observa a  $38 \text{ mJ}$  (Figura 129).

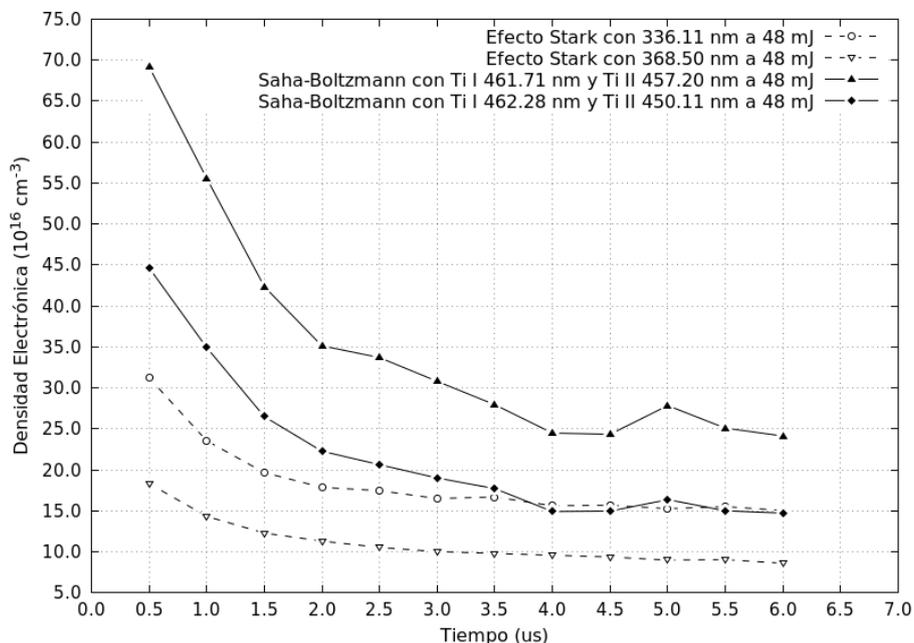


Figura 128: Medición de la densidad electrónica del plasma láser de titanio en función del tiempo, a  $48 \text{ mJ}$  y utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann y comparando los resultados con el método por ancho Stark en las dos líneas consideradas.

Una de las ventajas del método de Saha-Boltzmann es que permite verificar que la condición LTE es satisfecha bajo la consideración del Criterio de McWhirter, ya que ambas relaciones involucran directamente el cumplimiento de la condición LTE, a diferencia del método por ancho Stark.

Debido a lo observado en las Figuras 106 y 107 la densidad electrónica obtenida con la ecuación de Saha-Boltzmann en plasmas generados a  $28 \text{ mJ}$  presenta valores muy irregulares a una tendencia decreciente, lo cual no se manifiesta en valores obtenidos a  $28 \text{ mJ}$  con el método por ancho Stark en las líneas Ti II  $336.11 \text{ nm}$  y Ti II  $368.50 \text{ nm}$ , esta irregularidad que hace que no se defina un comportamiento decreciente en la densidad electrónica a lo largo del tiempo, se debe al no cumplimiento de la condición LTE para estos plasmas generados a bajas energías, así también la fluencia del pulso láser a  $28 \text{ mJ}$  se encuentre ligeramente arriba del valor de fluencia mínima para la ablación en la muestra de titanio (ecuación 110).

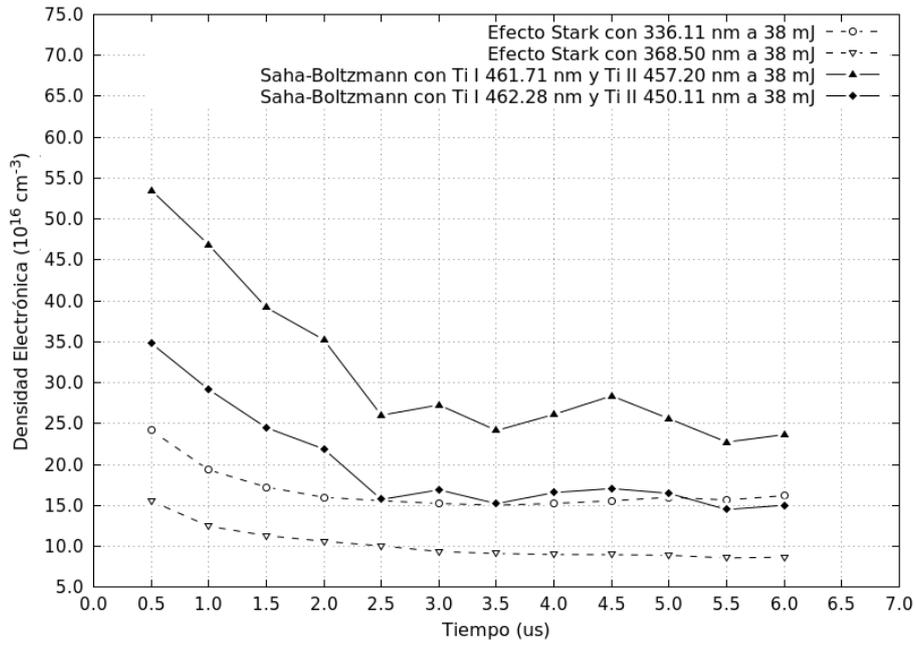


Figura 129: Evolución de la densidad electrónica a 38 mJ utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann y valores medidos con el método por ancho Stark.

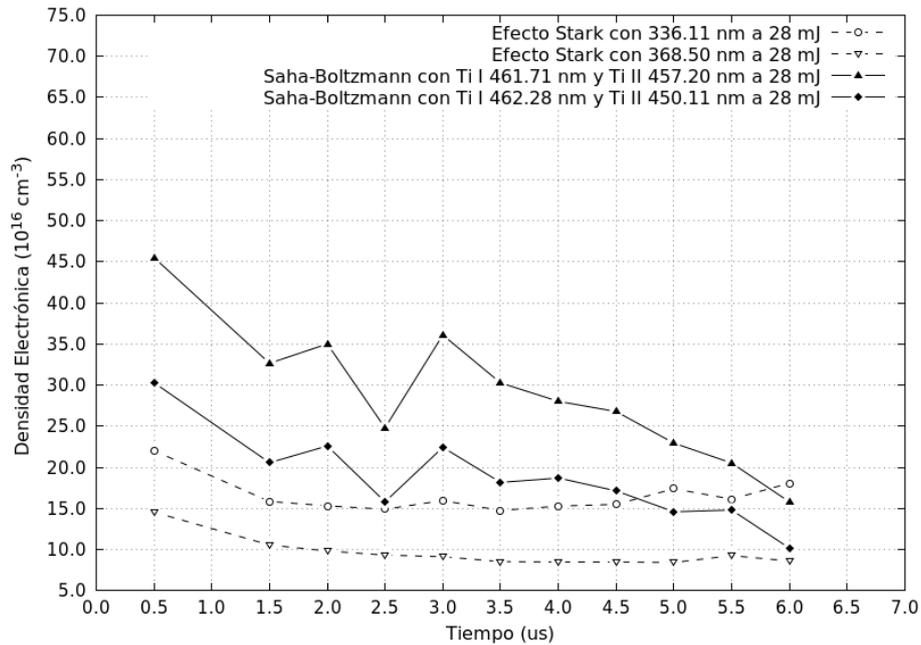


Figura 130: Evolución de la densidad electrónica a 28 mJ utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann y valores medidos con el método por ancho Stark.

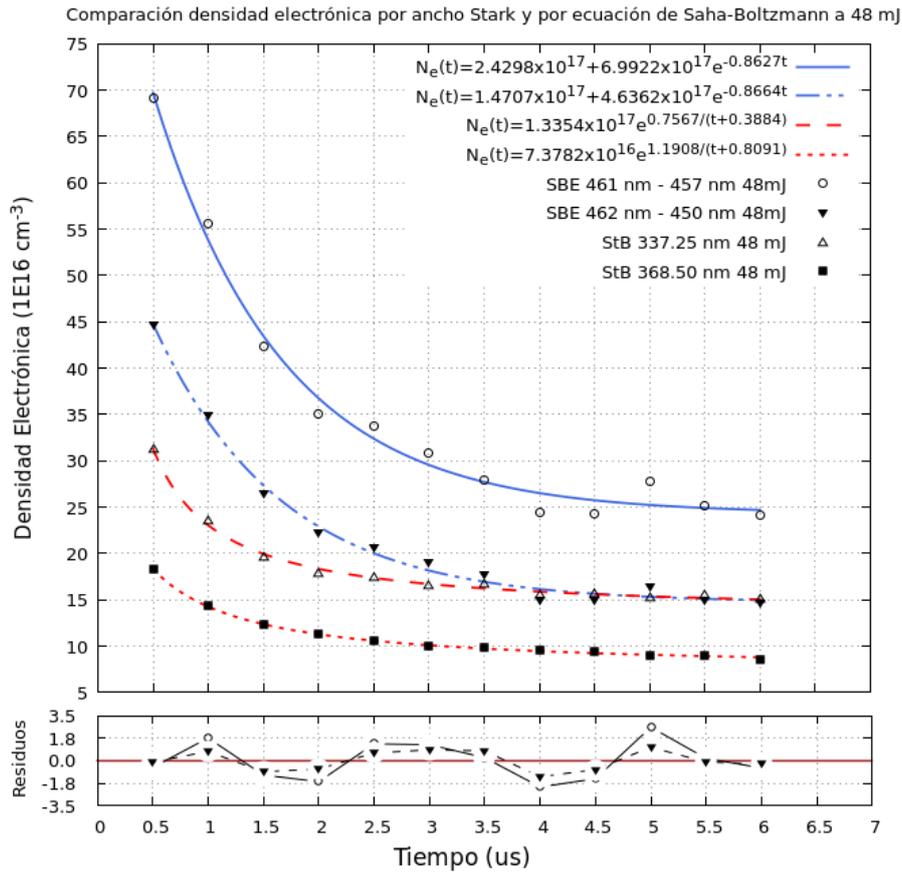


Figura 131: Ajustes exponenciales para los valores de densidad electrónica para un plasma generado a 48 mJ obtenidos mediante ambos métodos.

Según se observa en la Figura 131 las funciones de ajuste para los valores de densidad electrónica por el método de Saha-Boltzmann y el método por ancho Stark, son distintas en ambos casos para el mejor ajuste posible, la menor correlación y mayor residuos se presentan en el método de Saha-Boltzmann.

## 5.4. Discusión y Conclusiones de los Resultados

Comenzando con lo presentado en la sección 4.1, para espectros obtenidos en función de tiempos de adquisición a intervalos de  $0.5 \mu\text{s}$  entre  $0.5 \mu\text{s}$  y  $6.0 \mu\text{s}$  en dos muestras de titanio de diferentes fabricantes, y a pesar que se presenta un *rizo* o patrón de corte en el espectro obtenido, el espectrógrafo MECHELLE 5000 utilizado permitió obtener lecturas completas entre 200 nm y 900 nm en una captura, manifestándose la mayoría de las emisiones observadas entre 250 nm y 550 nm, también es claro que en las líneas espectrales que no se ven afectadas por el rizo se define muy bien el perfil de cada una, permitiendo realizar para cualquier tiempo de adquisición mediciones al ancho FWHM o HWHM de cada línea con la resolución del MECHELLE con poder resolvente de 5000. Al realizar la identificación de líneas resulta evidente la presencia de

otros elementos en el plasma láser, entre ellos vanadio, niobio y cromo, los cuales son comunes en aleaciones con titanio, además de estar presentes otros elementos que son parte del gas circundante, bajo condiciones de presión atmosférica, como ser hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. También se verificó que en la evolución del plasma se manifiesta lo presentado en la sección 2.6.1 en relación al proceso evolutivo de un plasma generado por ablación láser, específicamente en referencia a las Figuras 82, 83, 86 y 91 en donde se observa claramente que al inicio, es decir, a partir de un tiempo de  $0.5 \mu s$  después de la señal del flash lamp del sistema del bombeo óptico del láser, se observa mayor cantidad de emisiones iónicas caracterizando al plasma con las más altas temperaturas y densidades electrónicas durante su tiempo de evolución, y a medida que decae el plasma, van apareciendo mayor cantidad de líneas atómicas. El decaimiento presentado en la intensidad relativa de las líneas de titanio resulta ser exponencial, presentando una dependencia de la intensidad con la energía por pulso láser, según se observa en las Figuras 84, 85, 89 y 90.

Con relación a los niveles de energía excitados por la radiación láser, procesos de fotoionización y efectos colisionales, se verificó que solo se obtienen niveles excitados con energías menores a  $100\ 000 \text{ cm}^{-1}$ , las transiciones que involucran mayores energías en niveles excitados, corresponden a líneas de Ti II. En ninguno de los plasmas generados se observaron líneas de Ti III o Ti IV, posiblemente por la baja fluencia del láser que no permite obtener energías superiores a los 60 mJ por pulso láser a 532 nm. En este sentido se llevaron a cabo cálculos teóricos involucrando un modelo Hartree-Fock Relativista Multiconfiguracional (MCRHF) mediante los paquetes de R.D. Cowan, partiendo de las configuraciones involucradas en el plasma láser de titanio creado en laboratorio, se consideraron otras que invocan niveles con energías superiores a los  $100\ 000 \text{ cm}^{-1}$ , en el proceso de Least-Squares Fitting se logran desviaciones estándar de  $253.0 \text{ cm}^{-1}$  para configuraciones pares, y  $239.0 \text{ cm}^{-1}$  para configuraciones impares. Se manifestó en el proceso de cálculo la presencia de niveles de energía “mezclados” en sus porcentajes de composición, principalmente en las configuraciones  $3d4s4p$ ,  $3d^24p$  y  $3d^25p$ , se observa la presencia de parámetros efectivos electrostáticos  $\alpha(ij)$ ,  $\beta(ij)$ ,  $T$ ,  $T_1$  y  $T_2$ , los cuales fueron fijados a valores nulos a muy bajos. Particularmente se observó que en las configuraciones pares:  $3d^26s$  y  $3d^25d$  fue necesario fijar todos los parámetros de energía a excepción de la energía promedio de la configuración  $E_{av}$  y algunas integrales de Coulomb, otra modificación que permitió una mejora significativa en la desviación estándar del cálculo en configuraciones pares, fue establecer un factor de escala de 64 % al valor HF del parámetro  $R^1(4s4s, 4p4p)$  entre la configuración conocida  $3d4s^2$  y la desconocida  $3d4p^2$ , siendo esta la única fijada a un valor de escala distinto, para ambas configuraciones.

Se demostró que al introducir valores de integrales de interacción entre configuraciones a otros valores escalados HF se mejora la desviación estándar hasta en  $213 \text{ cm}^{-1}$  para configuraciones pares, tal y como lo manifiestan los trabajos de H. Lundberg y P. Palmeri [140, 164]. Según las Tablas 16 y 17 se obtuvieron valores de probabilidades de transición y tiempos de vida de

estados excitados en concordancia con valores obtenidos experimentalmente y mediante cálculos similares [16]. Desviaciones bajas en las mediciones de la temperatura y densidad electrónica se manifiestan debido a estas diferencias entre  $gA$  experimentales y teóricos. Con relación a la caracterización del plasma láser (sección 5), se manifiesta que a 48 mJ, 38 mJ y 28 mJ el plasma de titanio se encuentra en equilibrio termodinámico LTE, esto fue observado en el caso de dos líneas cuyos niveles se encuentran muy cercanos entre si (Figura 105), en donde la mejor evidencia de este hecho se manifiesta al utilizar las líneas Ti I 725.1439 nm y Ti I 724.4781 nm. No se observó el mismo comportamiento en el caso de líneas de Ti II. En la medición espectral de la temperatura electrónica utilizando el método del Plot de Boltzmann, es posible apreciar en la Figura 108 que los valores de temperatura obtenidos con  $gA$  calculados en este trabajo y los valores experimentales reportados por el NIST, presentan una discrepancia relativamente baja, manteniéndose en una diferencia casi estable de 350 K. Los resultados obtenidos en la Figura 110 muestran que a 48 mJ y 38 mJ los valores de temperatura medidos con líneas de Ti I y Ti II cada  $0.5 \mu s$  y hasta los  $6.0 \mu s$  mantienen una tendencia decreciente, lo cual no sucede a 28 mJ y 18 mJ, si embargo en el caso de 28 mJ la tendencia se mantiene decreciente al utilizar líneas de Ti I. Resulta interesante observar que al efectuar un ajuste de datos (Figuras 111 y 112) la tendencia obedece a una función de una potencia negativa a una tasa de decaimiento promedio de  $1\ 000\ K/\mu s$ , esta tasa promedio de decaimiento tiende a aumentar a medida que aumenta la energía por pulso láser. Finalmente, el efecto Doppler presentado no invalida los cálculos, aunque éste sea en bajas contribuciones (Figura 114).

Con relación a los valores de densidad electrónica en función del tiempo obtenidos por el método de ancho espectral Stark y utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann, fue posible obtener valores de acuerdo a reportados en plasmas generados bajo condiciones similares. En consideración al primer método, fue posible hacer uso de parámetros de impacto electrónico en función de la temperatura disponibles en la literatura [155], considerando 3 líneas, dos de ellas no aisladas, fue posible comparar valores de densidad electrónica considerando efectos perturbativos dados por líneas no aisladas, adicionalmente se logró evidenciar en las Figuras 116 y 118 que el efecto predominante en el ancho espectral de las líneas, lo constituyen efectos colisionales dados por campos eléctricos intensos en el plasma (efecto Stark). Lo que resulta interesante es observar el comportamiento del ancho FWHM Lorentziano en función de la temperatura electrónica (Figura 119) en donde la tendencia tiende a ser exponencial creciente, sin embargo al considerar líneas no aisladas la tendencia diverge al disminuir la temperatura en el plasma, situación que no es aceptable bajo condiciones termodinámicas reales. Nuevamente se observa que la discrepancia entre mediciones de densidad electrónica considerando  $gA$  experimentales y calculados, es aún más baja que en el caso de la medición de la temperatura (Figura 122), esto ocurre porque los valores del parámetro de impacto electrónico fueron calculados mediante un ajuste de valores reportados utilizando un enfoque semi-empírico modificado (Figuras 120 y 121). A diferencia de la tendencia presentada en los valores de temperatura electrónica en el tiempo, la densidad

electrónica presenta un comportamiento decreciente puramente exponencial (Figuras 123, 124 y 125). A 28 mJ no fue posible efectuar un ajuste en el caso de valores de densidad medidos con líneas no aisladas. Adicionalmente ya con valores de densidad electrónica en el tiempo, se logró verificar el cumplimiento de la condición LTE mediante el criterio de McWhirter (Figura 127)

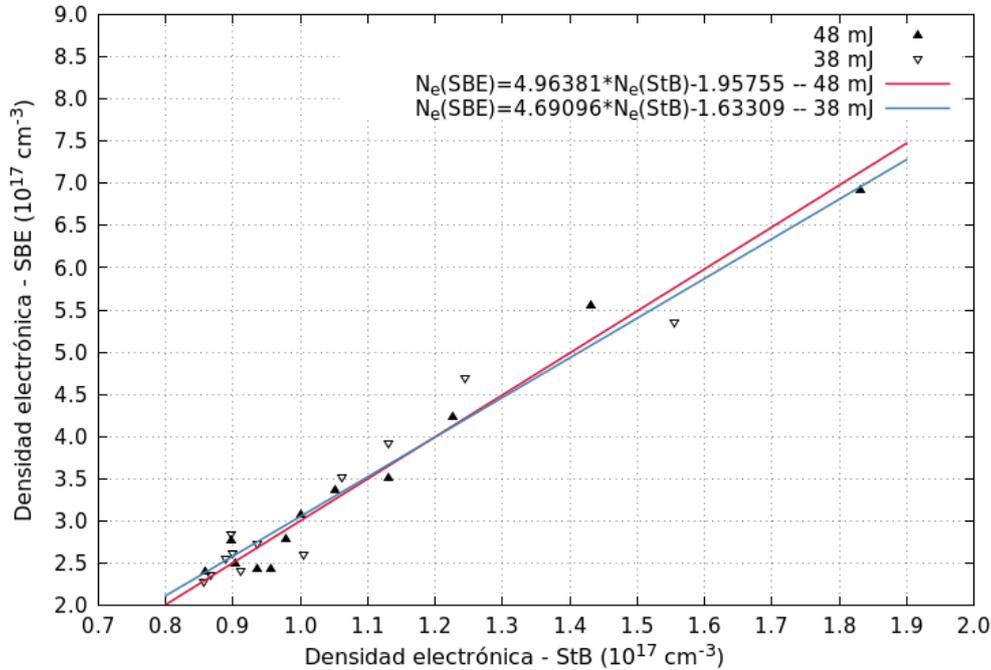


Figura 132: Gráfico de correlación entre el método por ancho Stark StB con Ti II 368.50 nm y la ecuación de Saha-Boltzmann SBE para las líneas Ti II 450.11 nm y Ti I 462.28 nm, a espectros obtenidos a 48 mJ y 38 mJ por pulso láser

Al obtener valores de densidad electrónica utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann dada por la ecuación (94), resulta interesante verificar que este método presenta errores mayores al 50 %, según lo establece el trabajo de A. Sarkar y M. Singh [153], especialmente para tiempos menores a  $3.5 \mu\text{s}$ , según se puede apreciar en las Figuras 128 y 129, a 28 mJ la tendencia decreciente de la densidad electrónica no es estable (Figura 130). Finalmente en los gráficos de las Figuras 132 y 133 se muestran gráficos de correlación para valores de densidad electrónica obtenidos por ancho espectral Stark StB en la línea Ti II 368.50 nm y mediante la ecuación de Saha-Boltzmann SBE, considerando energías de 48 mJ y 38 mJ por pulso láser. Estos resultados de correlación son similares a los obtenidos en plasmas láser de aluminio y magnesio por A. Sarkar y M. Singh [153]. Estas relaciones muestran a aplicabilidad del método de la ecuación del Saha-Boltzmann para estudiar y analizar el perfil temporal de la densidad electrónica  $N_e$  para sistemas en donde el método por ancho espectral Stark es limitado debido a la falta de información en la literatura relacionada con los parámetros de impacto electrónico  $W_e$ . Sin embargo, debido al alto error asociado con los valores de  $N_e$  por medio del método SBE su utilización podría limitarse a un

estudio temporal a nivel cualitativo bajo condiciones particulares.

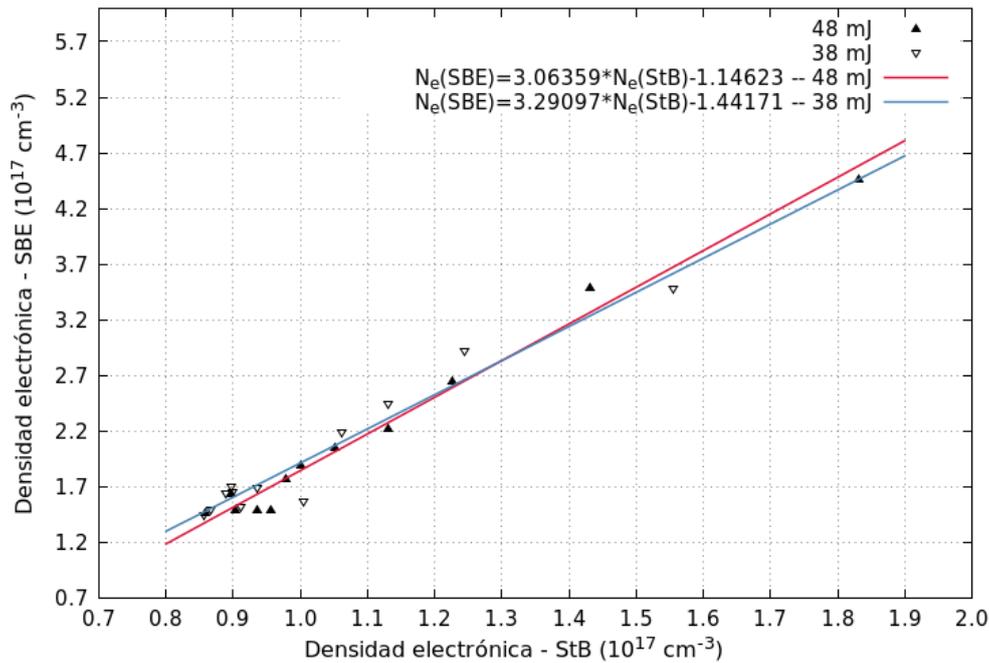


Figura 133: Gráfico de correlación entre el método por ancho Stark StB con Ti II 368.50 nm y la ecuación de Saha-Boltzmann SBE para las líneas Ti II 457.20 nm y Ti I 461.71 nm, a espectros obtenidos a 48 mJ y 38 mJ por pulso láser

La técnica LIBS fue utilizada en dos muestras de titanio provenientes de diferentes fabricantes, permitiendo medir la temperatura y densidad electrónica en función del tiempo de decaimiento en plasmas inducidos por un láser pulsado Nd:YAG en su segundo armónico (532 nm) y a tres energías por pulso (48 mJ, 38 mJ y 28 mJ), estos plasmas fueron generados en aire y bajo condiciones de presión atmosférica. En los espectros obtenidos se observaron emisiones provenientes de elementos neutros e ionizados (Ti I y Ti II), sus intensidades y contribuciones predominantes mostraban dependencia directa con el tiempo de adquisición, verificando que al inicio del proceso de decaimiento predominaron emisiones iónicas y en tiempos mayores se observaron emisiones atómicas [120].

Se logró verificar la validez de la condición LTE utilizando líneas aisladas y no aisladas, verificando que para las líneas aisladas: Ti I 724.47 nm y Ti I 725.14 nm la condición LTE se mantiene hasta los 28 mJ, sin embargo a 18 mJ no se cumple la condición de equilibrio termodinámico (Figura 106), este hecho presenta relación con la fluencia disponible por pulso láser a 18 mJ, la cual se demostró ser inferior a la fluencia mínima para una muestra de titanio bajo condiciones de temperatura y presión estándar. Se efectuaron cálculos teóricos para obtener información de la estructura atómica de un átomo de titanio una vez ionizado, se tomaron en cuenta configuraciones conocidas y desconocidas [14, 41, 164] bajo un modelo de aproximación Hartree-Fock

con correcciones relativistas, se llevó a cabo un proceso de ajuste por mínimos cuadrados para obtener parámetros de energía optimizados para cada configuración conocida, y utilizar estos para obtener parámetros de transiciones E1. Estos cálculos fueron realizados con una versión adaptada de los paquetes de R.D. Cowan, lo que permitió obtener valores teóricos de las probabilidades de transición espontánea en el Ti II. Estos valores se utilizaron para incluirlos en los modelos estadísticos que permiten describir el estado y condiciones del plasma de titanio bajo una estadística de Maxwell-Boltzmann, estos modelos permitieron posteriormente obtener valores de temperatura y densidad electrónica. Se utilizaron líneas de Ti I y Ti II para la medición de la temperatura electrónica mediante un plot de Boltzmann, manifestando que los valores de temperatura electrónica disminuyen en directa proporcionalidad con la energía por pulso láser. Se midieron valores de temperatura electrónica en función del tiempo, observando coincidencia entre valores obtenidos con líneas de ambas especies utilizando probabilidades de transición espontánea reportados en el ASD-NIST [10], y valores de temperatura electrónica obtenidos con valores de probabilidades de transición calculados. Se verificó que la temperatura electrónica a lo largo del tiempo de evolución del plasma manifiesta una tendencia que obedece a una función de una potencia, y es independiente de la energía por pulso láser.

A lo largo del proceso de decaimiento del plasma se demostró que la intensidad relativa depende directamente de la temperatura electrónica manifestando un comportamiento no lineal (Figura 113). Adicionalmente se determinó la contribución por ancho espectral Doppler, la cual no resultó ser significativa. Se utilizaron dos métodos para medir espectralmente la densidad electrónica en función del tiempo de decaimiento del plasma, y para las tres energía por pulso láser consideradas. El primero fue considerando el ancho espectral por medio de un ajuste Lorentziano cuya contribución se debe a efectos colisionales o por efecto Stark StB en líneas aisladas y no aisladas, y el segundo método fue mediante el uso de la ecuación de Saha-Boltzmann SBE utilizando cuatro líneas de Ti I y Ti II. Para determinar la densidad electrónica por ancho espectral Stark, se comenzó realizando ajustes Gaussianos, Lorentzianos y Voigt a líneas no aisladas y una aislada, estos ajustes evidenciaron que cada línea se ajusta mejor a un perfil Lorentz, el cual es característico por efectos colisionales, adicionalmente se verificó que al considerar en el ajuste emisiones adyacentes, el ajuste presenta mayores residuos que al hacerlo de forma aislada (Figura 117). Se aprovechó la información disponible en un repositorio de parámetros de ancho y corrimiento espectral por efectos colisionales con partículas cargadas [155] para el caso de líneas de Ti II, sin embargo no se encontró información relacionada para espectros de Ti I. Se efectuaron ajustes de parámetros de impacto electrónico reportados en función de la temperatura [12] y mediante la función de ajuste fue posible obtener valores de los parámetros de impacto electrónico a las temperaturas presentadas en los plasmas láser de titanio generados en laboratorio. Se demostró que en el caso de líneas no aisladas cuyas longitudes de onda son cercanas, los parámetros de impacto electrónico resultan ser muy similares. Se verificó que la densidad electrónica en función del tiempo obedece al comportamiento de una función exponencial decre-

ciente cuya tendencia se mantiene invariante después de los primeros instantes de decaimiento de plasma (aproximadamente  $1.5 \mu\text{s}$  después de la formación del plasma), este comportamiento resulta ser independiente de la energía por pulso láser (Figura 122), así como se manifiesta en resultados similares [153, 165]. También se observó un compartamiento exponencial creciente de la densidad electrónica en función de la temperatura, demostrando que para el caso de líneas no aisladas la función de ajuste diverge cuando la temperatura tiende a cero, situación que no se observó para el caso de una línea aislada. Adicionalmente se verificó la validez de la condición de equilibrio termodinámico local LTE mediante el criterio de McWhirter para plasmas generados a 48 mJ, 38 mJ y 28 mJ.

Utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann se obtuvieron valores de densidad electrónica que no coinciden con los obtenidos por ancho Stark en los primeros instantes de decaimiento del plasma ( $0.5 \mu\text{s}$  a  $3.0 \mu\text{s}$ ). Estos valores al igual que los obtenidos por ancho espectral Stark, siguen una tendencia exponencial decreciente, sin embargo este método no resulta ser fiable debido a la alta incertidumbre del método [153]. Finalmente una comparación entre los métodos StB y SBE para la medición de la densidad electrónica, manifiestan la existencia de una relación lineal, bajo un coeficiente de linealidad que depende de la energía por pulso láser, esta relación demuestra la aplicabilidad del método de Saha-Boltzmann en un plasma láser de titanio, en donde se consideran emisiones de especies atómicas.

# ANEXO A. Cálculo de parámetros característicos de la estructura atómica y transiciones utilizando los programas de R.D. Cowan

## A.1 Átomos multielectrónicos

A continuación se presentan en forma de resumen los conceptos y ecuaciones básicas que permiten describir un sistema atómico multielectrónico, mediante los cuales se permite el cálculo de parámetros de energía para determinar los niveles de energía y parámetros característicos de las transiciones involucradas. Para el caso de átomos complejos multielectrónicos el sistema se describe mediante el hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
 H &= H_{kin} + H_{e-n} + H_{e-e} + H_{s-o} \\
 &= - \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i 2 \frac{Z}{r_i} + \sum_{i>j} \sum \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i \zeta_i(r_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)
 \end{aligned}
 \tag{115}$$

En donde  $r_i$  corresponde a la distancia de  $i$ -ésimo electrón desde el núcleo, y  $r_{ij}$  es la distancia entre el  $i$ -ésimo electrón y el  $j$ -ésimo electrón en el átomo. Para la ecuación de Schrödinger independiente de tiempo

$$H\psi^k = E\psi^k \tag{116}$$

Para cada estado cuántico estacionario, se utiliza el modelo de campo central donde la función de onda es una suma antisimetrizada acoplada de productos de funciones de onda de una partícula o electrón  $\phi_{nlm_l}$

$$\phi_{nlm_l}^i = \frac{1}{r} P_{nl}^i(r) Y_{lm_l}^i(\theta, \varphi) \psi_{m_s}^i \tag{117}$$

Para configuraciones

$$(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \dots (n_q l_q)^{w_q} \quad \text{donde} \quad \sum_i^q w_i = N \quad (1 \leq i \leq N) \tag{118}$$

En este caso se considera que cada  $i$ -ésimo electrón se mueve de forma independiente en la presencia del campo electrostático generado por el núcleo y los demás  $N - 1$  electrones, de forma esféricamente simétrica. Las funciones radiales cumplen la condición de ortonormalidad

$$\langle P_{ln}(r) | P_{l'n'}(r) \rangle = \delta_{nn'} \tag{119}$$

Bajo el esquema de un acoplamiento LS,  $\psi_k$  es una autofunción de  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $J^2$ . Es conveniente representar la energía de una configuración en términos de un valor medio apropiado  $E_{av} = \langle b|H|b\rangle_{av}$ . Donde el promedio está sobre todas las funciones bases  $b$  pertenecientes a la configuración electrónica. Este valor promedio puede ser expresado como:

$$E_{av} = \frac{\sum_b \langle b|H|b\rangle}{\text{número de autofunciones}} \quad (120)$$

Es evidente que el numerador de esta expresión corresponde a la traza de la matriz Hamiltoniana  $H$ , la cual es invariante bajo transformaciones ortogonales, y en particular bajo transformaciones que permitan diagonalizar esta matriz  $H$ . Por lo anterior, la expresión (120) puede también expresarse de la forma

$$E_{av} = \frac{\sum_{\text{estados}} E^k}{\text{número de estados}} \quad (121)$$

Donde la suma está sobre todos los autoestados  $k$  de la configuración, con sus correspondientes autovalores  $E^k$ . Si el átomo se encuentra libre de perturbaciones externas, cada estado corresponde a un autoestado de los operadores de momento angular  $J^2$  y  $J_z$ , siendo los autoestados independientes de  $M$ . Debido a que cada nivel de energía tiene una degeneración  $2\vec{J} + 1$ , la ecuación (121) puede ser descrita como

$$E_{av} = \frac{\sum_{\text{niveles}} (2J + 1) E^J}{\sum_{\text{niveles}} (2J + 1)} \quad (122)$$

Esta expresión puede utilizarse para calcular un valor experimental de  $E_{av}$  utilizando los niveles de energía observados pertenecientes a una configuración en particular. En el acoplamiento L-S Russell-Saunders o acoplamiento spin-órbita, los estados atómicos son descritos por la siguiente notación:

$$^{2S+1}L_J \quad (123)$$

$2S + 1$ : Es la multiplicidad del spin, o el número de posibles estados para un  $J$  dados  $L$  y  $S$ , para  $L \geq S$  (Si  $L < S$  el número máximo de posibles valores de  $J$  es  $2L + 1$ ).

$J$ : Es el momento angular total de la configuración, para el caso de la notación bajo acoplamiento LS, toma valores entre  $L - S \cdots L + S$ .

$L$ : Es el número cuántico orbital, para el caso de la notación bajo acoplamiento LS, toma valores entre  $l - l' \cdots l + l'$ .

Para  $n$  niveles de energía en la configuración. La energía del sistema se describe como

$$E_{\text{sistema}} = E_{av} + E_D + E_{ex} + E_{s-o} \quad (124)$$

La energía promedio de la configuración,  $E_{av}$  corresponde a la energía del sistema sin perturbar, la correlación electrónica está en la parte intermedia, y finalmente la energía de interacción spin órbita.  $E_D$  corresponde a la energía de interacción directa entre electrones,  $E_{ex}$  es la energía de interacción de intercambio entre los electrones, y  $E_{s-o}$  es la energía involucrada en la interacción spin y momento angular del electrón. Cada una de estas energías están descritas como:

$$E_D = \sum_{ijk} a_{ijk} F^k(m_i l_i, m_j l_j) \quad (125)$$

$$E_{ex} = \sum_{ijk} b_{ijk} G^k(m_i l_i, m_j l_j) \quad (126)$$

$$E_{s-o} = \sum_i d_i \zeta_i \quad (127)$$

$F^k$  es la integral directa de Coulomb,  $G^k$  es la integral de intercambio de Coulomb, y  $\zeta_j$  es la integral de interacción spin-órbita. Las integrales  $F^k$  y  $G^k$  se denominan integrales de Slater. Los coeficientes  $a_{ijk}$ ,  $b_{ijk}$  y  $d_i$  dependen de la parte angular de la función de onda, descritos mediante el álgebra de Racah [166, 167, 168]. Las integrales de Slater  $F^k$  y  $G^k$  se definen como

$$F^k(ij) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r^k}{r^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_i(r_1) P_j(r_2) dr_1 dr_2 \quad (128)$$

$$G^k(ij) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r^k}{r^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_j(r_1) P_i(r_2) dr_1 dr_2 \quad (129)$$

La integral de Slater  $F^k$  o integral directa de Coulomb, corresponde a la interacción electrostática entre los electrones  $i$  y  $j$  en los orbitales  $l_i$  y  $l_j$ , y corresponde a la energía involucrada al encontrar al electrón  $i$  en el orbital  $l_i$  interactuando con el electrón  $j$  en el orbital  $l_j$ . Las reglas de selección para  $k$  en las integrales de Slater, son:

$$\begin{aligned} F^k(ij) &: k = 0, 2, 4, \dots, \min(2l_i, 2l_j); \text{ Términos no nulos} \\ G^k(ij) &: k = |l_i - l_j|, |l_i - l_j| + 2, |l_i - l_j| + 4, \dots, l_i + l_j \end{aligned}$$

En el caso del integrando de la integral  $F^k(ij)$ , siempre será positiva para cada valor de  $r_1$  y  $r_2$  siendo más pequeña para el valor más grande de  $k$ , cumpliendo las siguientes desigualdades:  $F^0 > F^1 > F^2 > \dots > 0$ . Sin embargo lo anterior no es tan obvio en el caso de la integral de intercambio  $G^k(ij)$ , satisfaciendo usualmente (no en todos los casos) las desigualdades:  $G^0 > G^1 > G^2 > \dots > 0$ . La integral que involucra la energía de interacción entre el spin del electrón y su momento angular orbital  $i$ , es:

$$\zeta_i = \int_0^\infty \zeta(r) |P_i(r)|^2 dr = \frac{\alpha^2}{2} \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} |P_i(r)|^2 dr \quad (130)$$

La energía promedio de la configuración se define como:

$$\begin{aligned}
 E_{av} &= \sum_i E_{kin}^i + \sum_i E_{nucl}^i + \frac{1}{2} \sum_{i>j} \sum E^{ij} & (131) \\
 &= \sum_i \int_0^\infty P_{n_i l_i}^*(r) \left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} \right] P_{n_i l_i}(r) dr \\
 &+ \sum_i \int_0^\infty (-2Z/r) |P_i(r)|^2 dr \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i>j} \sum \left[ F^o(ij) - \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(ij) \right]
 \end{aligned}$$

Considerando  $n_i l_i \neq n_j l_j$ . Para el caso de llevar a cabo un cálculo cuantitativo de las autofunciones y de los niveles de energía, es necesario:

1. Determinar la función radial para cada electrón,  $P_{nl}^i$ .
2. Construir la matriz de energía  $H_{bb'} = \langle \psi_b | H' | \psi_{b'} \rangle$ , en donde  $|\psi_b\rangle$  y  $|\psi_{b'}\rangle$  representan funciones base de dos estados cuánticos determinados.
3. Diagonalizar la matriz de energía para encontrar los autovalores y autovectores, considerando en este caso interacción entre configuraciones.

Entre los tipos de cálculo que se pueden llevar a cabo, están:

- SC: Configuración simple, o una única configuración
- MC: Multi-configuracional, en este caso la función de onda es una combinación lineal de funciones de estado  $\psi = \sum_i c_i \phi(\alpha_i \text{LS})$
- CI: Interacción entre configuraciones, las funciones de onda radiales son predeterminadas
- SOC: Superposición entre configuraciones  
 $R_d^k(l_i l_j, l_{i'} l_{j'}) = R_e^k(l_i l_j, l_{j'} l_{i'})$

Así como otros tipos de cálculo, los programas de R.D. Cowan pueden utilizar un cálculo SOC. Para el caso en el que dos configuraciones puedan interactuar, es necesario que se cumplan las siguientes reglas de selección:

- Las configuraciones deben ser de la misma paridad
- Las configuraciones difieren a lo sumo en dos electrones máximo
- Las configuraciones deberán tener los mismos términos

### A.1.1 Ecuaciones de Hartree-Fock

Para determinar las ecuaciones de Hartree-Fock para un sistema en particular, es necesario aplicar primeramente el principio variacional que permitirá minimizar la energía promedio de la configuración de tal forma que su variación sea cero  $\delta E_{av} = 0$ , asumiendo que las variaciones  $\delta P_i(r)$  no violan las condiciones de ortonormalización y las condiciones de contorno, tales que:  $\delta P_i(r) = 0$  para  $r = [0, \pm\infty]$ ; aplicando el método de los multiplicadores de Lagrange, y considerando la expresión para la energía promedio de la configuración y las expresiones que involucran la energía de la correlación electrónica para electrones equivalentes y no-equivalentes [168], se obtiene un conjunto de  $q$  ecuaciones (una para cada subcapa  $n_i l_i$ ) integro-diferenciales acopladas, tales que:

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - 2\frac{Z}{r} + \sum_{j=1}^q (w_j - \delta_{ij}) \int_0^\infty \frac{2}{r_{>}} P_j^2(r_2) dr_2 - (w_i - 1)A_i(r) \right] P_i(r) = \varepsilon_i P_i(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^q w_j [\delta_{l_i l_j} \varepsilon_{ij} + B_{ij}(r)] P_j(r) \quad (132)$$

En donde:

$$A_i(r) = \frac{2l_i + 1}{4l_i + 1} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int_0^\infty \frac{2r^k}{r_{>}^{k+1}} P_i^2(r_2) dr_2 \quad (133)$$

Y

$$B_{ij}(r) = \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int_0^\infty \frac{2r^k}{r_{>}^{k+1}} P_j(r_2) P_i(r_2) dr_2 \quad (134)$$

En donde la expresión en notación matricial, es una función algebraica definida para el caso de los símbolos de Wigner  $3n - j$ , la cual contiene seis argumentos [167]. Estas  $q$  expresiones en (132), representan las ecuaciones de *Hartree-Fock* [138]. Es posible identificar en estas ecuaciones el término de la porción directa de interacción

$$V_H(r) = \sum_{j=1}^q (w_j - \delta_{ij}) \int_0^\infty \frac{2}{r_{>}} P_j^2(r_2) dr_2 \quad (135)$$

Correspondiente a la energía potencial de Hartree, definida como la energía potencial del  $i$ -ésimo electrón en el átomo en la presencia del campo promedio generado por los demás  $N - 1$  electrones restantes, según lo establece la aproximación de campo central. Los términos  $A_i(r)$  y  $B_{ij}(r)$  corresponden a la porción de intercambio  $E^{ij}$  involucrados en la energía de interacción

electrónica, la cual incluye la integral de Slater  $G_{(ij)}^k$  o integral de intercambio de Coulomb. Para determinar las soluciones a las ecuaciones de Hartree-Fock (132), se siguen los siguientes pasos:

1. Se propone una función de prueba  $P_j(r)$ , para  $1 \leq j \leq q$  (generalmente del tipo hidrogenoide)
2. Con la función  $P_j(r)$  propuesta, se calculan las funciones  $V_H$ ,  $A_i$ ,  $B_{ij}$ , para cada  $i$ , y se estima el valor de los multiplicadores de Lagrange  $\varepsilon_{ij}$
3. Se resuelve la  $i$ -ésima ecuación de Hartree-Fock para determinar un nuevo  $P_i(r)$
4. Se repite el proceso hasta que las funciones de salida concuerdan con las funciones de entrada dentro de algún criterio de convergencia (SCF):

$$P_i^{(m+1)}(\text{entrada}) = cP_i^{(m)}(\text{salida}) + (c - 1)P_i^{(m)}(\text{entrada})$$

El valor de  $c$  es escogido por prueba y error, para obtener la máxima velocidad de convergencia, generalmente se estima en el rango  $0.05 < c < 1.1$ .

Debido a la serie de complicaciones e inestabilidades para determinar las soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock, a nivel de cálculo computacional, estas ecuaciones son numéricamente complejas, tomando mucho tiempo de cálculo. Adicionalmente, debido a la presencia de singularidades en las funciones radiales  $P_i(r)$ , el método de Hartree-Fock no es en general un método que permita obtener la definición de una función de energía potencial central  $V(r)$  “suave”, complicando también el cálculo cuando se consideran correcciones relativistas y parámetros spin-órbita. Por todas estas razones, una variedad de métodos más simples han sido desarrollados para el cálculo de funciones radiales aproximadas. Para determinar de forma aproximada las funciones radiales  $P_{nl}(r)$ , es posible hacer uso de la ecuación diferencial homogénea de Hartree-Fock

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + V^i(r) \right] P_i(r) = \varepsilon_i P_i(r) \quad (136)$$

En donde  $V^i(r)$  corresponde a la función de energía potencial para el campo en el cual el  $i$ -ésimo electrón se mueve. Esta función depende implícitamente de la función radial  $P_i(r)$  lo que hace que se considere un procedimiento iterativo autoconsistente bajo el criterio de convergencia antes mencionado. Existen varios métodos que permiten describir posibles formas de  $V^i(r)$ , permitiendo calcular una función radial mediante un proceso autoconsistente, solución de la ecuación homogénea (136). Entre estos métodos se encuentran [139]:

1. Método Thomas-Fermi (TF) y Thomas-Fermi-Dirac (TFD)

2. Método del Potencial Paramétrico
3. Método de Hartree (H)
4. Método de Hartree-Fock-Slater (HFS)
5. Método de Hartree más Intercambio Estadístico (HX)
6. Método de Hartree-Slater

El método más conveniente y el que presenta mejores resultados, es el método de Hartree con Intercambio Estadístico (HX), en donde:

$$V^i(r) = -\frac{2Z}{r} + V_H(r) - k_x f(r) \left[ \frac{\rho'}{\rho' + 0.5/(n_i - l_i)} \right] \left( \frac{\rho'}{\rho} \right) \left( \frac{24\rho}{\pi} \right)^{1/3} \quad (137)$$

En donde  $k_x$  corresponde a un coeficiente para el cual 0.65 permite obtener los mejores resultados de acuerdo con el método de Hartree-Fock ( $k_x = 0$  se reduce al caso de Hartree),  $f(r)$  es un factor de modificación que permite a las funciones radiales ser lo suficientemente cercanas a funciones ortogonales.  $\rho'(r)$  es la densidad de electrones modificada

$$\rho'(r) = \rho(r) - [\min(2, w_i)]\rho_i(r) \quad (138)$$

En donde  $\rho(r)$  corresponde a la densidad total esféricamente promediada, de los electrones a una distancia  $r$  del núcleo

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{j=1}^q w_j P_j^2(r) \quad (139)$$

Y  $\rho_i$  es la densidad de probabilidad del  $i$ -ésimo electrón. Efectos relativistas en las energías totales y funciones de onda radiales se vuelven apreciables para valores de  $Z$  tan pequeños como 10 o 30, respectivamente. Un tratamiento adecuado se lleva a cabo considerando un análisis Dirac-Fock (DF) o Dirac-Hartree-Fock (DFT) [169, 2, 170]. Sin embargo las ecuaciones en estos casos resultan ser más complejas que las ecuaciones de Hartree-Fock. Para nuestro propósito, resulta más conveniente incorporar efectos relativistas dentro de un enfoque no relativista (considerando correcciones relativistas al Hamiltoniano del sistema). Para el caso de subcapas más “externas, o para valores de  $Z$  aproximadamente entre 10 y 30 [139], resulta suficiente calcular la energía relativista como corrección a la energía total, como en el caso de la ecuación (124) por métodos perturbativos utilizando expresiones para el caso de átomos de un electrón.

$$E_r = \sum_{i=1}^N E_r^i = \sum_{i=1}^N (E_m^i + E_D^i) \quad (140)$$

Donde  $E_m^i$  y  $E_D^i$  corresponden al término de masa-velocidad y el término de Darwin, respectivamente, ambos términos provienen de correcciones relativistas. El término masa-velocidad proviene de la variación relativista de la masa con la velocidad, y el término de Darwin proviene del momento eléctrico inducido de forma relativista en el electrón, o a la no-localidad relativista del electrón, este fenómeno se denomina comúnmente como Zitterbewegung [171, 172]. Finalmente, la contribución relativista es

$$E_r = -\frac{\alpha^2}{4} \sum_{i=1}^N \left\{ \int_0^{+\infty} P_i(r) [\varepsilon_i - V^i(r)]^2 P_i(r) dr + \delta_{l_i,0} \int_0^{+\infty} P_i(r) \left[ \frac{dV^i(r)}{dr} \right] \left[ r \frac{dr^{-1} P_i(r)}{dr} \right] dr \right\} \quad (141)$$

Donde  $\alpha = 1/137.036$  corresponde a la constante de estructura fina del electrón, todas estas energías están en Rydbergs (Ry). La expresión anterior involucra la función de energía potencial para un campo central  $V_i(r)$ . En el método de Hartree-Fock la presencia de una o más singularidades por nodos en  $P_i(r)$ , dificulta el cálculo de correcciones relativistas mediante la implementación de la ecuación (141). Sin embargo en estos casos resulta más conveniente utilizar la función de energía potencial del método de Hartree más intercambio estadístico (HX), ecuación (137).

Para valores altos de  $Z$  o cuando se involucran capas más “internas” para valores moderados de  $Z$ , las correcciones relativistas a la energía utilizando métodos perturbativos podría resultar inadecuada, por lo que en estos casos las correcciones relativistas se incluyen en la función radial  $P_{nl}(r)$ , utilizando un tipo de aproximación de Pauli a las ecuaciones Dirac-Hartree-Fock (DHF) [169]; resultando en la siguiente ecuación diferencial

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + V^i(r) - \frac{\alpha^2}{4} [\varepsilon_i - V^i(r)]^2 - \delta_{l_i,0} \frac{\alpha^2}{4} \left[ 1 + \frac{\alpha^2}{4} (\varepsilon_i - V^i(r)) \right]^{-1} \left( \frac{dV^i(r)}{dr} \right) \left( \frac{dP_i/dr}{P_i} - \frac{1}{r} \right) \right\} P_i(r) = \varepsilon_i P_i(r) \quad (142)$$

Lo que resulta de agregar los operadores de masa-velocidad  $E_m^i$  y Darwin  $E_b^i$  en la ecuación diferencial relativista (136). Condon y Shortley plantearon un método de aproximación que consiste en expandir la función de onda desconocida en términos de funciones base conocidas [173]. Estas funciones base forman un conjunto completo de funciones ortonormales.

$$\Psi^k = \sum_i y_i^k \Psi_i \quad \langle \Psi_i | \Psi_{i'} \rangle = \delta_{ii'} \quad (143)$$

Debido a que este número de funciones ortonormales debe ser finito, el cual será truncado por  $M$  en la expansión de los coeficientes  $y_i$  ( $1 \leq i \leq M$ ). Sustituyendo la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano descrito en (116), se tiene

$$\sum_{i'=1}^M H y_{i'}^k \Psi_{i'} = E^k \sum_{i'=1}^M y_{i'}^k \Psi_{i'} \quad (144)$$

Multiplicando a ambos lados por una de las funciones base  $\Psi_i$  e integrando sobre todo el espacio de coordenadas, se tiene

$$\sum_{i'=1}^M H_{ii'} y_{i'}^k = E^k \sum_{i'=1}^M y_{i'}^k \langle \Psi_i | \Psi_{i'} \rangle = E^k y_i^k \quad (145)$$

Donde

$$H_{ii'} = \langle \Psi_i | H | \Psi_{i'} \rangle \quad (146)$$

Corresponde al elemento de matriz del operador Hamiltoniano entre las funciones bases  $i$  y  $i'$ , siendo esta matriz hermitiana y simétrica. En el proceso de la diagonalización de la matriz de energía, es necesario considerar la matriz (146) de la forma

$$H_{bb'} = \delta_{bb'} E_{av} + \sum_{j=1}^q \left[ \sum_{k>0} [f_k(l_j l_j)] F^k(l_j l_j) + d_j \zeta_j \right] + \sum_{i=1}^{q-1} \sum_{j=i+1}^q \left[ \sum_{k>0} [f_k(l_i l_j)] F^k(l_i l_j) + \sum_k [g_k(l_i l_j)] G^k(l_i l_j) \right] \quad (147)$$

Para la ecuación de Schrödinger

$$HY^k = EY^k \quad (148)$$

Los términos  $E_k$  corresponden a los autovalores o valores de energía de los niveles, e  $Y^k$  son los autovectores siendo la autofunción una expansión de funciones bases conocidas

$$\psi^k = \sum_b Y_b^k \psi_b \quad (149)$$

### A.1.2 La técnica de mínimos cuadrados para el ajuste de los niveles de energía

Las integrales radiales  $E_{av}$ ,  $F^k$ ,  $G^k$ ,  $\zeta$  y  $R^k$  representan parámetros ajustables, cuyos valores pueden ser determinados de forma semi-empírica para obtener el mejor ajuste posible para autovalores calculados y niveles de energía observados. La técnica *Least-Squares* permite calcular

los parámetros de energía de la configuración en base a valores de energía experimentales, permitiendo obtener parámetros ajustados. La aproximación del ajuste es medida por la desviación standard

$$sd = \left[ \frac{\sum_k (E^k - T^k)^2}{N_k - N_p} \right]^{1/2} \quad (150)$$

En donde:

$T^k$  son los niveles de energía experimentales

$E^k$  son los niveles de energía calculados

$N_k$  es el número de niveles de energía ajustados

$N_p$  es el número de parámetros ajustados

Por experiencia se considera que el ajuste es bueno si la desviación estándar es menor que el 1.0% del rango de energía  $\Delta E$  cubierto por los niveles que están siendo ajustados ( $sd < 1\% \Delta E$ ). Un valor  $s/\Delta E$  mayor que el 2.0% usualmente indica la presencia de fuertes perturbaciones entre interacción de configuraciones que no han sido tomadas en cuenta en los cálculos. Entre las ventajas que ofrece la técnica *Least-Squares*, están:

1. Confirmación o identificación de errores en el análisis espectral.
2. La designación de los niveles de energía observados.
3. Predicción de los niveles desconocidos de forma experimental.
4. Estimación de los factores de escala de los parámetros, o la razón de valores de parámetros de energía de forma semi-empírica o mediante su valor Hartree-Fock permitiendo ser reportados como valores *ab-initio* en los casos donde los niveles de energía experimentales sean desconocidos.
5. Cálculos mejorados de las probabilidades de transición con funciones de onda más aproximadas, permitiendo que los niveles de energía ajustados sean utilizados para determinar parámetros característicos de transiciones con una mejor aproximación comparados con los reportados experimentalmente.

### A.1.3 Procesos radiativos

La probabilidad de transición de emisión espontánea por unidad de tiempo, la cual involucra radiación dipolar eléctrica (E1), desde un estado excitado  $\gamma'J'M'$  hasta un estado de menor energía  $\gamma JM$ , cumple la siguiente relación de proporcionalidad

$$a \propto \sum_q |\langle \gamma JM | P_q^{(1)} | \gamma' J' M' \rangle|^2 \quad (151)$$

En donde  $P_q^{(1)} = \sum_i^N r_q^{(1)}(i) = \sum_i^N r_i c_q^{(1)}(i)$  corresponde a la  $q$ -ésima componente del momento dipolar eléctrico. Estas transiciones del tipo dipolar eléctrico, ocurren solo cuando el elemento de matriz dipolar es diferente de cero, bajo ciertas reglas de selección. Puesto que el operador tiene paridad impar, estas transiciones del tipo dipolar eléctrica (E1), deben ocurrir entre estados  $\gamma'J'M'$  y  $\gamma JM$  que tengan paridad opuesta. Haciendo uso del teorema de Wigner-Eckart [174] al elemento de matriz dipolar, se obtiene:

$$\langle \gamma JM | P^{(1)} | \gamma' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle \gamma J | P^{(1)} | \gamma' J' \rangle \quad (152)$$

Aplicando las propiedades de los símbolos  $3J+1$ , es posible restringir a transiciones que cumplan con las siguientes reglas de selección:

$$\begin{aligned} \Delta J &= J - J' = 0, \pm 1 \quad (J = J' = 0 \text{ No permitido}) \\ \Delta M &= M - M' = 0, \pm 1 \end{aligned} \quad (153)$$

Para las cuales la ecuación (151) resulta ser distinta de cero. En cuyo caso la relación de proporcionalidad para esta ecuación se puede re-expresar como

$$a \propto S \sum_q \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & q & M' \end{pmatrix} \quad (154)$$

En donde

$$S = |\langle \gamma J | P^{(1)} | \gamma' J' \rangle|^2 \quad (155)$$

Se conoce como *intensidad de la línea espectral* bajo una transición dipolar eléctrica. El coeficiente de la probabilidad de transición total desde un estado  $\gamma'J'M'$  a todos los estados  $M$  del nivel  $\gamma J$ , será:

$$A = \frac{64\pi^4 e^2 \sigma^3 a_o^2}{3h} S \sum_{Mq} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}^2 = \frac{64\pi^4 e^2 \sigma^3 a_o^2}{3h(2J+1)} S \quad (156)$$

La probabilidad de transición pesada se define como

$$gA = (2J' + 1)A = 2.0261 \times 10^{-6} \sigma^3 S \quad (s^{-1}) \quad (157)$$

El número de onda  $\sigma$  está en Kyser ( $\text{cm}^{-1}$ ) y  $S$  en unidades atómicas ( $e^2 a_0^2$ ). Por otro lado, bajo condiciones isotrópicas de excitación, la intensidad de la línea espectral está dada por la siguiente relación de proporcionalidad.

$$I \propto \sigma gA \propto \sigma^4 S \quad (158)$$

Por lo que  $S$  representa una medida de la intensidad de las líneas espectrales. Considerando ahora una expansión de la función de onda  $|\gamma J\rangle$  para (159), en términos de un conjunto adecuado de funciones base  $|\beta J\rangle$

$$|\gamma J\rangle = \sum_{\beta} Y_{\beta J}^{\gamma} |\beta J\rangle \quad (159)$$

Involucrando configuraciones de distinta paridad para  $|\beta J\rangle$  y  $|\beta' J'\rangle$ , es posible declarar la siguiente relación

$$S_{\gamma\gamma'}^{1/2} = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} Y_{\beta J}^{\gamma} \langle \beta J | P^{(1)} | \beta' J' \rangle Y_{\beta' J'}^{\gamma'} = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} Y_{\beta J}^{\gamma} D_{\beta\beta'} D_{\beta' J'}^{\gamma'} \quad (160)$$

En donde  $D_{\beta\beta'}$  corresponden a los elementos de matriz de transición dipolar eléctrica. Debido a que el operador dipolar eléctrico  $P^{(1)}$  no incluye las coordenadas de spin, el cálculo de este elemento de matriz, en acoplamiento LS se reduce a la evaluación del siguiente factor

$$D_{\text{LS}} = \langle \dots \text{LS} J | P^{(1)} | \dots \text{L}' \text{S}' J' \rangle = \delta_{SS'} D_{\text{línea}} \langle \dots \text{LS} | P^{(1)} | \dots \text{L}' \text{S}' \rangle \quad (161)$$

En donde el *factor de línea* está dado por:

$$D_{\text{línea}} = (-1)^{L+S+J'+1} [J, J']^{1/2} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ J' & 1 & L' \end{Bmatrix} \quad (162)$$

Contiene la dependencia completa del elemento de matriz con  $J$  y  $J'$ .  $S$  representa el spin total del sistema. De las propiedades de  $\delta$  y del símbolo  $6-J$ , se obtienen las reglas de selección:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S - S' = 0 && (\text{permitiendo que } \delta_{SS'} \neq 0) \\ \Delta L &= L - L' = 0, \pm 1 && (L = L' = 0, \text{ no permitido}) \end{aligned} \quad (163)$$

En condiciones de acoplamiento aproximadamente LS puro (o aproximado), los autovectores en la representación LS, son vectores bases puros, por lo que las intensidades relativas de las líneas que conforman un multiplete vienen dadas como

$$S_{\text{LS}} \propto (D_{\text{Línea}})^2 = [J, J'] \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ J' & 1 & L' \end{matrix} \right\}^2 \quad (164)$$

Por otro lado la *intensidad del oscilador*  $f$  está relacionada con  $S$  a través de la expresión

$$f_{ba} = -\frac{8\pi^2 m c a_o^2 \sigma}{3h(2J' + 1)} S = \frac{(E_i - E_j)}{3(2J' + 1)} S \quad (165)$$

En donde  $f_{ij}$  se refiere a la probabilidad total de emisión desde un estado específico de mayor energía  $b$ , hasta los  $2J + 1$  estados del nivel inferior  $a$ . La intensidad del oscilador pesada sobre todos los niveles, será entonces

$$gf = (2J' + 1)f_{ba} = -(2J' + 1)f_{ab} = \frac{1}{3}(\Delta E)S = 3.0376 \times 10^{-6} \sigma S \quad (166)$$

Para  $\Delta E$  en rydbergs. Utilizando (157) y (166), se tiene

$$gA = \frac{8\pi^2 e^2 \sigma^2}{mc} gf = 0.66702 \sigma^2 gf \quad (s^{-1}) \quad (167)$$

$g$  es el peso estadístico del nivel superior para  $A$  y  $f_{ba}$ , y corresponde al nivel inferior para  $f_{ab}$ . La intensidad de oscilador es una cantidad sin dimensiones, que tiene un significado físico en función del número efectivo de simples osciladores armónicos clásicos para los electrones en el átomo, los cuales absorberán radiación con número de onda  $\sigma$ . Para el caso de las líneas espectrales relativamente intensas,  $f$  es del orden de la unidad. Desde el punto de vista práctico, información útil sobre probabilidades de transición puede ser obtenida midiendo los tiempos de vida radiativos: la intensidad de cada línea emitida desde el nivel  $j$  decae exponencialmente como:

$$I(t) = I_o e^{-t/\tau} = hc \sigma_{ba} g_b A_{ba} N_b(0) e^{-t/\tau} \quad (168)$$

En donde  $\tau_b = (\sum_i A_{bi})^{-1}$ . La observación en este decaimiento en la intensidad mediante el empleo de equipos de detección de alta velocidad pueden dar directamente un valor experimental del tiempo de vida  $\tau$ . Niveles excitados en átomos neutros tienen tiempos de vida del orden de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$ s, mientras que estos son menores en átomos altamente ionizados.

## A.2 Programas de cálculo para obtención de parámetros de la estructura atómica

Para el cálculo de los parámetros de la estructura atómica, se utilizaron los paquetes de R.D. Cowan [139] adaptados para Windows PC por A. Kramida [123], mediante ellos se permite estimar la estructura de los átomos o iones que se pretenden caracterizar. Estos paquetes de cálculo están basados en el método de superposición de configuraciones SOC, la cual incluye la interacción entre configuraciones en la matriz de energía. Los parámetros y cantidades que permiten calcular son:  $E_{av}$ ,  $F^k$ ,  $G^k$ ,  $\zeta_i$  y  $R^k$ , y con ellos los niveles de energía para el caso de transiciones permitidas E1 y no permitidas E2, M1. Estos programas permiten calcular los elementos de la matriz de transición dipolar, probabilidades de transición, intensidad de oscilador, etc. Este código consiste en un conjunto de tres programas principales: RCN, RCN2 y RCG. Con los dos primeros se permite realizar todo el cálculo *ab-initio* de la parte radial mientras que con el RCG se realiza la diagonalización de la matriz de energía obteniendo los autovalores y autofunciones del sistema para cada configuración. El resultado de forma *ab-initio* se puede utilizar como entrada para el programa de ajuste por cuadrados mínimos (Least-Squares), RCE. A continuación se hace una descripción de cada uno de estos programas.

### A.2.1 El programa RCN

El programa RCN calcula las funciones de onda radial  $P_{nl}$  para una configuración simple en un átomo esféricamente simétrico, utilizando cualquiera de las siguientes cuatro ecuaciones diferenciales homogéneas, aproximadas al método de Hartree-Fock

1. Hartree (H)
2. Hartree-Fock-Slater (HFS) o Hartree-Fock-Slater-Latter (HFSL)
3. Hartree más intercambio estadístico (HX)
4. Hartree-Slater (HS)
5. RCN también utiliza cálculos Hartree-Fock (HF), tanto para átomos esféricamente simétricos (energía del centro de gravedad de la configuración), como para la energía de un término LS específico

Normalmente el método HX o el HF para el cálculo de la energía promedio  $E_{av}$  son los únicos utilizados. Adicionalmente al cálculo de las funciones de onda radiales, también RCN computa el valor de los parámetros de energía  $R^k$ ,  $F^k$ ,  $G^k$  y  $\zeta$ , así como la energía promedio, incluyendo correcciones relativistas y de correlación a la energía total. Términos relativistas pueden ser incluidos en la función de potencial de la ecuación diferencial (HXR o HFR) para

obtener funciones de onda radiales aproximadas con correcciones relativistas. Así como también mejorar las correcciones relativistas a la energía en átomos pesados. El programa RCN utiliza el modelo de campo central, considerando la función para un electrón como

$$\psi_{nlm_l m_s} = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{m_l}^l(\theta, \varphi) \chi_{m_s} \quad (169)$$

Con este programa se calculan las funciones radiales  $P_{nl}(r)$  de un átomo esféricamente simetrizado correspondiente a la energía del centro de gravedad o energía promedio  $E_{av}$  de cada configuración electrónica de la forma

$$(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \cdots (n_q l_q)^{w_q}, \quad \sum_q w_q = N \quad (170)$$

Siguiendo cualquiera de las ecuaciones diferenciales de aproximación al método de Hartree-Fock, el programa está basado en el programa de Herman-Skillman [11], el cual permite calcular numéricamente la ecuación diferencial homogénea

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + V^i(r) \right] P_i(r) = \varepsilon_i P_i(r) \quad (171)$$

Sujeta a las siguientes condiciones de contorno

$$P(0) = 0$$

$$P(r) \rightarrow 0 \text{ cuando } r \rightarrow \infty$$

El número de nodos presentes deberá ser  $n - l - 1$  excepto el nodo en  $r = 0$

$$\int_0^\infty P^2(r) dr = 1$$

El programa aplica el principio variacional a la energía promedio de la configuración, obteniendo una ecuación para determinar  $P_{nl}$  contenida en el potencial  $V^i(r)$

$$E_{av} = \sum_i (E^i - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} E^{ij}) \quad (172)$$

En donde considerando la ortonormalidad de  $P_j$ , es posible expresar:

$$\varepsilon_i E^i = E_{kin}^i + E_{nucl}^i + \sum_{j \neq i} E^{ij} = \left\langle -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} \right\rangle_i + \left\langle -\frac{2Z}{r} \right\rangle_i + \sum_{j \neq i} E^{ij} \quad (173)$$

La energía involucrada por correlación electrónica  $E^{ij}$  en la expresión anterior, depende de la posición del electrón  $i$  y el electrón  $j$ , o de la distancia  $r_{ij}$  que los separa.

$$E^{ij} = F^o(ij) - \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(ij) \quad \text{Para} \quad (n_i l_i \neq n_j l_j) \quad (174)$$

$$E^{ii} = F^o(ii) - \frac{2l_i + 1}{4l_i + 1} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F^k(ii) \quad \text{Para} \quad (n_i l_i = n_j l_j) \quad (175)$$

En RCN el principio variacional permite determinar la ecuación de Hartree-Fock no homogénea

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + V^i(r) \right] P_{nl}^i(r) = \varepsilon_{nl} P_{nl}^i(r) + g^i(r) \quad (176)$$

En el caso de las opciones utilizadas durante el entrenamiento se utilizó un cálculo mediante una ecuación diferencial no homogénea empleando el método de Hartree-Fock, descrita como:

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + V^i(r) - \frac{g(r)}{P_{nl}(r)} \right] P_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} P_{nl}(r) \quad (177)$$

La función explícita  $P_{nl}$  contenida en la expresión entre las llaves, así como las funciones implícitas  $P'_{nl}$  dentro de  $V^i(r)$  y en  $g(r)$ , es tomada como la función proveniente del proceso autoconsistente cuando se ha alcanzado cierto criterio de convergencia, en el cual

$$\frac{g(r)}{P_{nl}^{(m)}(r)} P_{nl}^{(m+1)}(r) \cong g(r) \quad (178)$$

En resumen el programa RCN permite el cálculo de las integrales radiales  $P_{nl}^i(r)$ , energía promedio  $E_{av}$ , integrales de Slater  $F^k$  y  $G^k$  para electrones equivalentes y no equivalentes, integral de interacción espín-órbita  $\zeta_i(r)$ .

## A.2.2 El programa RCN2

Al igual que todos los demás programas, RCN2 está originalmente escrito en Fortran 77, este programa recibe como entrada los valores de las funciones radiales calculadas por RCN (para una o más configuraciones pertenecientes a uno o más átomos, o iones), para cada átomo se calcula integrales radiales de dos configuraciones, como ser el cálculo de  $\langle P_{nl} | P_{n'l'} \rangle$ , integrales de interacción entre configuraciones

$$R_d^k(l_i l_j, l_{i'} l_{j'}) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_{i'}(r_1) P_{j'}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (179)$$

$$\begin{aligned} R_e^k(l_i l_j, l_{i'} l_{j'}) &= R_d^k(l_i l_j, l_{j'} l_{i'}) \\ &= \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_{j'}(r_1) P_{i'}(r_2) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (180)$$

Además permite el cálculo de las integrales para transiciones dipolares eléctricas (E1) y cuadrupolares eléctricas (E2), permitiendo el cálculo de los elementos de matriz reducida para este tipo de transiciones

$$P_{ll'}^k = \langle l|r^k|l'\rangle \quad (181)$$

O los elementos de matriz análogos de las funciones esféricas de Bessel, escala todos los parámetros de la estructura de los niveles de energía, preparando archivos de entrada para el programa RCG. En términos generales, RCN2 permite el cálculo de todas las cantidades requeridas para el cálculo de los niveles de energía y espectros de un átomo, efectuado mediante la diagonalización de la matriz de energía por el programa RCG.

### A.2.3 El programa RCG

El programa RCG permite construir las matrices de energía para cada posible valor del momento angular  $J$ , diagonaliza cada matriz para obtener los autovalores o niveles de energía y los correspondientes autovectores o funciones de onda multi-configuracionales, posteriormente computa las integrales de radiación E1 (o E2, M1) con longitudes de onda, intensidades de oscilador, probabilidades de transición radiativa y tiempos de vida radiativos. El propósito básico del programa RCG es calcular los factores angulares de los diferentes elementos de matriz en la teoría de la estructura atómica y espectros, y diagonalizar las matrices de energía. El programa emplea la técnica del álgebra de Racah [175, 176, 167] e incluye mezclas que contienen los llamados coeficientes de parentaje fraccional (cfp) para cada subcapa  $l^w$  involucradas en las configuraciones electrónicas presentes en el cálculo.

Los factores angulares son:

1. La matriz unitaria de los coeficientes de la energía promedio,  $E_{av}$ , de cada configuración.
2. Los coeficientes  $f_k$ ,  $g_k$  y  $d_i$  de configuraciones simples de las integrales radiales  $F^k$  y  $G^k$ , así como la integral de interacción spin-órbita  $\zeta_{nl}$ , y los coeficientes  $r_d^k$  y  $r_e^k$  de las integrales radiales  $R^k$  directa y de intercambio en la interacción de configuraciones de Coulomb, las cuales están contenidas en el cálculo de los elementos de matriz del Hamiltoniano.
3. Los elementos de la matriz dipolar magnética, y los coeficientes angulares de los elementos radiales de matriz reducida, en transiciones dipolar eléctricas y cuadrupolar eléctricas.

También es posible determinar coeficientes angulares de ciertos operadores efectivos de Coulomb ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $T1$  y  $T2$ , así como los operadores  $F^k$  y  $G^k$ ) utilizados en la representación de interacción entre configuraciones débiles [177]. Estos coeficientes angulares pueden ser utilizados como entrada al programa RCE para el ajuste por mínimos cuadrados de los niveles de energía experimentales. Si valores numéricos de las integrales radiales  $E_{av}$ ,  $F^k$ ,  $G^k$ ,  $\zeta$  y  $R^k$  (ya sea considerando

parámetros *ab-initio* o optimizados en RCE), es posible determinar niveles de energía y auto-vectores de acoplamiento intermedio. Por otro lado, si son dados los valores numéricos de las integrales multipolares eléctricas, es posible hacer uso de los autovectores y autovalores para calcular las longitudes de onda espectrales, intensidades de oscilador asociadas y probabilidades de transición radiativas. En la práctica, los valores de estas integrales radiales son obtenidas a través del cálculo de las funciones de onda atómicas a través de los programas RCN/RCN2. Otras opciones están disponibles en RCG, como se el cálculo de sección transversal de fotoionización, probabilidades de transición de autoionización, e intensidades de colisión por impacto electrónico en el plano de onda de Born [178].

#### A.2.4 El programa RCE

El propósito básico del programa RCE es el ajuste de varios parámetros de energía calculados de forma teórica o *ab-initio*, para generar valores ajustados de los niveles de energía, de acuerdo con valores experimentalmente conocidos. Niveles de energía cuyas energías no son experimentalmente conocidas, pueden ser omitidos o no considerados en este tipo de ajuste. En el procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados o least squares fitting LSF, algunos parámetros de energía podrían mantenerse fijos a valores específicos ya sea los obtenidos por el cálculo preliminar *ab-initio*, o ya sea valores definidos por el usuario, tomando como base cierta escala en base al valor Hartree-Fock, es decir forzarlos a variar de tal manera que las proporciones esten dentro de los valores de un grupo que permanecen fijos entre sí (por ejemplo para el caso de integrales de interaccion entre configuraciones cuyos valores son mayores a  $50,000 \text{ cm}^{-1}$ ). Por otro lado otro grupo de parámetros pueden ser considerados dentro del ajuste, teniendolos como “libres”.

El procedimiento de ajuste en RCE se lleva a cabo mediante un proceso iterativo automático, hasta que los valores de los parámetros no cambien significativamente entre un ciclo de iteración y otro, o por un número máximo de ciclos especificado. La iteración puede ser llevada a cabo en cualquiera de los esquemas de acoplamiento de momento angular disponibles en el programa RCG. Valores finales se imprimen en las representaciones bajo acoplamiento LS o JK. En el proceso de LSF es necesario tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- Desde el punto de vista de la aproximación semi-empírica por mínimos cuadrados, la precisión puede ser buena, si la relación  $s/\Delta E$  es menor que el 1.0%, donde  $\Delta E$  es el rango de energía cubierto por los niveles que son ajustados. Un valor mayor que el 2.0% de esta relación indica la presencia de perturbaciones debido a fuertes interacciones entre configuraciones que no han sido tomadas en cuenta en los cálculos.
- Cuando resultan valores negativos de algunas cantidades  $F^k$ ,  $G^k$  o  $\zeta_i$  indica que no se tomaron en cuenta importantes interacciones de configuraciones ó interacciones magnéticas.

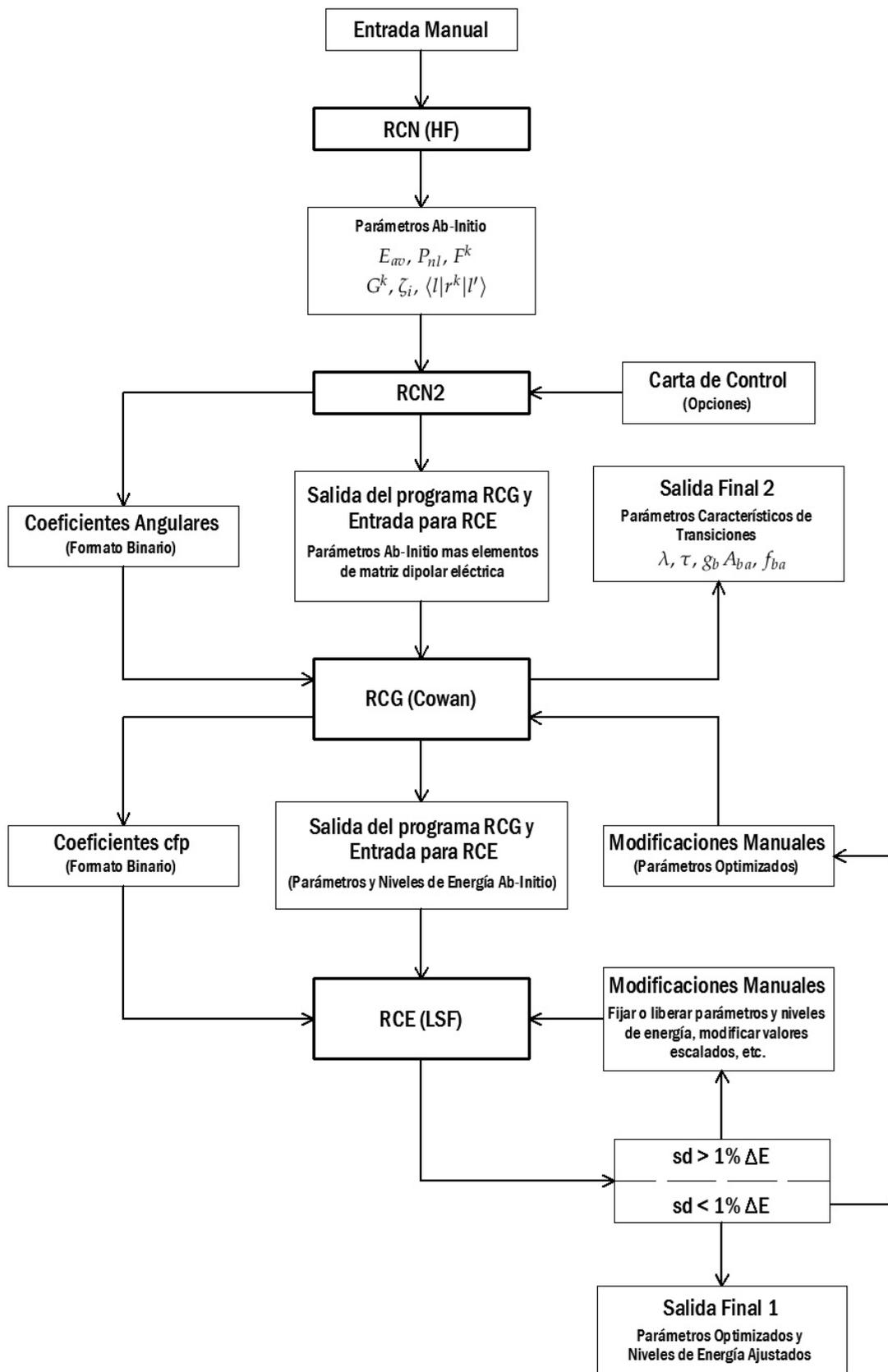


Diagrama 1. Esquema de funcionamiento del conjunto de programas de R.D. Cowan RCN, RCN2, RCG y RCE [123]

Este procedimiento se justifica sabiendo que de forma empírica los niveles de energía calculados *ab-initio* presentan mejores resultados en comparación con los experimentales, si los parámetros de energía son de 5.0 % a 30.0 % más pequeños que los teóricos, por lo que en general es necesario considerar de forma *ab-initio*, valores escalados al 85 %, 95 %, 85 %, 85 %, 85 % para  $F^k(ii)$ ,  $\zeta_i$ ,  $F^k(ij)$ ,  $G^k(ij)$  y  $R^k(ij)$  respectivamente, tanto para integrales directas como de intercambio.

En el diagrama 1 se presenta un esquema resumido del funcionamiento en conjunto de las cuatro rutinas de los paquetes de R. D. Cowan. Los programas funcionan en forma secuencial, es decir, que algunas salidas de un programa corresponden a las entradas del siguiente, esta funcionalidad permite a los paquetes realizar los cálculos con entradas o cartas de control con entradas especificadas por el usuario, dependiendo de las salidas de otros programas, la principal entrada la constituye la entrada manual al programa RCN, existen otras cartas de control como las que procesa RCN2, las cuales constituyen opciones disponibles para cierto tipo de cálculos, definidos por el usuario. En los programas RCE y RCG se puede apreciar el proceso de reingreso de información por parte del usuario a través de modificaciones manuales, en el caso de RCE para el proceso de Least-Squares-Fitting, en el cual es necesario en una primera corrida el cálculo de cantidades *ab-initio*: mediante RCN y RCN2 calcular los parámetros de las configuraciones; con RCG calcular los niveles de energía y las cantidades características de los procesos radiativos; y con RCE generar una salida de los parámetros y niveles de energía con sus porcentajes de composición, a un valor escalado Hartree-Fock.

Para el proceso de Least-Squares-Fitting mediante el programa RCE, se especifica en la entrada OUTGINE los valores de energía experimentales de configuraciones conocidas producto del análisis espectral, y se fijan a su valor HF parámetros y niveles de energía de configuraciones desconocidas, con los cuales el programa genera parámetros optimizados y con ellos calcular niveles de energía ajustados, siempre y cuando se fijen o liberen parámetros de energía o niveles de acuerdo a criterios de cálculo establecidos. Una vez sea aceptable el resultado obtenido mediante la desviación estándar en RCE, se procede a modificar la entrada al programa RCG ING11, utilizando el archivo PARVALS en el cual se especifican los nuevos valores de los parámetros optimizados y mediante ellos calcular nuevamente los parámetros característicos de los procesos radiativos en el átomo o ión, tales como: longitudes de onda, intensidades de oscilador, probabilidades de transición, tiempo de vida, etc.

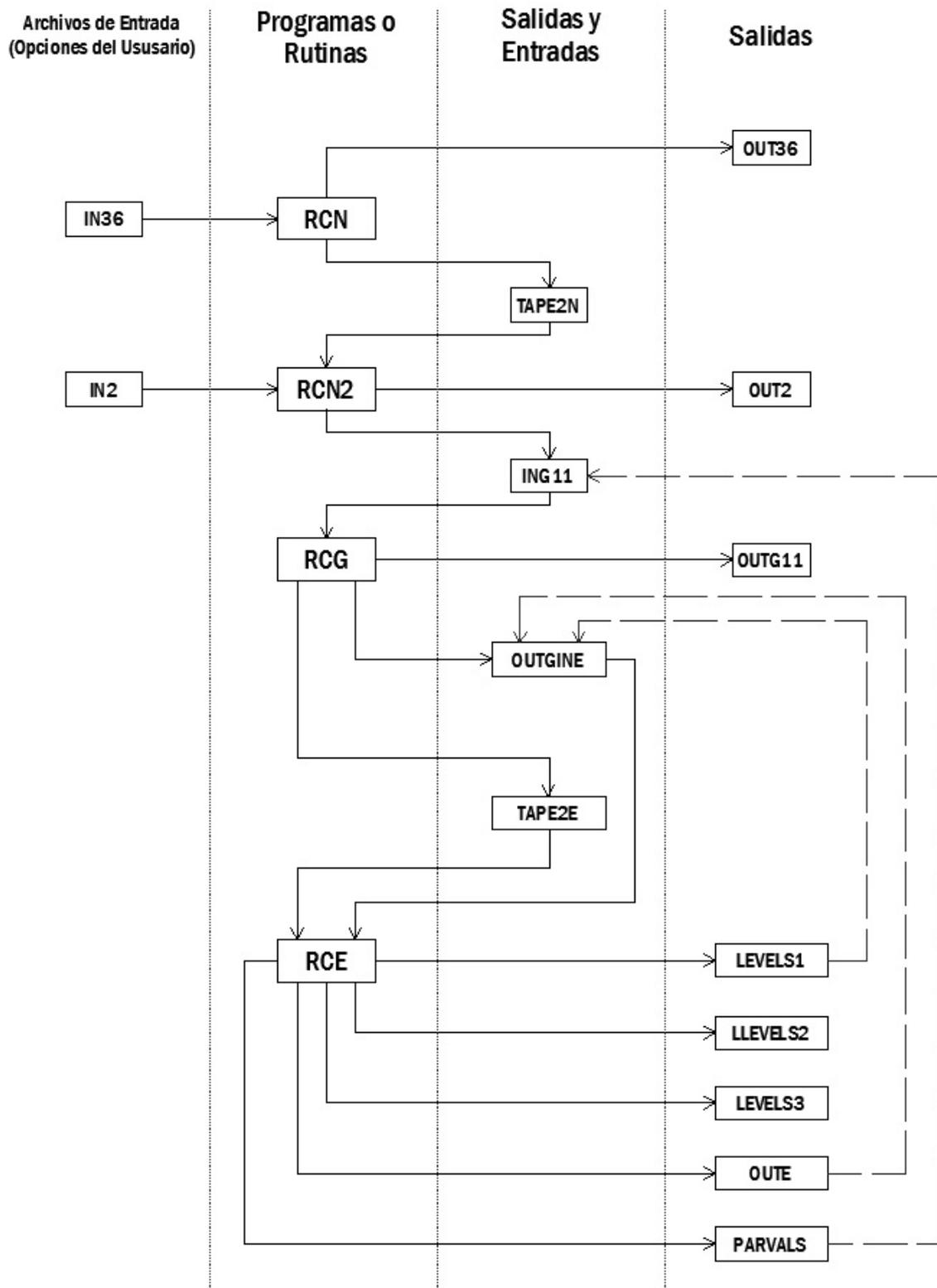


Diagrama 2. Nombres de los archivos de entrada y salida para los programas R.D. Cowan [139], en su versión para Windows PC por A. Kramida [123].

## ANEXO B. Procedimiento para la caracterización de plasmas láser utilizando el lenguaje R

A continuación se presenta la estructura de los programas utilizados para la medición y visualización de los parámetros característicos en el plasma láser de titanio generado en laboratorio, así mismo se muestra el procedimiento utilizado para el procesamiento de la información espectral obtenida en el MECHELLE 5000. Para este propósito se utilizó una de las interfaces gráficas para la utilización del lenguaje R: Rstudio [179] en su versión: R version 3.0.2 (2013-09-25). La visualización de datos se realizó mediante la interfaz Gnuplot [180], la cual corresponde a un sistema interactivo “portable” de línea de comandos el cual permite la visualización de datos y funciones. En este caso particular Gnuplot se ejecuta en UNIX: LINUX Mint 17.1 Rebecca. Una de las grandes ventajas de utilizar este tipo de herramientas computacionales, es que son de uso libre y sus actualizaciones son gratuitas, sin embargo, para el caso de ajustes de datos espectrales, estos presentaron mejores resultados utilizando OriginPro 2016 cuya licencia fue compartida en la Universidad del Atlántico.

### B.1 Esquema general

La Figura 134 muestra un esquema básico del procedimiento llevado a cabo para el análisis y caracterización de los plasmas láser generados en el laboratorio. Tal y como aparece en este diagrama, se comenzó con la importación en R de la información espectral obtenida del MECHELLE 5000, así como también la información espectral del titanio neutro y titanio una vez ionizado reportada en el ASD-NIST, para cada uno de estos procesos de importación se desarrolla un script o guión con líneas de comando que contienen instrucciones basadas en el lenguaje R, así mismo se efectuó una comparación gráfica de intensidad relativa vs. longitud de onda, permitiendo identificar las líneas presentes en el espectro obtenido en el MECHELLE 5000. En la interfaz de usuario RStudio se logró generar una serie de tablas de intensidad vs longitud de onda para cada valor de tiempo de adquisición. Estas tablas fueron clasificadas dependiendo de la energía del pulso láser a la cual el espectro fue generado.

El mismo procedimiento se aplicó en los espectros obtenidos con la segunda muestra de titanio, así como a espectros de cobre, zinc, aluminio y hierro que se tomaron como referencia para efectos de comparación e identificación de líneas de elementos presentes en el aire circundante, se normalizaron los espectros de titanio para visualizar las contribuciones predominantes durante el tiempo de evolución del plasma, también fue posible la creación de tablas para visualizar el espectro de titanio en distintas ventanas de observación, permitiendo verificar la existencia de otros elementos presentes en el plasma.

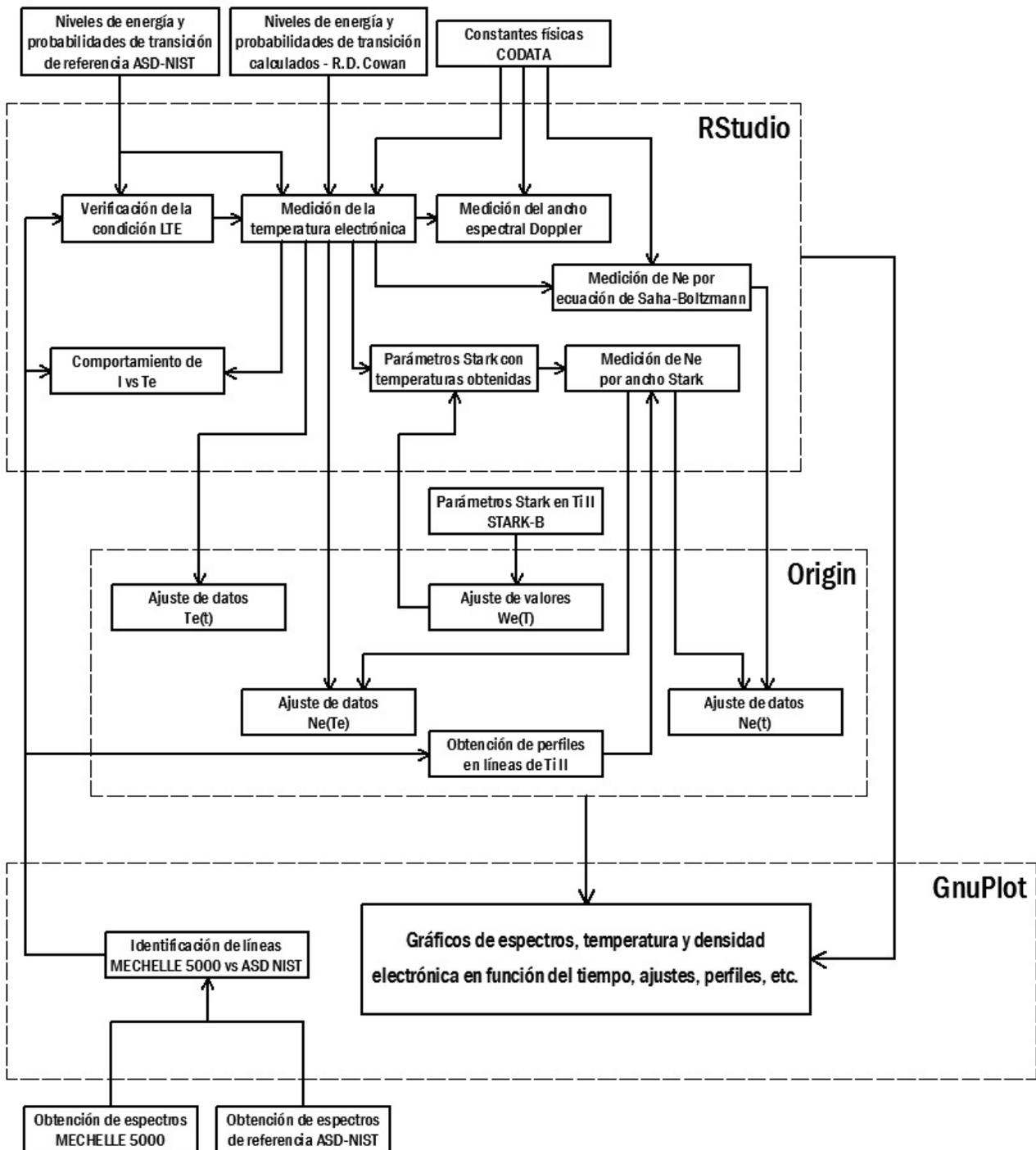


Figura 134: Diagrama esquemático del procedimiento considerado para la caracterización y análisis del plasma láser de titanio, para el cual se utilizaron tres herramientas computacionales: el lenguaje R, GnuPlot y OriginPro.

En la Figura 135 se muestra el script o programa que permite importar un archivo con extensión .csv creado previamente como una copia de valores obtenidos en el ASD-NIST para el caso de los espectros del Ti I y Ti II, posteriormente y después de algunas modificaciones de forma, se exporta la tabla de cada espectro en formato .dat

```
#####
##### ESPECTRO DE EMISIÓN DEL TITANIO Ti I Ti II #####
##### NIST ATOMIC SPECTRA DATABASE #####
##### PHYSICAL MEASUREMENT LABORATORY NIST #####
#####
##### VALORES REALES DE LÍNEAS Ti I SEGÚN EL NIST #####

Espectro_Ti_I_NIST=read.csv("NIST_Atomic_Spectra_Database/Ti_I_NIST.csv")
#Permite importar la tabla que contiene el primer espectro del titanio y valores característicos, según el NIST [Basic Atomic Spectroscopic Data Base]

names(Espectro_Ti_I_NIST)=c("Ión","Longitud_de_Onda_NIST_nm","Int._Rel._NIST","g_ba_ba","f_ba","Ea_cm-1","Eb_cm-1")
#Permite configurar el nombre de las columnas

write.table(Espectro_Ti_I_NIST[,2:3], file = "Ti_I_NIST.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)
#Exporta la tabla de datos espectrales para el Ti I según el NIST [Basic Atomic Spectroscopic Data Base]

##### VALORES REALES DE LÍNEAS Ti I SEGÚN EL NIST #####

Espectro_Ti_II_NIST=read.csv("NIST_Atomic_Spectra_Database/Ti_II_NIST.csv")
#Permite importar la tabla que contiene el segundo espectro del titanio y valores característicos, según el NIST [Basic Atomic Spectroscopic Data Base]

names(Espectro_Ti_II_NIST)=c("Ión","Longitud_de_Onda_NIST_nm","Int._Rel._NIST","g_ba_ba","f_ba","Ea_cm-1","Eb_cm-1")
#Permite configurar el nombre de las columnas

write.table(Espectro_Ti_II_NIST[,2:3], file = "Ti_II_NIST.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)
#Exporta la tabla de datos espectrales para el Ti II según el NIST [Basic Atomic Spectroscopic Data Base]
```

Figura 135: Script en RStudio para importación y creación de tablas para espectros del Ti I y Ti II según la base de datos de espectroscopía atómica del NIST.

La Figura 136 muestra una parte del script que permite importar los valores de longitud de onda vs. intensidad relativa desde una extensión .asc la cual es el tipo de archivo de salida que genera el software Solis T de Andor. Posteriormente se exportan las tablas en R para cada valor del tiempo de adquisición. Para todos los valores de intensidad relativa fue necesario ajustarlos al 0.1 %.

```
#####
##### ESPECTRO DE EMISIÓN DE UN PLASMA LÁSER #####
##### EN UNA MUESTRA DE TITANIO DEL FABRICANTE METALLECTRIC #####
##### APLICANDO LA TÉCNICA LIBS CON ANDOR ECHELLE ISTAR ICCD CAMERA #####
##### LABORATORIO DEL GRUPO GEOEL - UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO #####
#####
##### MUESTRA No.1 DE TITANIO #####
##### TITANIO A #####
#####
### ICCD A -10 °C - GANANCIA DE 2000 - 50 CAPTURAS - VENTANA DE 5.0us - EXPOSICIÓN DE 0.05us / LÁSER A 18.0mJ - FRECUENCIA 5.0Hz ###
#####

Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_0.5us=read.table("titanio_a/con_atenuador_18mJ/spectros_titanio_delay0.5us_with5us_gain2000_acum50_texp_0.05us_5Hz_energia_18mJ.asc")
Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_1.0us=read.table("titanio_a/con_atenuador_18mJ/spectros_titanio_delay1.0us_with5us_gain2000_acum50_texp_0.05us_5Hz_energia_18mJ.asc")
Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_1.5us=read.table("titanio_a/con_atenuador_18mJ/spectros_titanio_delay1.5us_with5us_gain2000_acum50_texp_0.05us_5Hz_energia_18mJ.asc")
Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_2.0us=read.table("titanio_a/con_atenuador_18mJ/spectros_titanio_delay2.0us_with5us_gain2000_acum50_texp_0.05us_5Hz_energia_18mJ.asc")

names(Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_0.5us)=c("Longitud_de_Onda_nm","Intensidad_Relativa")
names(Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_1.0us)=c("Longitud_de_Onda_nm","Intensidad_Relativa")
names(Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_1.5us)=c("Longitud_de_Onda_nm","Intensidad_Relativa")
names(Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_2.0us)=c("Longitud_de_Onda_nm","Intensidad_Relativa")

Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_0.5us[, "Tiempo (us)"]=0.5
Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_1.0us[, "Tiempo (us)"]=1.0
Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_1.5us[, "Tiempo (us)"]=1.5
Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_2.0us[, "Tiempo (us)"]=2.0

Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_0.5us[, "Intensidad_Relativa"]=Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_0.5us[, "Intensidad_Relativa"]/1000
Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_1.0us[, "Intensidad_Relativa"]=Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_1.0us[, "Intensidad_Relativa"]/1000
Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_1.5us[, "Intensidad_Relativa"]=Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_1.5us[, "Intensidad_Relativa"]/1000
Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_2.0us[, "Intensidad_Relativa"]=Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_2.0us[, "Intensidad_Relativa"]/1000

write.table(Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_0.5us, file = "Ti_A_ANDOR_0.5us_18.0mJ.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)
write.table(Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_1.0us, file = "Ti_A_ANDOR_1.0us_18.0mJ.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)
write.table(Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_1.5us, file = "Ti_A_ANDOR_1.5us_18.0mJ.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)
write.table(Espectro_Ti_A_GEOEL_18.0mJ_2.0us, file = "Ti_A_ANDOR_2.0us_18.0mJ.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)
```

Figura 136: Ejemplo de script en RStudio para importación y creación de tablas para espectros obtenidos en el laboratorio GEOEL y generados a una energía de 18 mJ por pulsos láser.

La Figura 137 muestra el script que permite la importación y declaración de las constantes físicas que se utilizarán en los demás scripts o programas, estas constantes son las reportadas en el CODATA, asignando un nombre específico a cada una de las constantes a utilizar.

```
#####
##### DECLARACIÓN DE CONSTANTES FÍSICAS #####
#####

load("codata.RData")

Velocidad_de_la_Luz=subset(codata,quantity=="speed of light in vacuum")[,2]
#Velocidad de la luz en el vacío (m/s) ref: http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?c

Constante_de_Boltzmann_J=subset(codata,quantity=="Boltzmann constant")[,2]
#Constante de Boltzmann (J/K) ref: http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?k

Constante_de_Boltzmann_eV=subset(codata,quantity=="Boltzmann constant in eV/K")[,2]
#Constante de Boltzmann (eV) ref: http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?kkev

Masa_Electron_eV=1E6*subset(codata,quantity=="electron mass energy equivalent in MeV")[,2]/(Velocidad_de_la_Luz**2)
#Masa del electrón (eVs2/ms) ref: http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?me

uma=subset(codata,quantity=="atomic mass constant")[,2]
#Equivalente de unidad de masa atómica (kg) ref: http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?ukg

Masa_atómica_48Ti=47.867*uma
#Masa del isotopo de titanio 48Ti (kg) ref: http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/mercurytable1.htm

Constante_de_Planck_eV=subset(codata,quantity=="Planck constant in eV s")[,2]
#Constante de Planck (eVs) ref: http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?me
```

Figura 137: Script en RStudio para importación y declaración de constantes físicas según codata.

A continuación se muestra detalladamente la estructura y códigos de las rutinas o programas utilizados para el procesamiento y generación de tablas de valores calculados mediante los paquetes de R.D. Cowan, así como el detalle de los programas que permitieron calcular los valores de temperatura y densidad electrónica en cada uno de los plasmas generados en laboratorio.

## B.2 Programas Principales

En este apartado de muestra la estructura de los programas utilizados para el análisis de resultados utilizando información resultado de los calculos en el Ti II, espectros obtenidos e información de referencia, como ser constantes, espectros y demás información de referencia reportada en el ASD-NIST. Posterior a la importación de los datos obtenidos en los espectros tomados a diferentes energías por pulso láser, así como los obtenidos en la base de datos de espectroscopía atómica del NIST, fue necesario comenzar el análisis de resultados realizando la importación de los valores de los niveles de energía, longitudes de onda, probabilidades de transición, tiempos de vida de estado excitado y demás informacion obtenida en la parte de cálculo atómico (sección 4.2).

En la Figura 138 se muestra el script que permite importar en RStudio las tablas de parámetros de energía para configuraciones pares. La tabla PARAMETROS\_100HF\_TiII\_PARES contiene los parámetros de energía escalados al 100% de su valor Hartree-Fock, y la tabla PARAMETROS\_OPT\_TiII\_PARES contiene los parámetros optimizados después de realizar el least-squares fitting en RCE. Finalmente la tabla FIT\_SOBRE\_HF\_PAR integra los parámetros de energía a su valor HF, valor FIT y la razón FIT/HF para poder ver el factor de escala. La última línea de

comando permite imprimir la tabla FIT\_SOBRE\_HF\_PAR en formato .tex para ser integrada al presente documento (Tabla 7).

```
#####
##### CREACIÓN DE TABLAS PARA PARÁMETROS DE ENERGÍA #####
##### CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS PARES #####
#####

PARAMETROS_100HF_TiII_PARES = read.csv("OUTE_PAR_100HF.dat", header = FALSE, sep="") # Valores Hartree-Fock de los parámetros de energía
PARAMETROS_OPT_TiII_PARES = read.csv("parametros_Ti_pares.txt", header = FALSE, sep="") # Valores optimizados de los parámetros de energía

FIT_SOBRE_HF_PAR = data.frame("Parametro" = PARAMETROS_OPT_TiII_PARES[,1],
                              "Valor_HF_(cm-1)" = PARAMETROS_100HF_TiII_PARES[,3],
                              "Valor_Fit_(cm-1)" = PARAMETROS_OPT_TiII_PARES[,3],
                              "Fit_sobre_HF_Par" = PARAMETROS_OPT_TiII_PARES[,3]/PARAMETROS_100HF_TiII_PARES[,3])

FIT_SOBRE_HF_PAR[c(1,9,18,28,41,49),"ConfiguraciÃ³n"] = c('3d24s','3d3','3d4s2','3d24d','3d26s','3d25d')

FIT_SOBRE_HF_PAR[,1] = as.character(FIT_SOBRE_HF_PAR[,1])
FIT_SOBRE_HF_PAR[c(1,9,18,28,41,49),"Parametro"] = as.character(c('Eav','Eav','Eav','Eav','Eav','Eav'))

FIT_SOBRE_HF_PAR = FIT_SOBRE_HF_PAR[,c(5,1,2,3,4)]

print(xtable(FIT_SOBRE_HF_PAR, digits=c(0,0,0,4,4,4), type = "latex"), file = "PARAMETROS_Ti_PARES.tex")
```

Figura 138: Script que permite generar la tabla de parámetros de energía calculados para configuraciones pares, y sus valores HF y FIT/HF, en formato .tex

En la Figura 139 se muestra el script que permite importar los niveles de energía calculados para el Ti II en las configuraciones pares, porcentajes de composición y designación LS, al igual que en la tabla de parámetros, la última línea de comando permite imprimir la tabla en formato .tex

```
#####
##### CREACIÓN DE TABLAS PARA NIVELES DE ENERGÍA #####
##### CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS PARES #####
#####

NIVELES_TiII_PARES = read.csv("Niveles_Ti_pares.txt", header = FALSE, sep="") #Niveles de energía del Ti II para configuraciones pares
NIVELES_TiII_PARES = NIVELES_TiII_PARES[,c(5,9,6,1,7:15)]
NIVELES_TiII_PARES[, "DesignaciÃ³n"] = paste(NIVELES_TiII_PARES[,1],
                                             NIVELES_TiII_PARES[,2],
                                             NIVELES_TiII_PARES[,3])

NIVELES_TiII_PARES[, "E_obs_(cm-1)"] = 0

NIVELES_TiII_PARES[, "Porcentaje de Composición"] = paste(NIVELES_TiII_PARES[,5],
                                                         NIVELES_TiII_PARES[,6],
                                                         NIVELES_TiII_PARES[,7],
                                                         NIVELES_TiII_PARES[,8],
                                                         NIVELES_TiII_PARES[,9],
                                                         NIVELES_TiII_PARES[,10],
                                                         NIVELES_TiII_PARES[,11],
                                                         NIVELES_TiII_PARES[,12],
                                                         NIVELES_TiII_PARES[,13])

NIVELES_TiII_PARES = NIVELES_TiII_PARES[,c(14,15,4,16)]

NIVELES_TiII_PARES = format(NIVELES_TiII_PARES, justify = "left")

names(NIVELES_TiII_PARES)[3] = "E_calc_(cm-1)"

NIVELES_TiII_PARES[, "E_calc_(cm-1)"] = as.numeric(NIVELES_TiII_PARES[, "E_calc_(cm-1)"])*1000

print(xtable(NIVELES_TiII_PARES, digits=c(0,0,0,4,0), type = "latex"), file = "NIVELES_TiII_PARES.tex")
```

Figura 139: Script que permite generar la tabla de niveles de energía calculados con su designación y porcentajes de composición, para las configuraciones pares.

Se aplicó el mismo procedimiento para el caso de parámetros y niveles de energía impares. Este procedimiento de importación de información producto de los cálculos en los formatos de salida

segun los paquetes Cowan, resulta relativamente sencillo, el cuidado radica en no incluir espacios y headers incluyendo en el comando read.csv las opciones header = FALSE y sep = "".

Después de importar mediante el procedimiento anterior los valores de las probabilidades de transición  $gA$  de cada transición presentada en el Ti II, se procede a realizar la medición espectral de la temperatura electrónica de cada plasma láser de titanio generado a diferentes energías por pulso láser y a distintos tiempos de retardo. Para el caso de la temperatura electrónica se importan los valores de intensidad relativa a una energía determinada y para todos los tiempos desde  $0.5 \mu s$  a  $6.0 \mu s$ . La Figura 140 muestra el script que permite obtener los valores de  $Ln(\lambda_{ba}I/g_bA_{ba})$  y  $E_b$  en función del tiempo de adquisición para el caso de la línea Ti II 244.00301 nm, considerando valores en  $cm^{-1}$  y  $eV$ , para efectos de comparar resultados obtenidos con  $gA$  calculados y experimentales se agregaron valores de  $Ln(\lambda_{ba}I/g_bA_{ba})$  para ambos casos.

```
#####
##### CREACIÓN DE TABLAS PARA CADA LÍNEA Ti II (EVOLUCIÓN TEMPORAL) A 48mJ #####
#####
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ=rbind.data.frame(subset(Espectro_Ti_A_GEOEL_48.0mJ_0.5us,Longitud_de_Onda_nm==244.00301)[,2:3], #línea 1: 244.00301nm
subset(Espectro_Ti_A_GEOEL_48.0mJ_1.0us,Longitud_de_Onda_nm==244.00301)[,2:3],
subset(Espectro_Ti_A_GEOEL_48.0mJ_1.5us,Longitud_de_Onda_nm==244.00301)[,2:3],
subset(Espectro_Ti_A_GEOEL_48.0mJ_2.0us,Longitud_de_Onda_nm==244.00301)[,2:3],
subset(Espectro_Ti_A_GEOEL_48.0mJ_2.5us,Longitud_de_Onda_nm==244.00301)[,2:3],
subset(Espectro_Ti_A_GEOEL_48.0mJ_3.0us,Longitud_de_Onda_nm==244.00301)[,2:3],
subset(Espectro_Ti_A_GEOEL_48.0mJ_3.5us,Longitud_de_Onda_nm==244.00301)[,2:3],
subset(Espectro_Ti_A_GEOEL_48.0mJ_4.0us,Longitud_de_Onda_nm==244.00301)[,2:3],
subset(Espectro_Ti_A_GEOEL_48.0mJ_4.5us,Longitud_de_Onda_nm==244.00301)[,2:3],
subset(Espectro_Ti_A_GEOEL_48.0mJ_5.0us,Longitud_de_Onda_nm==244.00301)[,2:3],
subset(Espectro_Ti_A_GEOEL_48.0mJ_5.5us,Longitud_de_Onda_nm==244.00301)[,2:3],
subset(Espectro_Ti_A_GEOEL_48.0mJ_6.0us,Longitud_de_Onda_nm==244.00301)[,2:3]
)

# CON VALORES CALCULADOS:
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ[, "(g_bA_ba)_calc"]=subset(lineas_para_caracterizar_plasma_Ti_II,Longitud_de_Onda_obs_nm==244.00301)[, "(g_bA_ba)_calc"]
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ[, "E_b_cm.1"]=subset(lineas_para_caracterizar_plasma_Ti_II,Longitud_de_Onda_obs_nm==244.00301)[, "Eb_cm.1"]
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ[, "E_b_eV"]=Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ[, "E_b_cm.1"]/(Energía_cm_1)
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ[, "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc"]=log(244.00301*Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ$Intensidad_Relativa/
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ[, "(g_bA_ba)_calc"])

# CON VALORES DEL NIST:
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ[, "(g_bA_ba)_NIST"]=subset(lineas_para_caracterizar_plasma_Ti_II,Longitud_de_Onda_obs_nm==244.00301)[, "(g_bA_ba)_NIST"]
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ[, "E_b_cm.1"]=subset(lineas_para_caracterizar_plasma_Ti_II,Longitud_de_Onda_obs_nm==244.00301)[, "Eb_cm.1"]
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ[, "E_b_eV"]=Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ[, "E_b_cm.1"]/(Energía_cm_1)
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ[, "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST"]=log(244.00301*Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ$Intensidad_Relativa/
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ[, "(g_bA_ba)_NIST"])
```

Figura 140: Cálculo de  $Ln(\lambda_{ba}I/g_bA_{ba})$  y  $E_b$  en función del tiempo de adquisición, correspondiente a la línea Ti II 244.00301 nm, a 48 mJ, y considerando valores de  $g_bA_{ba}$  reportados y calculados.

El script de la Figura 141 permite generar una tabla con todos los valores de  $Ln(\lambda_{ba}I/g_bA_{ba})$  y  $E_b$  para un total de 13 líneas de Ti II provenientes de un espectro generado a una energía de 48 mJ por pulso láser y un tiempo de retardo de  $0.5 \mu s$ , posteriormente las variables: ajuste.NIST y ajuste.calc permiten obtener los valores de los coeficientes de ajuste para el plot de Boltzmann a 48 mJ y  $0.5 \mu s$  utilizando la función Linear Regression Model lm() del lenguaje R, seguidamente en las líneas de comando siguientes y utilizando la pendiente del ajuste dada por la cantidad coefficients[2] contenida en cada una de las variables anteriores, es posible obtener el valor de temperatura electrónica en unidades absolutas y en eV. Finalmente se registran los valores utilizados en el plot de Boltzmann junto con la temperatura, en una tabla llamada Plot.Boltzmann.Ti.II.0.5us.dat, esta tabla permite efectuar el mismo ajuste en otro programa,

como GnuPlot u OriginPRO por ejemplo. El mismo procedimiento se aplicó en el caso de las líneas de Ti I, para el cual se consideraron un total de 8 líneas.

```
##### CREACIÓN DE TABLA CON VALORES DEL PLOT DE BOLTZMANN PARA 0.5us #####
#####
tabla_plot_Boltzmann_Ti_II_0.5us=rbind.data.frame(Ti_II_A_PBoltzmann_linea_244.00301_nm_48mJ[1,c("Tiempo (us)", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc", "E_b_eV")],
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_264.61340_nm_48mJ[1,c("Tiempo (us)", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc", "E_b_eV")],
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_284.59565_nm_48mJ[1,c("Tiempo (us)", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc", "E_b_eV")],
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_288.40297_nm_48mJ[1,c("Tiempo (us)", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc", "E_b_eV")],
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_337.25596_nm_48mJ[1,c("Tiempo (us)", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc", "E_b_eV")],
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_362.47605_nm_48mJ[1,c("Tiempo (us)", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc", "E_b_eV")],
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_374.15531_nm_48mJ[1,c("Tiempo (us)", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc", "E_b_eV")],
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_450.11145_nm_48mJ[1,c("Tiempo (us)", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc", "E_b_eV")],
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_457.20608_nm_48mJ[1,c("Tiempo (us)", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc", "E_b_eV")],
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_485.10185_nm_48mJ[1,c("Tiempo (us)", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc", "E_b_eV")],
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_316.84034_nm_48mJ[1,c("Tiempo (us)", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc", "E_b_eV")],
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_281.03994_nm_48mJ[1,c("Tiempo (us)", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc", "E_b_eV")],
Ti_II_A_PBoltzmann_linea_245.03751_nm_48mJ[1,c("Tiempo (us)", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc", "E_b_eV")])

plot(tabla_plot_Boltzmann_Ti_II_0.5us[,3],tabla_plot_Boltzmann_Ti_II_0.5us[,2])

##### MEDICIÓN DE TEMPERATURA ELECTRÓNICA PARA 0.5us #####
#####
ajuste_NIST=lm(tabla_plot_Boltzmann_Ti_II_0.5us[,2] ~ tabla_plot_Boltzmann_Ti_II_0.5us[,4]) #Realiza el ajuste de los datos (Plot de Boltzmann) Ln(Lambda*I/g_b*A_ba) vrs. E_b - NIST
ajuste_calc=lm(tabla_plot_Boltzmann_Ti_II_0.5us[,3] ~ tabla_plot_Boltzmann_Ti_II_0.5us[,4]) #Realiza el ajuste de los datos (Plot de Boltzmann) Ln(Lambda*I/g_b*A_ba) vrs. E_b - calc

Te_48mJ_0.5us_K_NIST=-1/(ajuste_NIST$coefficients[2]*Constante_de_Boltzmann_eV) #Temperatura electrónica del Ti II (K) obtenido con el espectrometro Andor Mechelle
Te_48mJ_0.5us_eV_NIST=-T_eV*Te_48mJ_0.5us_K_NIST #Temperatura electrónica del Ti II (eV) obtenido con el espectrometro Andor Mechelle

Te_48mJ_0.5us_K_calc=-1/(ajuste_calc$coefficients[2]*Constante_de_Boltzmann_eV) #Temperatura electrónica del Ti II (K) obtenido con el espectrometro Andor Mechelle
Te_48mJ_0.5us_eV_calc=-T_eV*Te_48mJ_0.5us_K_calc #Temperatura electrónica del Ti II (eV) obtenido con el espectrometro Andor Mechelle

write.table(tabla_plot_Boltzmann_Ti_II_0.5us[,c("Ln(Lambda*I/gb*Aba)_NIST", "Ln(Lambda*I/gb*Aba)_calc", "E_b_eV")],
file = "Plot_Boltzmann_Ti_II_0.5us.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)
```

Figura 141: Script para creación de tabla de  $Ln(\lambda_{ba}I/g_bA_{ba})$  vs.  $E_b$ , considerando 13 líneas de Ti II a  $0.5 \mu s$  y 48 mJ.

Una vez contando con los valores de temperatura, se procede a comenzar el procedimiento para la medición espectral de la densidad electrónica utilizando los dos métodos antes descritos, en este caso se comienza con el método por ancho Stark, para tal propósito es necesario crear una tabla de los parámetros de impacto electrónico en función de la temperatura reportados en el trabajo “Electron-impact Stark broadening parameters for Ti II and Ti III spectral lines” [12], para cada línea de Ti II a considerar en el espectro, en este caso: Ti II 368.50 nm, Ti II 337.25 nm y Ti II 336.10 nm, la Figura 142 muestra el script que permite crear estas tablas y exportarlas con extensión.dat. Estas tablas son procesadas en OriginPro para efectuar el mejor ajuste y obtener los coeficientes de la función de ajuste.

```
##### DECLARACIÓN DE ANCHOS STARK A FWHM CALCULADOS, Y VALORES DE PARÁMETROS DE IMPACTO ELECTRÓNICO A 1E17 cm-3 #####
#####
# Ref: Tankosic, Dragana, Luka C. Popovic, and Milan S. Dimitrijevic.
# "Electron-impact Stark broadening parameters for Ti II and Ti III spectral lines"
# Atomic Data and Nuclear Data Tables 77.2 (2001): 277-310

W_calc_368.50340nm=data.frame("Temperatura_(K)"=c(5000,10000,20000,30000,40000,50000), "W_Stark_(nm)"=c(0.0221,0.0154,0.0106,0.00864,0.00755,0.00689))
W_calc_337.25596nm=data.frame("Temperatura_(K)"=c(5000,10000,20000,30000,40000,50000), "W_Stark_(nm)"=c(0.0168,0.0117,0.00807,0.00654,0.00569,0.00518))
W_calc_336.10990nm=data.frame("Temperatura_(K)"=c(5000,10000,20000,30000,40000,50000), "W_Stark_(nm)"=c(0.0168,0.0117,0.00806,0.00653,0.00569,0.00517))

write.table(W_calc_368.50340nm, file = "W_calc_368.50340nm.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)
write.table(W_calc_337.25596nm, file = "W_calc_337.25596nm.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)
write.table(W_calc_336.10990nm, file = "W_calc_336.10990nm.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)

#plot(W_calc_368.50340nm$Temperatura_.K.,W_calc_368.50340nm$W_Stark_.nm.)
#plot(W_calc_337.25596nm$Temperatura_.K.,W_calc_337.25596nm$W_Stark_.nm.)
#plot(W_calc_336.10990nm$Temperatura_.K.,W_calc_336.10990nm$W_Stark_.nm.)
```

Figura 142: Script para creación de tabla que contiene los parámetros de impacto electrónico del Ti II según el trabajo de Tankosić, Dragana and Popović y demás colaboradores [12].

El script de la Figura 143 permite evaluar la función de ajuste en las temperaturas obtenidas para el plasma generado a 48 mJ, solo se muestra el caso de a línea 368.50 nm. La tabla Stark\_368.50340nm\_48mJ contiene los valores de tiempo, temperatura electrónica, ancho Stark observado y parámetro de impacto electrónico a las temperaturas del plasma. Para las cantidades  $T_e$  y  $w$  se muestran dos valores en cada caso, uno es utilizando  $gA$  calculados y el segundo corresponde a valores provenientes de  $gA$  reportados experimentalmente.

```
#####
##### CREACIÓN DE TABLA DE VALORES DE w vrs LAS TEMPERATURAS OBTENIDAS A 48 mJ, CONSIDERANDO LÍNEA Ti II - 368.50340 nm #####
#####

Stark_368.50340nm_48mJ=data.frame("Tiempo_(us)"=seq(0.5,6,0.5),
  "Temperatura_(K)"=Te_Ti_II_evolucion_48mJ$Te_Kelvin_calc,
  "Temperatura_NIST_(K)"=Te_Ti_II_evolucion_48mJ$Te_Kelvin_NIST,
  "FWHM_obs_(nm)"=c(0.3251,0.2742,0.2482,0.2363,0.226,0.2206,0.2184,0.2159,0.2151,0.2095,0.2110,0.2065),
  "w_(nm)"=Coeficientes_w_48mJ_368nm["A",]*(Te_Ti_II_evolucion_48mJ$Te_Kelvin_calc)**Coeficientes_w_48mJ_368nm["B",],
  "w_NIST_(nm)"=Coeficientes_w_48mJ_368nm["A",]*(Te_Ti_II_evolucion_48mJ$Te_Kelvin_NIST)**Coeficientes_w_48mJ_368nm["B",])

Stark_368.50340nm_48mJ[, "FWHM_Lorentz_(nm)"]=Stark_368.50340nm_48mJ$FWHM_obs_-.065
#Considerando un ancho instrumental estimado de 0.065 nm según referencias

Ne_Stark_368.50nm_48mJ=data.frame("Tiempo_(us)"=seq(0.5,6,0.5),
  "Temperatura_(K)"=Te_Ti_II_evolucion_48mJ$Te_Kelvin_calc,
  "Densidad_Electrónica_(cm-3)"=1E16*Stark_368.50340nm_48mJ$FWHM_Lorentz_(nm)/(2*(Stark_368.50340nm_48mJ$w_.nm./2)),
  "Temperatura_NIST_(K)"=Te_Ti_II_evolucion_48mJ$Te_Kelvin_NIST,
  "Densidad_Electrónica_NIST_(cm-3)"=1E16*Stark_368.50340nm_48mJ$FWHM_Lorentz_(nm)/(2*(Stark_368.50340nm_48mJ$w_NIST_.nm./2))
)

write.table(Stark_368.50340nm_48mJ, file = "Stark_368.50340nm_48mJ.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)
write.table(Ne_Stark_368.50nm_48mJ, file = "Ne_Stark_368.50nm_48mJ.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)

plot(Ne_Stark_368.50nm_48mJ$Tiempo_.us.,Ne_Stark_368.50nm_48mJ$Densidad_Electrónica_.cm.3.)
plot(Ne_Stark_368.50nm_48mJ$Temperatura_.K.,Ne_Stark_368.50nm_48mJ$Densidad_Electrónica_.cm.3.)
```

Figura 143: Script para creación de dos tablas de valores, donde la primera: Stark\_368.50340nm\_48mJ de tiempo, temperatura, ancho FWHM observado y valores del parámetros de impacto electrónico del Ti II a las temperaturas del plasma; la segunda tabla: Ne\_Stark\_368.50nm\_48mJ, genera la tabla de valores de tiempo, temperatura y densidad electrónica utilizando el ancho espectral Stark de la línea 368.50 nm

La tabla Ne\_Stark\_368.50nm\_48mJ contiene los valores de tiempo de adquisición, temperatura, densidad electrónica, para estas dos últimas cantidades se miden valores en donde se toman en cuenta los valores de las probabilidades de transición  $gA$  calculados en este trabajo, y se comparan con valores obtenidos con  $gA$  reportados experimentalmente por el ASD-NIST, en este caso corresponde a las columnas: Temperatura\_NIST\_(K) y Densidad\_Electrónica\_NIST\_(cm-3). Es posible apreciar que para determinar los valores de densidad electrónica, fue necesario previamente considerar el ancho instrumental para obtener el ancho Stark. En el caso de las líneas no aisladas 336.11 nm y 337.25 nm se aplicó el mismo procedimiento.

En el script de la Figura 144 se muestra el código que permite determinar la densidad electrónica mediante el método de Saha-Boltzmann utilizando las líneas Ti I 461.71 nm y Ti I 457.20 nm, se miden valores a las diferentes energías por pulso láser. La variable Ne\_48mJ\_461nm\_457nm permite determinar los valores de densidad electrónica entre 0.5  $\mu s$  y 6.0  $\mu s$  cada 0.5  $\mu s$  y utilizando la ecuación 94. El mismo código de aplica en el caso de las otras dos líneas Ti I 462.28 nm Ti II 450.11 nm

```
#####
##### DENSIDAD ELECTRÓNICA UTILIZANDO LA ECUACIÓN DE SAHA-BOLTZMANN PARA LAS LÍNEAS #####
##### TI I - 461.71660nm y TI II - 457.20608nm #####
#####

Ne_48mJ_461nm_457nm=1E-6*cbind(((2*pi*Masa_Electron_eV*Constante_de_Boltzmann_eV*(Te_Ti_I_evolucion_48mJ$Te_Kelvin))/Constante_de_Planck_eV**2)**(3/2)*
((2*Ti_II_A_PBoltzmann_linea_457.20608_nm_48mJ$(g_ba_ba)_calc_*461.71660*Ti_I_A_PBoltzmann_linea_461.71660_nm_48mJ["Intensidad_Relativa"])/
(Ti_I_A_PBoltzmann_linea_461.71660_nm_48mJ$g_ba_ba*457.20608*Ti_II_A_PBoltzmann_linea_457.20608_nm_48mJ["Intensidad_Relativa"]))*
exp((Ti_I_A_PBoltzmann_linea_461.71660_nm_48mJ$E_b_eV-Ti_II_A_PBoltzmann_linea_457.20608_nm_48mJ$E_b_eV-6.82812)/
(Constante_de_Boltzmann_eV*Te_Ti_I_evolucion_48mJ$Te_Kelvin)))

Ne_38mJ_461nm_457nm=1E-6*cbind(((2*pi*Masa_Electron_eV*Constante_de_Boltzmann_eV*(Te_Ti_I_evolucion_38mJ$Te_Kelvin))/Constante_de_Planck_eV**2)**(3/2)*
((2*Ti_II_A_PBoltzmann_linea_457.20608_nm_38mJ$(g_ba_ba)_calc_*461.71660*Ti_I_A_PBoltzmann_linea_461.71660_nm_38mJ["Intensidad_Relativa"])/
(Ti_I_A_PBoltzmann_linea_461.71660_nm_38mJ$g_ba_ba*457.20608*Ti_II_A_PBoltzmann_linea_457.20608_nm_38mJ["Intensidad_Relativa"]))*
exp((Ti_I_A_PBoltzmann_linea_461.71660_nm_38mJ["E_b_eV"]-Ti_II_A_PBoltzmann_linea_457.20608_nm_38mJ["E_b_eV"]-6.82812)/
(Constante_de_Boltzmann_eV*Te_Ti_I_evolucion_38mJ$Te_Kelvin))))

Ne_28mJ_461nm_457nm=1E-6*cbind(((2*pi*Masa_Electron_eV*Constante_de_Boltzmann_eV*(Te_Ti_I_evolucion_28mJ$Te_Kelvin))/Constante_de_Planck_eV**2)**(3/2)*
((2*Ti_II_A_PBoltzmann_linea_457.20608_nm_28mJ$(g_ba_ba)_calc_*461.71660*Ti_I_A_PBoltzmann_linea_461.71660_nm_28mJ["Intensidad_Relativa"])/
(Ti_I_A_PBoltzmann_linea_461.71660_nm_28mJ$g_ba_ba*457.20608*Ti_II_A_PBoltzmann_linea_457.20608_nm_28mJ["Intensidad_Relativa"]))*
exp((Ti_I_A_PBoltzmann_linea_461.71660_nm_28mJ["E_b_eV"]-Ti_II_A_PBoltzmann_linea_457.20608_nm_28mJ["E_b_eV"]-6.82812)/
(Constante_de_Boltzmann_eV*Te_Ti_I_evolucion_28mJ$Te_Kelvin))))

Ne_18mJ_461nm_457nm=1E-6*cbind(((2*pi*Masa_Electron_eV*Constante_de_Boltzmann_eV*(Te_Ti_I_evolucion_18mJ$Te_Kelvin))/Constante_de_Planck_eV**2)**(3/2)*
((2*Ti_II_A_PBoltzmann_linea_457.20608_nm_18mJ$(g_ba_ba)_calc_*461.71660*Ti_I_A_PBoltzmann_linea_461.71660_nm_18mJ["Intensidad_Relativa"])/
(Ti_I_A_PBoltzmann_linea_461.71660_nm_18mJ$g_ba_ba*457.20608*Ti_II_A_PBoltzmann_linea_457.20608_nm_18mJ["Intensidad_Relativa"]))*
exp((Ti_I_A_PBoltzmann_linea_461.71660_nm_18mJ["E_b_eV"]-Ti_II_A_PBoltzmann_linea_457.20608_nm_18mJ["E_b_eV"]-6.82812)/
(Constante_de_Boltzmann_eV*Te_Ti_I_evolucion_18mJ$Te_Kelvin))))
```

Figura 144: Script para calcular la densidad electrónica utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann, utilizando las líneas Ti I 461.71660 nm y Ti II 457.20608 nm para espectros generados a 48 mJ, 38 mJ, 28 mJ y 18 mJ.

Finalmente el script de la Figura 145 muestra el código que permite crear las tablas de correlación entre los métodos por ancho Stark y utilizando la ecuación de Saha-Boltzmann, de esta forma fue posible construir los gráficos de las Figuras 132 y 133. La regresión líneas fue posible con la función *fit* en GnuPlot.

```
##### GRÁFICO COMPARATIVO DE CORRELACIÓN ENTRE LOS MÉTODOS StB Y SBE #####
correlación_Ne_48mJ=data.frame("StB_48mJ"=Ne_Stark_368.50nm_48mJ$Densidad_Electrónica_cm.3./1E17,
"SB_E_48mJ_A"=Ne_48mJ_461nm_457nm[,1]/1E17,
"SB_E_48mJ_B"=Ne_48mJ_462nm_450nm/1E17)

correlación_Ne_38mJ=data.frame("StB_38mJ"=Ne_Stark_368.50nm_38mJ$Densidad_Electrónica_cm.3./1E17,
"SB_E_38mJ_A"=Ne_38mJ_461nm_457nm[,1]/1E17,
"SB_E_38mJ_B"=Ne_38mJ_462nm_450nm/1E17)

correlación_Ne_28mJ=data.frame("StB_28mJ"=Ne_Stark_368.50nm_28mJ$Densidad_Electrónica_cm.3./1E17,
"SB_E_28mJ_A"=Ne_28mJ_461nm_457nm[,1]/1E17,
"SB_E_28mJ_B"=Ne_28mJ_462nm_450nm/1E17)

write.table(correlación_Ne_48mJ, file = "correlacion_Ne_48mJ.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)
write.table(correlación_Ne_38mJ, file = "correlacion_Ne_38mJ.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)
write.table(correlación_Ne_28mJ, file = "correlacion_Ne_28mJ.dat", col.names = FALSE, row.names=FALSE, quote = FALSE)

plot(Ne_Stark_368.50nm_48mJ$Densidad_Electrónica_cm.3.,Ne_48mJ_461nm_457nm[,1])
plot(Ne_Stark_368.50nm_38mJ$Densidad_Electrónica_cm.3.,Ne_38mJ_461nm_457nm[,1])
plot(Ne_Stark_368.50nm_28mJ$Densidad_Electrónica_cm.3.,Ne_28mJ_461nm_457nm[,1])
```

Figura 145: Script para generar tabla con valores de correlación entre los métodos por ancho Stark StB y el método de la ecuación de Saha-Boltzmann SBE.

## Referencias

- [1] George B Rybicki and Alan P Lightman. *Radiative processes in astrophysics*. John Wiley & Sons, 2008.
- [2] Wolfgang Demtröder. *Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [3] K.Gericke. Line width and line shape, molecular spectroscopy, physical chemistry iv, 2015.
- [4] N Konjević, M Ivković, and S Jovićević. Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(8):593–602, 2010.
- [5] Boris N Chichkov, C Momma, Stefan Nolte, F Von Alvensleben, and A Tünnermann. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A*, 63(2):109–115, 1996.
- [6] Jagdish P Singh and Surya Narayan Thakur. *Laser-induced breakdown spectroscopy*. Elsevier, 2007.
- [7] Sivanandan S. Harilal. Spatial and temporal evolution of argon sparks. *Appl. Opt.*, 43(19):3931–3937, Jul 2004.
- [8] Martin J Porter. Spectroscopy on small telescopes: the echelle spectrograph. *Astrophysics and Space Science*, 273(1-4):217–224, 2000.
- [9] Physics and Radio Electronics. Nd:YAG laser, 2014.
- [10] Yu Ralchenko, F C Jou, Daniel E Kelleher, Alexander Kramida, Arlene Musgrove, Joseph Reader, Wolfgang L Wiese, and Karen J Olsen. Nist atomic spectra database (version 3.0). <http://physics.nist.gov/asd3>, 2005.
- [11] Robert D. Cowan. *PROGRAMS RCN MOD36/HF MOD8/RCN2(Mod36) COMPUTATION OF ATOMIC RADIAL WAVEFUNCTIONS*. Los Alamos National Laboratory, 1994.
- [12] Dragana Tankosić, Luka Č Popović, and Milan S Dimitrijević. Electron-impact Stark broadening parameters for Ti II and Ti III spectral lines. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 77(2):277–310, 2001.
- [13] LM Cabalin and JJ Laserna. Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond q-switched laser operation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(5):723–730, 1998.

- [14] Edward B Saloman. Energy levels and observed spectral lines of neutral and singly ionized titanium, ti i and ti ii. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 41(1):013101–013101, 2012.
- [15] Physical measurement laboratory, physical reference data. <http://physics.nist.gov/cuu/index.html>. Last update: 2014.
- [16] Robert L Kurucz. Harvard-smithsonian center for astrophysics. 1995.
- [17] A Bizzarri, MCE Huber, A Noels, Nicolas Grevesse, Scott D Bergeson, P Tsekeris, and JE Lawler. Ti-ii transition probabilities and radiative lifetimes in ti+ and the solar titanium abundance. 1993.
- [18] L. Kay. *Beam-Foil Spectroscopy*. *Phys. Lett.*, 36(5), 1963.
- [19] R Kenneth Marcus. *Glow discharge spectroscopies*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [20] B. Edlen. Wavelength measurements in the vacuum ultra-violet. *Rep. Prog. Phys*, 181(26), 1963.
- [21] Alan Corney. *Atomic and laser spectroscopy*. Clarendon Press Oxford, 1978.
- [22] H Zhang F Yueh, J.P. Singh. *Laser-induced Breakdown Spectroscopy, Elemental Analysis*. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pages 2066–2087, 2000.
- [23] Reinhard Noll. *Laser-induced Breakdown Spectroscopy, Fundamental and Applications*. pages 97–204, 2012.
- [24] H. R. Griem. *Plasma Spectroscopy*. N.Y., 1965.
- [25] Ashraf Mohmoud El Sherbini and Abdel Aziz Saad Al Aamer. Measurement of plasma parameters in laser-induced breakdown spectroscopy using si-lines. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2(04):206, 2012.
- [26] T Hussain, MA Gondal, and M Shamraiz. Determination of plasma temperature and electron density of iron in iron slag samples using laser induced breakdown spectroscopy. 146(1):012017, 2016.
- [27] R. D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. 1981.
- [28] A. Kramida. *COWAN’S CODE MODIFICATION FOR IBM PC*. *National Institute of Standards and Technology NIST*, 2012.
- [29] Matthew J Donachie. *Titanium: a technical guide*. ASM international, 2000.

- [30] Malcom W Chase Jr and NIST-JANAF Thermochemical Tables. Data reported in nist standard reference database 69, june 2005 release: Nist chemistry webbook. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph*, 9:1–1951, 1998.
- [31] LHM Van Stekelenburg and JA Smit. Relative transition probabilities in the spectra of ti i and ti ii. *Physica*, 14(4):189–196, 1948.
- [32] Henry Norris Russell. The arc and spark spectra of titanium. part ii. the arc spectrum, ti i. *The Astrophysical Journal*, 66:347, 1927.
- [33] George R Harrison. Intensity relations in the spectra of titanium i. line intensities in the stronger multiplets of ti i and ti ii. *JOSA*, 17(6):389–416, 1928.
- [34] George R Harrison. Current advances in photographic photometry. *JOSA*, 24(3):59–72, 1934.
- [35] Robert B King and Arthur S King. Relative f-values for lines of fe i and ti i. *The Astrophysical Journal*, 87:24, 1938.
- [36] Robert D Cowan. Theoretical calculation of atomic spectra using digital computers. *JOSA*, 58(6):808–818, 1968.
- [37] Lawrence Christian Biedenharn and James D Louck. *The Racah-Wigner algebra in quantum theory*. Addison-Wesley, 1981.
- [38] Sven Huldt, Sveneric Johansson, Ulf Litzén, and Jean-Francois Wyart. The spectrum and term system of singly ionized titanium, ti ii. *Physica Scripta*, 25(2):401, 1982.
- [39] MS Dimitrijević. Ms dimitrijević and n. konjević, j. quant. spectrosc. radiat. transfer 24, 451 (1980). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 24:451, 1980.
- [40] MS Dimitrijevic and Va Krsljanin. Electron-impact shifts of ion lines-modified semiempirical approach. *Astronomy and Astrophysics*, 165:269–274, 1986.
- [41] Patrick Palmeri, Pascal Quinet, É Biémont, Jonas Gurell, Peter Lundin, Lars-Olov Norlin, Peder Royen, Kiril Blagoev, and S Mannervik. Lifetimes of metastable levels of singly ionized titanium: theory and experiment. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 41(12):125703, 2008.
- [42] Pascal Quinet and Jmgen E Hansen. The influence of core excitations on energies and oscillator strengths of iron group elements. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 28(7):L213, 1995.

- [43] Charles H Moore and H Sigurdson. Petrology of high titanium slags. *JOM*, 1(12):914–919, 1949.
- [44] Charles Corliss and Jack Sugar. Energy levels of titanium, ti i through ti xxii. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8(1):1–62, 1979.
- [45] C Allende Prieto and RJ Garcia Lopez. A catalogue of accurate wavelengths in the optical spectrum of the sun. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, 131(3):431–433, 1998.
- [46] S. Johansson I. Zapadlik and U. Litzen. Private communication. March 29, 2010.
- [47] LJ Radziemski Jr. Lj radziemski, jr., and v. kaufman, j. opt. soc. am. 59, 424 (1969). *J. Opt. Soc. Am.*, 59:424, 1969.
- [48] M Hanif, M Salik, and MA Baig. Optical spectroscopic studies of titanium plasma produced by an nd: Yag laser. *Optics and Spectroscopy*, 114(1):7–14, 2013.
- [49] RWP McWhirter. Plasma diagnostic techniques. *Academic, New York*, 1965.
- [50] Višnja Henč-Bartolić, Željko Andreić, and Hans-Joachim Kunze. Titanium plasma produced by a nitrogen laser. *Physica Scripta*, 50(4):368, 1994.
- [51] J Manrique, JA Aguilera, and C Aragón. Experimental Stark widths and shifts of Ti II spectral lines. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 462(2):1501–1507, 2016.
- [52] Jesús Morcillo Rubio and J Manuel Orza Segade. *Espectroscopia: Estructura y espectros atómicos*. Alhambra, 1972.
- [53] William Clyde Martin and WL Wiese. *Atomic Spectroscopy: A Compendium of Basic Ideas, Notation, Data, and Formulas*. National Institute of Standards and Technology, 1999.
- [54] G. R. Harrison. Massachusetts institute of thechnology wavelenght tables. *The M.I.T. Press, Cambridge, Mass*, (Rev. of 1939 edition I-II spectra), 1969.
- [55] Hans Albrecht Bethe, Roman W Jackiw, et al. Intermediate quantum mechanics. 1968.
- [56] Klaus Hentschel. Russell–saunders coupling. In *Compendium of Quantum Physics*, pages 671–671. Springer, 2009.
- [57] A Einstein. 7 on the quantum theory of radiationt. *The Old Quantum Theory: The Commonwealth and International Library: Selected Readings in Physics*, page 167, 2013.
- [58] Mark Fox. *Quantum optics: an introduction*, volume 15.

- [59] David H McIntyre, Corinne A Manogue, and Janet Tate. *Quantum mechanics: a paradigms approach*. Pearson Boston, 2012.
- [60] D.A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. University Science Books, 2000.
- [61] Hans R Griem. Broadening of the lyman- $\alpha$  line of hydrogen by low-frequency electric fields in dense plasmas. *Physical Review A*, 20(2):606, 1979.
- [62] HC Van de Hulst and JJM Reesinck. Line breadths and voigt profiles. *The Astrophysical Journal*, 106:121, 1947.
- [63] Wolfgang Demtröder. Laser spectroscopy 1. *Experimental techniques*, 2008.
- [64] Wolfgang Demtröder. Laser spectroscopy 2. *Experimental techniques*, 2008.
- [65] Sitsber J. Stark. preuss. Akad. Wiss. Berlin, 1913.
- [66] P. Zeeman. volume 43, 44. *Phil. Mag.*, 1897.
- [67] LS Ornstein and T Bouma. Intensity measurements in the spectrum of nickel and cobalt. *Physical Review*, 36(4):679, 1930.
- [68] JB van Milaan. Intensitätsmessungen im eisenspektrum. ii. *Zeitschrift für Physik*, 38(6-7):427–436, 1926.
- [69] JW Schuttevaer and JA Smit. The relative probabilities of transitions in the zinc atom. *Physica*, 10(7):502–512, 1943.
- [70] LHM Van Stekelenburg and JA Smit. Relative transition probabilities in the spectra of ti i and ti ii. *Physica*, 14(4):189–196, 1948.
- [71] WL Wiese. 10. electric arcs. In *Methods in Experimental Physics*, volume 7, pages 307–353. Elsevier, 1968.
- [72] W Lochte-Holtgreven. Plasma-diagnostics. *Amsterdam: North-Holland Publication Co., 1968, edited by Lochte-Holtgreven, W.*, 1968.
- [73] JM Mermet. Spectroscopic diagnostics: basic concepts. *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, 360, 1987.
- [74] JA Aguilera and C Aragón. Multi-element saha–boltzmann and boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(4):378–385, 2007.
- [75] P-M Robitaille. On the validity of Kirchhoff’s law of thermal emission. *IEEE transactions on plasma science*, 31(6):1263–1267, 2003.

- [76] Max Planck. On the law of distribution of energy in the normal spectrum. *Annalen der Physik*, 4(553):1, 1901.
- [77] George B Rybicki and Alan P Lightman. *Radiative processes in astrophysics*. John Wiley & Sons, 2008.
- [78] J Hermann, C Boulmer-Leborgne, B Dubreuil, and IN Mihailescu. Influence of irradiation conditions on plasma evolution in laser-surface interaction. *Journal of Applied Physics*, 74(5):3071–3079, 1993.
- [79] SS Harilal, CV Bindhu, VPN Nampoore, and CPG Vallabhan. Temporal and spatial behavior of electron density and temperature in a laser-produced plasma from YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. *Applied spectroscopy*, 52(3):449–455, 1998.
- [80] David A Cremers and Leon J Radziemski. Direct detection of beryllium on filters using the laser spark. *Applied Spectroscopy*, 39(1):57–63, 1985.
- [81] J Bengoechea, C Aragón, and JA Aguilera. Asymmetric Stark broadening of the Fe I 538.34 nm emission line in a laser induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(7-8):897–904, 2005.
- [82] Yasuo Iida. Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 45(12):1353–1367, 1990.
- [83] XZ Zhao, LJ Shen, TX Lu, and K Niemax. Spatial distributions of electron density in microplasmas produced by laser ablation of solids. *Applied Physics B*, 55(4):327–330, 1992.
- [84] Michela Corsi, Gabriele Cristoforetti, Montserrat Hidalgo, Daniela Iriarte, Stefano Legnaioli, Vincenzo Palleschi, Azenio Salvetti, and Elisabetta Tognoni. Effect of laser-induced crater depth in laser-induced breakdown spectroscopy emission features. *Applied Spectroscopy*, 59(7):853–860, 2005.
- [85] A De Giacomo, M Dell’Aglia, O De Pascale, and M Capitelli. From single pulse to double pulse ns-laser induced breakdown spectroscopy under water: elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(8):721–738, 2007.
- [86] Kenneth J Grant and George L Paul. Electron temperature and density profiles of excimer laser-induced plasmas. *Applied Spectroscopy*, 44(8):1349–1354, 1990.
- [87] P Kepple and Hans R Griem. Improved stark profile calculations for the hydrogen lines H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub>, and H<sub>δ</sub>. *Physical Review*, 173(1):317, 1968.

- [88] CR Vidal, J Cooper, and EW Smith. Hydrogen Stark-broadening tables. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 25:37, 1973.
- [89] Hans Griem. *Spectral line broadening by plasmas*. Elsevier, 2012.
- [90] HR Griem, M Baranger, AC Kolb, and G Oertel. Stark broadening of neutral helium lines in a plasma. *Physical Review*, 125(1):177, 1962.
- [91] CF Hooper Jr. Low-frequency component electric microfield distributions in plasmas. *Physical Review*, 165(1):215, 1968.
- [92] Hans R Griem. Stark broadening of isolated spectral lines from heavy elements in a plasma. *Physical Review*, 128(2):515, 1962.
- [93] Hans R Griem. Semiempirical formulas for the electron-impact widths and shifts of isolated ion lines in plasmas. *Physical Review*, 165(1):258, 1968.
- [94] John D Hey and Peter Breger. Calculated Stark widths of oxygen ion lines. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 24(5):349–364, 1980.
- [95] IAEA. A general internet search engine for atomic data.
- [96] Arnab Sarkar and Manjeet Singh. Laser-induced plasma electron number density: Stark broadening method versus the Saha–Boltzmann equation. *Plasma Science and Technology*, 19(2):025403, 2017.
- [97] RW Terhune, PD Maker, and CM Savage. Observation of saturation effects in optical harmonic generation. *Applied Physics Letters*, 2(3):54–55, 1963.
- [98] Reinhard Noll, Cord Fricke-Begemann, Sven Connemann, Christoph Meinhardt, and Volker Sturm. Libs analyses for industrial applications—an overview of developments from 2014 to 2018. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(6):945–956, 2018.
- [99] JM Vadillo, JM Fernandez Romero, C Rodriguez, and JJ Laserna. Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 27(11):1009–1015, 1999.
- [100] JA Aguilera, C Aragon, and F Penalba. Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. *Applied Surface Science*, 127:309–314, 1998.
- [101] Ya B Zel’Dovich and Yu P Raizer. *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*. Courier Corporation, 2012.

- [102] LI Sedov. Similarity methods and dimensional analysis in mechanics. *Moscow Izdatel Nauka*, 1977.
- [103] Alexandre Semerok and C Dutouquet. Ultrashort double pulse laser ablation of metals. *Thin solid films*, 453:501–505, 2004.
- [104] Leon J Radziemski. *Lasers-induced plasmas and applications*. CRC Press, 2020.
- [105] Andrzej W Miziolek, Vincenzo Palleschi, and Israel Schechter. *Laser induced breakdown spectroscopy*. Cambridge University Press, 2006.
- [106] Bryan C Castle, K Talabardon, Benjamin W Smith, and James D Winefordner. Variables influencing the precision of laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Applied Spectroscopy*, 52(5):649–657, 1998.
- [107] J. C. Alvarez. Caracterización de un plasma-laser de aluminio empleando análisis de espectros ópticos y medidas de intensidad de plasma. *Maestría en Ciencias Físicas*, 2010.
- [108] Mohamad Sabsabi and Paolo Cielo. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization. *Applied Spectroscopy*, 49(4):499–507, 1995.
- [109] John Francis James, Robert S Sternberg, and Stuart A Rice. The design of optical spectrometers. *Physics Today*, 23:55, 1970.
- [110] HE Bauer, F Leis, and K Niemax. Laser induced breakdown spectrometry with an echelle spectrometer and intensified charge coupled device detection. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(13):1815–1825, 1998.
- [111] HE Bauer, F Leis, and K Niemax. Laser induced breakdown spectrometry with an echelle spectrometer and intensified charge coupled device detection. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(13):1815–1825, 1998.
- [112] R Tousey, JD Purcell, and DL Garrett. An echelle spectrograph for middle ultraviolet solar spectroscopy from rockets. *Applied optics*, 6(3):365–372, 1967.
- [113] George R Harrison. The production of diffraction gratings: Ii. the design of echelle gratings and spectrographs1. *JOSA*, 39(7):522–528, 1949.
- [114] WA Rense. Techniques for rocket solar uv and for uv spectroscopy. *Space Science Reviews*, 5(2):234–264, 1966.
- [115] Alexandre F Semerok, Catherine Chaleard, Vincent Detalle, Sylvain Kocon, Jean-Luc Lacour, Patrick Mauchien, Pierre Meynadier, Corinne Nouvellon, Pavel Palianov, Michel

- Perdrix, et al. Laser ablation efficiency of pure metals with femtosecond, picosecond, and nanosecond pulses. In *High-Power Laser Ablation*, volume 3343, pages 1049–1056. International Society for Optics and Photonics, 1998.
- [116] Boris N Chichkov, C Momma, Stefan Nolte, F Von Alvensleben, and A Tünnermann. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A*, 63(2):109–115, 1996.
- [117] D Von der Linde, K Sokolowski-Tinten, and J Bialkowski. Laser–solid interaction in the femtosecond time regime. *Applied Surface Science*, 109:1–10, 1997.
- [118] L Moenke-Blankenburg. Laser-target interaction. *Laser Micro-Analysis, John Wiley and Sons, New York*, page 21, 1989.
- [119] EH Piepmeier. Laser ablation for atomic spectroscopy, 1986.
- [120] D. Cremers L. Radziemski. *Handbook Laser-Induced Breakdown*. 2006.
- [121] L Moenke-Blankenburg. Solid sampling for analysis by laser ablation. *CHEMICAL ANALYSIS-NEW YORK-INTERSCIENCE THEN JOHN WILEY-*, 1(124):433–433, 1993.
- [122] W De Rossi, FE Costa, ND Vieira, NU Wetter, SP Morato, TT Basiev, VA Konyushkin, and SB Mirov. Mode-locking operation of a pulsed nd: Yag laser with f 2-: Lif color-center crystal in a dual configuration. *Applied optics*, 31(15):2719–2721, 1992.
- [123] A. Kramida. *COWAN’S CODE MODIFICATION FOR IBM PC*. National Institute of Standards and Technology NIST, 2012.
- [124] P. Pacheco Martínez. *Estudio de espectros resueltos en tiempo de plasmas con y sin perturbación a campos eléctricos externos, generados en sólidos por láseres de nano y femto segundos*. PhD thesis, Universidad del Atlántico, 2015.
- [125] Noriah Bidin and Low Pek Kee. Comparison of nd: Yag laser beam quality between free running and q-switched modes. *JURNAL FIZIK MALAYSIA*, 31(1-4), 2010.
- [126] E Kaschnitz and P Reiter. Heat capacity of titanium in the temperature range 1500 to 1900 k measured by a millisecond pulse-heating technique. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 64(1):351–356, 2001.
- [127] Alexander Schmon, Kirmani Aziz, and Gernot Pottlacher. Density of liquid ti-6al-4v. In *EPJ Web of Conferences*, volume 151, page 04003. EDP Sciences, 2017.

- [128] RL Rudkin, RJ Jenkins, and WJ Parker. Thermal diffusivity measurements on metals at high temperatures. *Review of Scientific Instruments*, 33(1):21–24, 1962.
- [129] C. McGuinness R. D. Cowan. *Robert D. Cowan's Atomic Structure Code. The Theory of Atomic Structure and Spectra*, <https://www.tcd.ie/Physics/people/Cormac.McGuinness/Cowan/>, 2007.
- [130] Michale H Beck, Andreas Jäckle, GA Worth, and H-D Meyer. The multiconfiguration time-dependent hartree (mctdh) method: a highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Physics reports*, 324(1):1–105, 2000.
- [131] EJ Baerends, DE Ellis, and P Ros. Self-consistent molecular hartree—fock—slater calculations i. the computational procedure. *Chemical Physics*, 2(1):41–51, 1973.
- [132] Robert D Cowan. Atomic self-consistent-field calculations using statistical approximations for exchange and correlation. *Physical Review*, 163(1):54, 1967.
- [133] The r project for statistical computing. <https://www.r-project.org/>. Last update: Friday 2017-04-21.
- [134] Gnuplot. <http://www.gnuplot.info/>. Last update: gnuplot 5.0.6 (latest) March 2017.
- [135] Peter L Smith, Claas Heise, Jim R Esmond, and Robert L Kurucz. Atomic spectral line database. *Last updated: March 8, 2016*.
- [136] ASTM International. Astm b265-20a standard specification for titanium and titanium alloy strip, sheet, and plate. 2020.
- [137] Edward B Saloman. Energy levels and observed spectral lines of neutral and singly ionized titanium, Ti I and Ti II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 41(1):013101–013101, 2012.
- [138] Robert D. Cowan. *PROGRAM RCE MOD 20 LEAST-SQUARES FITTING OF ATOMIC ENERGY LEVELS*. Los Alamos National Laboratory, 1993.
- [139] Robert D Cowan. *The theory of atomic structure and spectra*, volume 3. Univ of California Press, 1981.
- [140] Patrick Palmeri, Pascal Quinet, É Biémont, Jonas Gurell, Peter Lundin, Lars-Olov Norlin, Peder Royen, Kiril Blagoev, and S Mannervik. Lifetimes of metastable levels of singly ionized titanium: theory and experiment. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 41(12):125703, 2008.
- [141] R. D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. pages 477 – 481, 1981.

- [142] P Kaijser and Jan Linderberg. Calculation of lifetimes for states of ti ii. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 6(10):1975, 1973.
- [143] Hans Lundberg, Henrik Hartman, Lars Engström, Hampus Nilsson, Anders Persson, Patrick Palmeri, P Quinet, V Fivet, G Malcheva, and K Blagoev. Oscillator strengths for high-excitation ti ii from laboratory measurements and calculations. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 460(1):356–362, 2016.
- [144] M Kwiatkowski, K Werner, and P Zimmermann. Radiative lifetimes and absolute transition probabilities in ti ii. *Physical Review A*, 31(4):2695, 1985.
- [145] J Ruczkowski, M Elantkowska, and J Dembczyński. Semi-empirical determination of radiative lifetimes for sc ii and ti ii. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 176:6–11, 2016.
- [146] A Bizzarri, MCE Huber, A Noels, Nicolas Grevesse, Scott D Bergeson, P Tsekeris, and JE Lawler. Ti-ii transition probabilities and radiative lifetimes in ti+ and the solar titanium abundance. 1993.
- [147] R. D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. pages 432 – 434, 1981.
- [148] Wolfgang L Wiese. Spectroscopic diagnostics of low temperature plasmas: techniques and required data. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 46(6-7):831–841, 1991.
- [149] M Kwiatkowski, K Werner, and P Zimmermann. Radiative lifetimes and absolute transition probabilities in ti ii. *Physical Review A*, 31(4):2695, 1985.
- [150] Gabriele Cristoforetti, Alessandro De Giacomo, M Dell’Aglia, Stefano Legnaioli, Elisabetta Tognoni, Vincenzo Palleschi, and Nicolo Omenetto. Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the mcwhirter criterion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(1):86–95, 2010.
- [151] AH Galmed and MA Harith. Temporal follow up of the lte conditions in aluminum laser induced plasma at different laser energies. *Applied Physics B*, 91(3-4):651, 2008.
- [152] B Verhoff, SS Harilal, JR Freeman, PK Diwakar, and A Hassanein. Dynamics of femto- and nanosecond laser ablation plumes investigated using optical emission spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 112(9):093303, 2012.
- [153] Arnab Sarkar and Manjeet Singh. Laser-induced plasma electron number density: Stark broadening method versus the saha–boltzmann equation. *Plasma Science and Technology*, 19(2):025403, 2017.

- [154] JA Aguilera and C Aragón. Multi-element Saha–Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(4):378–385, 2007.
- [155] Sylvie Sahal-Bréchet, Milan S Dimitrijević, Nicolas Moreau, and N Ben Nessib. The stark-b database vamdc node: A repository for spectral line broadening and shifts due to collisions with charged particles. *Physica Scripta*, 90(5):054008, 2015.
- [156] MS Dimitrijevic and N Konjevic. J. quant, spectrosc. radiat. *Transfer*, 24:451, 1980.
- [157] MS Dimitrijevic and Va Krsljanin. Electron-impact shifts of ion lines-modified semiempirical approach. *Astronomy and Astrophysics*, 165:269–274, 1986.
- [158] AAI Khalil, M Richardson, L Johnson, and MA Gondal. Titanium plasma spectroscopy studies under double pulse laser excitation. *Laser physics*, 19(10):1981, 2009.
- [159] VK Unnikrishnan, Kamlesh Alti, R Nayak, R Bernard, N Khetarpal, VB Kartha, C Santosh, GP Gupta, and BM Suri. Optimized libs setup with echelle spectrograph-iccd system for multi-elemental analysis. *Journal of Instrumentation*, 5(04):P04005, 2010.
- [160] F Colao, S Almagia, L Caneve, G Maddaluno, T Fornal, P Gasior, M Kubkowska, and M Rosinski. Libs experiments for quantitative detection of retained fuel. *Nuclear Materials and Energy*, 12:133–138, 2017.
- [161] MS Dimitrijevic and N Konjevic. J. quant, spectrosc. radiat. *Transfer*, 24:451, 1980.
- [162] MS Dimitrijevic and Va Krsljanin. Electron-impact shifts of ion lines-modified semiempirical approach. *Astronomy and Astrophysics*, 165:269–274, 1986.
- [163] Sylvie Sahal-Bréchet, Milan Dimitrijević, and Nabil Nessib. Widths and shifts of isolated lines of neutral and ionized atoms perturbed by collisions with electrons and ions: An outline of the semiclassical perturbation (scp) method and of the approximations used for the calculations. *Atoms*, 2(2):225–252, 2014.
- [164] Hans Lundberg, Henrik Hartman, Lars Engström, Hampus Nilsson, Anders Persson, Patrick Palmeri, P Quinet, V Fivet, G Malcheva, and K Blagoev. Oscillator strengths for high-excitation ti ii from laboratory measurements and calculations. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 460(1):356–362, 2016.
- [165] A Santagata, R Teghil, A De Giacomo, M Dell’Aglia, GP Parisi, A De Bonis, and A Galasso. Optical emission spectroscopy investigation of an ultra-short laser induced titanium plasma reheated by a ns laser pulse. *Applied surface science*, 253(19):7792–7797, 2007.
- [166] Giulio Racah. Theory of complex spectra. i. *Physical Review*, 61(3-4):186, 1942.

- [167] Alan Robert Edmonds. *Angular momentum in quantum mechanics*. Princeton University Press, 2016.
- [168] Robert D Cowan. *The theory of atomic structure and spectra*, volume 3. Univ of California Press, 1981. equations: 6.38, 6.39 and sections: 12-2, 12-3, 12-4.
- [169] IP Grant. Relativistic calculation of atomic structures. *Advances in Physics*, 19(82):747–811, 1970.
- [170] HFP Knaap and JJM Beenakker. The lennard-jones 6–12 potential parameters of h2 and d2. *Physica*, 27(6):523–530, 1961.
- [171] AO Barut and AJ Bracken. Zitterbewegung and the internal geometry of the electron. *Physical Review D*, 23(10):2454, 1981.
- [172] R. D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. pages 81–88, 200–202, 1981.
- [173] EU Condon and GH Shortley. *The theory of atomic spectra*, cambridge univ, 1935.
- [174] E Wigner. *Z. physik* 43, 624 (1927); c. eckart. *Rev. Mod. Phys*, 2:305, 1930.
- [175] Lawrence Christian Biedenharn and James D Louck. *The Racah-Wigner algebra in quantum theory*. Addison-Wesley, 1981.
- [176] Giulio Racah. Theory of complex spectra. ii. *Physical Review*, 62(9-10):438, 1942.
- [177] R. D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. pages 477–481, 1981.
- [178] Robert D. Cowan. *PROGRAM RCG MOD11 CALCULATION OF ATOMIC ENERGY LEVELS AND SPECTRA*. Los Alamos National Laboratory, 1993.
- [179] R studio. <https://www.rstudio.com/products/rstudio/>. RStudio Desktop Open Source License Last version: v1.0.143.
- [180] Gnuplot. <http://www.gnuplot.info/>. Last update: gnuplot 5.0.6 (latest) March 2017.