

Tesis de Posgrado

Determinación experimental de las probabilidades de transición de las líneas rotacionales en las bandas ultravioletas (A elevado a la segunda potencia por sumatoria menos X elevado a la segunda potencia por π) del radical libre del OH

Klein, Lothar

1971

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Klein, Lothar. (1971). Determinación experimental de las probabilidades de transición de las líneas rotacionales en las bandas ultravioletas (A elevado a la segunda potencia por sumatoria menos X elevado a la segunda potencia por π) del radical libre del OH. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1458_Klein.pdf

Cita tipo Chicago:

Klein, Lothar. "Determinación experimental de las probabilidades de transición de las líneas rotacionales en las bandas ultravioletas (A elevado a la segunda potencia por sumatoria menos X elevado a la segunda potencia por π) del radical libre del OH". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1971.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1458_Klein.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

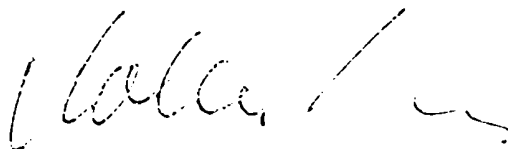
DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LAS PROBABILIDADES DE
TRANSICION DE LAS LINEAS ROTACIONALES EN LAS BANDAS
ULTRAVIOLETAS ($A^2\Sigma - X^2\Pi$) DEL RADICAL LIBRE DEL OH

- I. MEDICIONES ESPECTROSCOPICAS DE PLASMAS DE VAPOR DE AGUA CON ALTA RESOLUCION
LAS PROBABILIDADES DE TRANSICION OPTICAS PARA OH ($A^2\Sigma - X^2\Pi$)
DEVIACIONES DEL EQUILIBRIO TERMODINAMICO LOCAL
- II. PROCESOS DE INTERACCION Y OCCUPACION DE LOS NIVELES DE ENERGIA EN PLASMAS
DE ARCO DOMINADOS POR LA DIFUSION

Lothar Klein

Tesis presentada al Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de Buenos Aires para optar al título de Doctor en Química (Orientación Química Física).

24 de diciembre de 1971



Licenciado Lothar Klein

287 Schenck Avenue
Great Neck, N.Y. 11021 (EE.UU.)

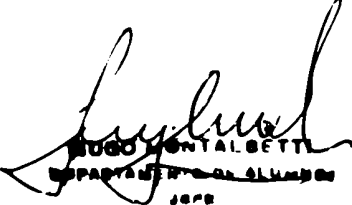
domicilio en la Argentina:
Gaspar Campos 1711
Vicente Lopez (Pcia. Bs.As.)



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Buenos Aires, 16 de marzo de 1973.-

En la fecha, la Subcomisión de Doctorado del Departamento de Físico-Química presentó el trabajo de Tesis del Licenciado Lothar KLEIN, a los efectos correspondientes.



HUGO FONTALSETTI
DEPARTAMENTO DE ALUMNOS
1973

Buenos Aires, 16 de marzo de 1973.-

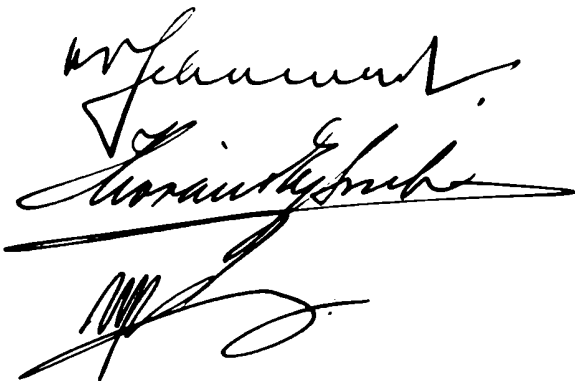
PASE al Jurado designado, a fin de que se sirva considerar la presente Tesis.



ENRIQUE JOSE CANTILO
SECRETARIO ACADEMICO

Buenos Aires, 16 de marzo de 1973.-

En la fecha, el Jurado designado procedió a considerar la Tesis presentada por el Licenciado LOTHAR KLEIN, resolviendo aceptarla.



Rec. N.º 1452

RESUMEN

La espectroscopía de orden elevado fué aplicada a mediciones cuantitativas de los espectros de plasmas de vapor de agua, generados en un arco confinado. Debido a la alta resolución espectral y espacial alcanzada en mediciones "end-on" (eje del arco paralelo al eje óptico del espectrómetro), los coeficientes de emisión y también de absorción correspondientes a regiones homogéneas del arco fueron obtenidos directamente de los espectros de líneas - hasta en los casos en que no se midió explícitamente la absorción. Así se pudo determinar la ocupación del estado superior e inferior para la transición. Del perfil de las líneas se obtuvo información concerniente al entorno de la partícula emisora. La densidad de electrones se dedujo del perfil de las alas de las líneas de Balmer ensanchadas por el efecto Stark. La temperatura del gas (temperatura cinética de las partículas pesadas en el plasma) fué obtenida de la anchura de las líneas rotacionales de OH, ensanchadas por el efecto Doppler, ya que se demostró que otros mecanismos de ensanchamiento pueden despreciarse para las líneas de bajo número cuántico rotacional. En estas mediciones el poder resolutivo del espectrómetro fué del orden de los 400,000.

Desviaciones significativas del equilibrio termodinámico local (ETL) fueron observadas en el arco de vapor de agua a presión reducida y también en la zona periférica de un arco de baja corriente a presión atmosférica, conteniendo un plasma de vapor de agua y argón. La ocupación de los niveles de energía de átomos decae rápidamente al incrementar el número cuántico principal, y la "temperatura de distribución" que caracteriza la ocupación de los niveles de energía altamente excitados, no sólo es mucho más baja que la temperatura de los electrones, sino también significativamente menor que la temperatura del gas. Por consiguiente, la excitación electrónica por colisión con átomos - lo que ha sido invocado anteriormente para explicar desviaciones del ETL en plasmas de baja densidad de electrones - no es un proceso relevante. Las observadas desviaciones del ETL ocurren debido a la falta de equipartición de energía cinética entre los electrones y las partículas pesadas en el plasma, y debido a la difusión de átomos y moléculas en el estado fundamental desde la periferia del arco hacia su centro y la difusión ambipolar de electrones e iones en el sentido opuesto. Basado en este mecanismo, se analizó a nivel microscópico y en forma cuantitativa los diferentes procesos de interacción en un plasma de hidrógeno. Se demuestra que la ocupación de los niveles de energía excitados es determinada en forma predominante por la excitación

escalonada, inducida por colisión con electrones libres. Se obtuvo una excelente correlación entre los valores medidos y los valores calculados para la densidad de los estados excitados del hidrógeno en el plasma de vapor de agua a presión reducida.

La ionización de los átomos y la disociación de las moléculas tales como el radical libre hidroxilo, ocurren por procesos similares en el plasma, aunque el segundo proceso es dominado por choques con partículas pesadas y la temperatura relevante es entonces la temperatura del gas. Una estrecha analogía existe entre la ocupación relativa de los niveles auto-ionizantes del oxígeno y la de los niveles predisociantes del OH, ya que ambas están afectadas por un proceso Auger de baja probabilidad, comparado con la excitación escalonada. Los niveles rotacionales y vibracionales inferiores del estado electrónico excitado $A^2\Sigma$ del OH están desacoplados del estado disociado por el mecanismo de excitación escalonada en conjunción con la cuasi-igualdad de las velocidades de transición. La ocupación relativa de estos niveles es, entonces, próxima a una distribución en equilibrio a la temperatura del gas, aunque la densidad total del estado $A^2\Sigma$ sea mayor que la densidad de equilibrio por varias órdenes de magnitud.

De las intensidades reducidas de las líneas rotacionales no-predisociadas, pertenecientes a diversas bandas del sistema $OH(A^2\Sigma - X^2\Pi)$, se obtuvieron gráficos de Boltzmann estrictamente lineales, aunque la pendiente no corresponde a la temperatura del gas. Esto se atribuye a que el momento de transición depende exponencialmente del término de energía rotacional. Los factores de corrección pertinentes fueron calculados y comparados con predicciones teóricas. Es conveniente, entonces, referir las intensidades de las líneas rotacionales al momento de transición (cuadrado del elemento de matriz para las transiciones del dipolo eléctrico) y expresarlas en términos de cuatro parámetros moleculares: a) una constante molecular formalmente equivalente a la parte radial del momento de transición para la molécula en el estado de vibración y rotación nulos, b) un factor de intensidad de banda o de Franck-Condon, c) un factor de intensidad de línea conteniendo los factores de Hoenl-London y la frecuencia de la línea, y d) el factor de corrección exponencial. Debido a la ambigüedad en asignar una frecuencia media a una banda, la representación de las intensidades de líneas rotacionales en términos de probabilidades de transición de banda, o de intensidades de oscilador de banda, no es apropiada.

RECONOCIMIENTOS

El trabajo experimental se realizó en los laboratorios de la Greyrad Corp., en Princeton, New Jersey, bajo contrato NAS 3-13424 con la National Aeronautics and Space Administration de los EE.UU, cuyo apoyo económico se agradece.

El espectrómetro de alta resolución fué contruido en colaboración con el Prof. H. J. Babrov de la Universidad de Indiana de los EE.UU., cuando ambos pertenecíamos a la Warner & Swasey Co. de Flushing, New York. El mecanismo de giro de la red fué diseñado por los Srs. W. L. Ronal y S. A. Dolin de la misma empresa.

El Sr. R. E. Thompson pasó los cálculos de la inversión de Abel y de la composición del plasma, al código de la computadora electrónica.

LISTA DE SIMBOLOS

a	constante de acoplamiento	
a(i)	razón de la ocupación de un nivel al valor de equilibrio	
A	área bajo la línea registrada	
A	peso atómico	
A(j,i)	probabilidad de transición espontánea	(s ⁻¹)
B(i,j)	fracción de los choques excitantes que son efectivos	
c	velocidad de la luz en el vacío	
d	largo de difusión	(cm)
E	intensidad del campo eléctrico aplicado	(V/cm)
E ₁	término de energía del nivel i	(cm ⁻¹)
E _H	potencial de ionización del hidrógeno	
E _∞	potencial de ionización	
f(i,j)	intensidad de oscilador (de absorción)	
f/No.	apertura numérica	
F(i,T)	ecuación de Saha para los átomos en el nivel i	
F(K)	término de energía rotacional	(cm ⁻¹)
F _o	intensidad normalizada del microcampo eléctrico	
g(i)	peso estadístico del nivel de energía i	
G(v)	término de energía vibracional	(cm ⁻¹)
h	constante de Planck	
hw	ancho medio (completo) de una línea	
i	número cuántico (principal)	
I	corriente eléctrica (A = Amp.)	
I(i,j)	parte de las velocidades específicas de excitación, que depende sólo de los números cuánticos principales de los dos niveles	
I _L	radiancia integrada de la línea	(W cm ⁻² sr ⁻¹)
I _λ	intensidad = radiancia espectral	(W cm ⁻² sr ⁻¹ μ ⁻¹)
j	número cuántico (principal)	
J	número cuántico del momento angular total	
k	constante de Boltzmann	
k'	coeficiente de absorción neta	(cm ⁻¹)
K	número cuántico del momento angular total excepto del spin	
K	constante de equilibrio	

L	longitud del camino óptico	(cm)
m	número cuántico magnético	
m	pendiente del gráfico de Boltzmann	("cm")
n_e	densidad de electrones	(cm ⁻³)
$n(i)$	ocupación del nivel de energía i	(cm ⁻³)
$n^*(i)$	ocupación de los estados degenerados de energía pertenecientes al nivel i	(cm ⁻³)
$n^*(\infty)$	ocupación del último estado ligado	(cm ⁻³)
N_i	concentración de iones	(cm ⁻³)
N_t	concentración total de partículas	(cm ⁻³)
N_L	radiancia integrada de una línea ópticamente delgada	(W cm ⁻² sr ⁻¹)
N_λ	radiancia espectral de una línea ópticamente delgada	(W cm ⁻² sr ⁻¹ μ)
p	paridad del nivel rotacional	
p	presión parcial	(atm)
p	factor de corrección exponencial	("cm")
p	protones libres	
P	presión	(atm)
P	Parte radial del momento de transición multiplicado por una constante	(s ⁻¹ μ ³)
$P_0(v', v'')$	factor de Franck-Condon	
q', q''	transición rotacional determinada	
Q	función de partición interna	
R	respuesta del sistema detector	
R	velocidad de reacción (cm ⁻³ s ⁻¹)	
$ R(j, i) ^2$	momento de transición	
S	función de rendimiento	(W cm ⁻² sr ⁻¹ μ ⁻¹)
S	número cuántico de la resultante del spin	
S	velocidad específica de la ionización ó recombinação colisional	
S(α)	parámetro del ensanchamiento por el efecto Stark	
S(K' J', K'', J'')	factor de Hoerl-London	
t	tiempo libre medio de un proceso elemental	(s)
T	temperatura	(K)
T_D	"temperatura de distribución"	(K)
T_e	temperatura (cinética) de los electrones	(K)
T_g	temperatura cinética de las partículas pesadas (temperatura del gas)	

$u(i,j)$	exponente del factor de Boltzmann	
v	número cuántico vibracional	
v	velocidad cuadrática media	
V	potencial	(V)
V_λ	señal registrada (intensidad relativa)	
X	velocidades específicas de excitación y de de-excitación colisionales	
y	intensidad reducida de una línea rotacional	
Z	función de partición total	
$\alpha(i)$	coeficiente de recombinación radiativa	($\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$)
α_λ	absorbancia	
ϵ	emisividad	
ϵ_λ	coeficiente de emisión	($\text{W cm}^{-3} \text{sr}^{-1} \mu^{-1}$)
λ	longitud de onda	($\mu; \text{\AA}; \text{m\AA} = 10^{-11} \text{cm}$)
λ	camino libre medio	(cm)
Λ	número cuántico de la resultante del momento angular orbital alrededor del eje internuclear	
ν	frecuencia	(s^{-1})
ξ	factor de corrección para la intensidad del continuo	
ρ_D	radio de Debye	(cm)
σ	sección de choque	(cm^2)
$[X]$	concentración de la especie de partícula X	(cm^{-3})

INDICES

cont	continuo
col	colisional
e	electrón
ef	efectivo
exc	excitación
Eq	equilibrio
rec	recombinación
rad	radiativo
o	referido al centro de la línea

INDICE		Pág.
Resumen		I
Reconocimientos		III
Lista de Símbolos		IV
1. INTRODUCCION		1
<u>1ª PARTE</u>		
2. TEORIA		
A. Mediciones cuasi-monocromáticas de la emisión y absorción de plasmas homogéneos		15
B. Las probabilidades de transición ópticas para las líneas rotacionales del sistema OH($A^2\Sigma - X^2\Pi$)		19
C. Composición de un plasma de vapor de agua en equilibrio		26
D. El método de Fowler-Milne en la espectroscopía de plasmas		27
3. APARATOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES		
A. Espectrómetro de barrido de alta resolución		29
B. Calibración de intensidad		33
C. El arco confinado		35
D. Alineación precisa del arco para el modo "end-on"		36
4. MEDICIONES EN EL MODO "SIDE-ON" Y LA INVERSION DE ABEL		40
5. MEDICIONES DIAGNOSTICAS EN EL MODO "END-ON"		
A. Selección del régimen del arco		42
B. Medición de la densidad de electrones		44
C. Medición de la ocupación de los niveles de energía atómicos		48
a) El arco de baja corriente a presión atmosférica		
b) El arco de alta corriente a presión reducida		
D. Mediciones cuasi-monocromáticas de la línea $Q_1-6(0,0)$ y de su satélite		54
E. Concentración del OH en el arco a presión reducida		59
6. MEDICION DE LAS BANDAS DEL OH EN EL ULTRAVIOLETA		
A. Parte experimental		62
B. Resultados para las ramas principales		63
C. Resultados para las ramas satélites		68
D. Las probabilidades de transición para OH($A^2\Sigma - X^2\Pi$)		70

2ª PARTE

	pág.
CINETICA DE LAS REACCIONES ELEMENTALES EN PLASMAS	73
ESPECIES ATOMICAS	
A. Jerarquía de los procesos elementales en un plasma de hidrógeno	76
B. Población de los niveles de energía del hidrógeno por excitación escalonada	80
C. Distribución de poblaciones de los niveles de energía del oxígeno	83
D. Ocupación de los niveles de energía en el límite de ionización	85
9. LOS MECANISMOS QUE CONDUCEN A UN ESTADO ESTACIONARIO DE DESEQUILIBRIO	
A. Difusión de átomos en el estado fundamental y difusión ambipolar de las partículas con carga eléctrica	87
B. Excitación electrónica por choque con partículas pesadas y distribución de velocidades no-maxwelliana de los electrones	91
C. Falta de equipartición de energía cinética entre los electrones y las partículas pesadas en el plasma	93
10. LAS ESPECIES MOLECULARES EN PLASMAS DOMINADOS POR LA DIFUSION	
A. Procesos de excitación	98
B. El equilibrio de disociación del OH y la prediscociación	100
11. EFECTO DEL PROCESO DE AUGER SOBRE LA OCUPACION DE NIVELES	103
CONCLUSIONES	104
Bibliografía	108
Figuras	110

1. INTRODUCCION

La energía necesaria para ionizar un gas es típicamente mil veces mayor que el calor de fusión o de vaporización para el mismo número de partículas, y es así que los plasmas que se observan naturalmente en la superficie de la Tierra sólo corresponden a fugaces fenómenos atmosféricos, como la descarga de un rayo o la onda de choque que acompaña a un meteorito atravesando la atmósfera a gran velocidad. Desde el punto de vista cósmico, sin embargo, debe considerarse este "cuarto estado" como el estado natural de la materia, ya que más del 99% de la materia dispersa en el Universo se halla en forma de plasma.

No es de extrañar entonces, que la moderna disciplina "espectroscopía del plasma" se originó con la idea concebida por el astrofísico alemán Unsoeld en las postrimerías de la Segunda Guerra Mundial de crear una "estrella" en el laboratorio. Los estudios del famoso grupo de la Universidad de Kiel se complementaron pronto con trabajos realizados en otros centros - prácticamente todos alemanes - entre los cuales cabe mencionar la Universidad Técnica de Munich, donde Maecker desarrolló el arco eléctrico confinado ("wall-stabilized arc").

Fué sólo después de Sputnik que la espectroscopía de plasmas se arraigó también en los Estados Unidos, impulsado principalmente por el interés en estudiar los plasmas generados por la entrada a la atmósfera de objetos a velocidades supersónicas - no todos tan inocentes como los meteoritos. Simultáneamente se vislumbraron posibilidades prácticas del plasma tales como su utilización en procesos químicos industriales, la conversión directa del calor de combustión en energía eléctrica mediante generadores magneto-hidrodinámicos y la fusión nuclear controlada como fuente de energía "limpia" y prácticamente inagotable.

Esto nos da la pauta de la enorme variedad en las propiedades del plasma dependiendo, en primer lugar, de su temperatura y densidad. El concepto que unifica a todos los plasmas es la preponderancia de efectos colectivos y el parámetro que da la medida de la interacción entre las partículas con carga eléctrica en el seno del plasma es el radio de Debye, que también aparece en la teoría de los electrolitos de Debye-Hueckel, familiar a los físicoquímicos.

Evaluando las constantes y para el caso más sencillo de tener sólo iones positivos con carga simple en el plasma, el radio de Debye está dado, aproximadamente, por

$$\rho_D \approx 5 \sqrt{T / n_e} \quad (\text{cm}) \quad (1-1)$$

dónde T es la temperatura en Kelvin, y n_e es el número de electrones libre por cm^3 . Para tener un plasma, se debe cumplir:

$$\rho_D \ll L, \quad (1-2)$$

siendo L una distancia característica del plasma. Se ve enseguida que gases ionizados de baja densidad de electrones pueden tratarse como plasmas cuando se considera la materia en espacios cósmicos, pero no así en el laboratorio.

Otra característica de los plasmas, relacionada con el criterio anterior, es la condición de cuasi-neutralidad; es decir en ausencia de fuertes campos eléctricos externos, el número de cargas negativas en un pequeño volumen del plasma es igual al número de cargas positivas. La difusión ambipolar en plasmas es consecuencia directa de esta condición. En un arco eléctrico confinado, por ejemplo, el plasma tiene simetría cilíndrica y el grado de ionización es generalmente mucho mayor en la zona axial que en la periferia. Las partículas cargadas difundirán entonces en el sentido del gradiente radial y - debido a su mayor velocidad térmica - los electrones migrarían mucho más rápidamente que los pesados iones. Esto sin embargo no sucede; los electrones son frenados por los elevados campos eléctricos inducidos en el plasma por una ínfima separación de cargas; electrones e iones migran juntos a una velocidad promediada, la velocidad de difusión ambipolar.

Plasmas útiles para la observación espectroscópica pueden generarse en el laboratorio por procesos equivalentes a los fenómenos atmosféricos mencionados (la descarga eléctrica energética de una chispa, la compresión de un gas en un tubo de choque electromagnético), pero la duración del plasma es también sumamente breve, típicamente del orden del millonésimo de segundo. Para obtener un plasma estacionario (es decir independiente del tiempo) hay que recurrir al calentamiento óhmico aprovechando la propiedad del plasma de ser buen conductor de la electricidad.

En los plasmas estacionarios, la presencia de pronunciados gradientes radiales de temperatura es inevitable, ya que no es posible confinar el arco con una pared sólida a la misma elevada temperatura. La temperatura del plasma generado en el arco aumenta con la energía eléctrica suministrada, pero para tener un estado estacionario, ésta debe equilibrarse con la energía disipada. Con excepción de los arcos a presión elevada, la pérdida de energía por radiación es insignificante comparado con los diversos mecanismos de conducción del calor. Llegamos así a la "paradoja del arco": Cuando mejor se enfría el arco por afuera, más se lo puede calentar por adentro.

La extracción de calor del arco es eficiente si se lo confina con un tubo de diámetro reducido, enfriado exteriormente con agua. Este tubo aparte de ser buen conductor del calor en dirección radial evidentemente debe ser mal conductor de la electricidad en sentido longitudinal. En la construcción ideada por Maecker, esto se consigue formando el tubo de confinamiento por una pila de arandelas de cobre separadas por una delgada capa aisladora. Posteriormente se introdujeron diversos refinamientos en esta configuración original, y el autor ha descrito en un trabajo anterior (23) un arco confinado modificado, apto para generar plasmas de arco a presión reducida.

La razón principal para confinar el arco es, sin embargo, conseguir su estabilización, es decir eliminar las fluctuaciones de la columna conductora y "enderezar el arco". Un arco bien estabilizado asume simetría cilíndrica y su eje (la zona central de temperatura máxima) es concéntrica con el tubo que lo confina. Esto es especialmente importante en mediciones "end-on" (a lo largo), donde la línea de mira del espectrómetro - el eje óptico del sistema - debe coincidir con una zona isotérmica del plasma. Como en la presente investigación se ha usado principalmente el modo "end-on", fué necesario verificar previamente que el arco realmente conforma a simetría cilíndrica (Véase Sección 3D).

En prácticamente todas las investigaciones anteriores, los espectros de plasmas de arco fueron obtenidos en el modo "side-on" (de costado) con el eje óptico perpendicular al eje del arco, que es también el modo usado en la espectroscopía de emisión común. La región del plasma "vista" por el espectrómetro es generalmente muy inhomogénea debido a los gradientes radiales de temperatura y el espectro obtenido, por sí solo, carece de utilidad para los fines de la espectroscopía cuantitativa.

Se recurre entonces al "barrido espacial", registrando los espectros a intervalos regulares mientras que el arco es trasladado con su eje paralelo a la ranura de entrada del espectrómetro. El conjunto de estas mediciones correspondientes a cuerdas paralelas de una sección del arco, nos da la "distribución lateral" de la intensidad de una línea. Mediante una técnica matemática, la inversión de Abel, la distribución lateral es transformada en la distribución radial, y se obtiene así por vía indirecta las intensidades de una línea emitidas por las zonas concéntricas isotérmicas del arco. En la Sección 4 del presente trabajo se comparan los datos espectrales obtenidos mediante la inversión de Abel de distribuciones laterales con los resultados de mediciones directas en el modo "end-on".

La auto-absorción de las líneas espectrales es generalmente insignificante en el modo "side-on", v.g. las líneas pueden considerarse "ópticamente delgadas". Mediante la inversión de Abel se obtiene entonces el coeficiente de emisión integrado de la línea correspondiente a un elemento de volumen isotérmico del plasma. Esta magnitud nos da directamente el producto de $n(j)$, la ocupación del nivel superior de la transición (v.g. la densidad numérica de partículas emisoras), y $A(j,i)$, la probabilidad de transición espontánea de Einstein (Ec. 2-11). Si por separado se ha podido determinar $n(j)$, la medición de la intensidad de una línea espectral ópticamente delgada conduce entonces a la determinación de su probabilidad de transición. Si se conoce la $A(j,i)$ y se mide la intensidad de la línea se puede resolver el problema inverso, v.g. determinar $n(j)$.

De entre todas las constantes de la naturaleza, las probabilidades de transición son las que se conocen con menor exactitud, y su determinación constituye uno de los fines más importantes de la espectroscopía cuantitativa. La técnica usada para medir las intensidades en unidades absolutas - particularmente difícil en el ultravioleta - se desarrolla en la Sección 3B. Aun extremando las precauciones, no se puede alcanzar una precisión mayor del 5%. La incertidumbre en el valor de $n(j)$ constituye, sin embargo, la principal fuente de error en la determinación experimental de las probabilidades de transición, ya que la ocupación de los niveles de energía debe inferirse en base a un "modelo de estado" para el plasma.

Si el plasma estaría en equilibrio termodinámico completo en el que cada proceso está exactamente equilibrado por el proceso inverso, el plasma tendría que emitir la radiación del cuerpo negro y esto desde luego no sucede (v.g. los fotones pueden escapar del plasma por falta de equilibrio entre los procesos de emisión y de absorción). Se ha postulado entonces la existencia de un "modelo de estado" tomado de la astrofísica y llamado estado de equilibrio termodinámico local (abreviado ETL en lo que sigue), basado en las siguientes premisas: Un balance detallado existe únicamente entre los procesos de colisión en el plasma, pero las velocidades de reacción pertinentes son mucho más rápidos que para los procesos radiativos equivalentes. Los procesos inducidos por choque inelástico entre las partículas pesadas en el plasma - átomos, iones, moléculas - pueden también despreciarse y sólo las colisiones con electrones libres son importantes. Éstos poseen una distribución maxwelliana de velocidades a la que se le puede asignar una temperatura cinética T_e . Bajo estas premisas, la concentración de las diferentes especies de partículas y la distribución de población de los niveles de energía son prácticamente idénticos a las que corresponden a un sistema en equilibrio termodinámico completo que tiene la misma densidad, temperatura T_e , y composición química que el plasma.

Se ve enseguida que plasmas que se encuentran en ETL son especialmente indicados para la determinación experimental de las probabilidades de transición porque se pueden usar entonces los conceptos de la mecánica estadística para calcular la ocupación de los niveles cuánticos con prescindencia de la naturaleza detallada de los mecanismos de interacción. Considerando las premisas en que se basa el modelo de ETL, se ve también que la densidad de electrones es básicamente el parámetro que determina si un plasma dado se encuentra en ETL o no. Es una circunstancia ciertamente afortunada que en los arcos de alta corriente a presión atmosférica - que son prácticamente los únicos que se han estudiado a fondo - la concentración de electrones es lo suficientemente elevada para mantener el plasma en ETL.

En trabajos anteriores la espectroscopía cuantitativa se usó para determinar las probabilidades de transición de líneas atómicas e iónicas solamente. La presente investigación se inició con la idea de aplicar el mismo método a las líneas de especies moleculares (o radicales libres) que aun son estables en plasmas de arco, y se usaron plasmas de vapor de agua generados en un arco confinado para medir las líneas rotacionales pertenecientes a las bandas ultravioletas del radical hidroxilo.

Debido a la cuantización de los estados de energía molecular correspondientes al movimiento periódico de los núcleos, las transiciones entre dos estados electrónicos de una molécula forman un sistema de bandas. En rigor, puede asignarse una probabilidad de transición o una magnitud equivalente - intensidad de oscilador o momento de transición ^{*}) - sólo a una línea rotacional individual. La representación de las probabilidades de transición de la multitud de líneas rotacionales pertenecientes a un sistema de bandas mediante una tabla de valores sería, sin embargo, engorroso desde el punto de vista práctico y poco satisfactorio desde el punto de vista teórico. En la Sección 2B se consideran las relaciones entre los momentos de transición para las líneas rotacionales de una banda y las diferentes bandas de un sistema, que pueden derivarse de presunciones teóricas y conducen esencialmente a la separación del momento de transición en varios factores.

Los conceptos: "probabilidad de transición de banda" o "intensidad de oscilador de banda" son ambíguos porque nos se puede asignar una única longitud de onda a una banda. Introducir una longitud de onda promedio implica asignar un factor de peso a cada línea rotacional, lo que llevaría a valores diferentes dependiendo de la distribución particular de la ocupación de niveles de energía rotacional que se considera.

A fin de simplificar las expresiones, no se ha usado en este trabajo la ocupación de niveles de energía, sino la ocupación de estados cuánticos, designada por la notación n^* . Si $n(i)$ es la densidad numérica de partículas en el nivel de energía i de peso estadístico $g(i)$, tenemos entonces:

$$n^*(i) = n(i) / g(i) \quad (1-3)$$

Para el caso de la espectroscopía cuantitativa de moléculas, al menos, la representación de las intensidades en términos de momentos de transición y ocupación de estados (debida a Condon y Shortley, Ref. 50) es ciertamente más conveniente que la representación usual en términos de probabilidades de transición y ocupación de niveles.

En la Sección 2C se ha calculado la composición de equilibrio de un plasma de vapor de agua a varias presiones como función de la temperatura. Si se verifica que el plasma efectivamente se encuentra en ETL, basta determinar experimentalmente la temperatura de una región isotérmica del plasma para inferir las

^{*}) cuadrado del elemento de matriz para la transición de dipolo eléctrico

probabilidades de transición de las intensidades de las líneas ópticamente delgadas emitidas por esta región del plasma. En principio, se puede usar una "línea termómetro" de probabilidad de transición conocida para determinar la temperatura del plasma. Sin embargo, como se argumenta en la Sección 2D (véase también la Ref. 1), el método de Fowler-Milne generalizado es preferible, y sobre un amplio rango de temperaturas se establece una relación bi-unívoca entre la intensidad de línea medida y la densidad numérica de las partículas emisoras calculada.

La parte más delicada al hacer espectroscopía cuantitativa es precisamente la verificación experimental de que el plasma se encuentra en ETL. Lo que se hace en trabajos cuidadosos es determinar la temperatura por varios métodos diferentes y establecer que realmente se obtiene el mismo valor. Un test importante consiste en calcular la concentración de electrones vía la ecuación de Saha y cotejarlo con el valor obtenido del perfil de las líneas de la serie de Balmer del hidrógeno, ya que este último método es independiente de la existencia de ETL.

Mientras la intensidad de una línea espectral nos da la densidad numérica de las partículas emisoras, del perfil de la línea obtenemos información del entorno de la partícula emisora. Dos características típicas de los espectros de plasmas evidencian la presencia de efectos colectivos en el plasma considerado como un sistema de partículas que interaccionan. En primer lugar, las líneas aparecen superpuestas a un continuo que puede ser de magnitud considerable. Esta radiación proviene principalmente de la recombinación radiativa de los iones y electrones, a la cual se suma la bremsstrahlung emitida por los electrones libres interaccionando con el campo eléctrico de los iones. La densidad de electrones de plasmas de los gases nobles puede determinarse en la práctica midiendo la intensidad del continuo (Ec. 5-5).

Las líneas espectrales, a su vez, aparecen ensanchadas debido al efecto Stark de los microcampos eléctricos actuando sobre los átomos que emiten. El estudio cuantitativo de este mecanismo constituye el tema predilecto de los teóricos en la materia, entre los cuales cabe mencionar en primer lugar al Profesor Griem de la Universidad de Maryland. La teoría de Griem del ensanchamiento de las líneas de la serie de Balmer ha sido ampliamente confirmada por mediciones

experimentales para $n_e > 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Falta la verificación experimental para densidades electrónicas menores, donde este método sería particularmente útil ya que en este ámbito - que incluye los plasmas usados en la presente investigación - no pueden usarse las relaciones de equilibrio para inferir n_e . Mis resultados indican que la teoría de Griem aun predice correctamente el perfil de las alas de la línea H_{γ} a una densidad de electrones del orden de $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. (Véase Sección 5B).

La interacción por choque elástico entre las partículas pesadas en el plasma conduce a una distribución maxwelliana de velocidades que se evidencia por el ensanchamiento de las líneas debido al efecto Doppler. Los diversos mecanismos de ensanchamiento se superponen en el plasma y el perfil de la línea medido experimentalmente es entonces una convolución de los diferentes perfiles, entre los cuales siempre hay que incluir la contribución por ensanchamiento instrumental ("función de ranura" = slit function). Como veremos, el problema se complica aun más, si las líneas no son ópticamente delgadas y se encuentran distorsionadas por la auto-absorción.

Evidentemente, es más conveniente usar aquellas líneas para el diagnóstico del plasma en que predomina un mecanismo de ensanchamiento, y esto ocurre para las líneas de la serie de Balmer donde el efecto Stark es muy pronunciado. En efecto, el ensanchamiento es más de mil veces mayor para H_{β} que para la línea Ar II 4348 Å, por ejemplo, cuyo factor de ensanchamiento se ha determinado en un experimento preliminar a la presente investigación y no concuerda con la teoría de Griem (Sección 3D).

El experimento citado demuestra la relativa facilidad con que puede determinarse el perfil de líneas angostas recurriendo a mediciones directas de plasmas homogéneos. Esta información no puede obtenerse en el modo "side-on"; sólo para líneas tan anchas como H_{β} es factible - aunque sumamente laborioso - efectuar mediciones cuasi-monocromáticas correspondientes a diferentes puntos del perfil de la línea e invertirlos separadamente a fin de reconstruir el perfil correspondiente a un elemento de volumen homogéneo del plasma. Aun tratándose de la medición de intensidades, el tiempo necesario para la adquisición y reducción de datos es sensiblemente más largo en el modo "side-on" que en el modo "end-on". Cuando son muchas las líneas a medir, como en la presente investigación, el modo "side-on" ya debe ser descartado por consideraciones prácticas.

Cabe preguntarse entonces, porqué el modo "end-on" es tan poco usado en la espectroscopía de plasmas. La dificultad reside en la distorsión de las líneas por la auto-absorción. Como la absorción crece exponencialmente con el camino óptico (Ec. 2-1), su efecto es mucho más pronunciado para las líneas emitidas en dirección del eje del plasma, cuyo largo es del orden de los 10 cm, que en dirección radial, donde el camino óptico es tan solo de unos pocos milímetros. El coeficiente de emisión sólo puede obtenerse de la intensidad de una línea ópticamente gruesa, si se mide conjuntamente también la absorción. En rigor, es decir sin involucrar suposiciones a-priori respecto del perfil de la línea, es necesario también que las mediciones de emisión y de absorción sean ambas "cuasi-monocromáticas".

Se introduce aquí el concepto de "cuasi-monocromaticidad" para denotar que el ancho de la banda espectral determinado por la resolución del espectrómetro, es sensiblemente menor que la anchura media de la línea y la distorsión instrumental del perfil de la línea es insignificante. Hay que hacer notar que este concepto no es sinónimo al de "alta resolución espectral". Así, por ejemplo, no pueden considerarse cuasi-monocromáticos los famosos trabajos del Profesor Rank de la Universidad del Estado de Pennsylvania, pionero de la alta resolución en espectrómetros de barrido, porque la situación en el infrarrojo es mucho menos favorable que en el ultravioleta/visible.

En este trabajo se usó un espectrómetro de barrido de cinco metros de distancia focal, construido en el laboratorio, que contiene una red "echelle" para alcanzar alta resolución a aberturas reducidas. Los detalles constructivos y los resultados obtenidos con este aparato se presentan con alguna extensión por que aparentemente es la primera vez que la espectrometría de orden elevado ha sido aplicada a mediciones cuantitativas de plasmas. Con una ranura de entrada de sólo 0,25 mm de alto y una abertura numérica tan pequeña como $f/120$ - para limitar el haz de luz interceptado por el espectrómetro al emitido por una región homogénea del plasma - se han obtenido espectros perfectamente "quietos" de las líneas rotacionales de OH en el ultravioleta cercano con un poder resolutivo práctico del orden de los 400,000 (Véase Fig. 16).

Para mediciones monocromáticas de plasmas homogéneos, la ecuación de transferencia radiativa tiene una solución analítica sencilla, y los datos de emisión y de absorción obtenidos pueden ser fácilmente interpretados en términos de los coeficientes de emisión y absorción en el seno del plasma. Se obtiene así el perfil del coeficiente de emisión (v.g. el perfil de la línea ópticamente delgada), y se puede determinar no sólo la ocupación del nivel superior para la transición sino también la ocupación del nivel inferior. Se demuestra primero teóricamente (Sección 2A) y luego también en la práctica (Sección 5D), que esta misma información puede obtenerse muchas veces en base a mediciones cuasi-monocromáticas en emisión solamente, sin necesidad de tener que medir experimentalmente también la absorción.

Al progresar la parte experimental de este trabajo, pronto se vió que el optimismo inicial con respecto a la situación de equilibrio en el arco carecía de fundamento. Como los observables espectroscópicos no pudieron ser correlacionados con el modelo de ETL, no era posible caracterizar el plasma con unos pocos parámetros - temperatura, presión, y composición química en condiciones standard. Evidentemente se tenía un plasma en un estado estacionario de desequilibrio, y el autor se vió enfrentado por un problema doble: el de caracterización y el de interpretación de este estado. El primero implicaba determinar experimentalmente en la forma más completa posible, la concentración de las diferentes especies de partículas (moléculas, átomos, iones) en el plasma y su distribución sobre los estados cuánticos. Luego, los diferentes procesos de interacción en el plasma debían analizarse a fin de aproximar el complejo estado del plasma por un modelo de estado simplificado y elucidar los mecanismos que conducen al estado de desequilibrio observado. Resuelto este problema, cabía preguntarse que conclusiones se podían extraer con respecto a las probabilidades de transición de las líneas rotacionales de OH.

Si se tiene presente que el medio óptico activo de un laser de gas de onda continua lo constituye precisamente un plasma en un estado estacionario de desequilibrio, es fácil percatarse de la significancia de desarrollar métodos diagnósticos aplicables al estudio cuantitativo de plasmas en desequilibrio. La información espectroscópica exhaustiva que se puede extraer de mediciones cuasi-monocromáticas en emisión y absorción - redundante en parte si el plasma se encuentra realmente en ETL - es importante en ausencia de equilibrio. Así se puede

determinar, como hemos visto, no sólo la densidad numérica de las partículas emisoras, sino también la de las partículas absorbedoras. Este último dato o es inaccesible por la técnica de emisión usual (cuando el nivel es metastable), o hace necesario recurrir a mediciones en el ultravioleta de vacío, que son notoriamente difíciles. Empero, la ocupación de los niveles de energía inferiores es muchas veces crucial para la interpretación del estado del plasma.

Los datos experimentales obtenidos en este trabajo se presentan en forma de un gráfico de $\log n^*(i)$ vs. $E(i)$, al que también se designa como "gráfico de Boltzmann" aunque esto no implica que su pendiente está necesariamente relacionada con la temperatura tomada en su sentido verdadero, v.g. termodinámico. En desequilibrio, la "temperatura de distribución" introducida al igualar formalmente la función de rendimiento y la función de Planck (Ec. 2-7), carece de sentido termodinámico, y sólo se usa como un parámetro conveniente para caracterizar la distribución de ocupación entre los niveles de energía.

En este trabajo se demuestra que la distribución de velocidades de electrones libres y de las partículas pesadas en el plasma de arco es a menudo aún maxwelliana cuando se observan desviaciones considerables del ETL, incluyendo la falta de equipartición de energía cinética entre electrones y partículas pesadas. Es correcto entonces hablar de una temperatura de los electrones T_e y de una temperatura del gas T_g . Sin embargo, el autor encuentra inapropiadas expresiones tales como temperatura rotacional, vibracional, o de excitación, que son de uso generalizado, porque se invoca un cuadro físico incorrecto.

Si las desviaciones del ETL no son muy pronunciadas (p.ej. en el arco a baja corriente y presión atmosférica), la ocupación de algunos niveles de energía electrónicos estará aproximadamente determinada por T_e y, equivalentemente, la de algunos niveles rotacionales por T_g , pero entonces el concepto de "temperatura de excitación" o de "temperatura rotacional" es redundante. Si las desviaciones del equilibrio son más graves, como sucede p.ej. en el arco a presión reducida, las "temperaturas de distribución" que caracterizan la ocupación de los niveles de energía correspondiendo a un determinado grado de libertad, difieren en general para los diferentes niveles de energía y también para las diferentes especies de partículas. En algunos casos, la temperatura de distribución es prácticamente constante sobre cierta gama de los niveles de energía, obteniéndose un gráfico de Boltzmann que es lineal por secciones.

Este efecto - evidentemente espúreo - es atribuido acá a una relación específica entre las velocidades de población y de depoblación de los niveles pertinentes, y es tratado en la Sección 10B en conexión con la observada linealidad del gráfico de Boltzmann para los niveles rotacionales predisociantes.

Para mejor ilustración del método empleado, se ha explicado en detalle como fueron obtenidos los gráficos de Boltzmann para el hidrógeno y oxígeno atómico. Los datos experimentales para las diferentes ramas de las bandas del OH fueron representados similarmente en "gráficos de Boltzmann aparentes". Se usa esta calificación porque la intensidad reducida que se representa en el eje de las ordenadas no es simplemente proporcional a la densidad numérica de las partículas emisoras, sino contiene también al factor que determina la dependencia del momento de transición del término de energía rotacional y cuyo valor se quiere establecer. En las Secciones 6D y 12 se trata la forma funcional de este factor y se establece esencialmente una cota superior para su magnitud.

- o -

En la Segunda Parte de este trabajo se interpretan las distribuciones de población observadas en términos de un modelo de estado teórico para el plasma. Los conceptos básicos que se usan en la teoría de las velocidades de reacción en plasmas están descriptas en la literatura (Véase Ref. 5, 6, y 8). Griem ha usado estimaciones teóricas para derivar criterios generales respecto de la validez del modelo de ETL para plasmas (4, 7). Bates et al. han obtenido la solución general para el estado estacionario, resolviendo el sistema de ecuaciones de las velocidades de reacción de un plasma de hidrógeno caracterizado por el modelo colisional-radiativo (8).

En este trabajo se procede por etapas, usando la información espectroscópica detallada de que se dispone, para establecer una correlación entre las deducciones teóricas y los datos experimentales pertinentes. Es fácil ver que los plasmas de vapor de agua son especialmente indicados para estudiar los efectos de un desequilibrio. Se han derivado conclusiones de validez general, usando como ejemplos representativos los dos regímenes investigados: (a) el plasma de vapor de agua en una matriz de argón, generado en un arco de baja corriente a presión atmosférica, y (b) el plasma de vapor de agua puro, generado en un arco de alta corriente a presión reducida.

Como primer paso, se trató de simplificar el complejo estado del plasma, estimando la importancia relativa (v.g. la jerarquía) de los diferentes procesos elementales que conducen a transiciones entre niveles de energía. El hidrógeno se eligió para estos cálculos de modelo por la simplicidad de su esquema de niveles de energía y porque las velocidades específicas de reacción ("rate coefficients") se conocen en forma aproximada al menos. Si la densidad numérica de átomos en el estado fundamental excede fuertemente la ocupación en equilibrio con electrones libres e iones, se demuestra que la población y depoblación de los niveles de energía superiores están determinados en forma predominante por el proceso de excitación escalonada inducida por colisión con electrones. Al aumentar el número cuántico principal, la ocupación de los niveles de energía decae rápidamente, lo que conduce a "temperaturas de distribución" progresivamente menores. Como estas "temperaturas" no tienen una relación inmediata con la temperatura de los electrones, esta última magnitud no puede determinarse en forma directa. (En cierto sentido, esta situación es justamente la opuesta a la que se deriva del modelo colisional-radiativo). El modelo de excitación escalonada se aplica luego al cálculo de la ocupación de los niveles de energía del hidrógeno en el arco de vapor de agua a presión reducida. La correlación con las magnitudes medidas es excelente.

Las desviaciones de equilibrio observados en la distribución sobre los niveles de energía del oxígeno y del hidroxilo pueden explicarse también, al menos en forma cualitativa, por esencialmente el mismo modelo, aunque los choques con partículas pesadas son más efectivas que colisiones con electrones, en inducir transiciones que involucran el movimiento de los núcleos (v.g. entre los estados de energía vibracional y rotacional). Los gráficos de Boltzmann respectivos son similares porque la ionización de los átomos de oxígeno, tanto como la disociación de las moléculas de OH , pueden ocurrir por un proceso de Auger.

En este estudio se demuestra la estrecha analogía existente entre la ionización por colisión con electrones y la disociación por colisión con partículas pesadas, y ambos procesos son dominados por la excitación escalonada. Es apropiado entonces caracterizar la ausencia de equilibrio entre estados ligados y estados ionizados - o disociados - en términos de la ocupación del último estado ligado. Este concepto es desarrollado en la Sección 7 con referencia al equilibrio de ionización-recombinación. Como la ecuación de Saha sólo es una forma especializada de la ley de acción de masas, se pueden aplicar idénticos argumentos al equilibrio de disociación.

El principio del balance detallado o de reversibilidad microscópica (9) es rigurosamente válido para las velocidades específicas de reacción para un determinado proceso y su inverso, pero no para el proceso en sí. De esta manera, si la probabilidad de procesos tales como: (a) la excitación de átomos o moléculas en el estado electrónico fundamental, (b) la recombinación del par electron-ión, o (c) la disociación de una molécula como OH, es sensiblemente menor que la probabilidad de un proceso irreversible - difusión - que ocurre simultáneamente, la concentración de las especies de partículas correspondientes en un elemento de volumen isotérmico del plasma puede apartarse considerablemente de su valor de equilibrio. Considerando el plasma como un sistema de partículas discretas, se usan conceptos tomados de la teoría cinética de los gases para estimar la influencia de los procesos de difusión y la falta de equipartición de energía cinética entre electrones y partículas pesadas. Se llega así a la conclusión de que estos dos mecanismos son los que, en última instancia, mantienen a plasmas de arco en un estado de desequilibrio estacionario.

2. TEORÍA

A. Mediciones cuasi-monocromáticas de la emisión y absorción de plasmas homogéneos

En ausencia de dispersión (scattering), la variación de la intensidad de un haz de luz monocromática de longitud de onda λ que incide sobre una **delgada** capa de plasma de espesor dx está dada por la diferencia entre la emisión espontánea (coeficiente de emisión ϵ_λ) del plasma y la absorción neta^{*}) (coeficiente de absorción neta k_λ'):

$$dI_\lambda(x) = \epsilon_\lambda(x) dx - k_\lambda'(x) I_\lambda(x) dx \quad (2-1)$$

Introduciendo la función de rendimiento ("source function", "Ergiebigkeit"):

$$S_\lambda(x) = \epsilon_\lambda(x) / k_\lambda'(x)$$

la Ec. 2-1, que es la ecuación de transferencia radiativa, puede escribirse:

$$dI_\lambda(x) = k_\lambda'(x) [S_\lambda(x) - I_\lambda(x)] dx \quad (2-2)$$

En un plasma homogéneo (p.ej. el arco confinado en mediciones "end-on"), la función de rendimiento y el coeficiente de absorción neta son independientes de la coordenada de posición: $S_\lambda(x) = S_\lambda$; $k_\lambda'(x) = k_\lambda'$. Con las condiciones de contorno para un plasma de longitud L :

$$I_\lambda(x \leq 0) = I_\lambda(0) \quad ; \quad I_\lambda(x \geq L) = I_\lambda(L)$$

la Ec. 2-2 puede integrarse fácilmente:

$$\begin{aligned} I_\lambda(L) &= S_\lambda [1 - \exp(-k_\lambda' L)] + I_\lambda(0) \exp(-k_\lambda' L) & (2-3) \\ &= I_\lambda^{Em} + I_\lambda^{Abs} \end{aligned}$$

*) absorción neta es igual a absorción menos emisión inducida. Ésta última es más apropiado considerarla absorción negativa.

En una medición de emisión: $I_{\lambda}(0) = 0$, y la magnitud que se mide es I_{λ}^{Em} . En la técnica usada aquí para las mediciones de absorción, la radiación proveniente de la fuente de fondo se modula selectivamente mediante un interruptor de haz ("chopper"). Por rectificación sincrónica de la señal de c.a. del detector, se puede medir entonces I_{λ}^{Abs} sin interferencia de la señal de c.c. debida a la emisión del plasma. $I_{\lambda}(0)$, la intensidad de la luz emitida por la fuente de fondo se determina independientemente y se obtiene así la absorbancia α_{λ} :

$$\alpha_{\lambda} = \frac{I_{\lambda}(0) - I_{\lambda}^{Abs}}{I_{\lambda}(0)} = [1 - \exp(-k_{\lambda}' L)] \quad (2-4)$$

Finalmente, una medición conjunta de emisión y absorción nos da la función de rendimiento:

$$S_{\lambda} = I_{\lambda}^{Em} / \alpha_{\lambda} \quad (2-5)$$

Si el plasma se halla en equilibrio termodinámico local, la función de rendimiento es igual a la función de Planck por la ley de Kirchhoff. S_{λ} es entonces constante para una línea, despreciando la pequeña variación de λ sobre el ancho de la línea. Esto también vale para plasmas dominados por procesos de colisión que están en desequilibrio (v.g. los perfiles del coeficiente de emisión y del coeficiente de absorción sobre la línea son idénticos), pero S está dado entonces por el principio del balance detallado como:

$$S(\text{línea}) = \frac{2 h c^2}{\lambda^5} \left[\frac{n^{*}(i)}{n^{*}(j)} - 1 \right]^{-1} \quad (2-6)$$

dónde $n^{*}(j)$ denota la ocupación del estado superior y $n^{*}(i)$ la del estado inferior para la transición (Véase Ec. 1-3). En situaciones de desequilibrio, se puede definir una "temperatura de distribución" T_D igualando formalmente la función de rendimiento y la función de Planck:

$$\exp \left[(E_j - E_i) / k T_D \right] = n^{*}(i) / n^{*}(j) \quad (2-7)$$

Debido a la cuasi-constancia de S sobre el ancho de la línea, se pueden usar instrumentos de baja resolución para determinar la temperatura de distribución, siempre que el ancho de la banda espectral sea el mismo en las mediciones de emisión y de absorción (10). Si las mediciones se hacen en condiciones cuasi-monocromáticas con un espectrómetro de alto poder resolutivo, de manera que se obtiene un registro del perfil verdadero de la línea (v.g. no distorsionado por efectos instrumentales), la radiancia espectral sobre la línea (v.g. el perfil de la línea ópticamente delgada correspondiente a la emisión espontánea) puede construirse punto-por-punto del registro en emisión del perfil de una línea ópticamente gruesa, ya que se tiene de las Ecs. 2-3,4,5:

$$N_{\lambda} = \epsilon L = \ln \left[\left(1 - \frac{I_{\lambda}^{Em}}{S} \right)^{-S} \right] = I_{\lambda}^{Em} \ln \left[(1 - \alpha_{\lambda})^{-1/\alpha_{\lambda}} \right] \quad (2-8)$$

Las probabilidades de transición establecen la conexión entre la integral de N_{λ} sobre la línea y la ocupación del nivel superior para la transición (Ec. 2-11). Bajo condiciones favorables, mediciones cuasi-monocromáticas de emisión y absorción nos dan entonces la ocupación de ambos, el nivel superior y el nivel inferior para la transición. La precisión de este método depende del valor para la absorbancia. Si la absorción es reducida, se recobra la aproximación "ópticamente delgado", ya que $N_{\lambda} \approx I_{\lambda}^{Em}$, para $\alpha_{\lambda} \rightarrow 0$. El otro caso límite está dado por una línea que es negra (v.g. totalmente auto-absorbida) en su centro, y en este caso sólo es posible determinar la temperatura de distribución ya que $N_{\lambda} \rightarrow \infty$, para $\alpha_{\lambda} \rightarrow 1$.

No es necesario barrer el perfil de la línea en ambos modos de medición, y tratándose de plasmas se puede obtener la función de rendimiento, determinando únicamente la absorbancia del centro de la línea. (La situación se invierte trabajando con llamas, donde consideraciones de ruido favorecen las mediciones de absorción). En ciertos casos es posible extraer la función de rendimiento de mediciones cuasi-monocromáticas en emisión solamente.

Considerese el caso de dos líneas adyacentes, de los cuales una es fuerte y la otra débil y cuyas intensidades de líneas relativas se conoce. Dado que el acoplamiento de Russel-Saunders es válido para los átomos livianos de interés para la espectroscopía de plasmas, es fácil encontrar multipletes atómicos para los cuales esta condición se cumple. El espectro de las bandas ultravioletas

del OH también es favorable debido a la presencia en la estructura rotacional de ramas principales y satélites, que forman pares de líneas convenientes. Sus intensidades relativas están dados por el factor de Hoenl-London. Si llamamos R a la razón de estos factores, entonces: $N'_0 = R N''_0$. La línea fuerte es auto-absorbida en el centro, si encontramos que $I'_0 < R I''_0$. (El tilde denota la línea fuerte, las comillas la línea débil)*). Suponiendo que la línea débil es ópticamente delgada ($I''_0 \approx N''_0$), se puede escribir entonces usando la Eq. 2-8:

$$R I''_0 / I'_0 = N'_0 / I'_0 = -1/\alpha'_0 \ln(1 - \alpha'_0) \quad (2-9)$$

Debe notarse que α'_0 puede ser directamente derivado de la razón I''_0 / I'_0 sólo cuando la medición se hace en condiciones cuasi-monocromáticas. Una vez que se ha encontrado α'_0 (p.ej. de un gráfico de la función dado en el lado derecho de la Ec. 2-9), se puede mejorar la precisión calculando ahora α''_0 e iterando. Sin embargo, esto es raramente necesario si se eligen líneas para las cuales $R > 10$. Como $\alpha_0 = I_0/S$, la temperatura de distribución que caracteriza la ocupación relativa de los dos niveles de energía se obtiene de inmediato.

Una vez determinada la función de rendimiento, el perfil experimental de I_λ puede convertirse en el perfil de N_λ usando la Ec. 2-8. Esto no es necesario, sin embargo, si sólo se desea obtener el ancho medio - u otro ancho fraccionario de la línea - debido a la condición que se obtiene de la misma ecuación:

$$I_{\lambda*} / I_0 = [1 - (1 - \alpha_0)^{1/n}] / \alpha_0 \quad ; \quad \text{donde } N_{\lambda*} \equiv N_0 / n \quad (2-10)$$

De esta manera se obtiene el ancho medio correspondiendo a N_λ , el perfil de la línea ópticamente delgada, midiendo directamente el ancho del perfil I_λ registrado, a la altura fraccionaria dada por la Ec. 2-10 con $n = 2$.

*) Aquí, y en lo que sigue se ha simplificado el subíndice λ_0 para el centro de la línea y se ha suprimido el superíndice de emisión.

B. Las probabilidades de transición ópticas para las líneas rotacionales del sistema CH(A²Σ - X²Π)

La radiancia espectral integrada de una línea ópticamente delgada, que corresponde a la transición del nivel de energía j al nivel de energía i, y es emitida por un plasma homogéneo de extensión L, está dada por:

$$N_L \Rightarrow \int_{\text{línea}} N_\lambda d\lambda = L \int_{\text{línea}} \xi_\lambda d\lambda = \frac{h\nu}{4\pi} L n(j) A(j,i) \quad (2-11)$$

en unidades de energía por segundo, por centímetro cuadrado, y por esterradián. n(j) es la densidad numérica de partículas emisoras en cm⁻³ y A(j,i) la probabilidad de transición espontánea de Einstein, en s⁻¹.

Considérese los niveles de energía i y j constituidos por un grupo de subniveles de energía i_r y j_s que se encuentran muy próximos entre sí. No es necesario que estos subniveles correspondan a estados degenerados de peso estadístico unitario, pero se supone que los subniveles j_s están tan juntos que su ocupación relativa está dada simplemente por su peso estadístico:

$$n(j_s) = n(j) g(j_s) / \sum_s g(j_s) \quad , \quad \text{entonces:} \quad (2-12)$$

$$N_L(j,i) = \sum_{s,r} N_L(j_s, i_r) = \frac{h\nu}{4\pi} L n(j) \sum_{s,r} g(j_s) A(j_s, i_r) / \sum_s g(j_s) \quad (2-13)$$

De las Ecs. 2-11 y 2-13 se deduce:

$$A(j,i) = \sum_{s,r} g(j_s) A(j_s, i_r) / \sum_s g(j_s) \quad (2-14)$$

Si los subniveles de energía j_s corresponden a verdaderos estados degenerados del nivel de energía j, entonces g(j_s) = 1 para todo s, y:

$$A(j,i) = \sum_{s,r} A(j_s, i_r) / g(j) \quad (2-15)$$

Las probabilidades de transición de dipolo eléctrico - que son las que se consideran aquí - están relacionadas con el cuadrado del elemento de matriz del momento dipolar (el momento de transición) por:

$$A(j,1) = \frac{64 \pi^4}{3 h \lambda^3} \sum_{s,r} |R(j_s,1_r)|^2 / g(j) \quad (2-16)$$

Debido a la estructura más complicada de moléculas, a menudo se han cometido errores al aplicar los conceptos precedentes a la espectroscopía molecular. Tatum ha examinado en detalle el marco conceptual para una correcta interpretación cuantitativa de las intensidades en los espectros de moléculas diatómicas (11).

Las bandas del OH en el ultravioleta pertenecen a una transición $2\Sigma^+ - 2\Pi_{inv}$. Las reglas de selección para J ($\Delta J = 0, \pm 1$, pero no: $J=0 \leftrightarrow J=0$) y para p (sólo hay combinaciones entre estados de diferente paridad) se obedecen estrictamente. Para el caso (b) de Hund se tiene también la regla de selección para K equivalente a la regla de selección para J. Las transiciones que satisfacen todas estas reglas de selección, forman las seis ramas principales de cada banda vibracional. Como el estado electrónico fundamental $X^2\Pi$ es intermedio entre los casos (a) y (b), las reglas de selección para K no son estrictas y son violadas por las seis ramas satélites débiles. El diagrama de los niveles de energía y las transiciones que corresponden a las 12 ramas de una banda se muestran en forma esquemática en la Fig. 1. Se ha usado la nomenclatura que corresponde al caso (b) de Hund para designar también los niveles de energía del estado electrónico fundamental. Aunque éste es un estado Π , el doblamiento de tipo Λ no conduce a líneas dobletes por la regla de selección $+\leftrightarrow-$ (Véase Fig. 1).

La radiancia espectral integrada de una línea rotacional está dada entonces, de acuerdo con la Ec. 2-11 por:

$$N_L(n'v'K'J', n''v''K''J'') = \frac{h c L}{4 \pi \lambda} n(n'v'K'J') A(n'v'K'J', n''v''K''J'') \quad (2-17)$$

n' y n'' en el índice designan al estado electrónico superior ($A^2\Sigma$) e inferior ($X^2\Pi$), respectivamente. Como la separación de niveles debida al spin es pequeña, puede usarse la Ec. 2-12 para relacionar la ocupación de cada subnivel J' con la ocupación del nivel rotacional K' correspondiente:

$$n(n'v'K'J') = n(n'v'K') \frac{2J' + 1}{(2S + 1)(2K' + 1)} \quad (2-18)$$

El número cuántico del spin S no lleva índice, por la regla de selección: $S' = S'' = S$. Como los subniveles J' no presentan doblamiento del tipo Λ , su peso estadístico es $2J' + 1$, y las probabilidades de transición en la Ec. 2-17 están dadas entonces por:

$$A(2,1) = A(n'v'K'J', n''v''K''J'') = \frac{64\pi^4}{3h\lambda^3} \sum_{m', m''} |R(n'v'K'J'm', n''v''K''J''m'')|^2 / (2J'+1) \quad (2-19)$$

de acuerdo a la Ec. 2-16. m designa al número cuántico magnético.

Basado en la aproximación de Born-Oppenheimer, se puede separar el elemento de matriz en una parte angular y una parte radial. La integración sobre las coordenadas rotacionales puede efectuarse, y se obtiene:

$$A(2,1) = \frac{64\pi^4}{3h\lambda^3} |R(n'v'J', n''v''J'')|^2 \frac{S(K'J', K''J'')}{(2J' + 1)} \quad (2-20)$$

Los factores de Hoenl-London obedecen las reglas de suma:

$$\sum_{K'', J''} S(K'J', K''J'') = 2J' + 1 \quad ; \quad \sum_{K', J'} S(K'J', K''J'') = 2J'' + 1 \quad (2-21)$$

Deben usarse con cautela a los factores de Hoenl-London dados en la literatura, porque a menudo la normalización no es correcta. Así los factores de HL para el OH dados por Dieke y Crosswhite (12) deben ser divididos por 8 para satisfacer las Ecs. 2-21. Los factores de HL dados en la Tabla 4 de la Ref. 12 también han sido calculados con el mismo valor promedio para la constante de acoplamiento ($\bar{a} = -7.55$). En la Fig. 2 se muestra la dependencia de a del número cuántico rotacional para el nivel $v = 0$ del estado electrónico fundamental y $K \leq 20$. Para valores mayores para K debe tomarse en cuenta la interacción magnética entre \vec{K} y \vec{S} , y entonces no es más válida la ecuación que se usó para este cómputo (Ec. 14 de la Ref. 12). Para las ramas fuertes, el incremento de a con K prácticamente no afecta los factores de HL, pero es importante para las ramas satélites (Véase la Tabla IX).

La validez de separar en varios factores al elemento de matriz de la Ec. 2-20:

$$|R(n'v'J', n''v''J'')| = \int \Psi'(v'J') R_e(r) \Psi''(v''J'') dr \quad (2-22)$$

a fin de asignar una probabilidad de transición a una banda y derivar factores de Franck-Condon para los diferentes bandas de un sistema, ha sido examinada críticamente por James (13) y por Anketell y Learner (14) con referencia especial a las bandas del hidroxilo. En general, R_e no puede ser reemplazado por un valor medio que pueda sacarse fuera de la integral, porque depende de la magnitud de la distancia internuclear (v.g. es una función de v y J). En segundo lugar - como se ha indicado en la Ec. 2-22 - las funciones de onda vibracionales también dependen de J si se considera el efecto de la interacción entre vibración y rotación.

Aunque en rigor los elementos de matriz serán entonces diferentes para cada línea rotacional, la dependencia de J puede considerarse un efecto de segundo orden. Es admisible en este caso representar al elemento de matriz por un factor que es constante para una determinada banda vibracional, y un factor de corrección que depende de la transición rotacional considerada:

$$|R(n'v'J', n''v''J'')|^2 = |\bar{R}(n'v', n''v'')|^2 T(J', J'') \quad (2-23)$$

Esta representación del elemento de matriz es útil sólo cuando $T(J', J'')$ puede ser aproximado por una expresión matemática sencilla conteniendo los números cuánticos rotacionales. Esta condición se cumple en el caso de las líneas rotacionales del OH, como se demuestra en la Sección 6D (Véase también el análisis de la Sección 12).

Formalmente puede definirse una probabilidad de transición media para una banda vibracional:

$$\bar{A}(n'v', n''v'') = \frac{64 \pi^4}{3 h \bar{\lambda}^3} |\bar{R}(n'v', n''v'')|^2 \quad (2-24)$$

Sin embargo, este concepto no es conveniente porque no es posible asignar una longitud de onda media $\bar{\lambda}$ a una banda sin usar un criterio arbitrario. Los mismos reparos se oponen al concepto equivalente: "intensidad de oscilador de banda".

En este trabajo se expresa la radiancia de una línea rotacional ópticamente delgada en términos de tres factores: (a) la ocupación de estado del nivel rotacional superior K' , (b) un "factor de probabilidad", definido más abajo, y (c) el "factor de intensidad de línea" (rotacional). Como se deduce de las Ecs. 2-17, 18, y 20:

$$N_L = \frac{hcL}{4\pi} n^*(n'v'K') P(n'v'J', n''v''J'') S(K'J', K''J'')/\lambda^4 \quad (2-25)$$

dónde la ocupación de estado (definido por la Ec. 1-3) está dada por:

$$n^*(n'v'K') = n(n'v'K'J'm') = \frac{n(n'v'K')}{(2S+1)(2K'+1)} \quad (2-26)$$

y el "factor de probabilidad" por:

$$P(n'v'J', n''v''J'') = \frac{64\pi^4}{3h} |R(n'v'J', n''v''J'')|^2 \quad (2-27)$$

El "factor de probabilidad" definido por la Ec. 2-27, es formalmente equivalente a una probabilidad de transición multiplicada por una longitud de onda elevada al cubo (compárese las Ecs. 2-24 y 2-27) y es introducido aquí porque ~~es~~ dimensionalmente es más conveniente que el cuadrado del elemento de matriz.

Generalmente se parte de la expresión clásica que involucra la intensidad de oscilador para relacionar el coeficiente de absorción integrado de una línea con la ocupación del nivel inferior para una transición (densidad numérica de partículas absorbedoras). Aquí se usa la función de rendimiento para establecer la relación existente entre las dos magnitudes obtenidas por una medición en absorción y en emisión, respectivamente:

$$\int_{\text{línea}} k'_\lambda d\lambda = S^{-1} \int_{\text{línea}} \xi_\lambda d\lambda = S^{-1} N_L/L \quad (2-28)$$

como se deduce de la definición de la función de rendimiento y de la invariancia de S sobre la línea (Véase la Sección 2A).

Sustituyendo las expresiones para S (Ec. 2-6) y para N_L (Ec. 2-25), se obtiene:

$$\int_{\text{línea}} k_{\lambda}^i d\lambda \approx \frac{1}{8\pi c} n^*(n''v''K'') P(n''v''J', n''v''J'') S(K''J', K''J'') \lambda = \int_{\text{línea}} k_{\lambda} d\lambda \quad (2-29)$$

La Ec. 2-29 contiene $n^*(n''v''K'')$ en lugar del factor correcto: $[n^*(n''v''K'') - n^*(n''v''K')]$ porque el término de energía electrónica para la transición CH ($A^2\Sigma - X^2\Pi$) es tan grande que en todas las situaciones de importancia práctica, la ocupación del estado inferior excede en varios órdenes de magnitud a la ocupación del estado superior, v.g. la emisión estimulada es insignificante comparada con la absorción.

Si el coeficiente de absorción integrado se relaciona con la ocupación del nivel (y la intensidad del oscilador), el doblamiento de tipo A de los subniveles del spin J'' debe ser tomado en cuenta:

$$n^*(n''v''K'') = n(n''v''K''J''p''m'') = \frac{n(n''v''K'')}{2(2S + 1)(2K'' + 1)} \quad (2-30)$$

Hace muchos años, Condon y Shortley (50) ya han demostrado la simetría a la que se llega, representando las intensidades y los coeficientes de absorción integrados de las líneas atómicas en términos de las ocupaciones de estado y los momentos de transición (que los autores citados llaman "intensidades de línea"), en vez de representarlos en términos de la ocupación de niveles y las probabilidades de transición (o intensidades de oscilador).

Se notará que la ocupación de niveles no es una magnitud conveniente al estudiar los plasmas que se encuentran en desequilibrio. Se usa entonces el gráfico de Boltzmann - v.g. la representación del logaritmo de la ocupación de estados vs. el término de energía - para analizar la densidad numérica de partículas en los diferentes niveles de energía. La pendiente de esta curva indica la "temperatura de distribución" (Ec. 2-6), que es un parámetro accesible a la determinación experimental. En la ecuación de acción de masas para plasmas en desequilibrio, se usan las ocupaciones de estado pertinentes y no las funciones de partición - que no están definidas - y la densidad total de partículas de la misma especie (Sección 8A).

Al considerar líneas atómicas, las dos representaciones involucran esencialmente sólo una cuestión de forma pero en el caso de líneas moleculares las Ecs. 2-25 y 2-29 - basadas en la representación de Condon y Shortley - son ciertamente más ventajosas. Aparte de la conveniencia práctica de evitarse las complicaciones debidas al doblamiento tipo Λ , la parte radial del momento de transición puede expresarse a menudo en la forma dada por la Ec. 2-23. El concepto de probabilidades de transición o intensidades de oscilador electrónicos que dependen de la longitud de onda (λ) tiene un carácter artificial.

En lo que sigue, se usará muchas veces una magnitud que es formalmente equivalente a la parte radial del momento de transición para la molécula que se encuentra en el estado fundamental de vibración y de rotación:

$$P_0^0 = P(A^2\Sigma, 0, 0; X^2II, 0, 1) \quad (2-31)$$

P_0^0 es esencialmente el "factor de probabilidad" correspondiente a las líneas P-1 de la banda (0,0). Bennet y Dalby han usado mediciones del tiempo de vida medio para inferir una "intensidad de oscilador de banda" para esta banda, dada como $f(0,0) = 8 \times 10^{-4}$. Basado en este valor, se puede estimar entonces que P_0^0 es del orden de $3,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \mu^3$.

C. Composición de un plasma de vapor de agua en equilibrio

En el rango de temperaturas que nos interesa (2000 - 6000 K), la ionización puede despreciarse y sólo es necesario considerar seis componentes de un plasma de vapor de agua. Expresando sus presiones parciales como:

$$p(\text{H}_2) = u ; p(\text{O}_2) = v ; p(\text{H}_2\text{O}) = w ; p(\text{OH}) = x ; p(\text{O}) = y ; p(\text{H}) = z ;$$

se puede escribir:

$$u v^{1/2} w^{-1} = K_1$$

$$x u^{1/2} w^{-1} = K_2$$

$$z u^{-1/2} = K_3$$

$$y v^{-1/2} = K_4$$

$$u + v + w + x + y + z = P$$

$$2u + z = 4v + x + 2y$$

La última ecuación deriva de la condición que la concentración total de átomos de hidrógeno debe ser el doble de la concentración de átomos de oxígeno.

Se usó una computadora electrónica para resolver este sistema de ecuaciones con respecto a las seis incógnitas, a varios valores para la presión y la temperatura. Se usaron dos conjuntos de datos de entrada, derivando las constantes de equilibrio $K_1 - K_4$, (a) de la composición de un plasma de vapor de agua a 1 atm, dada por Burhorn y Wienecke (16), y (b) de los datos compilados en las tablas del JANAF (17). Se notaron discrepancias considerables en los datos de salida para los dos cómputos, especialmente en lo que refiere al dato de mayor interés, la concentración de OH, llegando en algunos casos hasta a un 60%.

Se notó entonces que esta discrepancia se originaba en el valor usado para la constante de equilibrio que corresponde a la disociación del hidroxilo. Ya que en la Ref. 17 no se indican los datos básicos usados para la confección de las tablas, se recurrió al cálculo directo de la constante de equilibrio.

Para calcular $Q(\text{OH})$, la función de partición interna del OH, se partió del valor para su energía de disociación aceptado actualmente ($D_0 = 35.501 \text{ cm}^{-1}$) y se tomó en consideración la interacción entre vibración y rotación. Sin embargo, sobre el rango de temperaturas considerado, el pequeño crecimiento con la tempera-

ruta del factor de corrección para $Q(\text{OH})$ debido a la interacción entre vibración y rotación (Véase la Ec. 7-39 en la Ref. 18), es aproximadamente cancelado por un aumento correspondiente de $Q(\text{O})$. La contribución de los estados electrónicos excitados a la función de partición es también despreciable. $K_p(\text{OH})$ puede ser representado entonces por una expresión en forma cerrada, exacta dentro del 5% para $T < 6000 \text{ K}$. Con las presiones parciales en atm:

$$K_p(\text{OH}) = \frac{p(\text{O}) p(\text{H})}{p(\text{OH})} = 2.70 T^{3/2} (1 - 10^{-2231/T}) 10^{-22180/T} \quad (2-32)$$

Los coeficientes de equilibrio calculados con la Ec. 2-32 concuerdan con los valores tabulados en la Ref. 17 dentro del 1% a 3000 K y aun dentro del 8% a 6000 K. De esto se deduce que las tablas del JANAF son esencialmente correctas, mientras que los resultados dados en la Ref. 16 son erróneos. Tomando las constantes de equilibrio de las tablas del JANAF, se computó luego la composición de un plasma de vapor de agua en equilibrio (en pasos de 100 K) a los siguientes valores para la presión: 0.02; 0.03; 0.04; 0.05; y 1 atm. En las Figs. 3 y 4 se presentan gráficamente los resultados para 1 atm y 0.02 atm, respectivamente.

D. El método de Fowler-Milne en la espectroscopía de plasmas.

En plasmas en equilibrio, la fracción de la concentración total de partículas de una especie, que se encuentra en un estado excitado determinado, es una función monótona creciente de la temperatura. La concentración total de un radical libre como el hidroxilo aumenta inicialmente con la temperatura, pero luego disminuye al predominar el proceso de disociación en átomos. A temperaturas aun mayores, la pérdida por disociación también excede el crecimiento del factor de Boltzmann para estados excitados. En consecuencia, la densidad numérica de partículas emisoras en un determinado nivel de energía alcanza un valor máximo $n(\text{max})$ a una temperatura específica - la temperatura "normal" - a partir de la cual comienza a decrecer. Para plasmas en ETL de una dada composición química en condiciones standard, se puede calcular tanto $n(\text{max})$ como la temperatura normal. Si el plasma es ópticamente delgado, $n(\text{max})$ corresponde a un máximo de intensidad para las líneas que se originan en este nivel de energía. Esto cons-

tituye la base del método de Fowler-Milne, que Larenz (19) introdujo en la espectroscopía de plasmas. Si se ha podido medir las intensidades correspondientes a un amplio rango de temperaturas que abarca la temperatura normal, es posible establecer una relación bi-unívoca entre estas intensidades y la representación de $n(T)$ obtenida por cálculo. El método de Fowler-Milne es ventajoso porque no requiere un conocimiento previo de las probabilidades de transición para determinar la temperatura del plasma. En efecto, en condiciones favorables es posible determinar el valor de ambas magnitudes mediante el método citado.

En la práctica, se ha aplicado el método de Fowler-Milne para determinar el perfil de temperatura del arco, si la inversión de Abel de datos experimentales obtenidos en el modo "side-on" revelaba que el máximo de la distribución radial de intensidades no coincidía con el centro del arco. Sin embargo, si los datos experimentales son algo "ruidosos", es fácil ser confundido por un pico espúreo en la distribución y obtener temperaturas completamente erróneas. Este tipo de error está documentado en la literatura.

Las dificultades mencionadas se evitan en mediciones en el modo "end-on". Variando la corriente eléctrica suministrada, se varía la temperatura del arco mientras se observa directamente la intensidad de la línea que indica el registrador. Si es técnicamente posible suministrar la corriente necesaria para exceder la temperatura normal de la línea, se puede entonces ajustar la misma para que la intensidad de la línea sea máxima. Nótese también que este método ofrece la ventaja adicional con respecto al modo "side on" de trasladar la zona de observación de la periferia del arco - donde las mediciones son menos precisas - al centro del arco. Hay que precaverse, sin embargo, de usar una línea ópticamente delgada.

En la Fig. 5 se muestra la ocupación calculada de dos niveles rotacionales del OH. Sobre un amplio rango de temperaturas, la densidad numérica de partículas emisoras es prácticamente constante. Esto implica naturalmente que el método de Fowler-Milne no es lo suficientemente sensible en este caso para determinar la temperatura con precisión. Si uno está interesado en determinar las probabilidades de transición, el argumento se invierte; si la temperatura en el centro del arco es próxima a la temperatura normal, la intensidad de la línea será prácticamente constante para una sección relativamente amplia del arco e insensible a pequeñas fluctuaciones espúreas de temperatura.

3. APARATOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES

A. Espectrómetro de barrido de alta resolución

Las características de un espectrómetro adaptado a los constreñimientos del arco confinado, difieren bastante de los criterios tradicionales empleados en el diseño de espectrómetros comerciales. La distancia focal de estos instrumentos es relativamente corta comparado con las dimensiones de la red, pero en mediciones de arcos en el modo "end-on", por ejemplo, es necesario emplear aberturas numéricas del orden de $f/100$ a fin de interceptar únicamente el haz de luz emitido por una zona homogénea del plasma. Si el espectrómetro es de abertura grande, sólo una pequeña fracción del área de la red será iluminado, y esto aparte de ser poco económico también reduce considerablemente la resolución que se puede alcanzar. Estas mediciones también requieren diafragmas de campo muy estrechos, por lo cual la altura de la ranura de entrada es muy reducida, típicamente del orden de 0,25 mm. No es necesario entonces corregir la curvatura de la imagen, evitándose así un problema cuya solución es muy onerosa para espectrómetros de alta resolución con ranuras largas. Finalmente, no es posible proveer un sistema de lectura directa de la longitud de onda, si se usa la red en diferentes órdenes superiores. Se sacrifica así otro detalle costoso de los espectrómetros comerciales, ciertamente conveniente en trabajos de rutina, pero de poca significancia en trabajos de investigación.

El espectrómetro de Czerny-Turner construido en el laboratorio, fué diseñado específicamente para la espectroscopía de plasmas de alta resolución y sus parámetros ópticos - abertura numérica de $f/40$ y distancia focal de 5 metros - concuerdan con las características de nuestro arco confinado. Para trabajos en el ultravioleta cercano y el visible, se usa una red del tipo "echelle" de 600 líneas/mm con ángulo de incisión de 54° en órdenes superiores. Cuando la red está completamente iluminada, el poder resolutivo teórico a 3000 \AA en el noveno orden es 830.000, por ejemplo. El poder resolutivo práctico de un espectrómetro de barrido, sin embargo, no está entonces mas determinado por las características ópticas - lo que sería el caso para un espectrógrafo empleando registro fotográfico - sino más bien por la precisión mecánica del mecanismo de giro de la red.

Toda irregularidad en el movimiento de rotación de la red debe ser pequeña en la escala angular equivalente al máximo de resolución. Para el ejemplo citado (3000 \AA en el 9° orden), esto resulta ser un ángulo tan pequeño como $0,3$ segundos de arco.

El sistema de accionamiento de la red se basa en un diseño de Mc Cubbin et al. (20). Para barrer el espectro, se gira la red por el avance de un tornillo micrométrico de 50 mm , que empuja tangencialmente a un brazo de leva. Un resorte/^{enrollado} cuya fuerza de tiro es independiente del desplazamiento - montado rígidamente, mantiene apretado el brazo de leva contra una varilla que lleva plaquitas planas de cuarzo en ambos extremos. Bolillas de acero duro montados en el brazo de leva y en la punta del tornillo micrométrico apoyan sobre estas plaquitas de cuarzo.

Este mecanismo de giro "fino" provee un ángulo de rotación de 9° que abarca el "fulgor" ("blaze") de la red en órdenes superiores (v.g. el rango angular de máxima eficiencia de la red). Se usan motores eléctricos sincrónicos y un sistema de engranajes para obtener tres velocidades de barrido en la relación: $1:10:100$. La velocidad de giro más lenta es de 13 segundos de arco por minuto.*) Mediante un mecanismo de giro "grosero" accionado por un motor, se puede orientar la red a un ángulo determinado que se lee en un limbo graduado con vernier. Para determinar la longitud de onda con precisión, se recurre a la graduación del tornillo micrométrico y a líneas de referencia de longitud de onda conocida. Usando la técnica de órdenes múltiples superpuestos, se obtiene un número suficiente de marcadores de longitud de onda del espectro del arco de mercurio.

La placa de frente en la que están montadas las dos ranuras, el sistema de giro de la red, y los dos espejos de Czerny-Turnes están montados sobre un pesado perfil de hierro de 45 cm de ancho, a fin de mantener la rigidez del sistema. El sencillo expediente de emplazar este perfil en un lecho de arena, provee aislación contra las vibraciones mecánicas transmitidas por el piso. La cubierta del instrumento y la parte expuesta del perfil se forraron primero con espuma de uretano para la aislación térmica y luego con terciopelo de algodón negro para reducir al mínimo la dispersión de la luz ("scattering").

Un espejo plano accionado por un solenoide, se halla montado detrás de la ranura de salida, y el haz emergente puede ser dirigido a cualquiera de dos

*) A 3000 \AA en el 9° orden, esto corresponde a una velocidad de barrido de $0,13 \text{ \AA}/\text{min}$.

fotomultiplicadoras, lo que permite efectuar simultáneamente mediciones en un ámbito espectral ancho, sin necesidad de un intercambio de detectores. Para las mediciones a longitudes de onda más largas que 8000 \AA , que corresponden a órdenes bajos de la red (2° y 3°), se usa un tubo RCA 7102 (respuesta S-1), enfriado con nieve carbónica, y filtros de vidrio son adecuados para discriminar contra las órdenes superiores.

Para trabajos en el ultravioleta cercano y el visible se usa una fotomultiplicadora EMI 9558 QA con respuesta S-20 y ventana de cuarzo, especialmente seleccionada para baja corriente en el oscuro y alta sensibilidad del cátodo, conjuntamente con un simple monocromador de prisma de cuarzo del tipo Bunsen-Kirchhoff, para separar los órdenes. La lente colimadora y telescópica son también de cuarzo y están montados en tubos telescópicos graduados, de manera que se puede compensar las variaciones de la distancia focal con la longitud de onda. El ancho espectral definido por una ranura de ancho s en el plano focal, debe ser más angosto que el intervalo espectral libre en el orden usado. Si la red se usa en órdenes superiores cerca de su ángulo de incisión, s está entonces determinado por la condición:

$$s \leq \frac{2 D}{\lambda_{b1}} \lambda^2 \quad (3-1)$$

donde D es la dispersión lineal del monocromador de prisma y λ_{b1} es la longitud de onda del "fulgor" ("blaze wavelength") que corresponde al primer orden. (Para nuestra red: $\lambda_{b1} = 2,7 \mu$). Generalmente se usó una ranura mucho más angosta que requerido por la condición de la Ec. 3-1, a fin de reducir la luz espúrea.

En las condiciones de nuestras mediciones sólo se ilumina un pequeño área del cátodo de la fotomultiplicadora, y se usó un imán de enfoque de acuerdo a las recomendaciones de Knight et al. (21). Este sencillo expediente resultó ser bastante efectivo: el poder amplificador aumentó en un orden de magnitud y la relación señal-ruido en un factor mayor de tres. La señal proveniente de la fotomultiplicadora, modulada por un interruptor de haz de 1 KHz, es rectificadas sincrónicamente por un amplificador sintonizado y presentada en un registrador de cinta.

Una vez que el espectrómetro ha sido cuidadosamente alineado, el enfoque preciso del espejo de Czerny-Turner telescópico constituye el ajuste crítico del instrumento para llegar al máximo de resolución. Se usó un tubo de descarga de mercurio a baja presión como fuente y se ajustó el espejo para óptima nitidez de los componentes hiperfinos de la línea Hg I 5461 Å, observados visualmente en el plano de la ranura de salida con ayuda de un microscopio.

La estructura hiperfina de Hg I 4358 Å es más conveniente para controlar la resolución alcanzada. En la Fig. 6 se muestra un registro fotoeléctrico típico de esta línea, obtenido a la más baja velocidad de barrido y con una ranura de entrada de 4 mm de alto y 0,030 mm de ancho, a una abertura numérica de f/80. El poder resolutivo teórico en el 6° orden, con la red orientada a un ángulo de 51°40' e iluminada por un haz de f/80, es de 360,000, lo que corresponde a una resolución de 12 mÅ. En este caso se ha llegado a la resolución teórica porque el doblete, cuya separación es de 13 mÅ, está mejor resuelto que indicado por el criterio de Rayleigh. En la Fig. 7 se presenta gráficamente la posición de las líneas hiperfinas resueltas, medidas en el registro, como función del incremento en longitud de onda, y la dispersión calculada está indicada por una línea recta. La insignificante dispersión de puntos experimentales en este gráfico constituye la prueba de la uniformidad del movimiento de rotación de la red. En forma algo inesperada, se obtuvo casi la misma precisión cuando se barrió la línea en el sentido contrario (v.g. cuando el brazo de leva no es empujado, sino tirado por el resorte).

Después de haber usado intensivamente el instrumento durante varios meses, se notó una ligera degradación de la resolución y se notó que esto era debido al picado de las plaquitas de cuarzo. Éstas pueden reemplazarse rápidamente. Como el espectrómetro estaba emplazado a una distancia de sólo unos 50 metros de una activa vía de ferrocarril, se controló si había transmisión de las trepidaciones del piso. Sin embargo, al estar "sentado" sobre el piquete de una línea hiperfina de Hg I 4358 Å, no se registró ninguna variación de la señal en el momento que pasaba un tren a gran velocidad. Esto indica a las claras que las sencillas precauciones que se tomaron para aislar el espectrómetro de efectos sísmicos, son enteramente adecuadas.

En la Fig. 8 se muestra en forma esquemática la disposición experimental usada para las mediciones conjuntas de emisión y absorción. Típicamente se usó una ranura de entrada de 0,1 x 0,25 mm y una abertura numérica de f/100. El "cathode spot" (región de radiación intensa) de los arcos de xenon usados como fuente de fondo en las mediciones de absorción, no mantiene la requerida estabilidad espacial sobre dimensiones tan reducidas, y constantemente "camina". Los dos tipos de lámparas de xenon disponibles (Hanovia 491C39 y 959C98) adolecían del mismo defecto, por lo cual se supone que ésta es una característica propia de los arcos no-confinados. Por otro lado, la radiancia espectral en el ultravioleta de los arcos de xenón era demasiado baja para medir la absorción de las líneas fuertes del OH en condiciones cuasi-monocromáticas. Si hubiese estado disponible, otro arco confinado en argón, operado con alta corriente y a una presión del orden de 2 atm y usado en el modo "end-on", hubiera sido una fuente de fondo ideal para estas mediciones, debido a su mayor estabilidad y mayor intensidad en el UV.

Varios diafragmas aplicados al espejo M_2 - que enfoca la fuente sobre la ranura de entrada con poder amplificador unitario - fueron calibrados y luego usados como diafragmas de abertura. Se encontró que para una fuente uniforme, la señal era exactamente proporcional al área iluminada de M_2 . Para la calibración de intensidad en el UV era necesario recurrir a aberturas mayores que las usadas en las mediciones del arco.

B. Calibración de intensidad

Una lámpara de cinta de tungsteno de alta corriente, provista con una ventana de cuarzo (GE 30A/T24/13) fué usada como fuente standard para la calibración de intensidades. La temperatura de la cinta se determinó con un pirómetro óptico recientemente calibrado por el National Bureau of Standards de los EE.UU. Si T_{obs} es la temperatura medida en K, se obtiene la temperatura verdadera T_{verd} de la siguiente relación entre la radiancia del cuerpo negro y la radiancia de la lámpara de cinta de tungsteno a $\lambda_0 = 6530 \text{ \AA}$:

$$N_{BB}(T_{verd}, \lambda_0) = \epsilon_{ef} N_{SL}(T_{obs}, \lambda_0) \quad (3-2)$$

La emisividad efectiva está dada por la emisividad del tungsteno multiplicada por la transmitancia de la ventana de cuarzo:

$$\epsilon_{ef} = 0.92 \epsilon_W(T_{verd}, \lambda_0) \quad (3-3)$$

Usando la ley de Wien, que en este ámbito es exacta dentro del 0,1%, se obtiene entonces con $T^* = 10^{-3} T$:

$$1/T^*_{verd} = 1/T^*_{obs} + \log \epsilon_{ef} / 9.569 \quad (3-4)$$

Las Ecs. 3-2 y 3-4 fueron resueltas por iteración, usándose los gráficos de $\epsilon_W(T, \lambda)$ debidos a De Vos (22), los cuales tuvieron que ser extrapolados a 3000K. Los mismos gráficos se usaron también para calcular la radiancia de la lámpara de cinta de tungsteno, correspondientes a distintas longitudes de ondas.

Un transformador de reducción conectado a la red a través de un estabilizador de voltaje, suministraba corriente alterna a la lámpara. Esta simple fuente de alimentación era adecuada, ya que las excursiones en temperatura de un valor $T_{verd} = 3012$ K promedio, resultaron ser menores que 5K. Esto es sólo un poco mayor que la precisión alcanzable en la lectura del pirómetro. Se operó a la mayor temperatura permitida para la lámpara de cinta de tungsteno, a fin de incrementar la radiancia en el UV. Se disponía de un arco de carbón que fué probado pero finalmente descartado, porque la radiancia medida en el ultravioleta - la única región espectral donde su uso ofrecía ventajas - excedía el valor calculado (basado en una comparación con la lámpara de cinta), lo que se atribuye a la interferencia por bandas del CN.

Debido a que la intensidad de la lámpara de cinta es mucho menor en el UV que a longitudes de onda más largas, la luz espúrea constituye un serio problema para calibraciones precisas en el ámbito espectral de las bandas del OH. En mi espectrómetro, luz espúrea de intensidad significativa sólo puede provenir de órdenes superpuestos. Como se conoce así su longitud de onda, se puede determinar su magnitud con filtros adecuados. Se verificó que la luz espúrea proviene de la dispersión ("scattering") por los componentes ópticos del separador de órdenes, ya que su magnitud era proporcional al ancho de la ranura de salida del mismo.

Al trabajar en el UV, se redujo así la luz espúrea, usando ranuras más estrechas que las fijadas por la condición de la Ec. 3-1. Supletoriamente se usó también un filtro de vidrio con una banda de paso ancha en el UV y un corte cerca de los 4100 Å (Corning 7-54). Se determinó que con estas precauciones, la luz espúrea residual a 2810 Å (la longitud de onda más corta de las mediciones hechas en esta investigación) era inferior a un 5%, lo que se considera un nivel aceptable.

Un problema de luz espúrea apareció nuevamente en el infrarrojo cerca del límite del rango útil de una fotomultiplicadora con respuesta 3-20, causado en este caso por el descenso de la eficiencia cuántica del detector. Esta luz espúrea pudo ser eliminada fácilmente recurriendo a filtros de vidrio con corte en el visible.

C. El arco confinado

En trabajos anteriores se desarrolló un arco confinado, que incorpora algunos detalles nuevos en su diseño. Permite trabajar a presión reducida, y se puede estudiar gases que anteriormente era difícil mantener en un estado estable, como por ejemplo plasmas de vapor de agua. Este aparato ha sido descrito antes (23). Se modificaron los segmentos de cobre que forman el tubo del arco, para reducir el diámetro de éste de 6,3 a 4 mm. Esto resultó ser necesario para estabilizar la columna del arco, la cual se contrae a corrientes de arco más bajas, siendo este efecto especialmente pronunciado para gases moleculares. Por medio de cables aislados conectados a las placas terminales de las secciones de arco que enfrentan los electrodos, se pudo determinar la intensidad del campo eléctrico en la columna del arco (Véase Sección 9C).

Al usarse una fuente de poder con una característica U-I decreciente, sólo es posible mantener un arco estable, si la pendiente de la característica U-I de la carga (arco + resistencia R en serie) es positiva, con la condición de contorno que la caída total de potencial no puede exceder el potencial de circuito abierto:

$$\frac{dU_T}{dI} = \frac{dU_A}{dI} + R + I \frac{dR}{dI} > 0 \quad ; \quad U_A + I R < U_{CA} \quad (3-5)$$

Con nuestra batería de rectificadoras Miller se obtiene un arco muy estable a valores elevados para la corriente, porque entonces la característica U-I del arco es positiva. A baja corriente, la pendiente se hace negativa y debe incluirse una resistencia en serie en el circuito, pero la estabilización del arco a 4 Amp, con una resistencia enfriada por agua ($dR/dI = 0$) resultaba crítica. La estabilidad del arco mejoró notablemente al recurrir a una batería de lámparas incandescentes como una resistencia en serie "dinámica" ($dR/dI > 0$). Así, por ejemplo, la intensidad de Ar I 4300 Å se mantuvo constante dentro del 1% durante una serie de mediciones, y la reproducibilidad de la intensidad era del orden del 3%, cuando la corriente del arco era ajustada al mismo valor. Con este simple stratagema se consiguió así mantener una estabilidad del arco que no es inferior a la que se obtiene recurriendo a elaborados sistemas de control basados en la realimentación ("feedback").

D. Alineación precisa del arco para el modo "end-on".

En el modo "end-on", el eje del arco debe estar alineado exactamente paralelo al eje óptico del sistema, para que el espectrómetro "vea" una zona homogénea del arco cuando se limita el campo y la abertura con diafragmas apropiados. Esto se consiguió con la ayuda de un pequeño laser montado detrás de la ranura de salida. La prueba del alineamiento correcto del arco se obtiene de una comparación de los resultados de mediciones "end-on" con los datos invertidos equivalentes, que se derivan de una medición conjunta en el modo "side-on" (23). Como este test es bastante laborioso, se recurrió a un método diferente que requiere mediciones en el modo "end-on" únicamente.

El arco trabaja con argón a presión atmosférica, el espectrómetro está enfocado al centro del arco, y se mide la intensidad de una línea iónica - p.ej. Ar II 4348 - y la del continuo adyacente, para tres valores para la corriente del arco, por ejemplo. La auto-absorción es tan reducida que puede despreciarse. Partiendo de la composición de equilibrio calculada para un plasma de argón a 1 atm, se obtienen tres gráficos que representan, en función de la temperatura: (a) la radiancia integrada de Ar II 4348 Å, (b) la radiancia espectral del continuo a 4350 Å (ambos para un camino óptico unitario); y (c) la razón de las dos magnitudes anteriores.

La razón de las señales respectivas puede usarse directamente para obtener la temperatura del gráfico (c). No es necesaria siquiera una calibración relativa de intensidades, porque la respuesta del instrumento no varía en el pequeño intervalo de longitudes de onda. Nótese además que la temperatura derivada de la razón de dos intensidades es independiente del camino óptico. Una vez determinada la temperatura, se usan los gráficos (a) y (b) para determinar L^* , el camino óptico efectivo, de las intensidades medidas (en unidades absolutas de radiancia). En la Tabla I se presentan resultados típicos de estas mediciones:

TABLA I

TEMPERATURA DEL NUCLEO Y CAMINOS OPTICOS EFECTIVOS PARA UN ARCO DE ARGON A 1 ATM

I (Amp)	T (K)	$L^*(Ar II)$ (cm)	$L^*(cont)$ (cm)	T (24) (K)
35	11.950	10,9	10,7	11.640
50	12.750	11,2	10,7	12,320
75	13.500	13,5	13,8	13.230

A una dada presión y composición química del plasma, la temperatura del núcleo de un arco confinado (v.g. la temperatura máxima correspondiente a la zona axial), es una función unívoca de su diámetro. Nuestros resultados pueden entonces cotejarse con los datos equivalentes obtenidos por Bues et al. (24) con un arco confinado de prácticamente la misma dimensión relevante (el diámetro del arco era 4,10 mm en la Ref. 24 y 3,97 mm para estas mediciones). La concordancia entre las dos series de temperaturas (véase Tabla I), mejora aún, si se efectúan las correcciones correspondientes a la pequeña diferencia de diámetros.

Nótese también la concordancia entre los caminos ópticos efectivos y las dimensiones geométricas del arco, que eran de 10,7 cm para la longitud del tubo del arco y de 14,8 cm para la longitud total del arco (distancia entre electrodos). Las mediciones son lo suficientemente precisas para hacer resaltar el hecho de que a corriente elevada, el núcleo caliente del arco se extiende más allá del tubo confinador, abarcando parte de la cámara de los electrodos.

Basándose en estos resultados, se llega a las siguientes conclusiones:

- (a) El plasma de arco se encuentra en equilibrio termodinámico local.
- (b) Se usaron los valores correctos para la probabilidad de transición de Ar II 4348 Å - $A(j,1) = 1.37 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ - y para la representación de la intensidad del continuo (Ec. 5-5).
- (c) La calibración de las radiancias absolutas no está afectada por errores sistemáticos significativos.
- (d) El eje del arco coincide con el eje óptico del sistema.
- (e) Los diafragmas de campo y de abertura usados, efectivamente limitan el haz de luz interceptado por el detector al haz emitido por una región homogénea del plasma, v.g. el "núcleo" del arco.

Una concordancia fortuita parece improbable en vista de la gama relativamente amplia de temperaturas cubierta por las tres mediciones conjuntas, y del efecto diferente que tiene una variación de temperatura sobre las intensidades respectivas: Cuando se aumenta la corriente suministrada al arco de 35 a 75 Amp., el factor de incremento es aproximadamente 20 para la intensidad de Ar II 4348, y sólo 4 para la intensidad del continuo.

Como comprobación final, se recurrió a una medición del perfil de la línea iónica en condiciones cuasi-monocromáticas, a fin de determinar experimentalmente su constante de ensanchamiento debido al efecto Stark;

TABLA II

PARAMETRO DE ENSANCHAMIENTO (EFECTO STARK) PARA Ar II 4348 Å

I (Amp)	T (K)	$n_e \times 10^{-16}$ (cm^{-3})	$\Delta\lambda_T$ (mÅ)	F	$\Delta\lambda_S$ (mÅ)	$\Delta\lambda_S/n_e \times 10^{-16}$
35	11.950	6,33	163	0,87	142	22,4
50	12.750	9,54	231	0,93	215	22,5
75	13.500	12,8	302	0,96	290	22,6

El perfil registrado es una convolución de tres perfiles debidos a los distintos mecanismos de ensanchamiento, cuyos efectos se superponen: uno es aproximadamente lorentziano (ensanchamiento por efecto Stark), los otros dos son gaussianos (ensanchamiento por efecto Doppler e instrumental). El ancho medio del perfil de Doppler se dedujo de la temperatura conocida y el ensanchamiento instrumental se obtuvo experimentalmente de un registro de la estructura fina de Hg I 4358 Å. Esta línea fué barrida en la misma disposición instrumental (v.g. los valores para el orden de la red, el ancho de ranura, y la abertura numérica fueron los mismos). Basado en el perfil de Voigt, se pudo calcular entonces un factor de corrección F que permite deducir $\Delta\lambda_S$ de $\Delta\lambda_T$, el ancho medio del perfil registrado. Como F difiere poco de la unidad, la corrección debida a los otros dos mecanismos de ensanchamiento no afecta sensiblemente a la precisión con la que se determina $\Delta\lambda_S$.

El parámetro de ensanchamiento debido al efecto Stark se obtiene dividiendo a $\Delta\lambda_S$ por la densidad de electrones calculada para un plasma de argon en equilibrio a 1 atm de presión y la temperatura dada. Los resultados aparecen en la última columna de la Tabla II, convenientemente normalizados para $n_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. De acuerdo a la teoría, el parámetro de ensanchamiento es prácticamente constante (v.g. una función de n_e únicamente) exhibiendo sólo un pequeño incremento al aumentar la temperatura. Esto concuerda con el resultado obtenido.

Actualmente no se dispone de valores experimentales precisos para el parámetro de ensanchamiento de Stark para esta línea iónica del argón. Sólo se deduce del trabajo de otros investigadores, que el valor calculado por Griem es probablemente demasiado bajo en un factor del orden de tres. El parámetro de ensanchamiento obtenido en este experimento es 3.8 veces mayor que el valor dado por Griem (4).

Los resultados obtenidos no solo corroboran la validez del método usado en esta investigación, sino demuestran también que mediante la técnica basada en mediciones cuasi-monocromáticas de plasmas homogéneos y estacionarios (v.g. independientes del tiempo), es posible obtener datos importantes con mayor precisión y con menos trabajo que por las técnicas usadas anteriormente.

4. MEDICIONES EN EL MODO "SIDE-ON" Y LA INVERSION DE ABEL

El arco fué montado con su eje paralelo a la ranura de entrada, y barrido espacialmente en la sección que corresponde a la ventana del medio (23). Se usó un arco en vapor de agua a presión reducida para obtener la distribución lateral de las intensidades correspondientes a las líneas P_1-2 (0,0) y R_1-20 (0,0). Es conveniente usar la razón de las intensidades de estas dos líneas adyacentes para determinar la temperatura, debido a la separación relativamente grande entre los dos niveles de energía superiores y porque las intensidades de estas dos líneas son comparables en el intervalo de temperaturas de estas mediciones. De esta manera se reducen los errores debidos a una posible auto-absorción. Se usaron los factores de Hoenl-London como probabilidades de transición relativas, lo que no es enteramente correcto (véase Sección 6D), pero el pequeño error absoluto que resulta en las temperaturas deducidas, carece de importancia en este contexto.

El centro de la distribución lateral se determinó como sigue: En un experimento previo se determinó la distribución lateral de intensidades del continuo a 3083 \AA , emitido por un arco de argón a 1 atm de presión. El centro se encuentra "doblado" este perfil, que es estrecho y bastante simétrico. Las distribuciones laterales de intensidades correspondientes a las líneas rotacionales, obtenidas luego, son más anchas por la expansión del arco a presión reducida, y exhiben una ligera asimetría. Esto dificulta la determinación del centro de distribución. Si estos perfiles se doblan de tal manera que las alas se superponen, los centros coinciden con el centro determinado para la medición del plasma de argón. Como éste también es el criterio usado por otros investigadores, se determinó el centro "doblado" el perfil de la manera indicada.

Cada mitad de una distribución lateral se dividió en 20 zonas iguales, que corresponden a incrementos de 0,2 mm. La resolución espacial de estas mediciones - determinada por el ancho de la ranura de entrada - era de 0,1 mm. Para convertir las distribuciones laterales en distribuciones radiales, se usaron dos métodos numéricos para la inversión de Abel: Uno es debido a Bockasten (25) y el otro a Barr (26). Las multiplicaciones de matrices se efectuaron con una computadora IBM 360.

En las Figs. 9 y 10 se muestran los resultados obtenidos para un arco de vapor de agua a 50 Amps. y 22 Torr. En la Fig. 9 se indica la distribución radial del coeficiente de emisión integrado para la línea R_1-20 , obtenida partiendo de los mismos datos experimentales y aplicando el método de Barr y el de Bockasten. Usando esta distribución conjuntamente con la distribución equivalente para la línea P_1-2 , se obtuvo el perfil radial de temperaturas (Fig. 10). Se notará que el método de Barr conduce a una distribución lisa, mientras que el otro método conduce a una dispersión considerable en los datos obtenidos. Esto se atribuye principalmente a que en el método de Bockasten no se incorpora un esquema para alisar los datos experimentales (Barr recurre al método de los cuadrados mínimos). También hay que considerar que Bockasten ajusta los datos experimentales a una expresión analítica que no reproduce bien los puntos de pendiente nula. En efecto, las divergencias son mayores para el centro de la distribución y para el máximo lateral, los cuales son precisamente las zonas del arco de mayor interés.

Debido a la presencia de un máximo pronunciado fuera del centro del arco - una situación que no se encuentra en el caso de las líneas atómicas comúnmente usadas en la espectroscopía de arcos - nuestras mediciones son especialmente indicadas para un cotejo de los resultados que se obtienen con los distintos métodos numéricos para la inversión de Abel. También es posible una comparación directa con los resultados de una medición del mismo arco en el modo "end-on".

El arco fué montado nuevamente en el modo "end-on" y alineado con el eje óptico del sistema. Barriando espacialmente al arco a lo largo de su diámetro horizontal, se registraron las intensidades de las mismas líneas en intervalos de 0,25 mm. Las dimensiones de la ranura de entrada eran 0,1 mm de ancho y 0,25 mm de alto, y la abertura numérica del haz se redujo a $f/300$. De esta manera el espectrómetro "veía" un elemento de área del orden de $0,1 \text{ mm}^2$. Como esto es menos que el 1% del área total de una sección del arco, estas mediciones pueden considerarse como de "alta resolución espacial".

En la Fig. 11 se muestramos típicas distribuciones obtenidas. Estas mediciones no sólo corroboran el hecho de que el arco asume simetría cilíndrica, sino también concuerdan básicamente con la distribución radial de intensidades que se obtuvo por vía indirecta en el modo "side-on" (Fig. 9). El pequeño desplazamiento de los picos de intensidad hacia la periferia, que se nota en este gráfico, es

consecuencia de la expansión del arco - muy notable a presión reducida - en el pequeño espacio libre entre dos secciones del arco, que se deja para poder observar el arco de costado.

Aun con estas salvedades, hay que reconocer que la concordancia entre el perfil radial de temperatura obtenido en el modo "end-on" (Fig. 12) y derivado de mediciones "side-on" (Fig. 10) no es tan buena como podía esperarse. Se le da más peso a los resultados del modo "end-on", porque en este experimento las dos líneas se midieron conjuntamente para cada posición del arco, mientras que en el modo "side-on" por razones de conveniencia, se obtuvieron las dos distribuciones laterales de intensidad por separado. Las mayores temperaturas obtenidas se atribuyen a un incremento espúreo de las intensidades de la línea R_1-20 debido a un pequeño aumento en la expansión del arco.

5. MEDICIONES DIAGNOSTICAS EN EL MODO "END-ON"

A. Selección del régimen del arco

En todas las mediciones, circulaba argón puro como gas "buffer" por las cámaras de los electrodos, mientras el "gas experimental" era admitido al arco confinado propiamente dicho (23). En las mediciones a presión atmosférica, se usó argón saturado con vapor de agua a temperatura ambiente, como gas experimental, obtenido por burbujeo de argón puro a través de una columna de 150 cm de alto llena de agua y empaquetada con esponja de alambre fino. Se observó el registro de la intensidad de una línea rotacional fuerte, mientras la corriente eléctrica suministrada era disminuida por pasos. La línea Q_1-6 (0,0) sólo era **medible** a partir de los 10 Amps., y su intensidad aumentó rápidamente al decrecer la corriente eléctrica, mientras que el efecto sobre el continuo era el opuesto (Nótese que éste es esencialmente proporcional al cuadrado de la densidad de electrones). Así a 4,1 Amps. la línea era 8 veces más intensa que a 8 Amps., pero la intensidad del continuo había decrecido a 1/3. Estos datos corresponden al núcleo del arco. Al desplazar lateralmente el arco de 4,1 Amps., de manera que el espectrómetro enfocaba una región periférica del arco, la intensidad de la línea aumentó nuevamente en un factor del orden de 3, mientras que la intensidad del continuo decrecía a 1/6. Cuando, en lo que sigue, se hace referencia al

"arco a presión atmosférica" se entiende que se trata del arco a 4,1 Amp, con argón saturado con vapor de agua como gas experimental.

Los intentos de generar un arco de baja corriente en vapor de agua puro, fueron infructuosos. El problema de condensación se solucionó, manteniendo el arco caliente (v.g. la temperatura de entrada del agua de refrigeración a presión era próxima a los 100°C), pero los voltajes de arco requeridos excedían la capacidad de 900 V.C.A. (voltios de circuito abierto), de que se disponía. Sin embargo, se pudo mantener un arco muy estable en vapor de agua puro, reduciendo la presión a 20 Torr aproximadamente. El plasma se expande entonces, llenando completamente el tubo confinador del arco, y las bandas de OH aparecen fuertemente excitadas a valores relativamente elevados de la corriente eléctrica, que corresponden al tramo de pendiente positiva de la característica U-I del arco.

A fin de determinar el régimen de arco más favorable para las mediciones planeadas, se varió nuevamente la corriente eléctrica a presión constante, mientras que se registraba la intensidad de la línea $Q_1 - 6$ (0,0). Se encontró que a una presión de 18 Torr, la intensidad de la línea es máxima cuando la corriente del arco se ajusta a 37 Amps., aproximadamente, y decae lentamente cuando se disminuye o aumenta la corriente suministrada. A 10 y a 60 Amps., respectivamente, la intensidad de la línea ha decrecido a la mitad de su valor máximo. Se notó que en este ámbito, la intensidad de la línea sólo depende débilmente de la presión, mientras que para un plasma en ETL, la densidad de partículas emisoras crece como el cuadrado de la presión.

Una vez que estos experimentos preliminares habían circumscripitos los regímenes de arco a usarse, se efectuaron dos clases de mediciones espectroscópicas. El fin de una serie de experimentos que pueden calificarse como "Mediciones Diagnósticas" era el de caracterizar el estado del plasma tan completamente como fuese posible, recurriendo a mediciones en emisión y en absorción y a la determinación del perfil de líneas atómicas y también de algunas líneas rotacionales. En otra serie de mediciones, se registraron las intensidades de todas las líneas rotacionales pertenecientes a las distintas bandas del OH. Como el barrido del espectro completo del OH en el ultravioleta, lleva cerca de seis horas, estas mediciones se denominan, en lo que sigue, como las "Series Largas". Aunque pudo mantenerse la estabilidad del arco sobre períodos de tiempo tan extensos, la perseverancia del experimentador fué sometida a dura prueba. Después de haber registrado dos

barridos del espectro completo, se barrió el espectro a partir de la banda (0,0) en las "Series Largas" subsiguientes, a fin de acortar el tiempo de adquisición de datos. La región de longitudes de onda más cortas - correspondientes a las bandas (1,0) y (2,1) - fué suprimida, porque requería continuos ajustes del separador de órdenes y una calibración de intensidades extremadamente cuidadosa.

En una tercera serie de mediciones, se registraron 12 grupos de líneas especialmente seleccionados, consistiendo de 54 líneas rotacionales pertenecientes a las cinco bandas del CH estudiados acá. Incluían líneas de distintas ramas y abarcaban una amplia gama de números rotacionales. El barrido de estos grupos de líneas requería un tiempo relativamente breve, y se hicieron mediciones a distintos valores para la corriente de arco, intentando aplicar el método de Fowler-Milne (Sección 2D) no sólo a una línea, sino a varias líneas pertenecientes a diferentes bandas. Empero, el análisis posterior reveló que este método no se puede aplicar por las considerables desviaciones de ETL en estos plasmas de arco. Los datos obtenidos en estas mediciones sólo sirvieron para corroborar los resultados de las "Series Largas".

B. Medición de la densidad de electrones

La teoría del ensanchamiento de las líneas de Balmer del hidrógeno constituye la base de un método conveniente para determinar la densidad de electrones en plasmas (2, 3, 4). En base a experimentos donde n_e pudo ser determinado independientemente por otros métodos, se ha establecido una excelente concordancia entre el perfil obtenido y el perfil predicho por esta teoría (27, 28). Sin embargo, falta la confirmación experimental para $n_e < 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Es precisamente en el ámbito de bajas densidades de electrones - que corresponde a desviaciones del ETL en plasmas - dónde este método sería más útil, ya que en este ámbito, n_e no puede inferirse de otras mediciones en forma inequívoca.

Como en la mayoría de nuestras mediciones, la auto-absorción de la línea H_β - que es generalmente la línea preferida - era considerable, se usaron las líneas H_γ y H_δ de la serie de Balmer, como líneas diagnósticas. Debido al perfil peculiar de H_γ , cuyo centro tiene entonces la forma de una cúspide angosta, el pico de intensidad no puede determinarse con precisión a baja densidad de electrones. Una auto-absorción moderada, que apenas afecta la intensidad integrada de la línea, "podará", sin embargo, al pico de la línea. Éste será también distorsionado por

una función de ranura ("slit function"), angosta comparado con el ancho medio de la línea, pero ancha comparado con el perfil del centro de la línea. También hay que anotar que las dificultades teóricas son mayores para el centro de la línea, cuyo ensanchamiento se produce por impacto de electrones. La teoría del ensanchamiento cuasi-estático por iones, que determina la forma de las alas de la línea, está mejor establecida. En vista de lo que antecede no es de extrañar, que se obtuvieron valores para la densidad de electrones que resultaron evidentemente demasiado elevados, al recurrir a técnicas que se basan en una normalización con el pico de la línea, tales como la determinación de la densidad de electrones a partir del ancho medio o de otras intensidades fraccionarias (29).

A fin de comparar el perfil registrado de la línea con el perfil de Stark teórico, normalizamos la intensidad integrada de la línea:

$$\frac{1}{A \text{ línea}} \int V(\Delta\lambda) d(\Delta\lambda) = 1 \quad (5-1)$$

donde $\Delta\lambda$ es la distancia del centro de la línea en Å, y $A = u \times \text{Å}$, es el área bajo la línea que se mide. La señal (intensidad relativa de la línea) V se expresa en unidades arbitrarias u . Si otros mecanismos de ensanchamiento pueden ser despreciados, existe una correspondencia bi-unívoca entre el perfil experimental de la línea $V(\Delta\lambda)$ y el perfil de Stark normalizado para esta línea. Este último se expresa convenientemente en términos de los parámetros α :

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\alpha) d\alpha = 1 \quad ; \quad \alpha = \Delta\lambda / F_0 \quad (5-2,3)$$

Con la longitud de onda en Å, la intensidad de campo normalizada está dada por: $F_0 = 1,253 \times 10^{-9} n_e^{2/3}$.

La obra de Griem (4) contiene tablas de los parámetros de Stark reducidos $S(\alpha)$ para las líneas de la serie de Balmer, calculados para distintos valores para la densidad de electrones y la temperatura. Los valores de $S(\alpha)$ correspondientes a densidades de electrones intermedias se obtuvieron por interpolación logarítmica doble. Una corrección de temperatura resultó innecesaria, porque estos parámetros dependen débilmente de la temperatura, y los $S(\alpha)$ para 10.000 K y 20.000 K están dados por Griem.

Partiendo de un valor supuesto para n_e , se calcula el ancho de la línea $w = 2\Delta\lambda$ que corresponde al valor de α dado en las tablas de Griem, y se mide la intensidad relativa $V(\Delta\lambda)$ en el perfil registrado de la línea. De esta manera, se obtiene un conjunto de parámetros $\{S[\alpha(\Delta\lambda)] / V(\Delta\lambda)\}_n$ correspondiendo a cada valor supuesto para n_e . Iterando sobre n_e , se busca el mejor ajuste entre el perfil experimental registrado y el perfil de Stark teórico, de acuerdo a la siguiente condición:

$$(S/V)_n = \text{const} = S/V \approx F_0/A \quad (5-4)$$

El índice n se refiere a la posición en el perfil de la línea; es conveniente expresarlo como el ancho fraccionario (aparente) de la línea: $n \approx V(\Delta\lambda) / V_0$.

TABLA III

COMPARACION ENTRE EL PERFIL DE LA LINEA REGISTRADO Y EL PERFIL DE STARK

A) Balmer H_δ									
	a) $n_e(\text{supuesto}) = 7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; $F_0/A = 0,74$								
V/V_0	0,19	0,39	0,53	0,71	0,78	0,88	1		
S/V	0,63	0,64	0,66	0,67	0,70	0,73	0,51		
	b) $n_e(\text{supuesto}) = 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; $F_0/A = 0,80$								
V/V_0	0,17	0,37	0,51	0,68	0,78	0,89	1		
S/V	0,71	0,70	0,71	0,71	0,75	0,75	0,51		
	c) $n_e(\text{supuesto}) = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; $F_0/A = 0,94$								
V/V_0	0,28	0,43	0,61	0,71	0,77	1			
S/V	0,91	0,81	0,78	0,79	0,58	0,51			
B) Balmer H_γ									
	$n_e(\text{supuesto}) = 7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; $F_0/A = 0,48$								
V/V_0	0,07	0,14	0,30	0,38	0,43	0,52	0,60	1	
S/V	0,44	0,44	0,44	0,44	0,46	0,44	0,42	0,52	

En la Tabla III se presentan los resultados de las mediciones del perfil de las líneas, correspondientes al arco de 30 Amps. a presión reducida. En el caso de H_{δ} , se observa que la concordancia entre los valores para S/V correspondientes al ala de la línea, definitivamente favorecen una densidad de electrones próxima a los $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, con respecto a valores que són aproximadamente 20% más altos o más bajos. El perfil de las alas de la línea H_{γ} , registrada en el mismo experimento, es consistente con el perfil de Stark teórico que corresponde a $n_e = 7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. El angosto pico de esta línea está deprimido por la auto-absorción y distorsionado por ensanchamiento instrumental, resultando así un valor para S_0/V_0 demasiado bajo. Un efecto opuesto se observa para la línea H_{δ} , cuya angosta depresión central predicha por la teoría, está ocultada por el ensanchamiento instrumental.

Estos resultados no pudieron ser verificados por una determinación independiente de la densidad de electrones. Esta comprobación pudo hacerse, empero, para las mediciones correspondientes a la zona central del arco a presión atmosférica, recurriendo a la intensidad del continuo. La concentración de átomos de hidrógeno y de oxígeno es tan baja en este plasma que puede ser despreciada en este contexto, y la intensidad del continuo es prácticamente idéntica a la que corresponde a un plasma de argón puro a la misma temperatura. La radiancia espectral del continuo de longitud de onda λ puede representarse entonces por una expresión sencilla:

$$N_{\lambda} \text{ (cont.)} = C \frac{n_e^2}{T_e^{1/2}} \frac{\xi(\lambda, T)}{\lambda^2} \quad (5-5)$$

C es una constante conocida. Las desviaciones del comportamiento hidrogénico y las correcciones cuánticas (de Gaunt) están expresados en el factor ξ . Su dependencia de la temperatura es débil. De las intensidades del continuo correspondientes a dos longitudes de onda (3090 \AA y 4370 \AA) se obtuvo el mismo valor para la densidad de electrones - $n_e = 6,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ - con $T_e = 9300 \text{ K}$ y usando los factores ξ determinados experimentalmente por Wende (30).

En este plasma, los átomos de argón en los niveles excitados superiores se encuentran en equilibrio con sus iones y los electrones libres. Además son prácticamente iguales las concentraciones de estos dos últimos. Puede usarse entonces la ecuación de Saha para derivar la densidad de electrones. Así se obtuvo $n_e = 5,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ de la medición de la intensidad de la línea Ar I 4300 Å. El perfil de las líneas H_γ y H_δ es consistente con una densidad de electrones de: $n_e = (6,0 \pm 0,5) 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Se ve así, que en este caso los tres métodos conducen esencialmente al mismo valor para la densidad de electrones.

C. Medición de la ocupación de los niveles de energía atómicos.

Además de medir las líneas de la serie de Balmer de H_α hasta H_δ (los miembros superiores de esta serie no eran lo suficientemente intensos para mediciones de precisión), se medieron también algunas líneas en el espectro del O I. Las probabilidades de transición de las líneas del hidrógeno se conocen con exactitud, (v.g. en este caso los cálculos de la mecánica cuántica son exactos), las del oxígeno atómico fueron tomadas de la compilación crítica de Glennon y Wiese (31). Mediante mediciones conjuntas en emisión y absorción se determinó la temperatura de distribución T_D , que caracteriza la distribución de ocupación entre dos niveles de energía (Sección 2A). Como las líneas eran generalmente muy débiles, hubo que recurrir a mediciones con ranuras relativamente anchas y las líneas de oxígeno no pudieron medirse en condiciones cuasi-monocromáticas. Sólo si la absorbancia medida no excedía de cierto valor límite - del orden de 0,30 - se usó, entonces, la intensidad corregida de la línea para obtener $n(j)$, la ocupación del nivel superior. En estos casos es preferible recurrir a un multiplete para determinar conjuntamente la ocupación del nivel superior y del nivel inferior para la transición. Las probabilidades de transición relativas para los diferentes componentes de un multiplete están dados por la teoría (acoplamiento Russel-Saunders), y puede usarse entonces una línea débil del multiplete para determinar $n(j)$ y una línea fuerte - para la cual el valor de α será considerablemente mayor - para obtener T_D , que conduce al valor para $n(1)$.

a) El arco de baja corriente a presión atmosférica: Las absorbancias medidas para las líneas del triplete del oxígeno a 7773 Å (multiplete No. 1 en la notación de Moore - Ref. 32) fueron de una magnitud conveniente ($\alpha = 0,57$ para la línea más fuerte, y $\alpha = 0,28$ para la línea más débil) para la determinación conjunta de $n(j)$ y $n(i)$. La absorbancia de H_{α} correspondiente a la zona periférica de este arco era lo suficientemente elevada para la determinación de la ocupación del primer nivel excitado del hidrógeno. Las demás líneas de la serie de Balmer pueden considerarse ópticamente delgadas.

Los resultados para el hidrógeno y el oxígeno se presentan en la Fig. 13 en la forma de un gráfico de Boltzmann. La concavidad para abajo que se nota para los valores correspondientes a los niveles de energía superiores en la medición de la zona periférica del arco, es una clara indicación de desviaciones del equilibrio.

A fin de determinar la ocupación de los niveles excitados del Ar I, se midió la intensidad de la línea Ar I 4300 Å y la de tres otras líneas del Ar I en el mismo rango espectral. Sin embargo, como las diferencias de energía para los niveles superiores correspondientes, son muy pequeñas, la medición de estas líneas adicionales sólo sirvió para una comprobación de la consistencia interna de estas mediciones. Basándose en la probabilidad de transición de Ar I 4300 dada por Wende (33) - $A(j,1) = 3,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ - y usando $T_e = 9300$ para la pequeña corrección de temperatura, se puede expresar el resultado de la medición de las intensidades correspondientes al centro del arco como un conjunto de probabilidades de transición para estas líneas: Ar I 4333: 4,9 (4,8) - Ar I 4335: 2,9 (2,9) - y Ar I 4345: $2,3 (2,2) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. La concordancia con los valores dados por Wende - que se indican en paréntesis - puede calificarse de excelente.

En la gama de temperaturas pertinente, los valores para la ionización fraccionaria para el argón, el oxígeno, y el hidrógeno, son prácticamente iguales:

$$[\text{Ar}^+] / [\text{Ar}] = F(T_e) / n_e \approx [\text{O}^+] / [\text{O}] \approx [\text{H}^+] / [\text{H}] \quad (5-6)$$

De esta condición se deduce que la composición de un plasma de argón no es alterada por el agregado de pequeñas concentraciones de vapor de agua. Como se ha visto antes, en las mediciones correspondientes al centro del arco, se obtuvo

esencialmente el mismo valor para la densidad de electrones usando tres métodos independientes, siendo aquella prácticamente igual a la concentración de los iones del argón. La ocupación de un nivel excitado superior del ión se obtuvo de una medición de la intensidad de la línea Ar II 4348 Å. Aunque se trata de una línea iónica muy fuerte, apenas sobresalía del nivel de ruido, pero en este rango de temperaturas, su intensidad depende muy sensiblemente de la temperatura y errores relativamente grandes en la medición de la intensidad no afectan significativamente a la temperatura deducida. Se obtuvo así $T_D = 9300$ K para la distribución de ocupación entre el estado fundamental del ión y el nivel superior para esta línea.

La ocupación del nivel fundamental para los átomos de argón es prácticamente igual al número total de partículas para $P = 1$ atm y $T_g = 5000$ K (Véase la Sección 5E), que se deduce de la ley de los gases ideales. Se obtiene entonces una temperatura de distribución de 8800 K con respecto de la ocupación relativa del estado fundamental y del nivel de energía superior para Ar I 4300 Å.

En base a estos resultados, arribamos a la conclusión de que en la zona central del arco, los estados excitados de los átomos (argón, oxígeno, e hidrógeno) están en equilibrio con sus iones y los electrones libres, v.g. sus ocupaciones relativas están dados por la ecuación de Saha que corresponde a una temperatura de los electrones de aproximadamente 9300 K. Si realmente ocurren pequeñas desviaciones, son sólo del orden de la precisión de las mediciones. La ocupación del estado fundamental del argón, sin embargo, excede el valor que corresponde a este equilibrio.

La densidad de electrones en la zona periférica del arco se determinó mediante el método de la Sección 5B, usando H_Y como la línea diagnóstica. Se obtuvo un buen ajuste entre las alas de la línea registrada y el perfil de Stark teórico correspondiente a una densidad de electrones del orden de $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. A fin de determinar la temperatura de distribución que caracteriza la ocupación relativa de los niveles excitados superiores del átomo de argón, usamos la ecuación de Saha para calcular la ocupación del nivel del átomo cuya energía coincide con la energía de ionización reducida \bar{E}_∞ (Véase la Sección 7). Lo expresamos como la ocupación del estado $n^*(\infty)$.

Con la condición $[Ar^+] = n_e$, la ecuación de Saha puede escribirse entonces:

$$\log n_{Ar}^*(\infty) = 2 \log n_e - \log Q(Ar^+) - 1,5 \log T_e - 15,684 \quad (5-7)$$

La Ec. 5-7 fué evaluada con $T_e = 7800$ K. A esta temperatura $Q(Ar^+)$ está prácticamente determinada por el peso estadístico del ión en el estado fundamental y luego no es afectada por posible desviaciones de equilibrio para los niveles excitados del ión. Una vez obtenido $n^*(\infty)$, se puede calcular la temperatura de distribución que caracteriza las ocupaciones relativas del "último estado ligado" del átomo de argón y de los estados correspondientes al nivel superior de la línea Ar I 4300 Å. Con este valor de $T_D = 3200$ K contrasta el valor de $T_D = 7600$ K que caracteriza a $n(j)$ para Ar I 4300 y la ocupación del estado fundamental del átomo. Se nota así que la distribución sobre los niveles excitados del argón tiene esencialmente las mismas características que el gráfico de Boltzmann para el hidrógeno y el oxígeno (Fig. 13).

La magnitud de la temperatura de distribución que caracteriza la ocupación relativa de los estados excitados, tiene una importancia crucial para la interpretación de los mecanismos que conducen al estado de desequilibrio observado. Aun suponiendo que la determinación de la densidad de electrones está afectada de un error del orden del 30% - lo que parece ser indebidamente pesimista - la temperatura de distribución correspondiente al argón resulta ser inferior a los 3600 K. La ocupación relativa del 4^o y 5^o nivel de energía del hidrógeno está caracterizada por una $T_D = 2900$ K. Estas temperaturas de distribución son definitivamente inferiores a la temperatura cinética de las partículas pesadas en el plasma. Las implicaciones teóricas de esta situación se consideran en la Sección 9C.

b) El arco de alta corriente a presión reducida (zona central del arco a 30 Amps. y 22 Torr): Las temperaturas de distribución $T_D(2-3)$ y $T_D(2-4)$, que corresponden a las dos primeras líneas de la serie de Balmer, pudieron ser determinadas con precisión en base al método de emisión-absorción, pero las absorbancias medidas resultaron demasiado altas para la determinación directa de $n(3)$ y $n(4)$. La absorbancia correspondiente a la línea H_γ , sin embargo, era de una magnitud conveniente para la determinación conjunta de la ocupación del nivel superior y del nivel inferior para la transición.

Una vez obtenido $n(2)$, se pudo usar las temperaturas de distribución determinadas antes para derivar $n(3)$ y $n(4)$, que están indicados en paréntesis en la Tabla IV. La absorbancia para H_δ es inferior a 0,20, aunque su valor preciso no pudo establecerse. Es insignificante entonces la corrección de la intensidad integrada por auto-absorción, y esta línea puede considerarse ópticamente delgada.

TABLA IV
LAS LINEAS DEL HIDROGENO DE LA SERIE DE BALMER

línea	λ (Å)	Núm. cuánt. princ.		$\log n^*(j)$	α	T_D (K)	$\log n^*(i)$
		sup(j)	inf(i)				
H_α	6563	3	2	(10,73)	1	6400	
H_β	4861	4	2	(9,80)	0,81	5300	
H_γ	4340	5	2	9,23	0,32	4800	12,22
H_δ	4102	6	2	8,83			

La temperatura del gas: $T_g = 5700$ K se obtuvo en base a la medición de las intensidades de líneas rotacionales, y se supone que la composición química del plasma está dada, efectivamente, por la estequiometría del vapor de agua: $2H + O$. Como la ocupación de los niveles excitados es insignificante en este contexto, se puede usar la ley de los gases ideales, para derivar la ocupación del estado fundamental del hidrógeno atómico. La contribución de otras especies de partículas (p.ej. OH , O_2 , y H_2) también puede ser despreciada, pero no puede descartarse la posibilidad del que en el centro del arco la razón de las concentraciones de átomos de hidrógeno y de oxígeno sea inferior a 2:1.

En la Fig. 14 se presentan las densidades numéricas de los átomos de hidrógeno correspondientes a los primeros seis niveles de energía, en la forma de un gráfico de Boltzmann. Se ve enseguida que la ocupación relativa de estos niveles está muy lejos de una distribución de equilibrio.

TABLA V
LAS LINEAS DEL OXIGENO

No.	$\lambda(\text{\AA})$	Término super.		Término infer.		log n*(j)	α	$T_D(K)$	log n*(i)
		$E_j(\text{cm}^{-1})$	Par.	$E_i(\text{cm}^{-1})$	Par.				
a) Quintupletes (spin = 2)									
10	6158	102865	$4S$	86631	$4S$	8,62	0,198	5370	10,51
1	7772	86631	$4S$	73768	$4S$		≈ 1	4800	12,81
3	3947	99095	$4S$	73768	$4S$	9,11			
b) Tripletes (spin = 1)									
5	4368	99680	$4S$	76795	$4S$	9,59			
35	7947	113714	$2D$	101135	$2D$	8,24	0,30	5700	9,64
55	7476	127282	$2P$	113910	$2P$	7,46	<0,10	elevada	
c) Singuletes (spin = 0)									
38	7157	116631	$2D$	102662	$2D$	8,65	0,53	5650	10,19
65	6653	130943	$2P$	115918	$2P$	7,94	<0,10	elevada	

NOTA: Los múltipletes están numerados según Moore (32). Par. = "parentage" (linaje) del término.

Las mediciones en absorción mostraron que las tres líneas pertenecientes al multiplete No. 1 del O I, son "negras" ($\alpha = 1$). Este resultado ya se puede deducir de las mediciones de emisión: Las intensidades medidas de las tres líneas fueron idénticas, mientras que las intensidades relativas dadas por la teoría (y válido para líneas ópticamente delgadas) están en la relación 1 : 1,67 : 2,33. La ocupación del nivel inferior para esta transición se obtuvo de una medición en emisión-absorción del multiplete No. 10, ya que se tiene: $E_j(\text{No. 1}) = E_i(\text{No. 10})$ (Véase la Tabla V).

En la Fig. 15 se representa el gráfico de Boltzmann obtenido para el oxígeno. Debe notarse que la ausencia de absorción medible en el caso de los múltipletes No. 55 y 65, es consistente con el hecho de que la ocupación relativa de los niveles de energía del O I que están por encima del potencial de ionización más bajo [$E_j > E_\infty(4S)$], está caracterizada por una temperatura de distribución relativamente elevada.

D. Mediciones Cuasi-monocromáticas de la línea Q_1-6 (0,0) y de su satélite

Como se ha indicado antes, las fuentes de fondo de que se disponía, no eran apropiadas para medir la absorción de las líneas rotacionales del OH, y se recurrió entonces al método indirecto cuya base teórica se ha presentado en la Sección 2A. Se eligió la línea Q_1-6 (0,0), porque es una de las líneas más fuertes en el espectro del OH en el ultravioleta, y porque el intervalo espectral entre la línea principal y satélite y la razón de sus intensidades relativas, son ambas de una magnitud conveniente. El valor teórico de 12,6 para la razón de las intensidades fué verificado experimentalmente en la serie E de mediciones (Véase la Tabla VIII), donde la auto-absorción de la línea Q_1-6 fué insignificante.

A fin de alcanzar la alta resolución requerida, se recurrió a una abertura numérica de $f/120$, mayor que la de $f/300$ usada en las mediciones de alta resolución espacial, descritas en la Sección 4. El espectrómetro enfocaba la zona central del arco ($r = 0$) y la región que corresponde al máximo de intensidad ($r = 1,1$ mm), v.g. regiones del arco de cierta uniformidad en lo que respecta a la intensidad de las líneas rotacionales (véase Fig. 11). También se hicieron mediciones correspondientes a la periferia del arco ($r = 1,7$ mm), pero en este caso sólo se obtuvieron datos promediados sobre una zona inhomogénea.

Las mediciones cuasi-monocromáticas requerían ranuras muy angostas, pero entonces la señal de calibración que se obtuvo de la lámpara de cinta, era tan débil que estaba sumergida bajo el nivel del ruido. Se recurrió en estas circunstancias a una calibración intermedia, basada en el hecho de que la intensidad medida de una línea aislada es independiente de la función de ranura. Así se usó la I_L de la línea Q_1-6 , determinada con ranuras anchas ($100/400 \mu$), para la calibración de radiancias correspondientes a las mediciones cuasi-monocromáticas (ranuras de $25/25 \mu$ de ancho). Se tuvo cuidado de emplear la zona central del arco para la calibración intermedia, ya que entonces el pequeño incremento en el campo abarcado - debido a la mayor anchura de la ranura de entrada - aun corresponde a una zona relativamente uniforme del arco.

La resolución espectral se determinó experimentalmente mediante un barrido de la estructura fina de Hg I 3125 \AA bajo idénticas condiciones en lo que concierne la abertura y el ancho de las ranuras. La altura de la ranura de entrada fué

incrementada a 5 mm, a fin de mejorar la razón señal/ruido, pero debe notarse que esto sólo puede tener un efecto adverso sobre la resolución espectral. El ancho medio de los componentes hiperfinos de la línea registrada, concuerda bien con la resolución calculada de 8 mÅ (es decir, un poder resolutivo de cerca de 400,000).

En la Fig. 16 se presenta el espectro registrado en el barrido No. 2 de la Tabla VI. El ajuste entre el perfil de la línea registrada y la gaussiana calculada para el mismo ancho medio hw' y normalizada con el pico de la línea, puede calificarse de excelente, hasta en lo que respecta a las alas de la línea. Por consiguiente la contribución de una lorentziana al perfil de la línea debe ser insignificante y se impone la conclusión, que el ensanchamiento de presión (incluyendo el ensanchamiento de Stark debido a las partículas cargadas) puede despreciarse comparado al ensanchamiento de Doppler. El perfil registrado de la línea Q_1-6 (0,0) resultó ser gaussiano en todos los experimentos, incluyendo las mediciones del arco a presión atmosférica. Este resultado no puede, sin embargo, ser simplemente generalizado para todas las líneas de estas bandas. En ensanchamiento de presión puede ser más importante para las líneas rotacionales superiores (34).

En el caso de la línea Q_1-6 , los únicos mecanismos de ensanchamiento que deben ser tomados en cuenta, entonces, son el ensanchamiento de Doppler y el ensanchamiento instrumental. Sin embargo, como hw' es aproximadamente 5 veces mayor que ancho de banda espectral, la corrección para ensanchamiento instrumental es inferior al 5% *), v.g. del mismo orden que la precisión estimada para estas mediciones. El efecto de la auto-absorción puede ser considerable, por otro lado. Partiendo de I'_0/I''_0 , la razón de las intensidades medidas correspondientes a los picos de las dos líneas, se obtuvo primero α_0 y luego la altura fraccionaria de la línea registrada, correspondiente a hw , el ancho medio de la línea ópticamente delgada equivalente (véase la Sección 2A para la teoría del método). Los resultados de estas mediciones se presentan en la Tabla VI.

*) El cuadrado del ancho medio de una línea que corresponde a una convolución de dos gaussianas, es igual a la suma de los cuadrados de los anchos medios de las componentes.

TABLA VI

RESULTADOS DE MEDICIONES CUASI-MONOCROMATICAS DE LA LINEA $Q_1-6(0,0)$ Y SU SATELITE

Barrido No.		1	2	3	4	5
Corriente del arco	(Amp.)	50	50	50	15	15
Presión del plasma	(Torr)	20	20	20	18	18
Zona radial del arco	(mm del centro)	0	1,1	1,7	0	1,7
$I_o(Q_1-6) / I_o(Q_{21}-6) \equiv I'_o / I''_o$		11,55	9,7	7,65	8,1	6,1
Absorbancia del pico de Q_1-6	α_o	0,18	0,43	0,68	0,63	0,82
Temperatura de distribución $T_D(\text{exc})$	(K)	10500	9700	8200	9250	6900
Q_1-6 : Ancho medio aparente hw'	(mÅ)	47	43,5	44,5	47	40,5
verdadero hw	(mÅ)	43,5	40	36,5	39,5	31
$Q_{21}-6$: " aparente hw'	(mÅ)	45	40	37	41	31,5
Temperatura Doppler	T_g	(K) 6500	5500	4600	5400	3300
$T'_{rot}(0,0)$	(K)	5600	4900	4200	4700	3750
$T_g / T'_{rot}(0,0)$		1,16	1,12	1,09	1,15	0,9
$p(0,0) \times 10^4$	("cm")	0,36	0,32	0,30	0,40	
$\log P_o^o + \log n^*(A,0,0)$		14,67	14,89	14,61	14,95	14,41
$\log P_o^o + \log n^*(X,0,1)$		16,59	16,97	17,07	17,13	17,34
$\log Q(OH)$		3,27	3,14	3,03	3,14	2,95
$\log P_o^o + \log [OH]$		19,86	20,11	20,10	20,27	20,29

Nótese en la Tabla VI, que $hw(Q_1-6)$, el ancho medio de la línea principal "no absorbida" (v.g. él que corresponde al perfil del coeficiente de emisión), es prácticamente idéntico a $hw'(Q_{21}-6)$, el ancho medio de la línea satélite registrada (la cual es ópticamente delgada, y luego $hw = hw'$). Como el nivel de ruido es mayor para la línea más débil, se usó $hw(Q_1-6)$ para calcular la temperatura Doppler, v.g. la temperatura cinética de las partículas pesadas o temperatura del gas T_g .

Partiendo del valor medido para la intensidad del pico de la línea Q_1-6 (I'_0) y del valor calculado para su α_0 , se obtuvo primero la función de rendimiento y luego $T_D(\text{exc})$, la temperatura de distribución que caracteriza la ocupación relativa del estado electrónico excitado $A^2\Sigma$ y del estado fundamental X^2II del OH.

Con el objeto de determinar la distribución de ocupación sobre los estados rotacionales, se midieron también las intensidades integradas I_L de las líneas P_1-2 y R_1-20 , pertenecientes a la misma banda y próximas a la línea Q_1-6 (0,0). Estas mediciones no se hicieron en condiciones cuasi-monocromáticas (mediciones de "ranuras anchas", véase la Sección 6A). Como las funciones de rendimiento y los perfiles teóricos (v.g. los correspondientes al coeficiente de emisión) de las tres líneas, son prácticamente idénticos, se usó $\alpha_0(Q_1-6)$ para la corrección de auto-absorción de los valores de I_L obtenidos, deduciendo así los valores para N_L (la radiancia integrada de las líneas ópticamente delgadas). De esta manera se obtuvo un gráfico de Boltzmann "aparente" para cada uno de los cinco espectros registrados. Estos gráficos resultaron ser estrictamente lineales, lo que no sucede en caso de usarse los valores de I_L sin corregir. La auto-consistencia entre los valores de $N_L(P_1-2)$ y de $N_L(Q_1-6)$ obtenidos, es un indicador de la precisión del método de corrección. Los factores de corrección abarcaron una gama relativamente amplia, siendo para el barrido No. 2: $Q_1-6: N_L = 1,19 I_L$ - $P_1-2: N_L = 1,05 I_L$; y para el barrido No. 5: $Q_1-6: N_L = 1,51 I_L$ - $P_1-2: N_L = 1,12$

En todos los casos con excepción del barrido No. 5, la temperatura del gas excede a T'_{rot} deducido del gráfico de Boltzmann "aparente". Este resultado evidentemente no puede ser atribuido a una subestimación del ensanchamiento instrumental, porque en este caso cabría esperar que la razón T_g/T'_{rot} aumentase al disminuir hw , mientras que se nota el efecto contrario.

Las intensidades relativas de las líneas rotacionales pertenecientes a una banda, no están simplemente determinadas por los factores de Hoenl-London - los cuales se usaron acá para obtener los gráficos de Boltzmann aparentes - sino exhiben también probablemente una ligera dependencia exponencial del término de energía rotacional (véase Sección 6D). De ahí se deduce que la diferencia entre los valores recíprocos para la "temperatura rotacional aparente" y la temperatura del gas, debe ser una constante (Ec. 6-6). Efectivamente, al evaluar $p(0,0) \equiv 1/kT_{\text{rot}} - 1/kT_g$, se obtiene un valor aproximadamente constante para los barridos No. 1-4, que corresponde a $p(0,0) \approx 0,36 \times 10^{-4}$ "cm" (aparece esta unidad, porque el término de energía está expresado en cm^{-1})

El resultado divergente para el barrido No. 5 se atribuye al efecto espúreo de la inhomogeneidad del plasma. Esta medición correspondió a una región caracterizada por gradientes radiales de temperatura relativamente pronunciados, y dentro de los valores promediados obtenidos mediante mediciones con ranuras anchas, tendrán mayor peso las zonas de mayor temperatura (porque emiten líneas más intensas). También hay que considerar que el error probable de la temperatura Doppler derivada, es mayor en el caso del barrido No. 5, debido a la magnitud considerable de la corrección por autoabsorción, el mayor nivel de ruido experimental, y el mayor efecto de pequeños errores experimentales sobre T_g (que es proporcional al cuadrado del ancho medio).

Extrapolando el gráfico de Boltzmann a $K=0$, se obtuvo $P_0^0 n^*(A,0,0)$, v.g. la ocupación del estado fundamental vibracional-rotacional, correspondiente al estado electrónico $A^2\Sigma$ del OH, multiplicada por la constante molecular que se simboliza acá por P_0^0 y está definida por la Ec. 2-31. Como se dedujo antes a $T_D(\text{exc})$, se obtiene a $P_0^0 n^*(X,0,1)$ de inmediato. La ocupación del estado fundamental del OH (nivel vibracional-rotacional más bajo del estado electrónico X^2II) se relaciona con $[OH]$, la concentración total de OH en el plasma, mediante la función de partición.

Hasta a los valores más elevados para $T_D(\text{exc})$ determinados acá, es despreciable la contribución del estado electrónico excitado A a la función de partición, debido al gran intervalo de energía con respecto al estado fundamental. La ocupación de los niveles vibracionales-rotacionales del estado fundamental electrónico, está determinada por la temperatura del gas, y se usó T_g para evaluar $Q(OH)$. Para el barrido No. 5, se estimó $T_g \approx 4100$ K.

Se puede observar en la Tabla VI, que la concentración del radical hidroxilo es prácticamente constante en los barridos No. 2 al 5, y sólo ligeramente menor en el centro del arco de alta corriente. Este resultado importante, aunque quizás inesperado, demuestra que la concentración del OH en el plasma de arco, no está determinada por los valores locales correspondientes a T_{ξ} o a $T_D(\text{exc})$. Para explicar este hecho experimental, los procesos de disociación-recombinación en el plasma deben ser analizados a nivel microscópico (véase las Secciones 9A y 10B).

Con $\log P_0^{\circ} = 4,52$ (véase la Sección 2B), el valor medido para $\log [\text{OH}]$ es entonces del orden de 15,6. Para un plasma de vapor de agua en equilibrio, este valor para la concentración del OH corresponde a una temperatura de aproximadamente 3300 K (Compárese con la Fig. 4 que muestra la composición del plasma de vapor de agua a una presión algo menor).

E. Concentración del OH en el arco a presión atmosférica

Se usó el factor de corrección $p(0,0)$, obtenido en la Sección que antecede, para deducir la temperatura del gas de la "temperatura rotacional aparente" para la banda (0,0). En este experimento el nivel de ruido era demasiado elevado para mediciones cuasi-monocromáticas precisas. En base al método de las dos líneas, puede estimarse que la absorbancia correspondiente al pico de la línea Q_1-6 , es inferior a 0,10. Por consiguiente, $T_D(\text{exc})$ debe ser mayor que $T_{\xi} = 5000$ K, pero su valor exacto no pudo determinarse. El perfil de la línea Q_1-6 se determinó con ranuras relativamente anchas ($50/50 \mu$), resultó ser Gaussiano y consistente con una temperatura de Doppler del orden de los 5000 K.

De una medición de la intensidad de la línea P_1-2 (0,0), se obtuvo el valor de $P_0^{\circ} n^*(A,0,0)$. Para estimar la ocupación del estado fundamental $X^2\Pi$, correspondiente al centro del arco, se supuso $T_D(\text{exc}) = 9000$ K $\approx T_{\xi}$, procediendo por analogía, ya que la ocupación relativa de los estados atómicos excitados es cercana a una distribución de equilibrio a la temperatura de los electrones, como se ha visto antes. Para estimar el valor de $P_0^{\circ} [\text{OH}]$ correspondiente a la zona periférica del arco, se usó $T_D(\text{exc}) = 7800$ K (v.g. la temperatura de distribución que corresponde a la porción lineal de los gráficos de Boltzmann atómicos y presumiblemente próxima a la temperatura de los electrones) y también se usó $T_D(\text{exc}) = 6000$ K. Usando nuevamente $\log P_0^{\circ} = 4,52$, se obtiene luego la ocupación del estado fundamental del OH.

En equilibrio, la ley de acción de masas nos da la relación entre los estados fundamentales del OH, del O, y del H, respectivamente:

$$\frac{n_O^*(1) \cdot n_H^*(1)}{n_{OH}^*(1)} = \left(\frac{2\pi m_H kT}{h^2} \frac{16}{17} \right)^{3/2} \exp(-D_0/kT) \quad (5-8)$$

donde $D_0 = 35.501 \text{ cm}^{-1}$ es la energía de disociación del OH. El primer factor del lado derecho de la Ec. 5-8, contiene la función de partición traslatoria, y en consecuencia debe usarse para este factor $T = T_g$. La temperatura del gas también entra en el factor exponencial, debido a que la disociación y recombinación son inducidas en forma predominante por colisiones con partículas pesadas (véase Sección 10A). La Ec. 5-8 puede escribirse en la siguiente forma, conveniente para la computación numérica:

$$\log n^*(X,0,1) = \log n_O^*(1) + \log n_H^* - 20,24 - 1,5 \log T_g + 20.200/T_g \quad (5-9)$$

Las densidades numéricas de los átomos de hidrógeno y oxígeno en el estado fundamental, se obtuvieron por extrapolación de los gráficos de Boltzmann respectivos (Fig. 13) a $E = 0$. Las funciones de partición internas - v.g. esencialmente el peso estadístico del estado fundamental - multiplicado por $n^*(1)$ dan $[H]$ y $[O]$. En ambas regiones del arco, la razón entre la concentración de átomos de hidrógeno y de oxígeno es prácticamente 1 : 1, y no 2 : 1, como se podría esperar por la estequiometría del vapor de agua. Para argón a 1 atm de presión, saturado con vapor de agua a temperatura ambiente, se tiene: $[H] : [Ar] = 2 [O] : [Ar] = 1 : 21$, lo que es considerablemente mayor que la proporción entre átomos de hidrógeno y de argón determinada experimentalmente para el centro del arco. Ambas observaciones constituyen una prueba patente de la separación de especies en el arco, debido a la difusión.

Sustituyendo en la Ec. 5-9 los valores encontrados para la ocupación de los estados fundamentales del hidrógeno y del oxígeno, se obtuvo la ocupación de equilibrio para el estado fundamental del OH, que se muestra en la Tabla VII, donde se han presentado los resultados de estos cálculos.

TABLA VII

CONCENTRACION DE OH EN EL ARCO A PRESION ATMOSFERICA

Zona radial del arco:		r = 0	r = 1,1 mm	
$T'_{rot}(0,0)$	(K)	4800	4400	
Temperatura del gas T_g	(K)	5400	5000	
$\log P_o^o + \log n_{OH}^*(A,0,0)$		12,45	12,93	
Temperatura de distrib. $T_D(exc)$	(K)	9000	7800	6000
$\log P_o^o + \log n_{OH}^*(X,0,1)$		14,69	15,51	16,29
$\log n_{OH}^*(X,0,1)$ ($\log P_o^o = 4,52$)		10,17	10,99	11,77
$\log [O] = \log n_O^*(1) + 0,96$		16,13	16,85	
$\log [H] = \log n_H^*(1) + 0,30$		16,11	16,73	
$[H] : [Ar] \approx [O] : [Ar]$		1 : 100	1 : 23	
$\log n_{OH}^{*Eq}(X,0,1; T_g)$		8,89	10,57	
$\log a_{OH}(X,0,1)$		1,28	0,42	1,20

La última línea de la Tabla VII contiene el factor que indica el exceso de ocupación del estado fundamental del OH con respecto a la ocupación en equilibrio a la temperatura T_g . Aunque la extrapolación de una distribución de ocupaciones sobre niveles excitados, es inherentemente ambigua, los resultados obtenidos apoyan la conclusión que también en el arco a presión atmosférica, se observa una concentración de OH que excede la concentración en equilibrio correspondiente a los valores locales para la temperatura relevante - la temperatura del gas - y para la concentración de los productos de disociación.

6. MEDICION DE LAS BANDAS DEL OH EN EL ULTRAVIOLETA

A. Parte experimental

En vista del gran número de líneas a medirse, el procedimiento usual de inferir la intensidad integrada de una línea en base al área planimetrado bajo la línea registrada, hubiera involucrado un tiempo prohibitivo para la adquisición y reducción de datos. Como las líneas rotacionales son bastante angostas y tienen un perfil gaussiano, la integración de intensidad puede ser efectuado directamente por el espectrómetro, sin comprometer la precisión de la medición. Si se usa una ranura de entrada angosta y una ranura de salida más ancha que la "base" de la línea (es decir, que es despreciable la contribución de las alas de la línea, no abarcadas por la banda espectral del instrumento, a la intensidad integrada), entonces la amplitud de la línea trazada por el registrador (señal máxima V_0) es proporcional a la intensidad integrada de la línea. Experimentalmente se comprobó que esta condición se cumple al usar una ranura de entrada de un ancho de 0,1 mm, y una ranura de salida de un ancho de 0,4 mm, y esta disposición se usó para las "Series Largas". Barriendo lentamente a varias líneas, se obtuvo la función de ranura correspondiente a diversos ángulos de la red, en las dos órdenes de red usados (8° y 9°). En todos los casos se encontró que el área bajo la línea estaba dado por $V_0 \times hw'$. El ancho medio de la línea registrada (hw') medido directamente en la cinta de papel (v.g. en cm), es constante para un determinado ancho de la ranura de salida, y no depende del ángulo o de la orden de la red.

Comparando la señal máxima obtenida a la velocidad de barrido usada en las "Series Largas" (velocidad intermedia del mecanismo de giro "fino" de la red), con un barrido a velocidad lenta, se comprobó que la mayor velocidad de barrido no afecta la amplitud del trazo registrado. Esto prueba que el tiempo de respuesta del sistema detector (que está determinado principalmente por el retardo de la pluma del registrador), es menor que el tiempo requerido para barrer una línea rotacional. Para limitar al haz de luz interceptado al emitido por una zona homogénea del arco, se usó una ranura de entrada de sólo 0,25 mm de alto y un diafragma en el espejo M_2 (Fig. 8) para limitar la abertura numérica a $f/120$.

El barrido del espectro se inició en el 9^o orden de la red, con la cabeza de banda de R₁(1,0) a 2811 Å, y fué continuado en el 8^o orden al llegar a 3160 Å. No se pudo registrar las líneas del OH más allá de 3300 Å, por la fuerte excitación de las bandas de Schumann-Runge del O₂ en esta región espectral. Por esta razón no pudo medirse la banda (0,1) del OH, que es muy débil.

Los barridos se interrumpieron a intervalos regulares, para barrer líneas de control pre-seleccionadas a fin de comprobar la estabilidad del arco. Las variaciones fueron típicamente del orden del 5% de la intensidad, sin diferencia notable entre la estabilidad sobre intervalos cortos y sobre intervalos largos. Se constató una reproducibilidad de las intensidades del mismo orden, después de una re-ignición del arco y un ajuste de los parámetros experimentales al valor primitivo.

Con la ayuda de las tablas de la Ref. 12, todas las líneas del espectro registrado fueron identificadas y asignadas a las diversas transiciones pertenecientes a cinco bandas del sistema OH (A²Σ - X²II). Sólo se usaron aquellas líneas en la reducción de datos, cuya separación pico-a-pico de una línea adyacente era mayor de 0,2 Å, aproximadamente, v.g. se excluyeron las líneas superpuestas. Se seleccionó un total de 390 líneas, distribuidas como sigue: 135 líneas de la banda 0,0 ; 95 líneas de la banda 1,0 ; 73 líneas de la banda 1,1 ; 57 líneas de la banda 2,1 ; 30 líneas de la banda 2,2. Las líneas que se originan en el nivel v' = 3 (v.g. las pertenecientes a las bandas 3,2 y 3,3) estaban ausentes en todos los espectros obtenidos.

B. Resultados para las ramas principales

Las radiancias integradas de las líneas, que se obtuvieron en estas mediciones, fueron reducidas de acuerdo a la Ec. 2-25. A N_L se dividió por el factor S/λ⁴, y el logaritmo (de base 10) de esta magnitud se presentó como función del término de energía rotacional del nivel superior, en el "gráfico de Boltzmann aparente". Se presentaron por separado los datos correspondientes a las ramas R, Q, y P de cada banda. Algunos gráficos representativos se muestran en las Figs. 17 - 25. La magnitud representada en el eje de ordenadas - llamada simplemente log y - está definida por la relación:

$$\log y = \log (n^*P) - 10,624 \quad (6-1)$$

si n* está expresado en cm⁻³ y P en s⁻¹ μ³.

Todos los gráficos de Boltzmann que se obtuvieron, tienen esencialmente las mismas características. Los valores correspondientes a energías inferiores a la energía de predisiociación, se ajustan bien a una línea recta, y dentro de la precisión experimental, los valores de $\log y(K)$ para las ramas R_1 y R_2 , Q_1 y Q_2 , y P_1 y P_2 , respectivamente, son idénticos. En muchos casos, la dispersión es demasiado reducida para poder apreciarse en el gráfico, y esta coincidencia se ha simbolizado en los gráficos mediante un círculo abierto alrededor del punto que marca el valor obtenido. En los valores correspondientes a los niveles afectados por la predisiociación, sin embargo, se nota una marcada separación entre los gráficos de Boltzmann para los dos componentes del spin. En estos casos se ha usado un símbolo diferente para la intensidad reducida correspondiente a la línea más débil (v.g. la que proviene del sub-nivel f_1 despoblado por la predisiociación). Como la predisiociación afecta la ocupación de los estados cuánticos, es preferible tratarla en relación con los procesos de interacción en el plasma (véase la Sección 10B), que en el contexto presente, en él que nos interesa las probabilidades de transición de las líneas rotacionales.

Con la posible excepción de la banda (1,0) - que se considera más adelante - las intensidades reducidas de las tres ramas principales, correspondientes a líneas que se originan en el mismo estado rotacional (v.g. también el mismo estado de spin si la ocupación del nivel está afectada por la predisiociación), resultaron ser idénticas dentro de la precisión de estas mediciones. Compárese la Fig. 17 con la 18, y la 20 con la 21, donde se ha trazado el mismo gráfico por los valores correspondientes a las ramas R y Q.

Si realmente existe una divergencia entre las diversas ramas, debería ser mayor para los números cuánticos rotacionales más altos (13, 14), y una comparación de los datos correspondientes a éstos, es especialmente significativa. Desafortunadamente, las líneas de K elevado son muy débiles debido a la predisiociación, y el ruido experimental es proporcionalmente mayor. Sin embargo, el análisis de los datos obtenidos reveló que la dispersión de los valores es aleatoria (véase la Fig. 19).

En algunos casos se notaron discrepancias sistemáticas entre los gráficos correspondientes a bandas diferentes, pero esto es evidentemente un efecto de la auto-absorción. Este efecto era considerable en el caso de las líneas Q y P fuertes de la banda (0,0), registrados en la serie D de la Tabla VII (véase también la Sección 5 D)

La variación de la respuesta del instrumento con la longitud de onda, constituye otra fuente probable de errores sistemáticos. Se sabe que la curva de respuesta para el detector, es bastante chata sobre el intervalo espectral que nos interesa, pero puede esperarse un aumento de las pérdidas por reflexión y absorción a longitudes de onda menores que 3000 Å. Aunque los elementos ópticos se han cubierto con una capa de fluoruro de magnesio, la pérdida total puede ser considerable debido al número relativamente grande de elementos ópticos en el tren óptico.

De mayor significancia aún es la disminución de la eficiencia de una red que se usa en órdenes superiores, cuando aumenta la diferencia entre el ángulo de difracción y el ángulo de incisión de la red, porque es mayor entonces la fracción de la luz incidente que es difractada en otros órdenes, y se pierde. Así, en el intervalo de 2811 a 2850 Å, la calibración de intensidad mostró un incremento de $R(\lambda)$ que excede al 1% por Å, lo que es 7 veces mayor que la variación de la respuesta en el intervalo 2970 a 3100 Å. Esto era de preveer, ya que la longitud de onda del fulgor ("blaze wavelength") de la red en el 9° orden es próxima a 3000 Å.

La rápida variación de $R(\lambda)$ en conjunción con las dificultades, previamente anotadas, en obtener una calibración de intensidades exacta a longitudes de onda menores, incrementa significativamente el margen de error probable en las mediciones de la banda (1,0), especialmente para la rama R. Debe admitirse, entonces, que la pequeña divergencia que se observa en los gráficos de Boltzmann correspondientes a las diversas ramas de la banda (1,0) (véase las Figs. 22, 23 y 24), bien sólo puede ser espúrea.

Antes del comienzo de la predisiociación, los gráficos de Boltzmann para las diversas ramas, están bien representados por una línea recta y los resultados de las mediciones pueden ser presentados entonces en forma analítica, dando la ecuación de esta línea recta, obtenida por el método de los cuadrados mínimos:

$$\log \bar{y} = \log y_0 - m F(K') \quad (6-2)$$

donde $F(K')$ es el término de energía rotacional, en cm^{-1} , referido al estado de rotación nula del nivel vibracional v' . En la Tabla VIII, la pendiente m también está expresada como una "temperatura rotacional aparente" T'_{rot} .

TABLA VIII

RESULTADOS DE LAS MEDICIONES DE LAS RAMAS PRINCIPALES

rama	$\log y_0$	$m \times 10^4$ ("cm")	T'_{rot} (K)	Fig. No.
------	------------	---------------------------	-------------------	----------

Serie A: P = 1 atm; I = 4,1 Amp.; gas experimental; argón saturado con vapor de agua a temperatura ambiente. Región del arco observada: 1,1 mm del ce

(0,0)	2,304	0,1415	4400	17,18
R(1,0)	1,318	0,1318	4700	
Q(1,0)	1,328	0,1468	4250	
(1,1)	1,738	0,1705	3650	
(2,1)	1,00	0,177	3500	
(2,2)	1,04	0,242	2500	

Serie B: P = 18,2 Torr; I = 32,5 Amp. Gas experimental; Vapor de agua puro. El arco fué barrido espacialmente, para extremar la intensidad de Q_1-6 (0,0)

(0,0)	4,266	0,1260	4950	
R(1,0)	3,399	0,1090	5750	22
Q(1,0)	3,399	0,1282	4850	23
P(1,0)	3,373	0,1241	5000	24
(1,1)	3,726	0,1465	4250	
(2,1)	3,12	0,226	2750	25

Serie C-1: P = 18 Torr; I = 50 Amp, otros parámetros como en la serie B.

(0,0)	4,122	0,1185	5250	19
(1,1)	3,62	0,134	4650	20, 21
(2,2)	3,04	0,316	2000	

Serie C-2: Repetición de la serie C-1

(0,0)	4,101	0,1135	5500	
(1,1)	3,587	0,133	4700	
(2,2)	3,05	0,275	2300	

TABLA VIII (cont)

rama	$\log y_0$	$m \times 10^4$ ("cm")	T'_{rot} (K)
------	------------	---------------------------	-------------------

Serie D-1: P = 9,6 Torr; I = 18 Amps., otros parámetros como en la Serie B

(0,0)	4,295	0,1295	4800
(1,1)	3,765	0,1495	4200
(2,2)	2,99	0,256	2450

Serie D-2: Repetición de la Serie D-1

(0,0)	4,304	0,1291	4800
(1,1)	3,717	0,141	4400
(2,2)	3,01	0,267	2250

Serie E: P = 60 Torr; I = 50 Amps. Gas experimental: mezcla de argón y vapor de agua.
Disposición del arco: como en la serie B.

(0,0)	2,351	0,108	5800
(1,1)	1,839	0,119	5200
(2,2)	1,27	0,188	3000

En la serie E se intentó reducir la auto-absorción de las líneas, disminuyendo la concentración de las partículas emisoras. Se nota en la Tabla VIII que la intensidad de las líneas rotacionales era del mismo orden que en la medición a presión atmosférica en una matriz de argón (Serie A) y menor en aproximadamente dos órdenes de magnitud que en las otras series con vapor de agua puro a presión reducida. Desafortunadamente no se pudo controlar la composición del gas experimental dentro de márgenes estrictos, lo que tuvo un efecto adverso sobre la estabilidad del arco.

C. Resultados para las ramas satélites

En general, las líneas débiles pertenecientes a las ramas satélites R_{21} , P_{12} , Q_{21} , y Q_{12} , están demasiado cercas de la línea correspondiente de la rama principal, para obtener su intensidad con el ancho espectral que se usó para las "Series Largas". Los pocos casos favorables en el espectro se usaron para verificar los factores de Hoenl-London teóricos, comparando las intensidades obtenidas para la línea principal y satélite. Para evitar los efectos de la auto-absorción, sólo pueden usarse líneas principales relativamente débiles (v.g. ópticamente delgadas) para este cotejo. Esta condición se cumple para las líneas R_1-5 y R_1-20 de la banda (0,0), ya que su intensidad es típicamente 5 veces menor que la intensidad de la línea Q_1-6 .

En diversas mediciones se obtuvieron los siguientes factores que indican la razón de las intensidades para las líneas R_1-5 y $R_{21}-5$: 3,58 - 3,69 - 3,69 - 3,45 - 3,74 - 3,68 - 3,72 - 3,60 - 3,70. El valor promedio de esta serie es 3,65, bastante cerca a 3,63 que es la razón de los factores de Hoenl-London calculados con una constante de acoplamiento $a = -7,54$. Los resultados para la línea R_1-20 (0,0) y su satélite, se presentan en la Tabla IX. En este caso la razón medida de las intensidades también concuerda con la razón teórica, si se usa el factor de acoplamiento correcto: $a(K=20) = -9,0$ (Véase la Sección 2B).

TABLA IX

INTENSIDADES RELATIVAS DE LA LINEA R_1-20 (0,0) Y DE SU SATELITE

		Intensidades relativas		
		R_1-20	$R_{21}-20$	Razón
Calculado:	($a = -7,55$)	80,5	2,08	38,7
	($a = -9,0$)	80,8	2,72	29,7
Medido:	(Serie C-2)			30,5
	(Serie D-2)			29

La rama S(0,0) aparece en una región espectral donde la interferencia de otras bandas es reducida, y las primero 12 líneas de esta rama están libres de superposición por otras líneas. Las líneas más altas forman una cabeza de banda, pero la línea S-19 pudo medirse nuevamente. Esta línea a 3024,21 Å no figura en las tablas de la Ref. 12.

Los factores de Hoenl-London, calculados con el factor a(K) apropiado y tomado de la Fig. 2, se usaron para reducir los datos de intensidad para la rama S. de la misma manera descripta para las ramas principales.

Se notó, sin embargo, que la representación de log y vs. F(K') no corresponde a una curva "lisa". Por esta razón se presentan acá los resultados experimentales en forma de un factor de probabilidad relativo, normalizado con los valores de log \bar{y} del gráfico de Boltzmann para la rama R, v.g. los datos equivalentes "alisados" que corresponden a la misma medición:

$$\log P'(S) = \log y(S, K') - \log \bar{y}(R, K') \quad (6-3)$$

TABLA X
FACTORES DE PROBABILIDAD RELATIVOS PARA LA RAMA S(0,0)

K'	S(K) x 8	log P'(S)			log $\bar{P}'(S)$
		Serie A	Serie B	Serie C	
1	0,75	0,040	0,037	0,027	0,035
2	1,20	0,005	0,004	0,004	0,004
3	1,39	0,004	0,014	0,013	0,010
4	1,44	0,027	0,027	0,035	0,030
5	1,42	0,024	0,059	0,011	0,031
6	1,38	0,037	0,041	0,024	0,034
7	1,32	0,014	0,034	0,020	0,033
8	1,26	0,038	0,057	0,020	0,039
9	1,20	0,059	0,053	0,054	0,055
10	1,14	0,084	0,074	0,039	0,066
11	1,09	0,049	0,054	0,065	0,060
12	1,05	0,050	0,078	0,094	0,074
19	0,089		0,028	-0,010	0,009

S(K) = Factor de Hoenl-London

D. Las probabilidades de transición para OH ($A^2\Sigma - X^2\Pi$)

De la linealidad de los gráficos de Boltzmann aparentes obtenidos (la rama S constituye una excepción), se deduce que ambos, la ocupación de los niveles rotacionales no-predisociantes y los factores de probabilidad, dependen exponencialmente del término de energía rotacional:

$$n^*(v', K') = n^*(v', K'=0) \exp [-F(K')/kT_g] \quad (6-4)$$

$$P(q', q'') = P_0(q', q'') \exp [-p(q', q'') F(K)] \quad (6-5)$$

Por conveniencia, se usa la notación q', q'' para designar una rama determinada de una banda: $q', q'' \equiv v'K'J', v''K''J''$

aunque se ha encontrado que sólo en el caso de la banda (1,0) difieren los factores de probabilidad para las distintas ramas. Expresando los datos experimentales:

$$\log \bar{y} \equiv \log y_0 - m F(K') = \log y_0 - 0,4343 F(K') / kT_{rot}' ,$$

el factor exponencial está dado por:

$$p = 1/kT_{rot}' - 1/kT_g = m/\log e - 1/kT_g \quad (6-6)$$

En las mediciones de la Sección 5D, se determinó la temperatura del gas en forma independiente, y usando la Ec. 6-6, se dedujo: $p(0,0) = 0,36 \times 10^{-4}$ "cm". Este valor para $p(0,0)$ y el valor $m(0,0)$ medido, se usó para deducir la temperatura del gas en las "Series Largas". Los factores exponenciales correspondientes a las otras bandas se derivaron luego de la pendiente de los gráficos respectivos.

Como no pudo determinarse la concentración del OH en el plasma, no es posible obtener los valores absolutos para los factores de probabilidad. Es posible, no obstante, obtener valores relativos por normalización con la constante molecular llamada aquí P_0^0 y definida por la ecuación 2-31:

$$P_0'(q', q'') \equiv P_0(q', q'') / P_0^0 = \frac{y_0(q', q'')}{y_0(0,0)} \exp [G(v')/kT_g] \quad (6-7)$$

donde $G(v')$ es el término de energía vibracional referido al estado de rotación nula del nivel vibracional fundamental. Se ha supuesto que la ocupación de los niveles vibracionales no-predisociantes también están en un equilibrio de Boltzmann a la temperatura del gas. Los resultados de las "Series Largas" se presentan en la Tabla XI. Los valores promedios indicados están basados en la asignación de un factor de peso a cada serie, de acuerdo a la estabilidad y el efecto posible de la auto-absorción.

TABLA XI

LOS MOMENTOS DE TRASICION NORMALIZADOS DE LAS LINEAS ROTACIONALES DE OH($A^2\Sigma-X^2\Pi$)

a) Valores obtenidos

Serie T _g (K)	log (1/P' ₀)					p x 10 ⁴ ("cm")						
	R	(1,0) Q	P	(1,1)	(2,1)	(2,2)	R	(1,0) Q	P	(1,1)	(2,1)	(2,2)
A 5000	0,611	0,601		0,191	0,57	0,53	0,04	0,49		1,03	1,18	2,68
B 5700	0,537	0,543	0,563	0,210	0,51		-0,03	0,41	0,34	0,83	2,66	
C-1 6100				0,194		0,49				0,71		4,90
C-2 6400				0,224		0,49				0,82		4,10
D-1 5500				0,190		0,64				0,82		3,28
D-2 5500				0,247		0,63				0,62		3,73
E 6800				0,236		0,55				0,61		2,20
Promedio		0,550		0,200		0,52	0	0,45	0,34	0,75		2,7

b) Comparación con valores calculados

rama q', q''	P' ₀				p x 10 ⁴ ("cm")		
	Este trabajo	D&C (12)	James (13)	A&L (14)	este trabajo	James (13)	A&L (14)
R(0,0)	1	1	1	0,99	0,36	0,30	0,55
P(0,0)				1			0,48
R(1,0)	0,28	0,22	0,26	0,47	0	-0,73	0,13
Q(1,0)				0,46			0,20
P(1,0)				0,45			0,26
R(1,1)	0,64	0,77		0,78	0,75		0,87
P(1,1)				0,79			0,65
(2,1)	0,30	0,40		0,69	2,7		0,38
R(2,2)	0,30	0,45		0,57	2,7		1,20
P(2,2)				0,60			0,79

En la Tabla XIb se comparan los resultados del presente trabajo con las predicciones teóricas debidas a otros autores. Dieke y Crosswhite han calculado los factores de Franck-Condon, despreciando los efectos de la interacción entre vibración y rotación y la variación del momento de transición electrónico con la distancia internuclear (12). Anketell y Learner presentan tablas de probabilidades de transición, calculadas para varias líneas de este sistema de bandas (14). Aunque esto no está mencionado en la Ref. 14, los datos de estos autores exhiben una dependencia exponencial del término de energía rotacional casi perfecta, por lo cual es más conveniente representarlos por una expresión del tipo de la Ec. 6-5. Los datos de James para las bandas (0,0) y (1,0) dados en la Ref. 13, desvían ligeramente de la dependencia exponencial, pero pueden ser aproximados por una expresión de la misma forma.

En la Serie D-2 se midieron las intensidades de las líneas de K' elevado (14-18) pertenecientes a las ramas $P_2(2,1)$; $R_2(2,2)$ y $Q(2,2)$. Dentro de la precisión de las mediciones de estas líneas débiles, los valores obtenidos para las intensidades reducidas ($\log y$) eran idénticos para las líneas del mismo K' pertenecientes a estas tres bandas. Como la predisiociación afecta igualmente la intensidad de las diversas líneas que se originan en el mismo nivel de energía superior, se deduce que los momentos de transición - y por consiguiente también la dependencia del factor de probabilidad del término de energía rotacional - son muy similares para las líneas equivalentes pertenecientes a estas bandas. Esta conclusión está en desacuerdo con los resultados teóricos de Anketell y Learner (véase la Tabla XIb).

7. CINÉTICA DE LAS REACCIONES ELEMENTALES EN PLASMAS

En arcos eléctricos, colisiones con electrones constituyen el mecanismo predominante para la excitación electrónica y la ionización. A condición de que los electrones libres tengan una distribución maxwelliana de velocidades, la relación entre la velocidad de un proceso determinado, inducido por colisión con electrones, y la velocidad del proceso inverso, está determinada por el principio del balance detallado (9). Si se expresa la velocidad de excitación para una transición del nivel de energía i , al nivel de energía j , en términos de la velocidad específica de reacción:

$$R_{\text{col}}(i,j) \cong n(i) n_e X(i,j) \quad (\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}) \quad (7-1)$$

la siguiente relación entre las velocidades específicas de excitación y del proceso inverso (de-excitación del nivel j al nivel i), es rigurosamente válida, no dependiendo de la situación de equilibrio en el plasma:

$$n^{\text{Eq}}(j) X(j,i) = n^{\text{Eq}}(i) X(i,j) \quad (7-2)$$

La razón de las ocupaciones de los niveles i y j , en equilibrio, está dada por el factor de Boltzmann conteniendo la temperatura de los electrones T :

$$\frac{n^{\text{Eq}}(j)}{n^{\text{Eq}}(i)} = \frac{\xi(j)}{\xi(i)} \exp [-(E_j - E_i) / kT] \quad (7-3)$$

Una relación similar rige para la ionización por colisión del nivel de energía i , y la recombinación de tres cuerpos al mismo nivel (N_i = concentración total de los iones de la misma especie de partículas en el estado de ionización subsiguiente; c = continuo):

$$R_{\text{col}}(i,c) = n(i) n_e S(i,c) \quad R_{\text{col}}(c,i) \cong n_e^2 N_i S(c,i) \quad (7-4,5)$$

$$S(i,c) / S(c,i) = F(i,T) \quad (7-6)$$

$F(i,T)$ es la ecuación de Saha que establece la relación de equilibrio entre la ocupación del nivel de energía i y la concentración de iones y electrones libres. La Ec. 7-6 también es consecuencia del principio del balance detallado.

Introduciendo las magnitudes $a(i)$, que relacionan la ocupación del nivel de energía i con la ocupación del nivel en equilibrio de Saha con los iones y electrones libres (35):

$$a(i) = n^*(i) / n^{*Eq}(i) \quad (7-7)$$

se deduce de las Ecs. 7-4,5 y 6, que:

$$a(i) = R_{col}(i,c) / R_{col}(c,i) \quad (7-8)$$

Para tratar los casos de desequilibrio, el autor considera ventajoso referir la ecuación de Saha a $n^*(\infty)$, la ocupación del último estado ligado del átomo cuya energía coincide con la energía de ionización reducida E_∞ . Ya que una desviación del ETL implica una baja concentración de electrones en el plasma, puede despreciarse la disminución de la energía de ionización, y el valor numérico de E_∞ será prácticamente igual al potencial de ionización para el átomo libre. El valor real de $i(\infty)$ no nos concierne en este contexto.* Si $n^*(1,1)$ es la densidad numérica de iones en el estado fundamental y Z_e la función de partición total para los electrones libres, la ecuación de Saha se expresa, entonces, como:

$$\frac{n_e n^*(1,1)}{n^*(\infty)} = Z_e = 2 (2\pi m_e kT/h^2)^{3/2} = 4,82 \times 10^{15} T^{3/2} \quad (7-9)$$

$$n^{*Eq}(i) = n^*(\infty) \exp [(E_\infty - E_i) / kT] \quad (7-10)$$

Cuánticamente, el estado $i(\infty)$ corresponde a un estado híbrido debido a que se superponen las autofunciones para el estado ligado y el estado continuo de la misma energía. Clásicamente, la velocidad específica correspondiente a una transición del estado $i(\infty)$ al continuo, será muy grande. De esto se deduce que aun regirá la Ec. 7-9 [v.g. $n^*(\infty) = n^{*Eq}(\infty)$], en los casos en que la ocupación de los niveles de energía inferiores no está dada por la Ec. 7-10 [v.g. $a(i) \neq 1$]. La distribución de ocupación sobre los niveles ligados (el gráfico de Boltzmann), convergirá entonces al valor de $n^*(\infty)$ que está en equilibrio con los iones en el estado fundamental y los electrones libres.

*) Para nuestro plasma a presión reducida: $i_H(\infty) \approx 50$ (véase Ec. 6-38 de Ref. 4).

En principio, las velocidades específicas de los diferentes procesos elementales en el plasma pueden obtenerse, promediando las colisiones de choque pertinentes - cuyo valor depende de la energía del electrón chocante - sobre una distribución de velocidades de Maxwell. Sin embargo, exceptuando el hidrógeno, generalmente no se dispone de valores precisos para las secciones de colisión, porque los datos experimentales son escasos y los cálculos teóricos están sujetos a incertidumbres.

En plasmas ópticamente delgados, el decaimiento y la recombinación radiativos son procesos irreversibles, en el sentido de que los fotones generados pueden escapar del plasma, y en consecuencia, pueden esperarse desviaciones del ETL, si la velocidad de un proceso, inducido por colisiones, es menor o comparable a la velocidad del proceso radiativo equivalente. McWhirter y Hearn han determinado la ocupación de los niveles de energía del hidrógeno correspondientes a este modelo colisional-radiativo para el plasma, obteniendo las soluciones del estado estacionario del sistema de ecuaciones de velocidad acoplados, sobre un ámbito de densidad de electrones y temperaturas (35). Los cálculos hechos por estos autores para un plasma de hidrógeno ópticamente delgado a $n_e = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y $T = 16.000 \text{ K}$ - estos valores son comparables con la densidad de electrones y la temperatura del plasma a presión reducida usado en esta investigación - indican que las desviaciones del ETL sólo son significativas para el estado fundamental, cuya ocupación excederá al valor de equilibrio por un factor del orden de 10 [v.g. $a(1) \approx 10$]. Los niveles de energía superiores estarán en equilibrio de Saha con los iones y electrones libres porque la eficacia de los procesos de colisión con respecto a los procesos radiativos, es una función rápidamente creciente del número cuántico principal (véase la sección subsiguiente).

La Fig. 14 muestra en forma convincente que los datos experimentales obtenidos en esta investigación, no pueden reconciliarse con las predicciones teóricas; el modelo colisional-radiativo evidentemente no es aplicable a plasmas de arco a presión reducida.

8. ESPECIES ATOMICAS

A. Jerarquía de los procesos elementales en un plasma de hidrógeno

Las velocidades específicas de excitación para el hidrógeno, han sido dados por Drawin (36), y se expresan en términos de las intensidades de oscilador de absorción f_{ij} . Despreciando factores del orden de la unidad, y con $u_{ij} = (E_j - E_i)/kT$; $E_H =$ potencial de ionización del hidrógeno, se tiene:

$$X(i,j) = 8,7 \times 10^{-8} (E_H/kT)^{1/2} E_H/(E_j - E_i) f_{ij} \exp(-u_{ij}) U(u_{ij}) \quad (8-1)$$

$$U(u_{ij}) = \ln [1,25(1 + u_{ij}^{-1})] / (1 + u_{ij}) \quad (8-2)$$

La velocidad de excitación colisional del nivel i al nivel $i + n$, y la velocidad de de-excitación para el proceso inverso, pueden escribirse, con $C(T) = 1,7 \times 10^{-7} (E_H/kT)^{1/2}$, como:

$$R_{col}(i,i+n) = n(i) n_e X(i,i+n) \\ = n^*(i) n_e C(T) I(i,i+n) \exp(-u_{i,i+n}) U(u_{i,i+n}) \quad (8-3)$$

$$R_{col}(i+n,i) = n(i+n) n_e X(i+n,i) \\ = n^*(i+n) n_e C(T) I(i,i+n) U(u_{i,i+n}) \quad (8-4)$$

$$I(i,i+n) = f_{i,i+n} \frac{i^4 (i+n)^2}{n (2i+n)} = c \frac{i^5 (i+n)^5}{n^4 (2i+n)^4} \quad (8-5)$$

En la Ec. 8-5 se ha usado una expresión debida a Unsoeld (37), que establece la relación entre las intensidades de oscilador para el hidrógeno y el número cuántico principal i . c es una función débil de i y de n , cuyo valor varía desde 1,41 para $f_{1,2}$ hasta 1,85 en el límite de valores grandes para i y n .

Se desea comparar la probabilidad de una transición colisional del nivel de energía i a los dos niveles vecinos $i+1$, con la probabilidad de una transición colisional a niveles más distantes. En este contexto, c puede considerarse una constante y se puede despreciar también la razón de las funciones definidas por la Ec. 8-2, por ser próxima a la unidad. Así se obtiene:

$$\frac{R_{\text{col}}(i, i+1)}{R_{\text{col}}(i, i+n)} \approx \left(\frac{i+1}{i+n} \right)^5 \left(\frac{2i+n}{2i+1} \right)^4 n^4 \exp(u_{i+2, i+n}) \quad (8-6)$$

$$\frac{R_{\text{col}}(i, i-1)}{R_{\text{col}}(i, i-n)} \approx \left(\frac{i-1}{i-n} \right)^5 \left(\frac{2i-n}{2i-1} \right)^4 n^4 \xrightarrow{i \rightarrow \infty} n^4 \quad (8-7)$$

De la Ec. 8-7 se deduce que la de-excitación de un átomo de hidrógeno en el tercer nivel de energía al segundo nivel, inducida por colisión con un electrón, es aproximadamente 200 veces más probable que una de-excitación al estado fundamental del átomo. Esta proporción decrece al aumentar el número cuántico principal de los niveles involucrados, pero aun en el límite de i elevado, una de-excitación al nivel próximo inferior será, al menos, 16 veces más probable que una transición al nivel $i - 2$,

La razón de las probabilidades de excitación al nivel adyacente y al próximo superior, dada por la Ec. 8-6, contiene la temperatura de los electrones en el factor exponencial. Este término se aproxima a la unidad para los números cuánticos elevados, y el límite para $i \rightarrow \infty$ es el mismo de la Ec. 8-7. La cota inferior para la Ec. 8-6 tiene el valor 6, y corresponde a la razón de las probabilidades de excitación de un átomo de hidrógeno en el estado fundamental al segundo y al tercer nivel de energía en el límite de una temperatura infinita.

En vista de que transiciones del nivel i a niveles superiores a $i + 2$, e inferiores a $i - 2$, son aun menos probables, este análisis demuestra que nunca es serio el error introducido, al considerar únicamente la excitación y de-excitación escalonada.

Las velocidades específicas de ionización por colisión para el hidrógeno, han sido dadas por Drawin (36) como:

$$S(i, c) = 6,7 \times 10^{-8} (E_H/kT)^{1/2} i^2 \exp(-u_{ic}) U(u_{ic}) \quad (8-8)$$

donde $U(u_{ic})$ es de la misma forma que la Ec. 8-2, con $u_{ic} = (E_H - E_i)/kT$. Puede obtenerse, entonces, usando las Ecs. 7-8 y 7-10, la razón de la velocidad de ionización colisional de un átomo de hidrógeno en el nivel i , y la velocidad de recombinación por cheque de tres cuerpos al mismo nivel i .

La recombinación también puede ocurrir por choque de un ión y un electrón (colisión de dos cuerpos), durante el cual, el átomo formado es estabilizado con emisión de un fotón. Los plasmas que se consideran acá, son ópticamente delgados con respecto al continuo de recombinación, y el proceso inverso (fotoionización) es tan poco probable que puede ser despreciado. La velocidad de recombinación radiativa está dada por (p = protones libres):

$$R_{\text{rad}}(c,i) = n_e [p] \alpha(i) \quad (8-9)$$

Se obtiene, entonces, para la razón de las probabilidades de recombinación por el proceso radiativo y la colisión de tres cuerpos, con formación de un átomo en el nivel de energía i :

$$\frac{R_{\text{rad}}(c,i)}{R_{\text{col}}(c,i)} = \frac{\alpha(i)}{n_e S(i,c)} F(i,T) \quad (8-10)$$

$$= \frac{\alpha(i)}{i^4 U(u_{ic})} \frac{2,3 \times 10^{30}}{n_e} \left(\frac{E_H}{kT} \right)^{-2} \quad (8-11)$$

Los coeficientes de recombinación radiativa dependen sólo débilmente de la temperatura y se obtuvieron por extrapolación a 25.000 K de los $\alpha(i)$ tabulados por Bates y Delgarno (38).

Finalmente, se considera la depoblación del nivel i por decaimiento radiativo a niveles inferiores:

$$R_{\text{rad}}(i, j < i) = n(i) \sum_{j < i} A_{ij} \approx 1,5 \times 10^{10} i^{-4} n^*(i) \quad (8-12)$$

Los conceptos que preceden, se aplican ahora numéricamente al plasma de vapor de agua, generado en el centro del arco a corriente elevada y baja presión. En la Tabla XII se comparan las velocidades relevantes de población y depoblación para los seis primeros niveles de energía del hidrógeno, en base a la densidad de electrones ($n_e = 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) y la ocupación de niveles (Fig. 14), obtenidos experimentalmente. Se usó también $T = 25.000 \text{ K}$, y $n^*(\infty) = 2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (véase las Secciones 8B y D).

TABLA XII

POBLACION Y DESPOBLACION DE LOS NIVELES DE ENERGIA DEL HIDROGENO EN EL ARCO A PRESION REDUCIDA.

i	$\frac{R_{\text{col}}(c,i)}{R_{\text{col}}(i,c)}$	$\frac{R_{\text{rad}}(c,i)}{R_{\text{col}}(c,i)}$	$\frac{R_{\text{rad}}(i,j<i)}{R_{\text{col}}(i,i+1)}$	$\frac{R_{\text{col}}(i,c)}{R_{\text{col}}(i,i+1)}$	$R_{\text{col}}(i,i+1)$ ($\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)
1	7×10^{-7}	150		0,019	$1,6 \times 10^{21}$
2	5×10^{-5}	0,81	2,7	0,175	$2,3 \times 10^{21}$
3	7×10^{-4}	$3,5 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-2}$	0,132	$2,7 \times 10^{21}$
4	4×10^{-3}	$4,3 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}	0,095	$2,8 \times 10^{21}$
5	1×10^{-2}	8×10^{-4}	3×10^{-4}	0,087	$3,5 \times 10^{21}$
6	3×10^{-2}	2×10^{-4}	5×10^{-5}	0,071	$4,9 \times 10^{21}$

La razón de la probabilidad de ionización colisional de los átomos en el nivel de energía i y la probabilidad de recombinación colisional al mismo nivel, es igual a $a(i)$, la super-población del nivel i (Ec. 7-8). Como se muestra en la segunda columna de la Tabla XII, la densidad numérica de átomos de hidrógeno en el estado fundamental excede, por más de 6 órdenes de magnitud, a la ocupación de este nivel que está en equilibrio de Saha con los protones y electrones libres. La recombinación al estado fundamental por choque de tres cuerpos, es insignificante comparado con el proceso de ionización. Aunque la recombinación radiativa es mayor por dos órdenes de magnitud (columna 3), relativamente, es también un proceso poco frecuente. La probabilidad de una recombinación por choque de tres cuerpos aumenta rápidamente con el número cuántico principal, y excede entonces a la probabilidad del proceso radiativo equivalente. Pero aun para $i = 6$, la velocidad de recombinación sólo llega al 3% de la velocidad de ionización.

De la columna 4 de la Tabla XII se deduce que la despoblación radiativa (v.g. la de-excitación mediante la emisión de un fotón) sólo es importante para el primer nivel excitado del hidrógeno, y es entonces aproximadamente tres veces más probable que una excitación al nivel próximo superior, inducida por colisión con un electrón. Debe notarse, sin embargo, que Lyman- α será absorbido en forma casi total en el plasma (v.g. el decaimiento radiativo es equilibrado por la foto-excitación), y la contribución neta de este proceso a la despoblación del nivel $i = 2$, será significativamente menor.

De la columna 5 se deduce que, con excepción de los niveles $i = 2$ y $i = 3$, la probabilidad de que un átomo de hidrógeno sea excitado al nivel próximo superior, es más de 10 veces mayor que la probabilidad de una transición directa al continuo. Esto justifica despreciar también la ionización directa, en comparación con el proceso de excitación y de-excitación escalonados, aunque la aproximación es más grosera en el caso del segundo y del tercer nivel de energía.

B. Población de los niveles de energía del hidrógeno por excitación escalonada

La ocupación del nivel i en el estado estacionario, se obtiene al igualar las velocidades de las transiciones que terminan en el nivel i , con las que parten del nivel i . Como se ha demostrado en el análisis que precede, en una primera aproximación se puede ignorar todos los procesos de población y despoblación, excepto las transiciones, inducidas por choque con electrones, que conectan el nivel de energía i con los niveles de energía vecinos. La ecuación de velocidades ("rate equation") se puede escribir, entonces:

$$n(i-1) n_e X(i-1,i) + n(i+1) n_e X(i+1,i) = n(i) n_e [X(i,i-1) + X(i,i+1)] \quad (8-13)$$

y, aplicando el principio de balance detallado:

$$n(i-1) \left[1 - \frac{a(i)}{a(i-1)} \right] X(i-1,i) = n(i) \left[1 - \frac{a(i+1)}{a(i)} \right] X(i,i+1) \quad (8-14)$$

Las magnitudes $a(j)$ fueron definidos en la Ec. 7-7. Se notará que la razón $a(j)/a(k)$ es una función de la temperatura de los electrones, pero que $n^*(\infty)$ cancela.

entre
 Las expresiones / corchetes en la Ec. 8-14, para las cuales se usará una notación abreviada - p.ej. $B(i-1,i)$ - denotan la fracción de las colisiones excitantes que son efectivas en poblar al nivel próximo superior, considerando el proceso inverso (de-excitación al nivel inferior).

Se han usado las densidades numéricas medidas y las velocidades específicas pertinentes, calculadas para $T = 18.000$; 20.000 ; y 25.000 K, a fin de obtener la ocupación del nivel próximo superior y compararla con la magnitud medida. La razón de los diversos factores en la expresión para las velocidades específicas (Ec. 8-1) se presentan separadamente en la Tabla XIII. La Ec. 8-14 se escribe entonces:

$$n^*(i) = n^*(i-1) \frac{I(i-1,i)}{I(i,i+1)} \frac{U(u_{i-1,i})}{U(u_{i,i+1})} \frac{\exp(-u_{i,i-1})}{\exp(-u_{i+1,i})} \frac{B(i-1,i)}{B(i,i+1)} \quad (8-15)$$

El proceso de población de los niveles, deducido teóricamente, es confirmado cuantitativamente por la excelente concordancia entre las densidades numéricas medidas y calculadas (véase la Tabla XIII). Debe notarse que sólo las ocupaciones relativas del segundo y tercer nivel de energía dependen en forma significativa de la - supuesta - temperatura de los electrones. La mejor concordancia se observa para una temperatura del orden de los 25.000 K. La temperatura puede ser mayor aún, si la presunción de un atrapamiento completo de la radiación de resonancia, no es válida. Aunque de la Ec. 8-15 se obtendrá entonces una ocupación del segundo nivel que es mayor que la medida, esto resulta de desprestigiar el decaimiento radiativo de este nivel al estado fundamental.

La razón de los factores exponenciales se aproxima a la unidad para los niveles de energía superiores, y el incremento del factor conteniendo las funciones U , es aproximadamente cancelado por el incremento lento de la razón entre colisiones de-excitantes y excitantes, expresado por el factor B . La ocupación de un estado cuántico perteneciente al nivel i , está entonces determinado principalmente por el factor I , que sólo depende del número cuántico principal, y para $i \rightarrow \infty$, aumenta como i^6 . Así, $n^*(i)$ decaerá rápidamente al incrementar el número cuántico principal i , conduciendo a un gráfico de Boltzmann que es cóncavo para abajo. Esta característica está en acuerdo con el hecho experimental, de que no se pudieron detectar líneas medibles en el límite de la serie de Balmer.

TABLA XIII

OCUPACION DE LOS NIVELES DE ENERGIA DEL HIDROGENO EN EL CENTRO DEL ARCO A BAJA PRESION

$i-1$	$\log n_m^*(i-1)$	$\frac{\log I(i-1,i)}{I(i,i+1)}$	$\frac{\log U(u_{i-1,i})}{U(u_{i,i+1})}$	$\frac{\log e^{-u_{i-1,i}}}{e^{-u_{i,i+1}}}$	$\frac{\log B(i-1,i)}{B(i,i+1)}$	$\log n_c^*(i)$	$\frac{\log n_m^*(i)}{n_c^*(i)}$
-------	-------------------	----------------------------------	--	--	----------------------------------	-----------------	----------------------------------

a) Temperatura de electrones supuesta: T = 18.000 K

1	16,12	-1,522	-0,888	-2,327	0,013	11,40	0,82
2	12,22	-0,927	-0,436	-0,444	0,032	10,44	0,29
3	10,73	-0,675	-0,225	-0,099	0,081	9,81	-0,01
4	9,80	-0,530	-0,136	-0,039	0,088	9,19	0,04
5	9,23	-0,444	-0,092	-0,019	(0,174)	8,85	-0,02
6	8,83						

b) Temperatura de electrones supuesta: T = 20.000 K

1			-0,883	-2,095	0,024	11,64	0,58
2			-0,418	-0,309	0,036	10,57	0,16
3	véase a)		-0,218	-0,089	0,080	9,83	-0,03
4			-0,132	-0,035	0,088	9,19	0,04
5			-0,080	-0,017	(0,178)	8,87	-0,04

c) Temperatura de electrones supuesta: T = 25.000 K

1			-0,862	-1,674	0,029	12,19	0,03
2			-0,389	-0,248	0,041	10,66	0,07
3	véase a)		-0,195	-0,071	0,085	9,87	-0,07
4			-0,120	-0,029	0,082	9,20	0,03
5			-0,078	-0,013	(0,100)	8,83	

Nota: n_m^* es el valor medido, y n_c^* el valor calculado para la ocupación del estado. La ocupación del nivel de energía está dada por $n(i) = 2i^2 n^*(i)$. Las magnitudes entre paréntesis estan basadas en valor estimado para la ocupación del nivel $i = 7$.

C. Distribución de poblaciones de los niveles de energía del oxígeno

El átomo de oxígeno tiene un esquema de niveles de energía bastante complejo, y no se dispone de las velocidades específicas de reacción para los procesos elementales. No es posible entonces obtener las densidades numéricas por cálculo, como se ha hecho en el caso del hidrógeno. No obstante, es posible explicar en forma cualitativa las características de la distribución de poblaciones sobre los niveles de energía que se observa en plasmas de arco en desequilibrio (Fig. 15).

El elemento de matriz del momento dipolar - en general multipolar - determinará no sólo a las probabilidades de transición ópticas sino también a las colisiones. Si una transición entre dos niveles de energía es "ópticamente prohibida", la probabilidad de una transición inducida por choque con electrones será también relativamente reducida. Las líneas de intercombinación entre términos de multiplicidad diferente están prohibidas para el oxígeno (acoplamiento de Russel-Saunders) y las secciones de colisión que involucran un cambio de multiplicidad, sólo tienen una magnitud significativa cuando la energía del electrón chocante es próxima al umbral de energía para la transición.

Por consiguiente, puede esperarse en plasmas en desequilibrio, una partición de los gráficos de Boltzmann correspondientes a los estados singuletes, tripletes y quintupletes del oxígeno. Esto es, en realidad, una característica notable de la distribución de poblaciones observada, que se presenta en la Fig. 15. Así, la ocupación del estado $4p^3P$ a 99092 cm^{-1} excede en un factor del orden de tres, a la ocupación del estado adyacente $4p^5P$ a 99680 cm^{-1} . La ocupación del estado próximo superior - $3s^3D^0$ a 101135 cm^{-1} - corresponde al mismo gráfico de Boltzmann que el estado $4p^3P$, aunque se trata de un estado de linaje ("parentage") diferente. Las combinaciones entre estados de linaje diferente pero de la misma multiplicidad, no sólo son permitidas, sino pueden ser muy fuertes.

En forma análoga al hidrógeno, el estado fundamental y los niveles de energía bajos de los átomos de oxígeno en este plasma, estarán fuertemente super-poblados respecto a la ocupación de estos niveles que están en equilibrio de Saha con los iones del oxígeno y los electrones libres. El estado fundamental (triplete) del O I es poblado por disociación del estado $X^2\Pi$ y predisiociación del estado $A^2\Sigma$ del OH. El estado singulete meta-estable del O I de baja energía ($2p^4 1D$), será poblado principalmente por disociación de las moléculas de oxígeno en el plasma.

Los estados quintupletes del O I se forman por disociación de los estados electrónicos excitados superiores del O₂ y del OH, los cuales en este plasma están muy poco poblados. Este mecanismo de población puede conducir a la observada superpoblación de los estados singuletes del oxígeno con respecto a los estados triplete, los cuales, a su vez, serán superpoblados con respecto a los estados quintupletes.

Se notará en la Fig. 15 que los dos gráficos de Boltzmann correspondientes a los estados ligados doblemente excitados del oxígeno, de linaje ²P y ²D, no son alterados al cruzar el umbral de energía E_∞(⁴S) para la ionización a iones en el estado fundamental. En realidad, la temperatura de distribución medida es mayor para los niveles de energía superior a E_∞(⁴S). Se impone la conclusión, entonces, que es mucho mayor la probabilidad para un átomo de oxígeno en un estado doblemente excitado, de ser excitado a un estado ligado superior de la misma multiplicidad, que la probabilidad de ionización a iones en el estado fundamental.

La distribución de población sobre los estados ligados de linaje ⁴S, debe converger a la ocupación del último estado ligado n*[E_∞(⁴S)] que está en un equilibrio de Saha con los electrones libres y los iones en el estado fundamental (Sección 7). Esto implica un decaimiento brusco del gráfico de Boltzmann para los estados quintupletes, en el intervalo de energía entre E_∞(⁴S) y el último valor medido que aparece en la Fig. 15. Esto también implica una partición de los gráficos de Boltzmann correspondientes a los estados triplete excitados superiores de linaje ⁴S, por una parte, y a los de linaje ²D y ²P, por otra parte, ya que el valor en el último gráfico que corresponde a la energía E_∞(⁴S), es mayor que n*[E_∞(⁴S)] en dos órdenes de magnitud.

La partición entre gráficos de Boltzmann que corresponden a estados cuya combinación es permitida, puede ser explicada por la probabilidad rápidamente decreciente para las transiciones que involucran un salto cuántico sobre más de un número cuántico principal. El estado (²D)_{3s} ³D - cuya densidad numérica está representada en la Fig. 15 - es el único estado triplete de linaje del ion excitado cuya energía es inferior a E_∞(⁴S). Los subsiguientes estados triplete doblemente excitados de número cuántico principal 3, tienen ya una energía de aproximadamente 113.500 cm⁻¹. Al estado (²D)_{3s} ³D le siguen en energía varios triplete ⁴S muy próximos entre si, cuyo electron de valencia está en un nivel de número cuántico principal 4 ó mayor. Una vez que un átomo de oxígeno ha sido excitado a

estos niveles de energía, es mayor la probabilidad de que sea nuevamente excitado a un triplete 4S adyacente, que la probabilidad de una transición a los estados tripletes de linaje 2D ó 2P de energía elevada. Las transiciones de estos tripletes doblemente excitados de bajo número cuántico principal, a los tripletes 4S de alto número cuántico principal - que están relativamente infrapoblados - también serán, a su vez, procesos poco frecuentes. Esto conducirá a la predicha partición entre los gráficos de Boltzmann respectivos.

Al progresar a energías más elevadas, el gráfico de Boltzmann correspondiente a los estados tripletes doblemente excitados, exhibirá un nuevo decaimiento antes de converger al límite de ionización para 2D y 2P . Estos iones excitados pueden ser formados por ionización de átomos en estados singuletes y tripletes, y se predice acá una partición de cada gráfico de Boltzmann, la cual está indicada cualitativamente en la Fig. 15.

En la Sección 11 me referiré nuevamente a la distribución de poblaciones sobre los niveles de energía del oxígeno.

D. Ocupación de los niveles de energía en el límite de ionización.

En el plasma de vapor de agua pueden despreciarse tanto la concentración de moléculas ionizadas como la de los iones dobles del oxígeno. La condición de cuasi-neutralidad del plasma requiere, entonces, que sean iguales la concentración de electrones y la concentración conjunta de protones libres e iones simples del oxígeno:

$$[O^+] = x n_e \quad ; \quad [p] = (1 - x) n_e$$

donde:

$$x = \frac{[O^+]}{[O^+] + [p]} \quad 0 < x < 1$$

Los protones no tienen estados discretos de energía interna, pero para obtener la densidad numérica de los iones de oxígeno en el estado fundamental, es necesario conocer la función de partición, vale decir, la ocupación relativa de los distintos estados discretos de energía del ion. Después del peso estadístico del estado fundamental [$g(1) = 4$], la mayor contribución proviene de los estados meta-estables bajos, que muy probablemente no están en un equilibrio de Boltzmann con el estado fundamental (véase la Sección 11). No obstante, en vista del carácter aproximado de este cálculo, no es serio el posible error introducido al tomar $Q_{O^+} = Q_{O^+}(Eq., 25000K)$. Con $n_e = 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $T = 25.000 \text{ K}$, la ocupación del último estado ligado del átomo de oxígeno y de hidrógeno, respectivamente, está dada entonces por la ecuación de Saha (Ec. 7-9), como:

$$\log n_{O^+}^*(\infty) = 6,69 + \log x$$

$$\log n_{H^+}^*(\infty) = 7,52 + \log (1 - x)$$

Considerando la acotación de la razón x , se ve que hasta para $[p] \ll [O^+]$, $n_{O^+}^*(\infty)$ es inferior en un orden de magnitud al valor que resulta de la extensión lineal de la medida distribución de poblaciones para los estados quintupletes del oxígeno, presentada en la Fig. 15. A la inversa, hasta en el otro caso extremo de $[p] \gg [O^+]$, se obtiene una temperatura de distribución con respecto a la ocupación del sexto nivel de energía del hidrógeno y $n_{H^+}^*(\infty)$, que es inferior a la última temperatura de distribución medida de 2100 K.

A fin de apreciar cualitativamente el decaimiento del gráfico de Boltzmann en el entorno del límite de ionización, se ha tomado arbitrariamente $x = 0,5$, en base a la mayor velocidad de difusión de los protones y la presunción que las velocidades de formación de iones de oxígeno e hidrógeno son aproximadamente iguales.

9. LOS MECANISMOS QUE CONDUCEN A UN ESTADO ESTACIONARIO DE DÉSEQUILIBRIO

A. Difusión de átomos en el estado fundamental y difusión ambipolar de las partículas con carga eléctrica.

Como se ha visto antes, la zona axial ("núcleo") del arco en vapor de agua a corriente elevada y presión reducida, está caracterizada por una densidad numérica de átomos y moléculas en su estado fundamental, mucho mayor que

la ocupación de este estado que está en equilibrio con los iones y electrones libres a la temperatura de los electrones. Las velocidades de excitación e ionización exceden considerablemente a las velocidades para los procesos inversos, como se deduce del principio del balance detallado. Por consiguiente, constantemente se forman iones y se pierde partículas neutrales en su estado fundamental, ya sea por transición directa al continuo o por el proceso de excitación escalonada. A fin de mantener el plasma en un estado estacionario, simultáneamente debe ocurrir la correspondiente afluencia de partículas neutrales en el estado fundamental y efusión de iones y electrones libres.

La distancia que un átomo en el nivel de energía i puede difundir, en promedio, antes de sufrir una colisión excitante, está dada aproximadamente por:

$$\begin{aligned} d(\text{exc}, i) &\approx \lambda \sqrt{t(\text{exc}, i) / t_f} \\ &\approx \sqrt{\lambda v t(\text{exc}, i)} \end{aligned} \quad (9-1)$$

donde λ y t_f son, respectivamente, el camino libre medio y el tiempo libre medio para choques elásticos; v es la velocidad cuadrática media del átomo, y $t(\text{exc}, i)$ el tiempo libre medio para choques excitantes.

Las secciones de choque elástico pertinentes son del orden de los 10^{-15} cm^2 . La temperatura cinética de las partículas pesadas en el plasma (temperatura del gas), correspondiente al núcleo del arco a presión reducida, ha sido determinada como $T_g = 5600 \text{ K}$. El largo de difusión para los átomos de hidrógeno en el nivel de energía i , puede apreciarse entonces con:

$$d(\text{exc}, i) \approx 0,15 \sqrt{10^6 t(\text{exc}, i)} \quad (\text{cm})$$

Como se ha demostrado anteriormente, la excitación de los átomos de hidrógeno ocurre principalmente por un proceso escalonado. El tiempo de vida media con respecto a la excitación colisional, está dado entonces por:

$$t(\text{exc},i) = n(i) / R_{\text{col}}(i,i+1) \quad (\text{s}) \quad (9-2)$$

En base a las densidades numéricas medidas y las velocidades de excitación colisional calculadas (véase la Tabla XII), se obtiene así para los átomos de hidrógeno en el estado fundamental: $t(\text{exc},1) = 1,6 \times 10^{-5}$ s ; $d(\text{exc},1) = 0,6$ cm; y para el primer estado excitado: $t(\text{exc},2) = 5,7 \times 10^{-9}$ s ; $d(\text{exc},2) = 0,01$ cm.

Como el largo de difusión para el estado fundamental del hidrógeno, es 3 veces mayor que el radio del tubo del arco, se ve que la difusión de átomos en el estado fundamental, provenientes de la periferia del arco, mantendrá la elevada superpoblación de este estado en el centro del arco. La concentración de los átomos en el primer estado excitado, no variará significativamente sobre un radio comparable a su largo de difusión, de manera que la ocupación de este nivel no será afectada por la difusión en forma sensible. Como los tiempos de vida media colisional decrecen, al menos, como la ocupación del nivel, la difusión será aún menos importante para los niveles ligados superiores.

Para evaluar el camino libre de los iones, también debe considerarse los choques entre iones. Aunque en este contexto sólo deben tomarse en cuenta los choques fuertes (v.g. aquellos que desvían la partícula dispersada por más de 90°), las secciones de colisión pertinentes son mayores que las secciones para el choque ion-átomo, en casi un orden de magnitud. No obstante, como el plasma que consideramos acá, sólo está ionizado en un 2%, el camino libre medio de los protones es prácticamente el mismo que el de los átomos de hidrógeno. Esto, en realidad, puede involucrar una subestimación, debido a la correlación entre la difusión de iones y de electrones (difusión ambipolar), que conduce a una velocidad de difusión para los iones que es el doble de la velocidad para la difusión ordinaria.

Podemos estimar, así, la distancia que un protón libre puede difundir en este plasma antes de recombinarse con un electron para formar un átomo de hidrógeno en el nivel de energía i :

$$d(\text{rec},i) \approx 0,15 \sqrt{10^6 t(\text{rec},i)} \quad (\text{cm})$$

donde:

$$t(\text{rec},i) = \frac{[p]}{R_{\text{col}}(c,i)} = \frac{F(i,T_e)}{n_e^2 S(i,c)} \quad (9-3)$$

$$t(\text{rec},i) = \left(\frac{10^{10} T_e}{i^2 n_e} \right)^2 1 / U(u_{1c}) \quad (\text{s}) \quad (9-4)$$

Como se usó la Ec 8-8 , que da las velocidades específicas para la ionización colisional, para deducir la relación de la Ec. 9-4, ésta sólo es válida para la recombinación a niveles excitados. El proceso radiativo predomina en la recombinación al estado fundamental (véase la Sección 8A) y de ahí se deduce $t(\text{rec},1) \approx 10^{-2}$ s. La vida media del protón con respecto a la recombinación al segundo nivel de energía es del mismo orden de magnitud. Como es pequeña la probabilidad de la recombinación homogénea ("de volúmen") a los niveles de energía bajos, puede mantenerse un estado estacionario caracterizado por una notable superpoblación de estos niveles con respecto a sus valores de equilibrio.

Hasta para números cuánticos elevados, p.ej. $i = 20$, se obtiene con $t(\text{rec},20) = 10^{-7}$ s, un largo de difusión del orden de 0,45 mm. Por consiguiente, un protón libre formado en el centro del arco se pierde por difusión ambipolar hacia las paredes del arco, antes de que pueda recombinarse a estos niveles de energía elevados.

De las Ecs. 9-1 y 9-4, se obtiene, que:

$$d(\text{rec},i) \propto \frac{T_e^{3/4} T_e}{i^2 P^{1/2} n_e} \quad (9-5)$$

Como la Ec 9-5 fué deducida para plasmas de hidrógeno en el límite de ionización despreciable, sólo tiene una validez restringida para otros plasmas, pero es útil para apreciar el orden de magnitud del largo de difusión. Es de esperar, entonces, que la difusión ambipolar de iones y electrones, conduzga a desviaciones del equilibrio de Saha en un plasma, si se tiene:

$$\frac{\rho_D^2}{N_t^{1/2}} < A L \quad (9-6)$$

donde se ha usado el cuadrado del radio de Debye para expresar la razón de la temperatura y la densidad de los electrones (Ec. 1-1). N_t es la concentración total de partículas en el plasma, y L es una dimensión lineal típica, a lo largo de la cual ocurren variaciones significativas en el estado del plasma, v.g. L es una medida de la inhomogeneidad espacial. A en la Ec. 9-6 no es una constante porque depende de la composición del plasma a través de las secciones para el choque elástico. Debido a la mayor magnitud de las secciones para los choques ion-ion, A disminuye al aumentar el grado de ionización.

Es de interés, aplicar estos conceptos al otro tipo de plasma estudiado en esta investigación, v.g. el arco de vapor de agua en una matriz de argón, a baja corriente y a presión atmosférica. Para el plasma correspondiente al centro de este arco, se obtiene un largo de difusión para la recombinación del protón que es inferior en dos órdenes de magnitud al valor obtenido para el arco de baja presión. Esto explica el hecho de que sólo se observaron leves desviaciones del ETL.

En la periferia del arco a presión atmosférica, sin embargo, la razón de la temperatura y la densidad de los electrones (v.g. el radio de Debye), es prácticamente igual al valor obtenido para el centro del arco a presión reducida, y los largos de difusión respectivos están entonces en una relación dada sólo por $P^{-1/2}$, ó 1 : 6. Empero, este plasma corresponde a una zona del arco caracterizada por gradientes muy pronunciados en la densidad y la temperatura de los electrones (v.g. L en la relación 9-6 es muy pequeño), lo que conducirá a una elevada probabilidad de que los iones difundan hacia la periferia del arco y se recombinen con los electrones mediante un mecanismo heterogéneo (recombinación de pared). Así se observó un decaimiento del gráfico de Boltzmann para los estados excitados del argón y del hidrógeno, enteramente equivalente al resultado de las mediciones de la región central del arco a presión reducida.

B. Excitación electrónica por choque con partículas pesadas y distribución de velocidades no-maxwelliana de los electrones

El autor no está enterado de que anteriormente se hayan realizado estudios similares de plasmas de arco a corriente elevada y presión reducida. Las mediciones a presión atmosférica, sin embargo, pueden compararse con el trabajo experimental de Kolesnikow, quien ha observado desviaciones del ETL en arcos de baja corriente, usando una mezcla de argón e hidrógeno a presión atmosférica (39). El también notó un decaimiento de la temperatura de distribución que caracteriza la ocupación de los estados excitados superiores, pero lo atribuye a un efecto completamente diferente.

Kolesnikow sostiene que a baja densidad de electrones, los choques con átomos - no obstante las pequeñas secciones de colisión para este proceso - pueden ser más eficaces que los choques con electrones, en inducir transiciones entre los niveles de energía elevados. En estos plasmas, la temperatura del gas es considerablemente menor que la temperatura de los electrones; y, debido a la condición de umbral para el proceso, la eficacia de las excitaciones inducidas por choque con partículas pesadas, aumentará al disminuir el salto de energía involucrado en la transición. De esta manera, la excitación de los átomos en los niveles de energía bajos, aún ocurrirá mediante choque con los electrones porque los intervalos de energía involucrados son mucho mayores que la energía cinética media de las partículas pesadas, pero la excitación por colisión entre átomos será progresivamente más importante para los átomos que se hallan en los niveles de energía superiores. En base a esta interpretación, se debería observar, entonces, que la temperatura de distribución se aproxima asintóticamente a la temperatura cinética de las partículas pesadas en el plasma.

Esta explicación dada por Kolesnikow de las desviaciones del ETL observados en plasmas de arco de baja densidad de electrones, parece ser generalmente aceptada (6, 40). Sin embargo, como se demuestra en este trabajo, esta explicación es irreconciliable con los resultados de mediciones más refinadas.

En la zona periférica del arco a presión atmosférica, la densidad de electrones era $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, lo que es aproximadamente tres veces menor que el valor correspondiente en el plasma de más baja densidad de electrones, investigado por Kolesnikow. Pero aun a la elevada proporción de átomos a electrones -

- que es del orden de los 5000 - las desviaciones del equilibrio se originan en la difusión y no en la excitación por choque con átomos, como lo demuestra el hecho, de que la temperatura de distribución que caracteriza la ocupación de los niveles de energía elevados del hidrógeno y del argón, es significativamente menor que la temperatura del gas.

Las colisiones entre átomos pueden ser más eficaces que los choques electrón-átomo, si la proporción entre átomos y electrones libres en el plasma cumple la siguiente condición (41):

$$\frac{N_a}{n_e} > \frac{1}{2} \left(\frac{m_a}{m_e} \right)^{3/2} f(1, T_e, T_g) \quad (9-7)$$

La función f en la Ec. 9-7 está determinada por la dependencia específica de la energía para las colisiones de choque pertinentes, y es difícil de estimar en el ámbito de interés, v.g. cuando la energía cinética media de las partículas chocantes excede considerablemente el umbral de energía. Como $T_e > T_g$, se supone que en este ámbito, f no es significativamente menor que la unidad. La excitación electrónica mediante choque con átomos, será entonces importante únicamente cuando la concentración de átomos excede a la densidad de electrones en un factor que es del orden de 5×10^4 en un plasma de hidrógeno - el caso más favorable - y del orden de 10^6 en un plasma de argón.

A presión atmosférica o más baja, las densidades de electrones requeridas para mantener un arco eléctrico, son siempre mayores que la densidad crítica determinado por esta apreciación. Se impone la conclusión que en plasmas de arco la excitación electrónica por choque con partículas pesadas, puede ser prácticamente despreciada en todos los casos.

Como se recordará, el tratamiento teórico dado acá a los procesos de interacción en el plasma, está basado en la presunción de una distribución de velocidades maxwelliana para los electrones. La equilibración de la distribución de velocidades ocurre principalmente por la interacción electrón-electrón, ya que este proceso es muy eficaz y las secciones de colisión pertinentes son grandes. El tiempo de relajación para este proceso puede estimarse, de acuerdo a Spitzer (42),

$$t_{ee} \approx 0,03 T_e^{3/2} / n_e \quad (s) \quad (9-8)$$

lo que arroja: $t_{ee} \approx 1,5 \times 10^{-10}$ s para el centro del arco a presión reducida, y $t_{ee} \approx 0,7 \times 10^{-10}$ s para la zona periférica del arco a presión atmosférica y baja corriente. Estos tiempos son muy breves, mucho más breves que los tiempos de recombinación (Ec. 9-4). Como electrones e iones difunden juntos, y la velocidad de esta difusión ambipolar está determinado por los lentos iones, la distancia que un electrón puede difundir en el tiempo t_{ee} será pequeña comparado con una dimensión típica del arco. La distribución de velocidades de los electrones será entonces efectivamente maxwelliana, y a cada pequeña zona radial del arco se le puede asignar una temperatura de electrones bien definida.

Schlueter ha observado ciertas anomalías en los espectros de plasmas producidos por descargas eléctricas de alta frecuencia y las atribuye a una distribución de velocidades de Druyvestyn para los electrones, que se originaría en la difusión de los electrones energéticos de la "cola" de la distribución de Maxwell (43). El tratamiento teórico de esta cuestión es difícil (36). En el presente trabajo no se ha encontrado ningún indicio de este efecto.

C. Falta de equipartición de energía cinética entre los electrones y las partículas pesadas en el plasma

Hasta ahora sólo se han considerado las desviaciones del equilibrio con respecto a la concentración de las diferentes especies de partículas y la ocupación de los niveles de energía interna. Se examina ahora la falta de equipartición de energía cinética en el plasma, la cual se evidencia por la discrepancia entre la temperatura de los electrones T_e , y la del gas (T_g), observada experimentalmente.

Si se puede despreciar la pérdida de energía por choques inelásticos, en el estado estacionario debe tenerse que la energía tomada por los electrones del campo eléctrico aplicado en t_f - el tiempo libre medio entre las colisiones elásticas con las partículas pesadas - es igual a la energía media transferida a una partícula pesada en un choque elástico (44). Estas dos magnitudes están dadas por:

$$\Delta E_+ = \frac{(Ee)^2}{2m_e} t_f^2 = 8,8 \times 10^4 E^2 t_f^2 \quad (\text{eV}) \quad (9-9)$$

$$\Delta E_- = \frac{3}{2} k (T_e - T_g) \frac{2m_e}{M} = 1,40 \times 10^{-7} (T_e - T_g) / A \quad (\text{eV}) \quad (9-10)$$

donde las temperaturas se expresan en K, y A es el peso atómico (número de masa) de la partícula pesada. En la forma numérica de la Ec. 9-9, E, la intensidad del campo eléctrico, está expresada en V/cm. Esta magnitud se determina experimentalmente, midiendo la caída de potencial a lo largo del tubo del arco (véase la Sección 3C).

Con la condición $\Delta E_+ = \Delta E_-$, y con $t_f = \lambda_e / v_e$, se obtiene la expresión para el camino libre medio de los electrones con respecto a choques elásticos con las partículas pesadas:

$$\lambda_e = 8,5 \times 10^{-6} \frac{T_e}{E A^{1/2}} \left(\frac{T_e - T_g}{T_e} \right)^{1/2} \quad (\text{cm}) \quad (9-11)$$

La Ec. 9-11 se usó para calcular $\lambda_e = 8,4 \times 10^{-4}$ cm, en base a los datos obtenidos correspondientes al plasma en el centro del arco a presión atmosférica: $T_e = 9300$ K, $T_g = 5400$ K, $E = 15$ V/cm. La composición química del plasma está dada aproximadamente por 92% Ar con sólo 1% H y 1% O, pero debe tomarse $\bar{A} = 28$ en la Ec. 9-11, promediando debidamente.

Como este plasma está ionizado tan solo en un 0,2%, se puede ignorar los choques con iones y escribir $\lambda_e^{-1} = \sigma_{ea} N_t$, obteniendo $\sigma_{ea} = 1,0 \times 10^{-15}$ cm². Este valor concuerda dentro del 20% con mediciones de la sección del átomo de argón con respecto al choque elástico con electrones lentos.

Si se incluye la interacción de largo alcance entre partículas cargadas, se obtienen secciones para el choque electrón-ion que son mucho mayores que para el choque electrón-átomo. En cálculos aproximados, se puede usar una expresión válida para todos los iones simples (42):

$$\sigma_{ei} \approx 3 \times 10^{-5} T_e^{-2} \quad (\text{cm}^2) \quad (9-12)$$

Así, para $T_e \approx 26.000$ K - la probable temperatura de los electrones en el centro del arco de vapor de agua a presión reducida - se obtiene $\sigma_{e1} \approx 5 \times 10^{-14}$ cm². Este valor es 50 veces mayor que la sección de los átomos de hidrógeno con respecto a colisiones elásticas con los electrones y, como este plasma está ionizado en un 2%, la frecuencia de los choques elásticos electrón-ion y electrón-átomo es aproximadamente la misma. Tomando en cuenta estos dos tipos de interacciones, se obtiene $\lambda_e = 1,3 \times 10^{-2}$ cm y $t_f = 1,2 \times 10^{-10}$ s. La intensidad del campo eléctrico aplicado para este arco era 26 V/cm. De la Ec. 9-9 se deduce, entonces, que un electrón toma $8,5 \times 10^{-3}$ eV del campo eléctrico aplicado en el tiempo libre entre dos colisiones elásticas con partículas pesadas. Sin embargo, con $(T_e - T_g) = 20.000$ K y $\bar{A} = 1,5$, la Ec. 9-10 indica que la energía transferida, en promedio, en una colisión elástica, es sólo del orden de $1,9 \times 10^{-3}$ eV. Como esto es menos que el 25% de la energía tomada al campo, el saldo debe disiparse por otro mecanismo para tener un estado estacionario: las colisiones inelásticas.

En plasmas en desequilibrio, controlados por la difusión, los electrones pierden energía por choques inelásticos porque los procesos de excitación son más frecuentes que los procesos de de-excitación, como se ha visto antes. La energía cinética de los electrones que se convierte en energía potencial, por unidad de volumen y por segundo, al excitar los átomos en el nivel de energía i al nivel j , está dado por el producto de: (a) el salto de energía $\Delta E(i, j)$ involucrado; (b) la velocidad de excitación colisional respectiva; y (c) el factor $B(i, j)$ definido en la Sección 8B como la fracción de las colisiones excitantes que no está balanceada por colisiones de-excitantes. Hemos visto que en el caso del hidrógeno se puede ignorar - dentro de una buena aproximación - a todos los procesos de excitación incluyendo la ionización directa, y considerar únicamente la excitación escalonada. Esto puede escribirse:

$$R_{col}(i, i+1) B(i, i+1) = \text{const (para todo } i) \equiv R_{col}^{ef} \quad (9-13)$$

que se reconocerá como la Ec. 8-14 escrita en otra forma. Como se tiene:

$$\sum_i^{\infty} i \Delta E(i, i+1) E_{\infty},$$

la energía transferida mediante choques inelásticos, en promedio, por un electrón en el tiempo t_f , puede estimarse con:

$$\Delta E_{-}(\text{exc}) = R_{\text{col}}^{\text{ef}} t_f E_{\infty} / n_e \quad (9-14)$$

En el centro del arco a presión reducida, $B(1,2) \approx 1$, y se tiene $R_{\text{col}}^{\text{ef}} = R_{\text{col}}(1,2)$ cuyo valor está dado en la Tabla XII. Se obtiene así: $\Delta E_{-}(\text{exc},H) \approx 4 \times 10^{-3}$ eV. Suponiendo que $\Delta E_{-}(\text{exc},0)$ es del mismo orden, la ecuación de balance de energía para el estado estacionario, incluyendo los choques elásticos e inelásticos, está dada por:

$$\Sigma \Delta E_{-} = \Delta E_{-}(\text{el}) + \Delta E_{-}(\text{exc},H) + \Delta E_{-}(\text{exc},0) = 7,9 \times 10^{-3} \text{ eV} = \Delta E_{+}$$

La concordancia entre este valor y $\Delta E_{+} = 8,5 \times 10^{-3}$ eV, calculado antes, es sorprendentemente buena, considerando el carácter aproximado de este cálculo. Este resultado puede considerarse, en cierto sentido, como una verificación del valor asignado a la temperatura de los electrones y del valor numérico de las velocidades de excitación.

La falta de equipartición de energía cinética entre los electrones y las partículas pesadas en el plasma se asocia generalmente a los plasmas a presión reducida. Sin embargo, como se ha demostrado en esta investigación, también a presión atmosférica se puede llegar a una divergencia considerable entre la temperatura de los electrones y de las partículas pesadas en el plasma, si el grado de ionización es muy bajo. Como las secciones de choque de las partículas neutrales son relativamente pequeñas, el camino libre medio es entonces tan largo que los electrones pueden tomar una energía proporcionalmente mayor, del campo eléctrico aplicado. Las secciones de choque para iones son típicamente 50 veces mayores que para las partículas neutrales, y si el plasma está ionizado sólo algunos porcientos, el camino libre medio disminuirá sensiblemente. En una primera aproximación, se puede despreciar entonces los choques elásticos electrón-átomo, y partiendo de las Ecs. 9-11 y 9-12, se deduce el siguiente criterio para apreciar la magnitud de la desviación de una equipartición de energía cinética:

$$\frac{T_e - T_g}{T_e} \propto \left(\frac{T_e}{n_e} \right)^2 = \rho_D^4 \quad (9-15)$$

Se notará que la dependencia de T_e/n_e es aun más pronunciada que en el caso de la desviación de una distribución de equilibrio sobre los estados de energía interna, inducida por la difusión (Ec. 9-6).

También debe examinarse si existe equipartición de energía cinética entre los iones y las partículas neutrales. En los plasmas significativamente ionizados que se encuentran en ETL, la temperatura cinética de iones y partículas neutrales se equilibrará mediante el proceso de ionización-recombinación, que es entonces más eficaz que los choques elásticos entre estas partículas (4). Este mecanismo no opera, sin embargo, en los plasmas dominados por la difusión, debido a la baja probabilidad de la recombinación de volumen (Sección 9A). En el centro del arco a baja presión estudiado en este trabajo, a una ionización del 2%, la frecuencia de los choques elásticos electrón-átomo y electrón-ion es aproximadamente la misma. A una ionización sólo ligeramente mayor, la transferencia de energía cinética a las partículas pesadas, ya se producirá preferentemente por la interacción electrón-ion. Como aquí también debe incluirse los choques débiles, las secciones resultantes para los choques elásticos ion-ion son mucho mayores que para los choques ion-átomo. La equipartición de energía cinética entre iones y átomos depende, entonces, en gran medida de la eficacia del mecanismo de transferencia de carga, cuya magnitud es difícil de estimar.

En un trabajo anterior con arcos de argón de alta corriente y a presión reducida, el autor ha observado una notable divergencia entre la temperatura cinética de iones y átomos (45), aunque las temperaturas de los iones que se indican en la referencia 45 son demasiado elevadas, por haberse usado el parámetro de ensanchamiento de Stark calculado por Griem, para corregir el ancho medio de la línea Ar II 4348 Å (véase Sección 3D).

10. LAS ESPECIES MOLECULARES EN PLASMAS DOMINADOS POR LA DIFUSION

A. Procesos de excitación

Se tratará, en lo que sigue, de aplicar los conceptos desarrollados en las Secciones anteriores al análisis de los procesos de interacción en plasmas en desequilibrio, que conducen a la distribución de ocupación sobre los niveles de energía moleculares, determinada experimentalmente.

La excitación electrónica y la ionización (y los procesos inversos) para moléculas tales como el OH, también serán dominados por la interacción colisional con los electrones libres. Debe esperarse, entonces, una correspondencia muy estrecha entre las especies atómicas y las moleculares en lo que respecta a la distribución de ocupación sobre los estados electrónicos excitados y al equilibrio de ionización-recombinación.

Procediendo por analogía, es de esperar que en el arco de vapor de agua dominado por la difusión, las ocupaciones relativas del estado fundamental y del primer estado electrónico excitado del OH, estén caracterizadas por una temperatura de distribución mucho mayor que la temperatura del gas y comparable a la temperatura de distribución que corresponde a las ocupaciones relativas del primer y segundo nivel de energía del hidrógeno. La temperatura de distribución decaerá considerablemente al aumentar la energía de los niveles y la ocupación de los estados de Rydberg y la concentración de la molécula-ion OH^+ serán muy inferiores al valor de equilibrio.

Nuestros resultados experimentales han verificado la primera de estas predicciones, y tampoco se pudo observar el espectro de la banda $\text{OH}(B^2\Sigma - A^2\Sigma)$ alrededor de los 4336 Å. La búsqueda de la banda $\text{OH}^+(A^3\Pi - X^3\Sigma)$ no dió resultados definitivos, por la superposición de las bandas de Schumann-Runge del oxígeno, fuertemente excitadas, que aparecen en el mismo ámbito espectral.

Anteriormente se ha visto que la ocupación de los niveles rotacionales y vibracionales del estado electrónico $A^2\Sigma$ del OH, que no están afectados por la predisiociación, corresponde aproximadamente a una distribución de Boltzmann a la temperatura del gas. De ahí se deduce que las velocidades específicas de excitación del movimiento nuclear por impacto de electrones, no son significativamente mayores que las que corresponden al proceso equivalente inducido por choque con partículas pesadas, de modo que este último predomina a baja densidad de electrones.

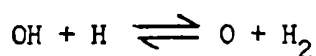
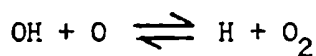
Debido a la pequeña magnitud de la probabilidad de transición óptica para $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$, la de-excitación radiativa al estado fundamental es un proceso despreciable, comparado con las transiciones entre los niveles rotacionales y vibracionales del estado $A^2\Sigma$, inducidas por colisiones. En una buena aproximación, las velocidades de excitación respectivas son proporcionales al momento de transición y sujetas luego a las mismas reglas de selección que rigen para las transiciones ópticas. Así, un nivel rotacional J sólo combinará con los niveles rotacionales $J + 1$, y la excitación y de-excitación rotacional ocurrirán por un proceso escalonado. El umbral de energía para este proceso es pequeño comparado con la energía cinética media de las partículas pesadas, y el factor exponencial es próximo a la unidad. La magnitud de la velocidad de excitación para la transición $J \rightarrow J + 1$, está determinada entonces por el momento de transición, proporcional a $(J + 1)/(2J + 1)$. Se deduce, entonces, que con excepción de los niveles rotacionales más bajos, la velocidad específica de excitación rotacional es prácticamente independiente del número cuántico rotacional. Esto está en contraste con la excitación electrónica de los átomos de hidrógeno, para los cuales la excitación a niveles no-vecinos es menos probable pero no es "ópticamente prohibida". Como se ha visto, la velocidad específica de la transición $i \rightarrow i + 1$ aumenta como i^4 para los niveles de energía superiores del hidrógeno.

La densidad numérica de las partículas en el estado electrónico $A^2\Sigma$ está determinado, en forma predominante, por el balance entre las transiciones del estado fundamental y al estado electrónico próximo, inducidas por colisión con electrones. Es obvio que el proceso de excitación electrónica $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$ ocurre de acuerdo al principio de Franck-Condon, pero debe notarse que la velocidad de excitación es también independiente del movimiento de los núcleos de la molécula excitada. La distribución de ocupación sobre los niveles vibracionales y rotacionales del estado electrónico fundamental, estará "fijada" entonces en la distribución de ocupación de la molécula excitada electrónicamente.

Como la disociación ocurre por choque con partículas pesadas, la ocupación de equilibrio de los niveles de energía con respecto al estado disociado, es determinada por la temperatura del gas. Debido a la elevada temperatura de distribución (electrónica), la superpoblación del estado electrónico $A^2\Sigma$ será siempre mayor que la del estado fundamental $X^2\Pi$; en el arco a presión reducida, en realidad, por varios órdenes de magnitud. Experimentalmente se ha establecido, sin embargo,

que la ocupación de los niveles rotacionales y vibracionales bajos (no-predisociantes) del estado $A^2\Sigma$, es muy próxima al equilibrio de Boltzmann a la temperatura del gas. Se deduce, entonces, que para estos estados es relativamente pequeña la probabilidad de una transición al estado disociado, inducida por colisión. Este aspecto se trata con más detalle en la próxima Sección.

Las concentraciones de O_2 y de H_2 estarán en un cuasi-equilibrio con el OH, a la temperatura del gas, porque los choques con partículas pesadas son eficaces para inducir reacciones del tipo:



cuyo umbral de energía es comparable a la energía cinética media de las partículas pesadas. La situación es similar a la que se observa en el estudio de llamas (45), pero las velocidades de reacción pertinentes son mayores en arcos, debido a que la temperatura del gas es más elevada. La prominencia de las bandas de Schumann-Runge en el espectro del plasma de arco, indica que la concentración del O_2 debe ser significativa.

B. El equilibrio de disociación del OH y la predisociación

La ecuación de Saha es sólo una forma especializada de la ley general de acción de masas, y las conclusiones respecto al equilibrio de ionización-recombinación son aplicables también al equilibrio de disociación-recombinación. La disociación del OH en el estado fundamental puede compararse con el proceso de ionización del hidrógeno en el estado fundamental, tratado antes, sustituyendo la interacción con electrones libres por el choque con partículas pesadas. El momento de transición para la transición directa al estado disociado es pequeño, y el umbral de energía es mucho mayor que las energías térmicas. Se deduce que el tiempo libre de una molécula de OH($X^2\Pi$) con respecto a un choque disociante, es mucho más largo que el tiempo libre entre choques elásticos. Por consiguiente, las moléculas en el estado fundamental pueden difundir sobre una distancia comparable al diámetro del arco sin ser disociadas por choque inelástico con una partícula pesada.

Debido a la poca probabilidad de la recombinación de volúmen, la formación de OH en el estado fundamental procederá principalmente por el mecanismo eficaz de la recombinación de pared. No es, entonces, una relación de equilibrio, la que determina la concentración del OH en el centro del arco, sino el balance entre la velocidad de difusión del OH desde la periferia del arco, y la velocidad de excitación al estado $A^2\Sigma$, inducida por impacto de electrones. Así se encontró en el arco a presión reducida, que la concentración del OH es prácticamente constante en todo el volúmen (v.g. no es una función del radio), y mayor que la concentración de equilibrio a la temperatura del gas, en casi dos órdenes de magnitud. También se estableció una superpoblación del OH(X^2II) en el arco a presión atmosférica (véase las Secciones 5D y 5E).

Gaydon y Wolfhard (47) han considerado la perturbación del estado $A^2\Sigma$ por un estado electrónico inferior, lo que conduciría a una predisiociación perteneciente al caso Ic de Herzberg (48). El estado perturbador es muy probablemente un estado $^2\Sigma^-$, y sus productos de disociación son átomos normales (v.g. en el estado fundamental), mientras que el estado $A^2\Sigma$ se disocia a átomos de hidrógeno en el estado fundamental y átomos excitados (1D) del oxígeno. Las curvas de energía potencial efectivos (v.g. incluyendo la rotación), se cruzan a $E' = 42.000 \text{ cm}^{-1}$ para $v' = 0$ del estado $A^2\Sigma$, y a energías progresivamente menores para los niveles vibracionales superiores. Los niveles rotacionales predisiociantes exhiben la característica poco común de una partición de los gráficos de Boltzmann para los dos componentes del spin (véase la Fig. 25). El nivel f_1 con $J = K + 1/2$ es más débil (v.g. está infrapoblado) porque la probabilidad de una transición al estado electrónico perturbador es mayor que para el nivel f_2 del mismo K (47).

El estado electrónico A del OH es un estado $^2\Sigma$ y deben aplicarse las reglas de selección para el caso b de Hund: la regla $J \rightarrow J \pm 1$ y la regla $K \rightarrow K \pm 1$, que no es rigurosa. Las combinaciones entre los subniveles f_1 y f_2 no son estrictamente prohibidas, entonces, y corresponden a las ramas satélites débiles, cuya intensidad con respecto a las ramas principales disminuye, al aumentar J. Similarmente para procesos de colisión, si los subniveles f_1 están más despoblados por la predisiociación que los subniveles f_2 , la partición de los gráficos de Boltzmann respectivos debe incrementar con J, debido a una disminución de la probabilidad de las transiciones $f_2 \rightarrow f_1$. Esto es, en realidad, lo que se observó y puede ser

considerado una verificación del hecho que las reglas de selección para transiciones ópticas del dipolo eléctrico, también determinan las transiciones inducidas por colisiones.

La ocupación de los niveles rotacionales predisiociantes, exhibe una interesante peculiaridad, especialmente pronunciada en el caso de las bandas (2,1) y (2,2), como se puede apreciar en la Fig. 25: una corta región de transición es seguida por una serie de niveles rotacionales para los cuales el gráfico de Boltzmann es nuevamente lineal, aunque la pendiente de esta recta no corresponde a ninguna temperatura significativa, o, expresado de otra manera, una única temperatura de distribución caracteriza la ocupación de una amplia gama de niveles de energía rotacionales, pero esta temperatura carece de sentido termodinámico. El autor interpreta esta peculiaridad del gráfico de Boltzmann, como sigue:

En el ámbito que se considera, $a(J)/a(J-1) \ll 1$,*) y las de-excitaciones pueden despreciarse en una primera aproximación. La ocupación de un nivel rotacional J está determinado luego en forma predominante por el balance entre las transiciones de $(J-1)$ a J , y de J a $(J+1)$ y las transiciones disociantes a través del estado perturbador:

$$n(J-1) X(J-1, J) \approx n(J) [X(J, J+1) + D(J)] \quad (10-1)$$

Como se tiene: $\Delta E(J, J+1) \ll kT_g$, el factor exponencial está próximo a la unidad, y la dependencia específica de la sección de excitación de la energía de la partícula chocante, carece de importancia. Las velocidades de excitación pueden, entonces, aproximarse por una expresión de la forma:

$$X(J, J+1) \approx \frac{J+1}{2J+1} C(T_g) \quad (10-2)$$

y la Ec. 10-1 puede escribirse:

$$\frac{n^*(J-1)}{n^*(J)} \approx \frac{J+1}{J} + \frac{2J+1}{J} \frac{D(J)}{C(T_g)} \quad (10-3)$$

y, a condición de que: $J \gg 1$; $D(J) \ll C(T_g)$;

$$n^*(J-1) / n^*(J) \approx \exp [2D(J) / C(T_g)] \quad (10-4)$$

*) $a(J)$ es equivalente a la magnitud $a(i)$, definida por la Ec. 7-7

Se deducé de este desarrollo, que el gráfico de Boltzmann se aproximará a una línea recta, en el ámbito de los niveles rotacionales para los cuales se cumple:

$$D(J) = \text{const. (todo } J) = D(T_g) \ll C(T_g) \quad (10-5)$$

Como fúe demostrado por Kronig (49), si $\Delta \Lambda = 0$ - lo que se cumple en este caso - el momento de transición para la predisociación es independiente de J en una primera aproximación. La predisociación del OH también debe considerarse como débil [$D(J) \ll C(T_g)$], porque viola la regla $K \rightarrow K$. (47,48).

Se observa un decaimiento brusco de la ocupación de los niveles rotacionales más elevados, porque entonces es significativa la probabilidad de disociación directa del estado $A^2\Sigma$ a $H(1) + O(^1D)$ ("predisociación por rotación"). Al aproximarse el término de energía de los niveles vibracionales-rotacionales, a la energía de disociación del estado $A^2\Sigma$, la ocupación de estos niveles tenderá a una ocupación de equilibrio con respecto al estado disociado.

11. EFECTO DEL PROCESO DE AUGER SOBRE LA OCUPACION DE NIVELES

La ocupación de los niveles de energía (electrónicos) del oxígeno y la de los niveles rotacionales predisociantes del estado $A^2\Sigma$ del OH, son ambos afectados por un proceso de Auger de poca probabilidad comparado con las velocidades de excitación, y cabe esperar una similitud entre los sendos gráficos de Boltzmann. Una partición del gráfico de Boltzmann, fácilmente observable en el caso del OH, debe esperarse también para el oxígeno, causado por un mecanismo similar que opera en plasmas en desequilibrio (véase la Sección 7C).

El gráfico de Boltzmann para el oxígeno también se aproxima a una línea recta para un ámbito considerable de niveles de energía (véase la Fig. 15), y es plausible explicar este efecto de la misma manera: Predominio de la excitación escalonada y cuasi-constancia de las velocidades de excitación y de ionización. El hecho de que la temperatura de distribución de los estados quintupletes del oxígeno se aproxima a la temperatura del gas, debe ser considerado accidental, porque se ha demostrado que en este plasma, la excitación por choque con partículas pesadas es insignificante comparado con el proceso equivalente, inducido por impacto de los electrones.

Los estados disociados del OH - átomos de oxígeno en los niveles 3P y 1D - son análogos a los estados ionizados del oxígeno - iones en los niveles 4S , 2D , y 2P - en el sentido que en ambos casos, las transiciones entre estos estados son "ópticamente prohibidas" por la regla de Laporte. Correspondientemente, la interacción colisional entre estos estados será muy reducida, y sus ocupaciones relativas estarán desacopladas, en efecto, en plasmas en desequilibrio.

12. CONCLUSIONES

Se ha demostrado en este trabajo que la intensidad integrada de las líneas rotacionales, pertenecientes al sistema OH ($A^2\Sigma - X^2\Pi$), puede ser representada por una expresión de la forma:

$$N_L = C n^*(n', v', K') P_0^0 P_0'(q', q'') \exp[-p(q', q'') F(K)] S/\lambda^4 \quad (12-1)$$

donde se ha usado la notación abreviada q', q'' para designar una rama determinada de una banda. El coeficiente de absorción integrado de la línea - v.g. la magnitud que se obtiene en una medición de absorción bajo condiciones "cuasi-monocromáticas" - se relaciona, entonces, con la ocupación del estado inferior para la transición, con una expresión similar, sustituyendo el "factor de intensidad de la línea" S/λ^4 por $S\lambda$.

La Ec. 12-1 se deduce de la linealidad del "gráfico de Boltzmann aparente", y se ha verificado en este trabajo para las ramas principales de las bandas (0,0), (1,0), (1,1), (2,1), y (2,2), con respecto a los niveles de energía inferiores al comienzo de la predisociación. La constante molecular designada aquí por P_0^0 - formalmente equivalente a un valor promedio para el momento de transición electrónico para el sistema - es proporcional a la parte radial del momento de transición para las líneas P-1 de la banda (0,0) (véase las Ecs. 2-27 y 2-31), las cuales corresponden, en cierto sentido, a la transición fundamental del sistema (la molécula en el estado de vibración y rotación nulos). No se logró determinar el valor numérico de P_0^0 debido a las dificultades en determinar la concentración del OH en el plasma, que se indican más abajo.

De los resultados experimentales se infiere que las magnitudes $P'_0(q', q'') = P'_0(v', v'')$ son constantes para una banda determinada, v.g. no dependen de la rama específica, y pueden considerarse, entonces, como enteramente equivalentes al concepto de factor de Franck-Condon. Los factores exponenciales $p(q', q'')$ expresan la dependencia de la parte radial del momento de transición, de la transición rotacional que se considera. Se ha encontrado que estos factores son también, en general, independientes de la rama específica dentro de una banda. Aunque se ha encontrado una excepción en el caso de la banda (1,0), esto puede ser ocasionado por efectos espúreos (véase la Sección 6B).

Este desarrollo lleva implícito la presunción, que la ocupación de los niveles rotacionales y vibracionales no-predisociantes está determinada, en efecto, por una distribución de Boltzmann a la temperatura del gas. Debe notarse, sin embargo, que una dependencia exponencial del término de energía para la ocupación de los niveles, constituye una prueba necesaria, pero no suficiente de una distribución de equilibrio (véase la Sección 10B). Como las desviaciones del ETL en plasmas dominados por la difusión, conducen generalmente a una disminución de las temperaturas de distribución, al progresar a niveles de energía mayor; los factores P'_0 (ó factores de Franck-Condon) que se obtuvieron en este trabajo, sólo constituyen una cota inferior, y los factores exponenciales p , sólo una cota superior para los valores verdaderos. Esto es especialmente evidente en el caso de las bandas que se originan en el nivel $v' = 2$, cuyos factores P'_0 , determinados aquí, son probablemente demasiado bajos, mientras es obvio que los factores p son demasiado elevados.

- o -

Hasta a las densidades de electrones más bajas, a las cuales aún es posible mantener un arco eléctrico, la excitación electrónica del OH por choque con electrones es más eficaz, que por choque con partículas pesadas. La temperatura de distribución que caracteriza las ocupaciones relativas del estado fundamental del OH y del estado excitado $A^2\Sigma$, excede entonces a la temperatura del gas, que es la temperatura relevante para el equilibrio de disociación-recombinación. Por consiguiente, el estado $A^2\Sigma$ estará superpoblado con respecto al estado disociado, y la distribución de ocupación sobre sus niveles rotacionales y vibracionales superiores, estará determinado por la predisiociación.

Al incrementarse la energía eléctrica suministrada a un arco a presión atmosférica, el grado de ionización del plasma aumenta rápidamente, y eventualmente se llegará a una equipartición de la energía cinética de los electrones y de las partículas pesadas por acción de los mecanismos considerados en la Sección 9C. En base a la presente investigación, puede predecirse, sin embargo, que esto no ocurrirá a temperaturas inferiores a los 10.000 K. Como la disociación del OH es prácticamente completa a estas temperaturas, no parece ser posible lograr una concentración de equilibrio del OH en plasmas de arco, en condiciones apropiadas para las mediciones espectroscópicas.

Variando la presión y la corriente de un arco en vapor de agua, es posible llevar la ocupación de un nivel rotacional-vibracional del estado $A^2\Sigma$ del OH, a un valor máximo, como se ha hecho en esta investigación. Sin embargo, la densidad numérica correspondiente no puede ser calculada con precisión, porque depende en gran medida de la eficacia de los diversos procesos de difusión que ocurren simultáneamente en el plasma. Aunque evidentemente no se puede aplicar el método de Fowler-Milne en estas circunstancias, este régimen del arco es ventajoso desde un punto de vista práctico, por la mayor estabilidad con respecto a pequeñas fluctuaciones.

Debido a la poca probabilidad para transiciones directas al estado disociado o a los niveles rotacionales-vibracionales contiguos, el mecanismo escalonado para las excitaciones y de-excitaciones, en conjunción con la cuasi-igualdad de las velocidades de transición respectivas, es eficaz en desacoplar las ocupaciones de los niveles rotacionales-vibracionales de la ocupación del estado disociado. Por consiguiente, la ocupación relativa de estos niveles se aproximará a una distribución de equilibrio a la temperatura del gas, aun cuando la ocupación total del estado $A^2\Sigma$ excede a la ocupación de equilibrio en varios órdenes de magnitud.

Los tiempos de relajación con respecto al proceso de disociación-recombinación son mucho más largos aún en el caso de las moléculas de OH en el estado fundamental, y estas pueden difundir por una distancia considerable, antes de que se establezca el equilibrio. La ocupación relativa de los estados excitados está determinada esencialmente por parámetros locales, y puede ser deducida, en principio, hasta en ausencia de equilibrio, si se conocen los valores para las velocidades específicas

Si se conoce el valor numérico preciso de la constante molecular simbolizada acá por P_0^0 ($A^2\Sigma - X^2\Pi$), es posible determinar la concentración del OH espectroscópicamente mediante mediciones cuasi-monocromáticas de precisión, como se ha demostrado en este trabajo. No parece posible, sin embargo, determinar la concentración del OH en plasmas de arco, mediante cálculos, ya que éstos requieren no sólo una información detallada del perfil completo del arco, sino también de las condiciones de contorno, debido a la significancia de la recombinación de pared.

BIBLIOGRAFIA

Las abreviaturas corresponden a las usadas en "Physics Abstracts" con excepción de:

J.C.P.	Journal of Chemical Physics
J.Q.S.R.T.	Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer
J.O.S.A.	Journal of the Optical Society of America
P.R.S.	Proceedings of the Royal Society, Serie A
Ph.R.	Physical Review
Z.P.	Zeitschrift fuer Physik

1. J. Richter, Z. Astrophys. 61, 57 (1965)
2. H. R. Griem, A. C. Kolb y K. Y. Shen, Ph.R. 116, 4 (1959)
3. H. R. Griem, A. C. Kolb y K. Y. Shen, Astrophys. J. 135, 272 (1962)
4. H. R. Griem, Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill, New York (1964)
5. J. Cooper, Rep. Prog. Phys. 29, 35 (1966)
6. J. Richter, en Plasma Diagnostics, W. Lochte-Holtgreven, editor, North-Holland, Amsterdam (1968)
7. H. R. Griem, Ph.R. 131, 1170 (1963)
8. D. R. Eates, A. E. Kingston y R. W. P. McWhirter, P.R.S. 267, 297 (1962)
9. R. C. Tolman, The Principles of Statistical Mechanics, Oxford University Press, London (1938)
10. H. J. Babrov, J.O.S.A. 51, 171 (1961)
11. J. B. Tatum, Astrophys. J. (Suppl.) 14, 21 (1967)
12. G. H. Dieke y H. M. Crosswhite, J.Q.S.R.T. 2, 97 (1962)
13. T. C. James, J.C.P. 32, 1770 (1960)
14. J. Anketell y R. C. M. Learner, P.R.S. 301, 355 (1967)
15. R. G. Bennet y F. W. Dalby, J.C.P. 40, 1414 (1964)
16. F. Burhorn y R. Wienecke, Z. Phys. Chem. 215, 285 (1960)
17. Joint Army, Navy and Air Force, "Thermochemical Data" (1960)
18. J. E. Mayer y M. G. Mayer, Statistical Mechanics, J. Wiley, New York (1940)
19. R. W. Lenz, Z.P. 129, 327 (1951)
20. T. K. McCubbin, J.A. Lowenthal y H. R. Gordon, Appl. Optics 4, 711 (1965)
21. W. Knight, Y. Kohanzaden y G. Lengyel, Appl. Optics 7, 1115 (1968)
22. J. C. De Vos, Physica 20, 690 (1954)
23. L. Klein, Rev. Sci. Instrum. 41, 668 (1970)

24. I. Bues, H. J. Patt y J. Richter, *Z. Angew. Phys.* 22, 345 (1967)
25. K. Bockasten, *J.O.S.A.*, 51, 943 (1961)
26. W. L. Barr, *J.O.S.A.* 52, 885 (1962)
27. E. A. McLean y S.A. Ramsden, *Ph.R.* 140, A 1122 (1965)
28. R. A. Hill y J. B. Gerardo, *Ph.R.* 162, 45 (1967)
29. R. A. Hill, *J.Q.S.R.T.* 7, 401 (1967)
30. B. Wende, *Z.P.* 198, 1 (1967)
31. W. L. Wiese, M. W. Smith y B. M. Glennon, Atomic Transition Probabilities, Vol. I, National Bureau of Standards, Washington, D.C. (1966)
32. C. E. Moore, A Multiplet Table of Astrophysical Interest, Natl. Bur. Std. (U.S.) Tech. Note 36 (1959)
33. B. Wende, *Z.P.* 213, 341 (1968)
34. H. J. Babrov, G. Ameer y W. Benesch, *J.C.P.* 33, 145 (1960)
35. R. W. P. McWhirter y A. G. Hearn, *Proc. Phys. Soc.* 82, 641 (1963)
36. H. W. Drawin, *Z.P.* 172, 429 (1963); *Ann. Phys.* 17, 374 (1966)
37. A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären, Springer, Berlin (1955)
38. D. R. Bates y A. Delgarno, en Atomic and Molecular Processes, D. R. Bates, editor, Academic Press, New York (1962)
39. V. N. Kolesnikow, *Tr. Fiz. Inst. Akad. Nauk* 30, 66 (1964)
40. W. Lochte-Holtgreven en Ref. 6.
41. H. W. Drawin, *Z. Naturforsch.* 25a, 145 (1970)
42. L. Spitzer, Physics of Fully Ionized Gases, Interscience, New York (1962)
43. H. Schlueter, *Z. Naturforsch.* 18a, 439 (1963)
44. W. Finkelburg y H. Maecker, Handbuch der Physik, Vol. 22/II, Springer, Berlin (1956)
45. L. Klein, *Proc. 9th Int. Conf. Phenomena Ionized Gases*, Bucarest (1969) p. 636
46. R. M. Fristrom y A. A. Westenberg, Flame Structure, McGraw-Hill, New York (1965)
47. A. G. Caydon y H. G. Wolfhard, *P.R.S.* 208, 63 (1951)
48. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, I. Spectra of Diatomic Molecules, 2^a ed., Van Nostrand, Princeton, N.J. (1950)
49. R. de L. Kronig, *Z.P.* 50, 347 (1928)
50. E. U. Condon y G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, University Press, Cambridge (1935)
51. A. Schadee, *J.Q.S.R.T.* 7, 169 (1967)

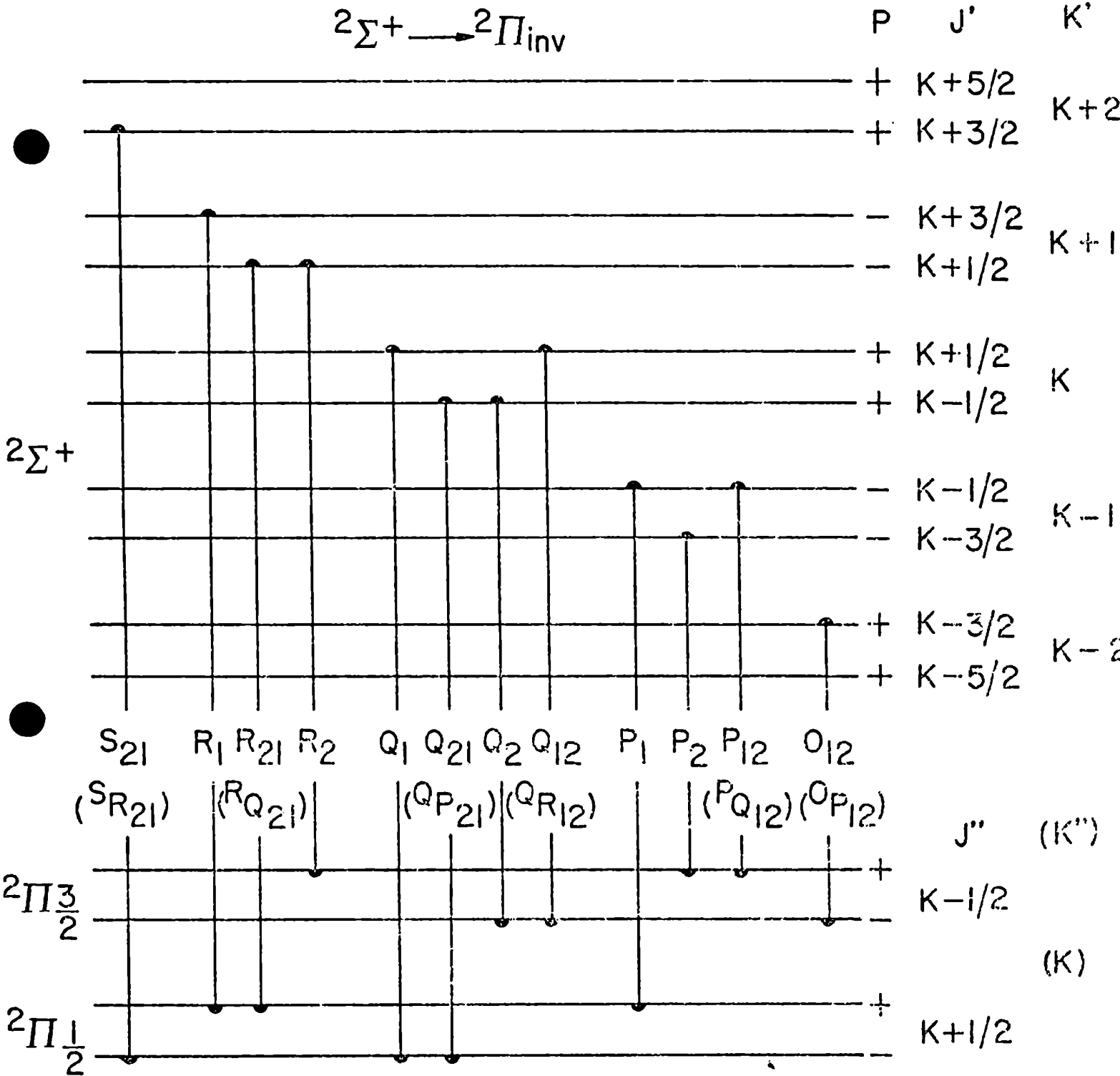
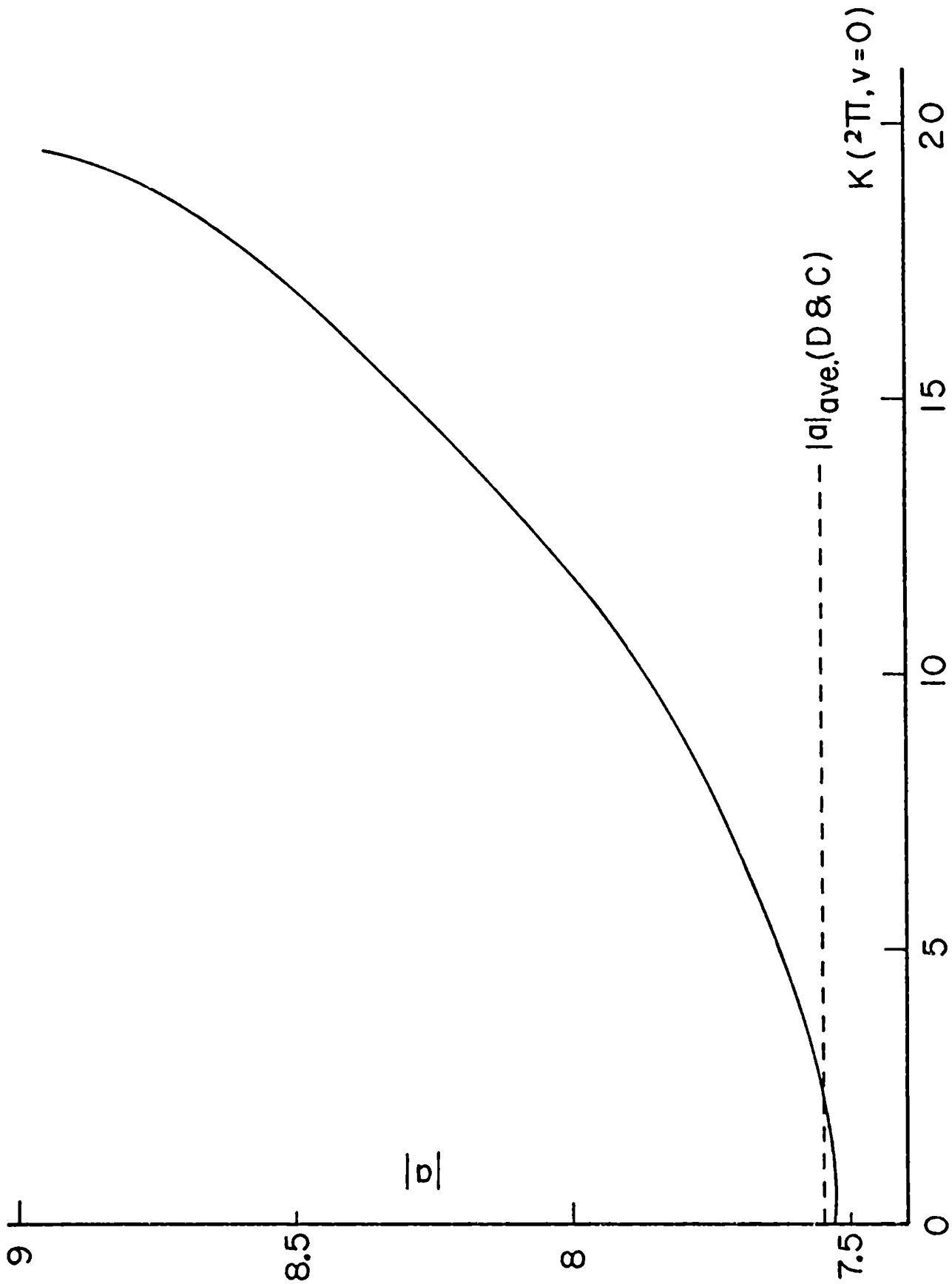
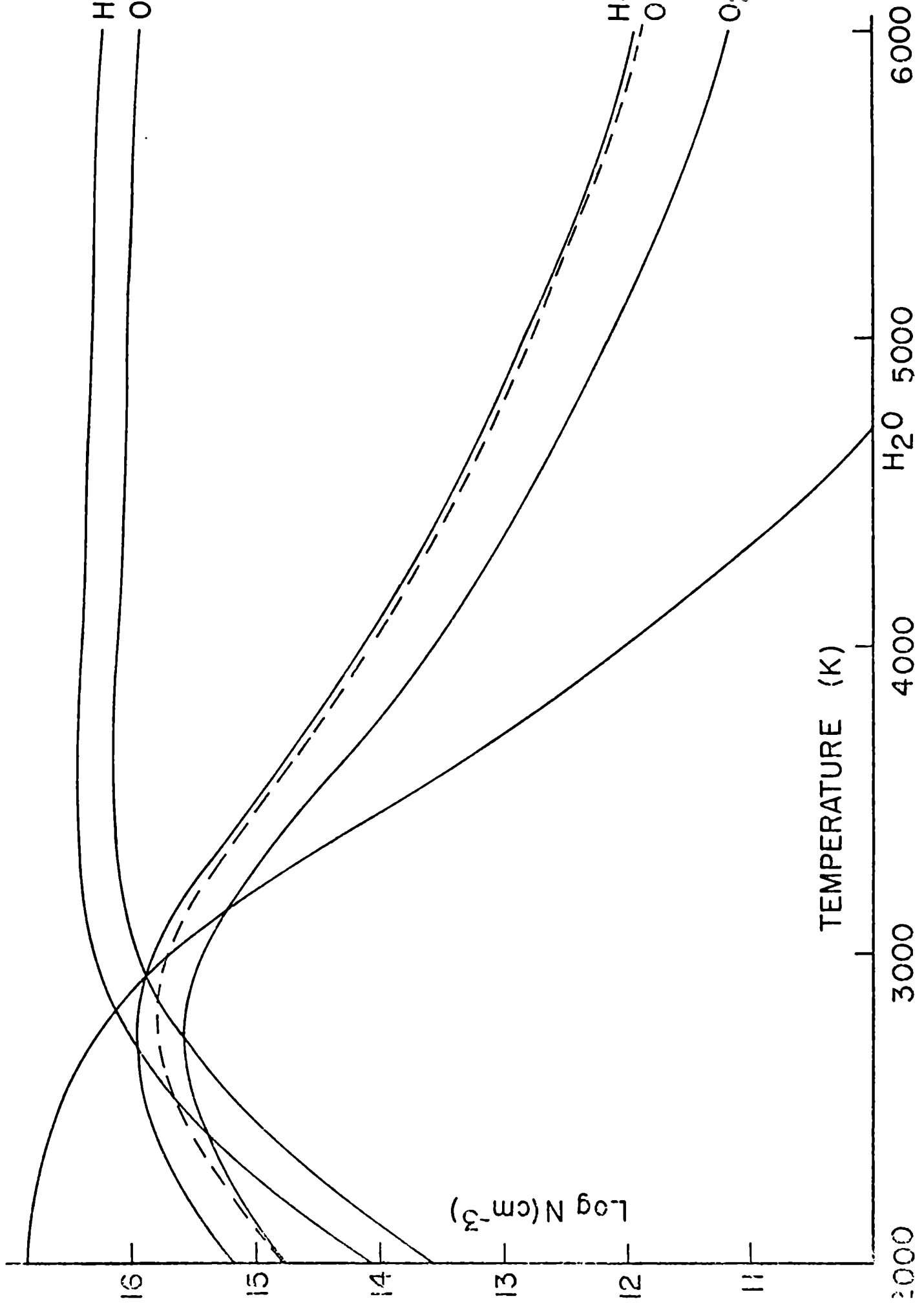


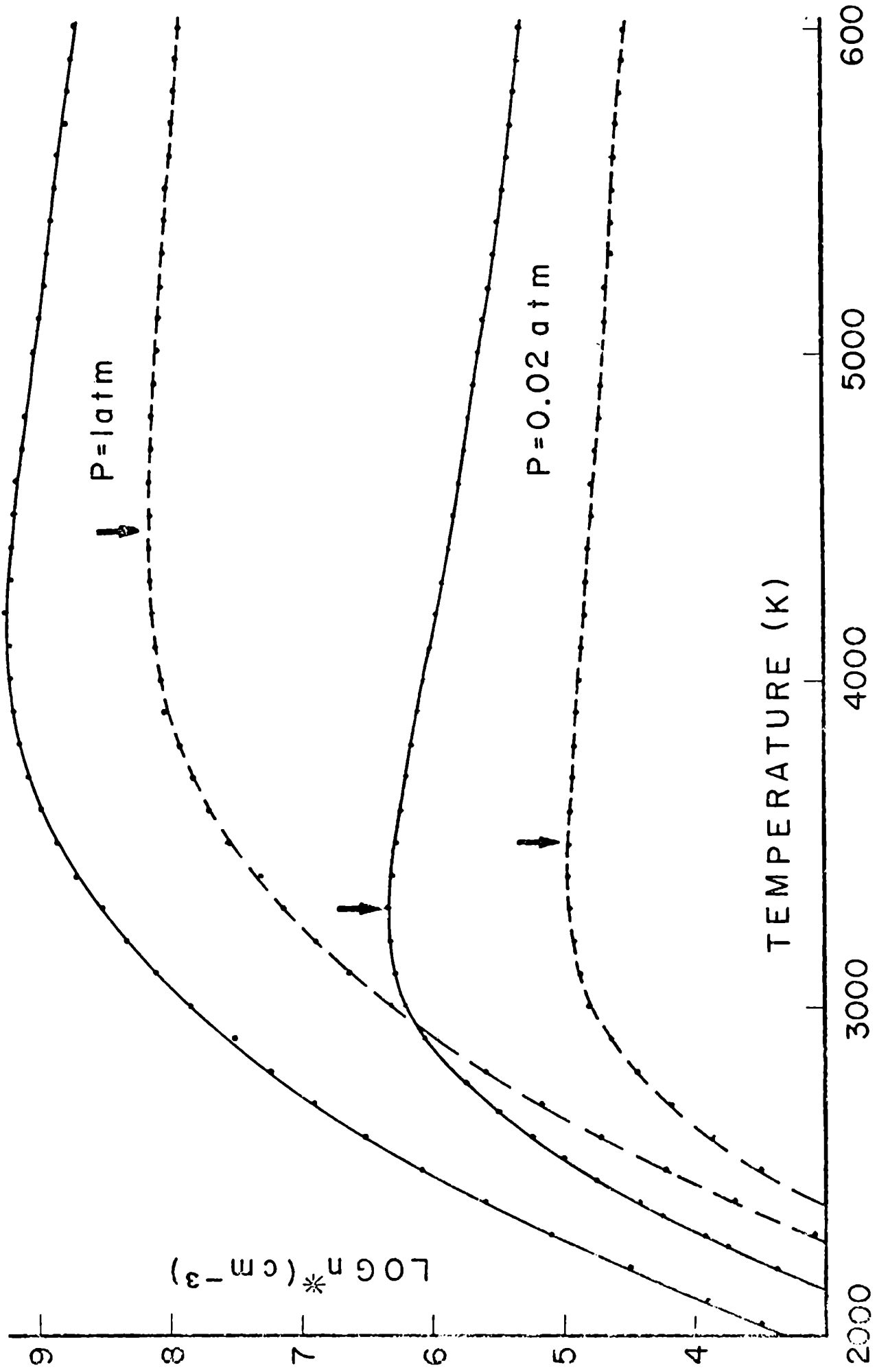
Fig. 1. Diagrama de los niveles de energía de los estados $X^2\Pi$ y $A^2\Sigma$ del CH. Se muestran las 12 ramas correspondientes a las transiciones permitidas a un nivel rotacional inferior $K \geq 2$. Las ramas están rotuladas, asignando el estado fundamental al caso (b) de Hund. La notación de Herzberg para las ramas satélite se indica entre paréntesis.





TEMPERATURE (K)





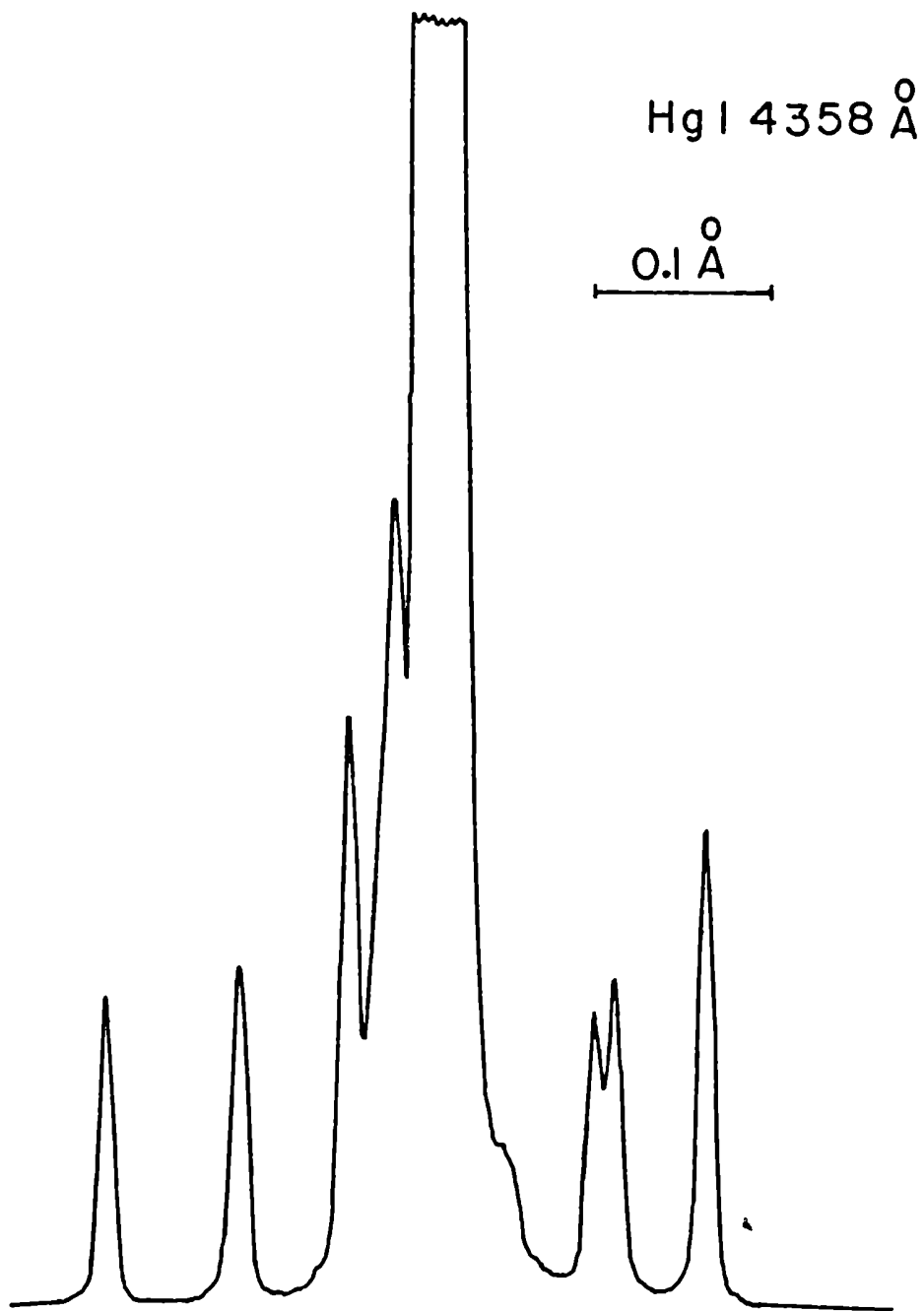
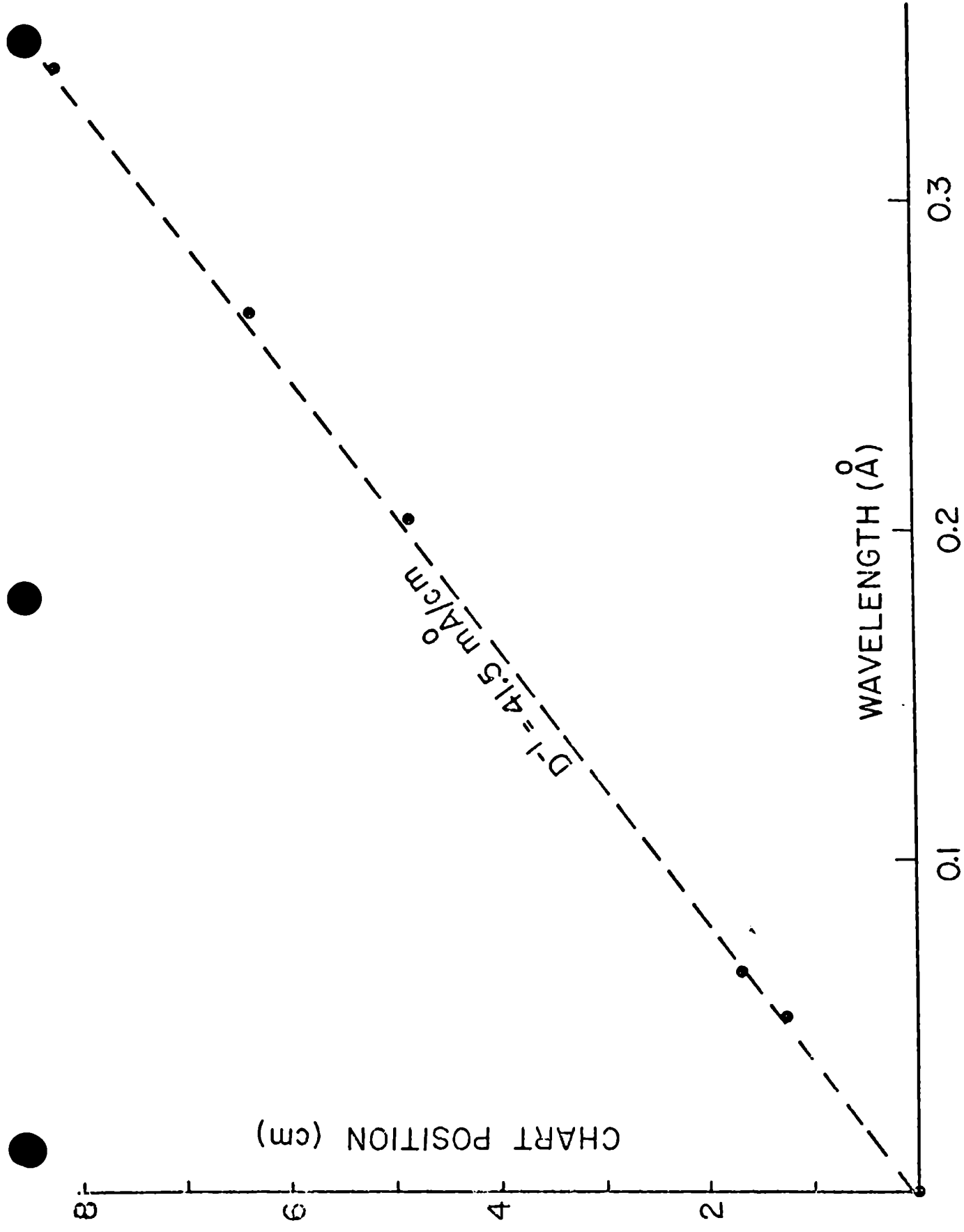
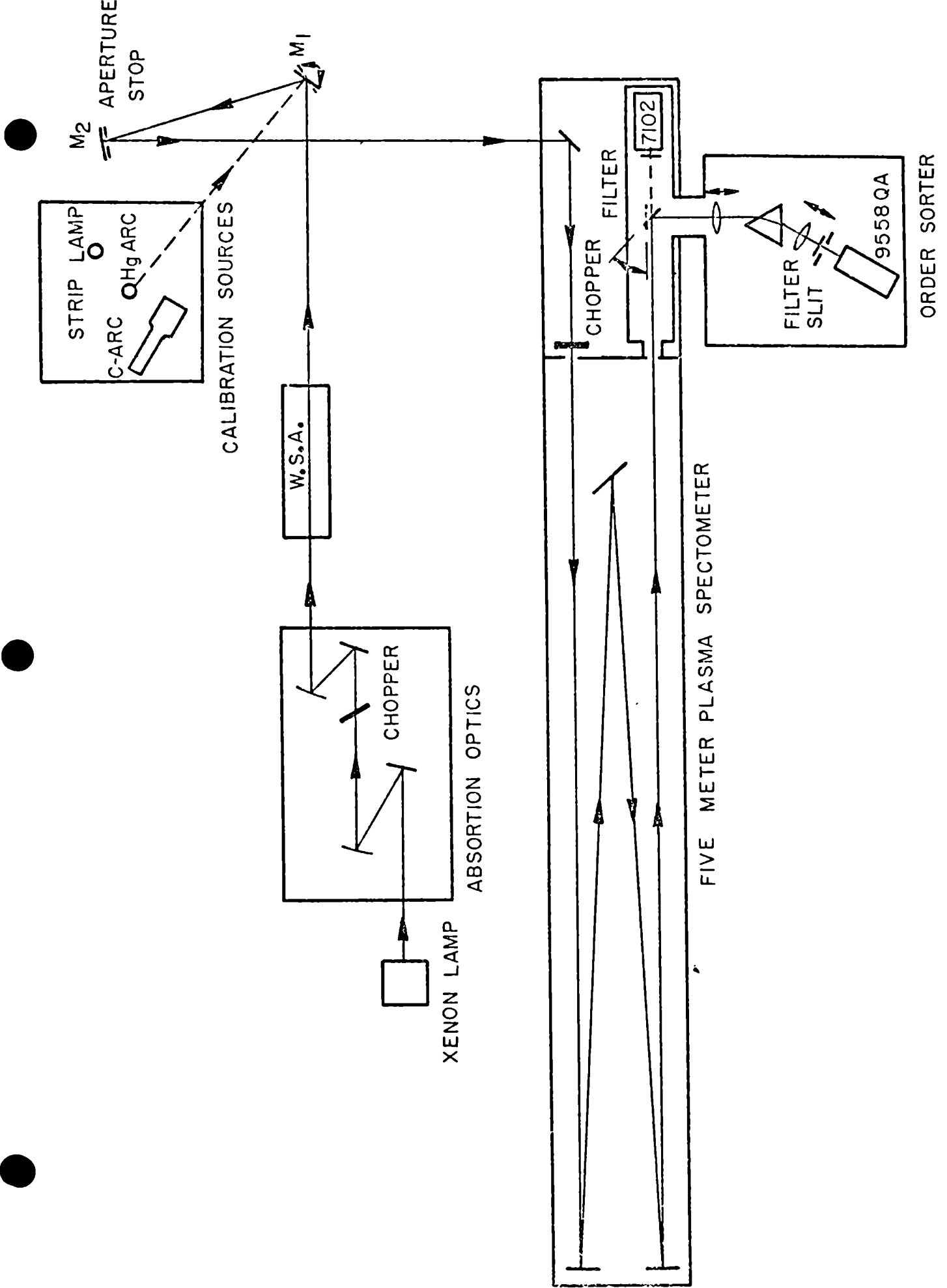
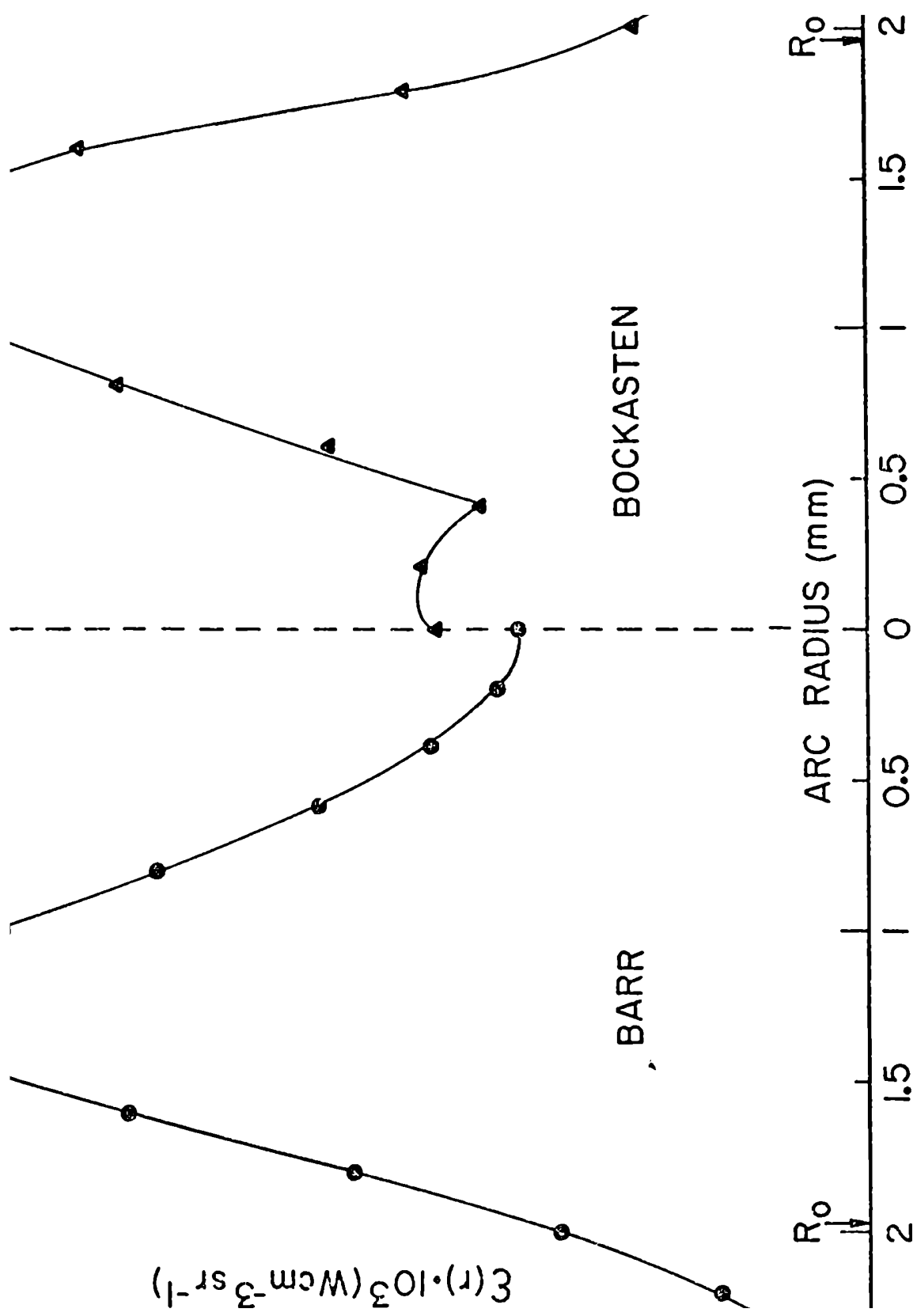


Fig. 6. Registro fotoeléctrico de la estructura fina de Hg I 4358 Å. Esta línea fué barrida a una abertura del haz de $f/80$, con ranuras 4 mm de alto y 0,030 mm de ancho. Se usó una red "réplica" Bausch & Lomb (600 líneas/mm, ángulo de incidencia de 54°) en el 6^o orden a un ángulo de $51^\circ 40'$. La fuente fué una lámpara de gas de mercurio a baja presión, sin enfriar; el detector una fotomultiplicadora EMI 9558 QA.







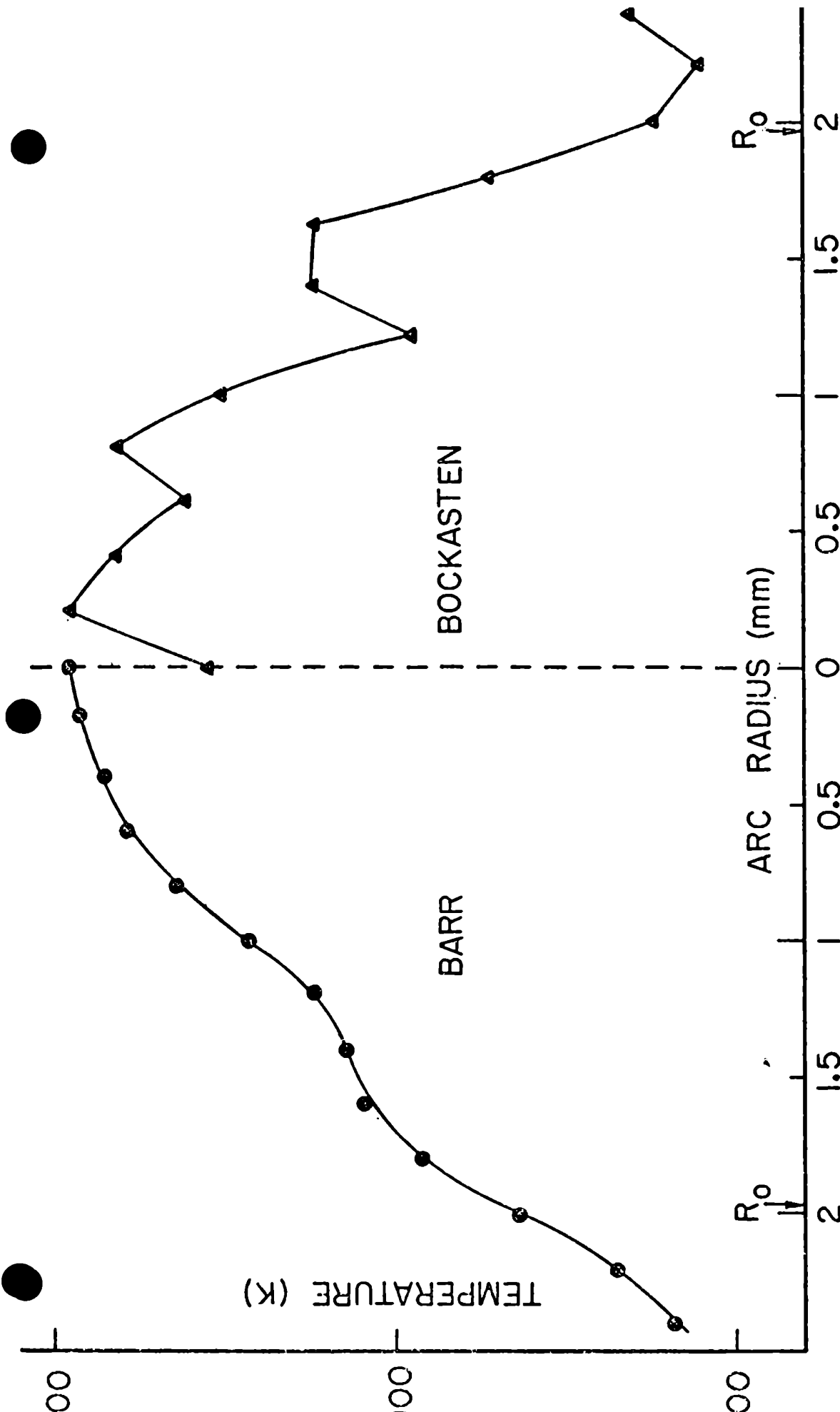
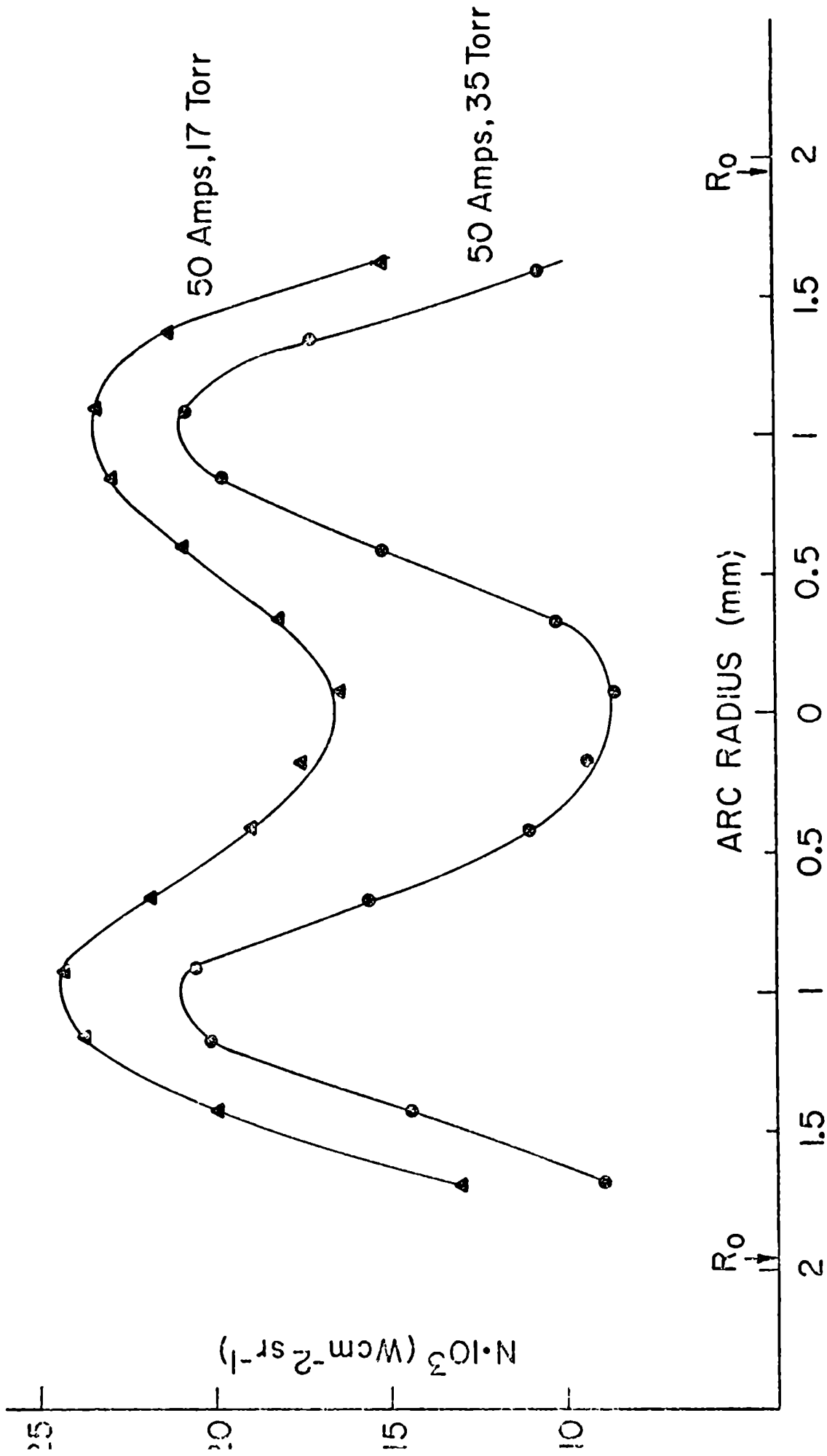


Fig. 10. Perfil radial de temperatura de un arco en vapor de agua a 50 Amps. y 22 Torr, obtenido de la distribución radial de los coeficientes de emisión de las líneas P₁-2 y P₁-20 de la banda (0,0) del OH. Los perfiles obtenidos de una inversión de Abel de los mismos datos experimentales, usando el método de Parr y el de Bockasten, se presentan a la izquierda y a la derecha, respectivamente, del centro del arco.



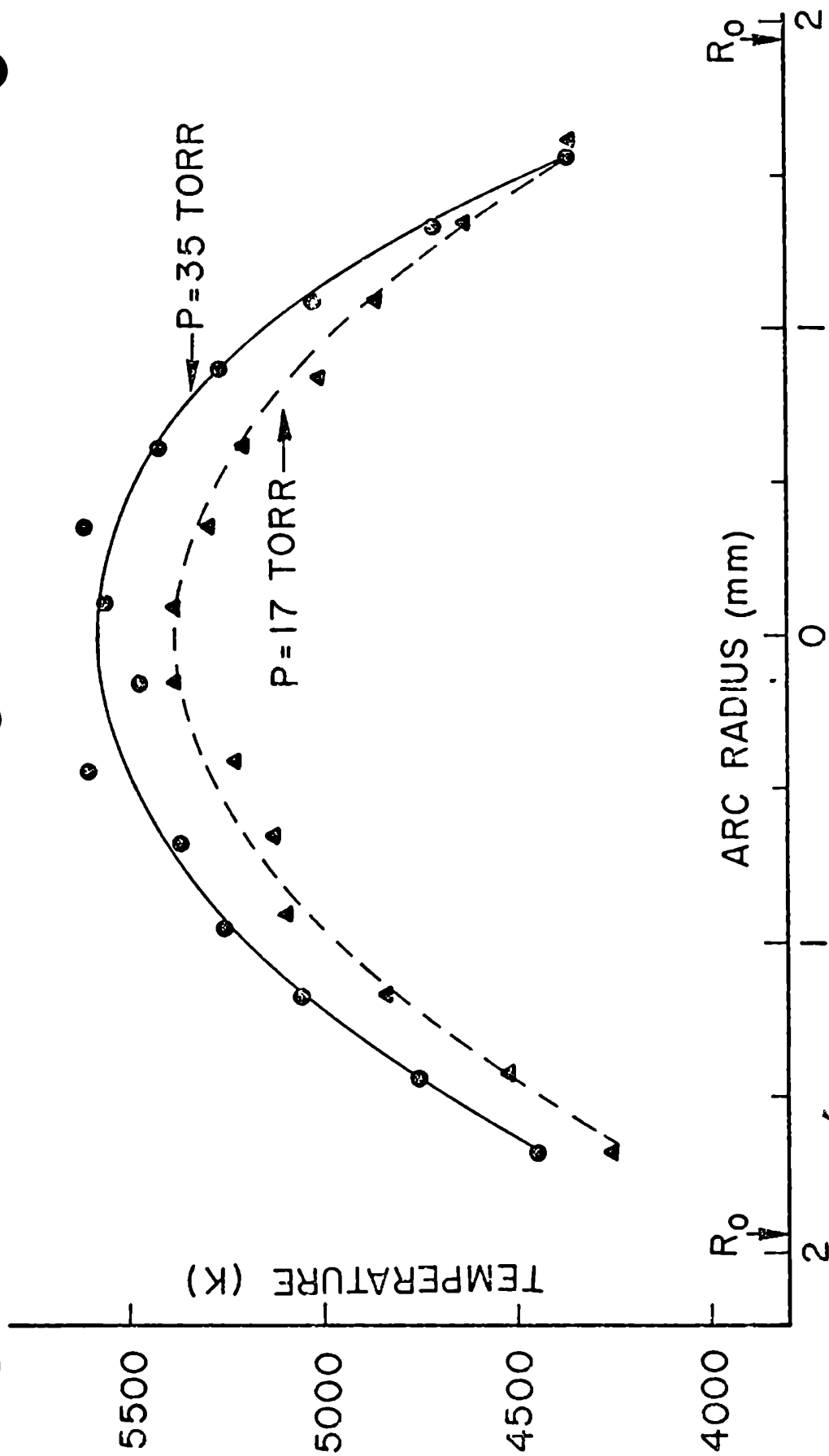


Fig. 12. Perfil radial de temperatura del arco de 50 Amps. en vapor de agua, a 17 y a 35 Torr de presión, deducido de la razón de la intensidad de las líneas P_1-2 y R_1-20 de la banda (0,0) del CH . Las distribuciones radiales de intensidades se obtuvieron de un barrido espacial del arco en el modo "end-on" (véase Fig. 11)

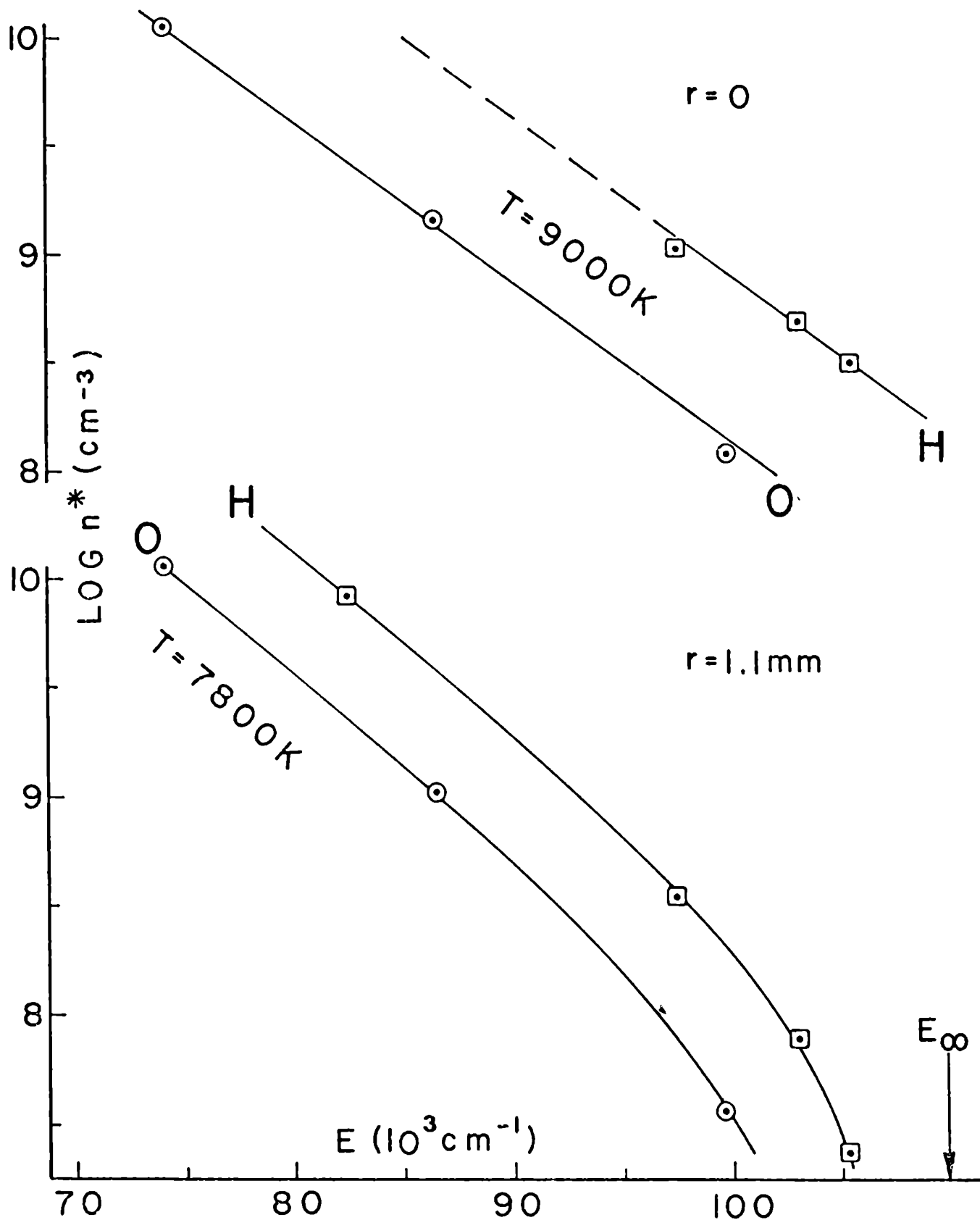
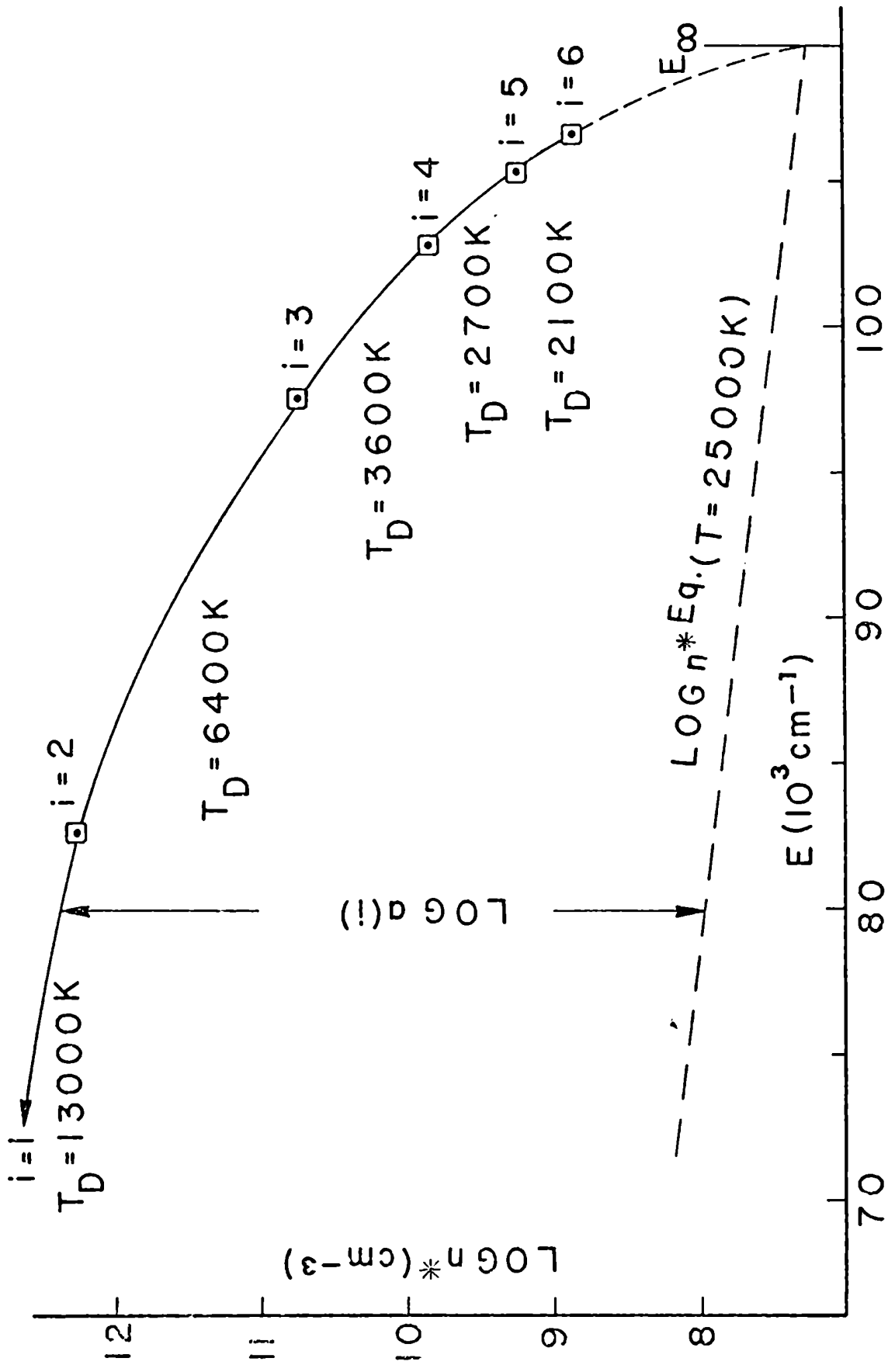


Fig. 13. Ocupación de los estados de energía del hidrógeno y del oxígeno, en el centro ($r = 0$) y en la periferia ($r = 1,1 \text{ mm}$) del arco a presión atmosférica y a 4,1 Amp. El gas experimental era argón saturado con vapor de agua.



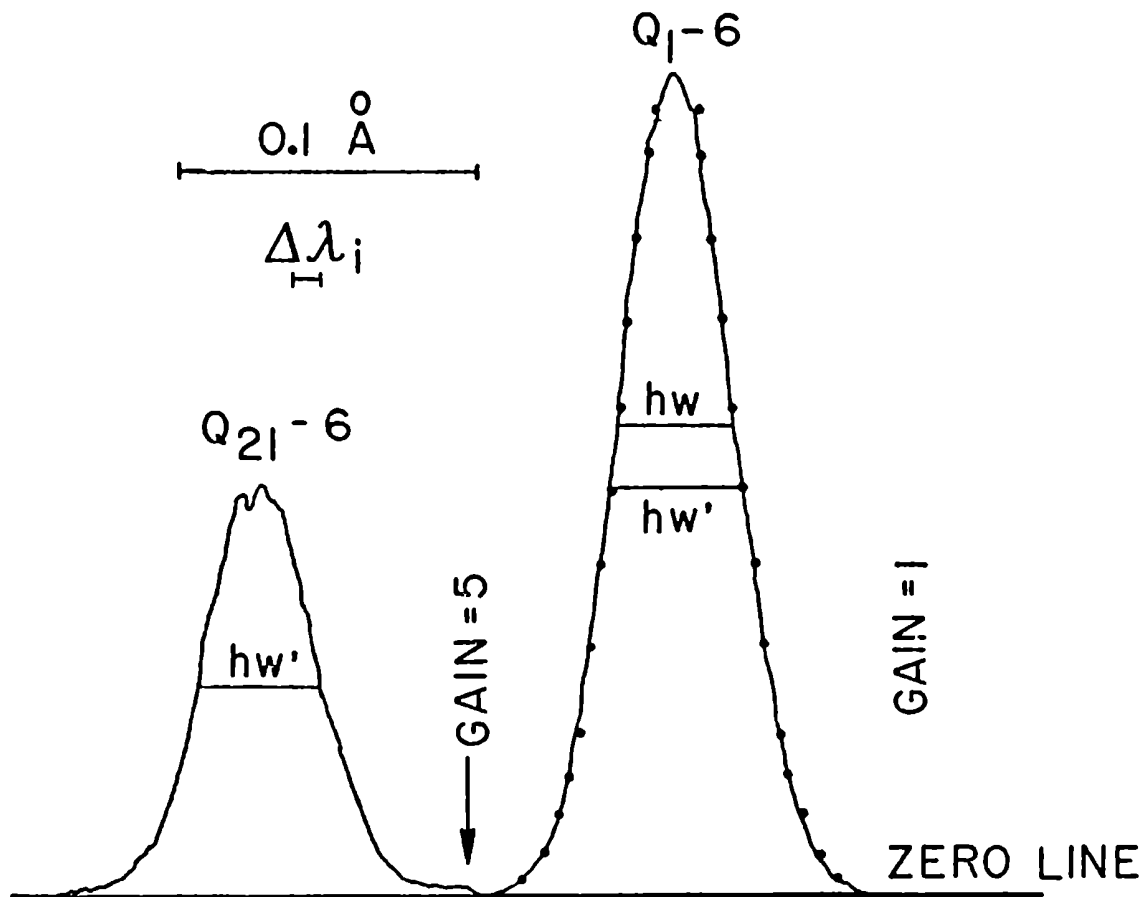
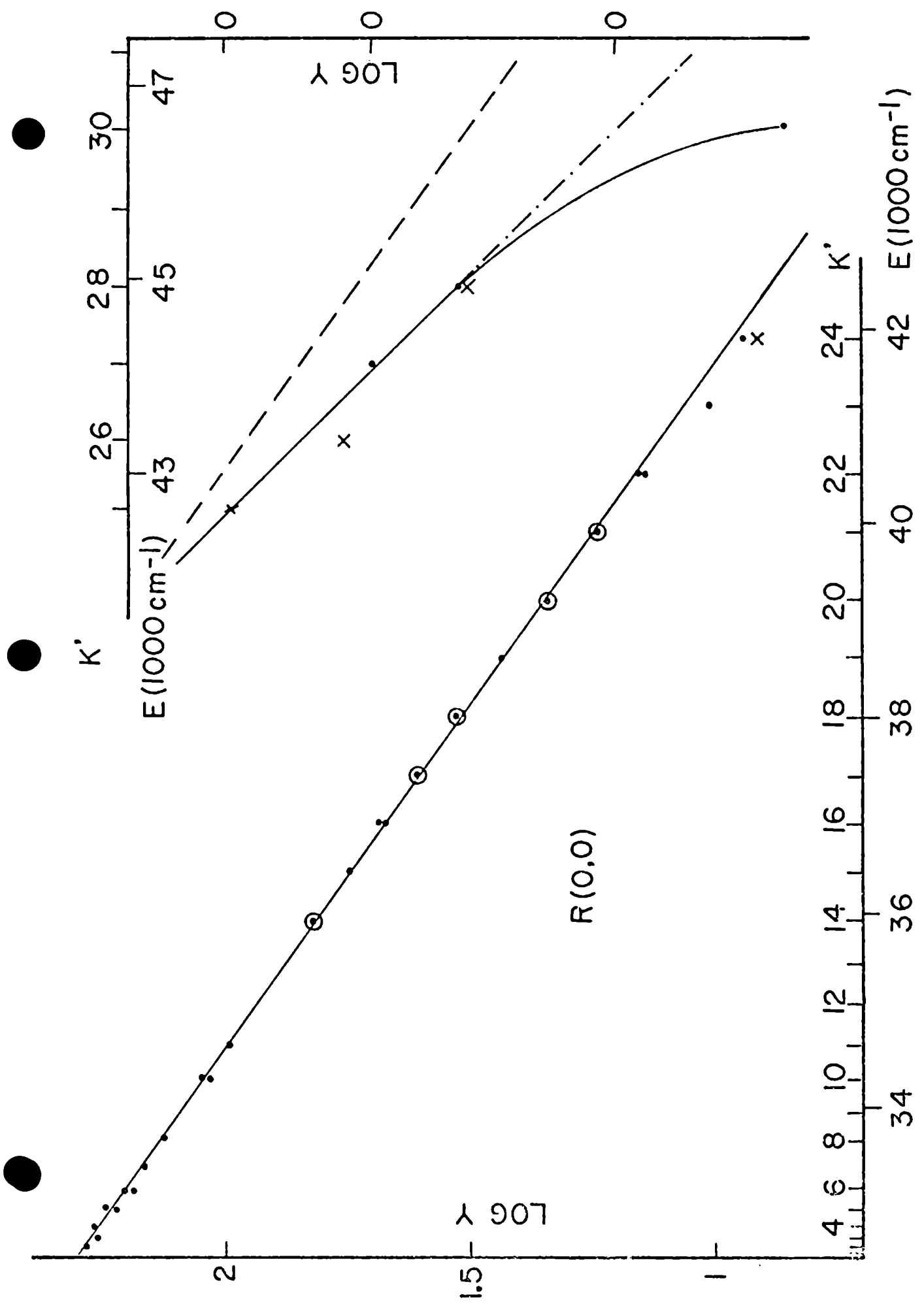


Fig. 16. Registro fotoeléctrico de un barrido en el 9^o orden de la red, de la línea Q_1-6 (0,0) del OH, a 3087 \AA , y de su satélite, emitidas por un arco en vapor de agua a 50 Amps. y a 20 Torr, en el modo "end-on". El espectrómetro enfocaba una región del arco distante 1,1 mm del centro del arco. Se usaron ranuras 0,025 mm de ancho. La altura de la ranura de entrada fué de 0,25 mm; la abertura del haz de $f/120$. La velocidad de barrido fué de $0,13 \text{ \AA}/\text{min}$. $\Delta\lambda_i$ es el ancho de la banda espectral; hw el ancho medio de la línea, corregido con respecto a la auto-absorción. Los puntos indican el perfil calculado de la gaussiana de ancho medio hw' , normalizada con el pico de la línea registrada.



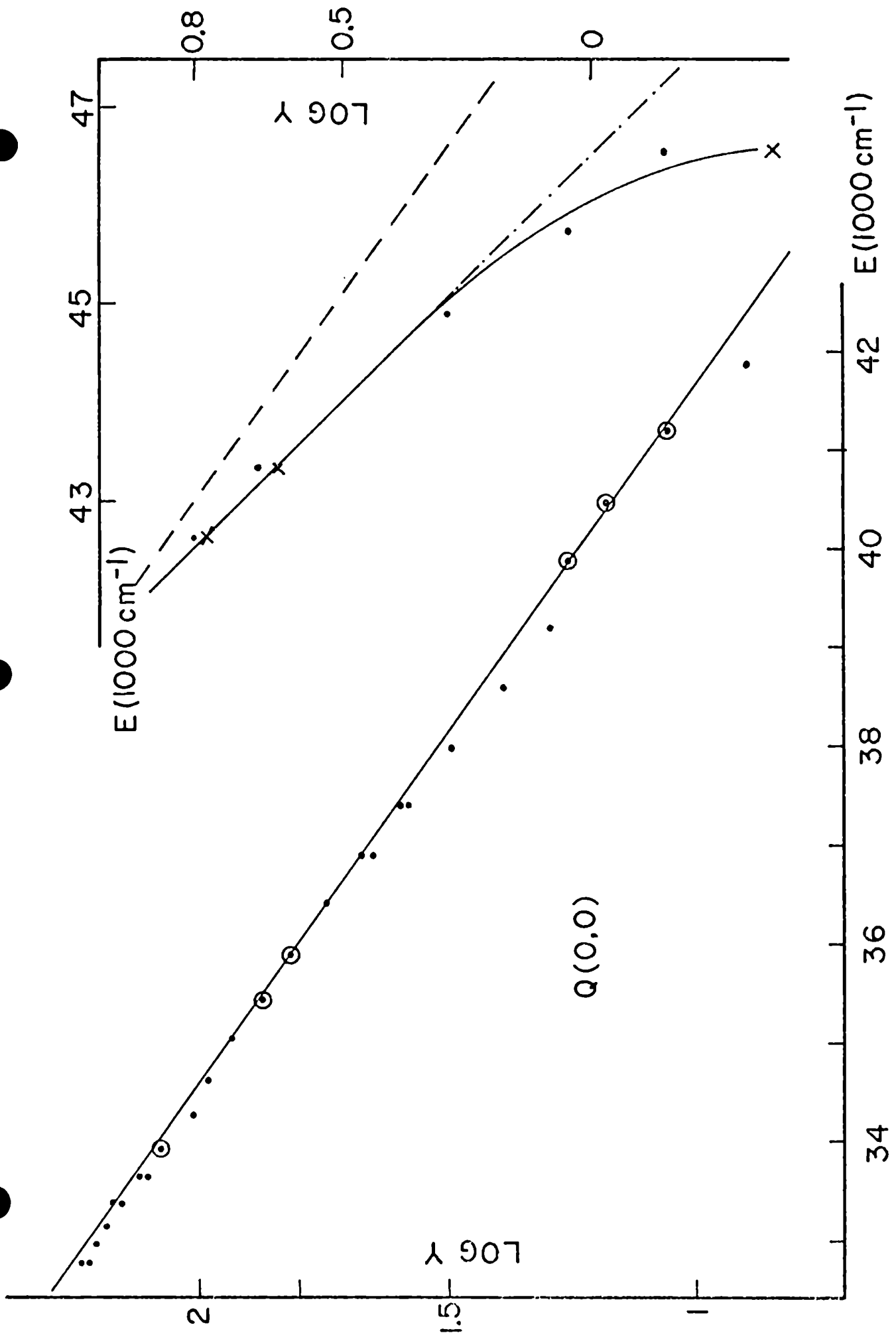


Fig. 18. "Gráfico de Boltzmann aparente" para la rama $Q(0,0)$ en la serie A. El trazo es idéntico al de la rama $R(0,0)$, presentada en la Fig. 17.

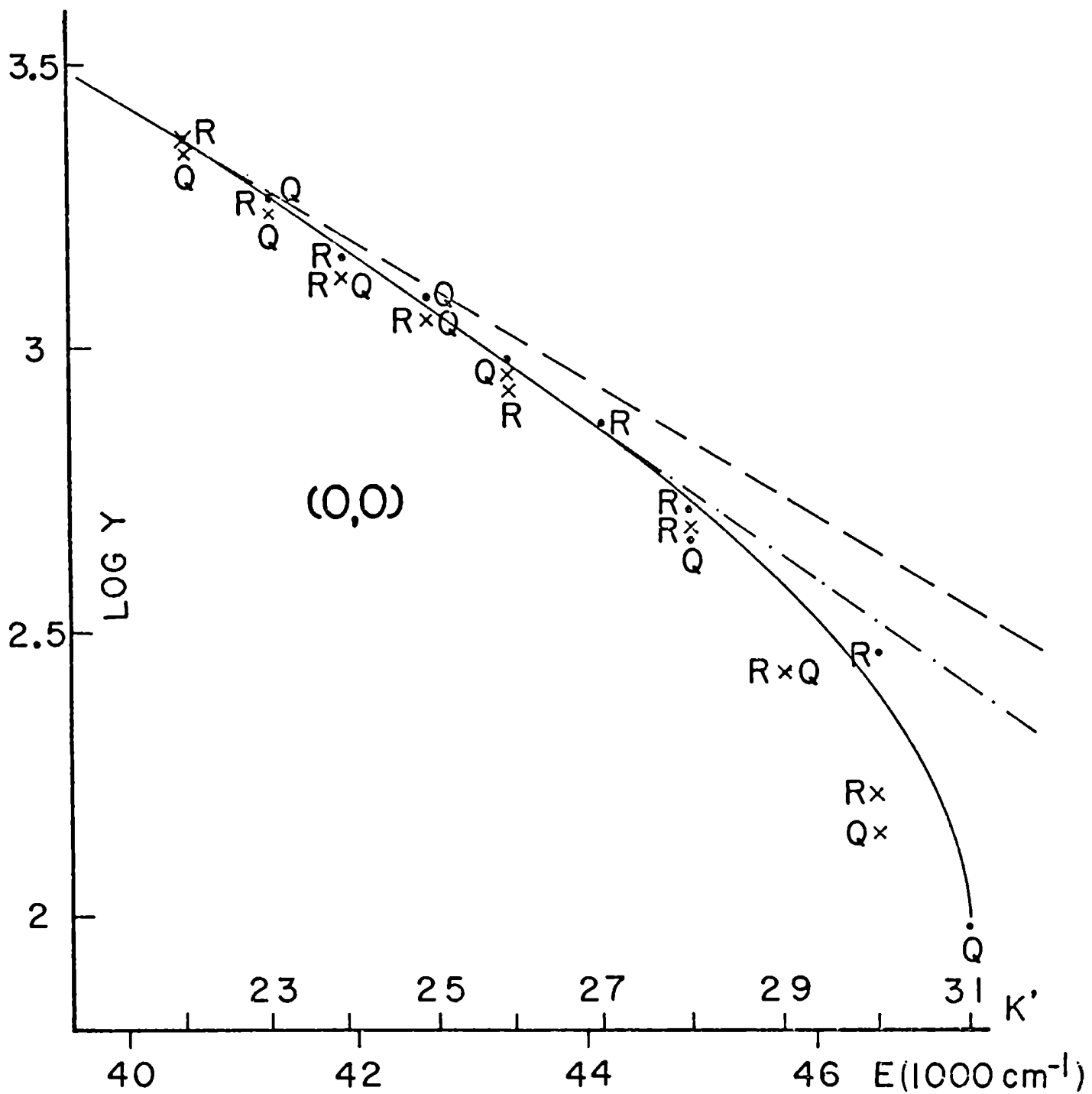
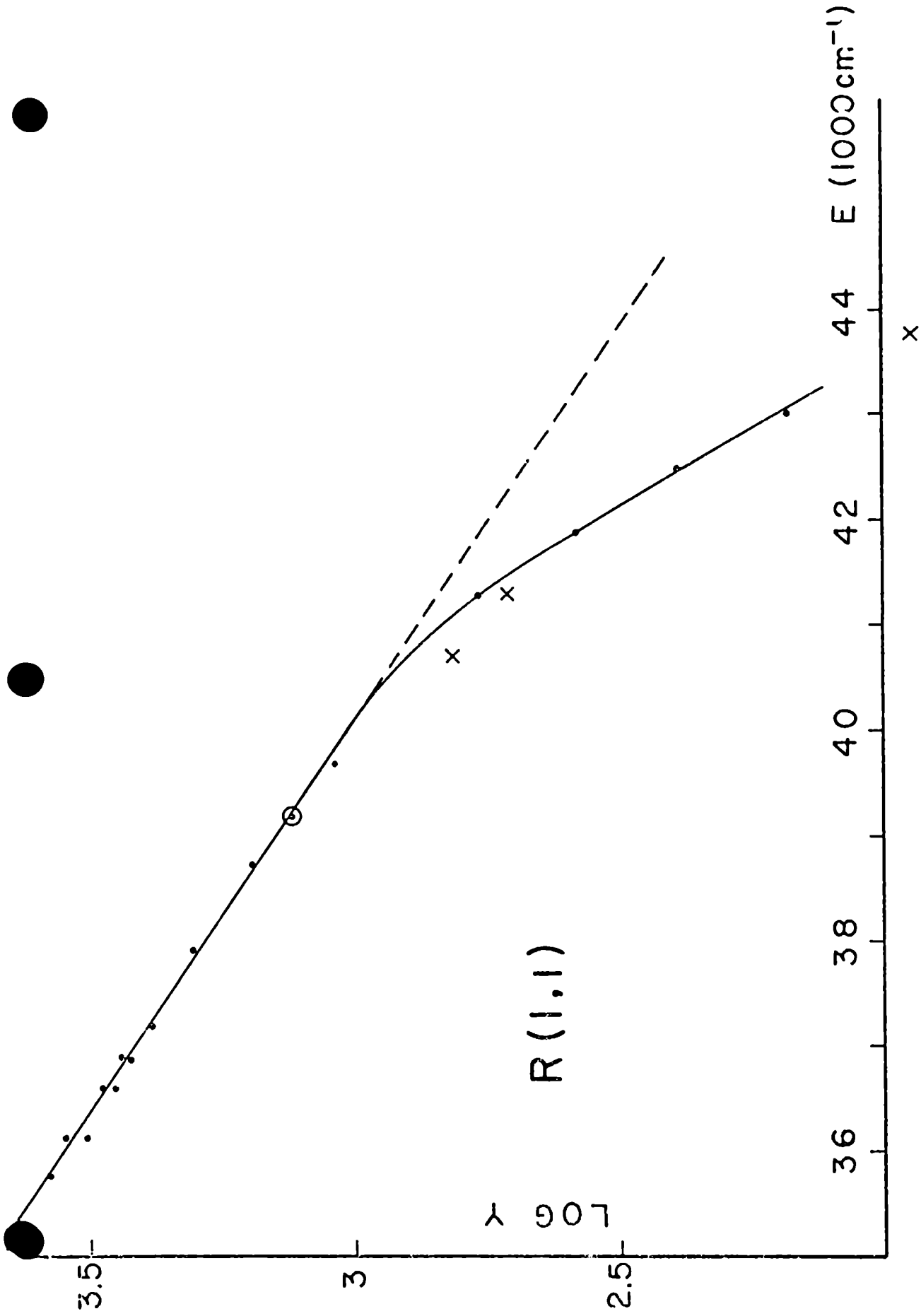


Fig. 19. "Gráfico de Boltzmann aparente" de las líneas rotacionales superiores de la banda (0,0) en la serie C-1. Un punto denota las líneas provenientes de un subnivel f_2 ; una cruz las provenientes de un subnivel f_1 .



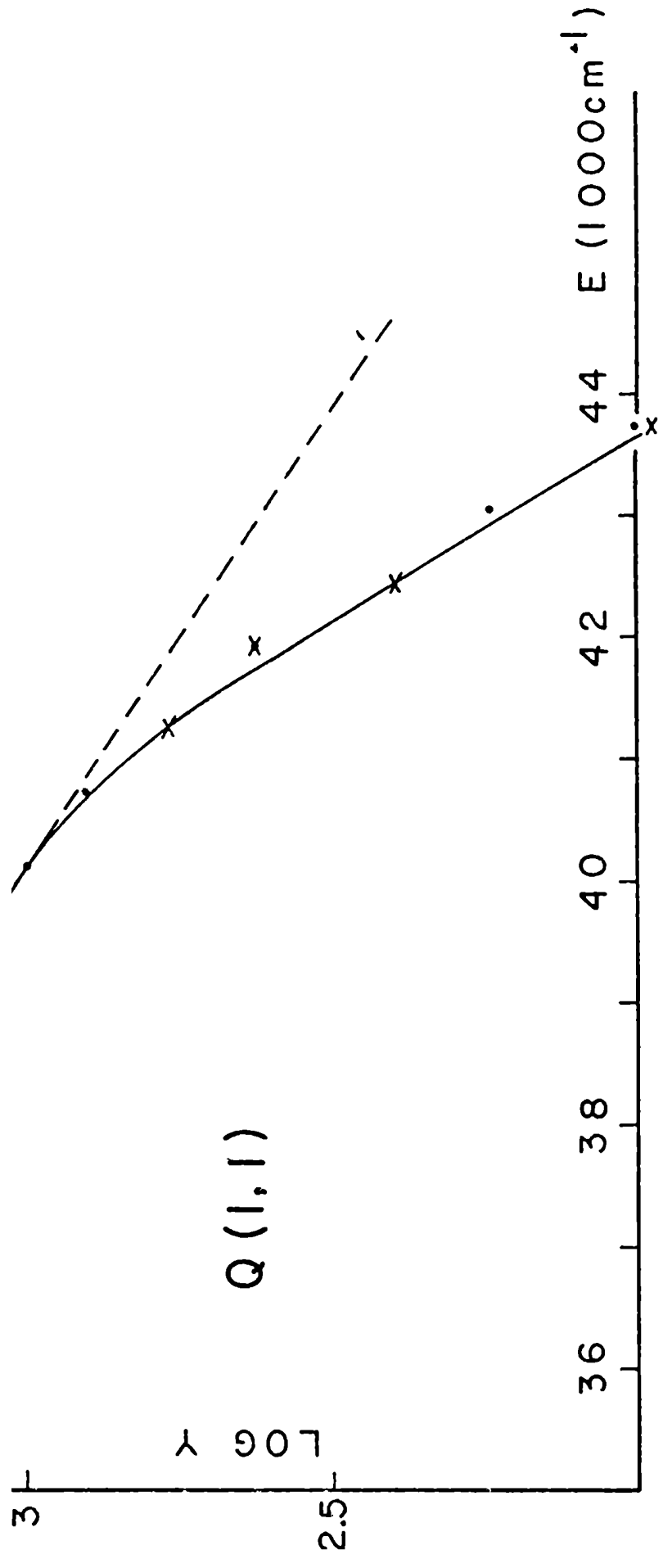


Fig. 21. "Gráfico de Boltzmann aparente" para la rama $Q(1,1)$ en la serie C-1. El trazo es idéntico al de la rama $R(1,1)$, presentada en la FIG. 20.

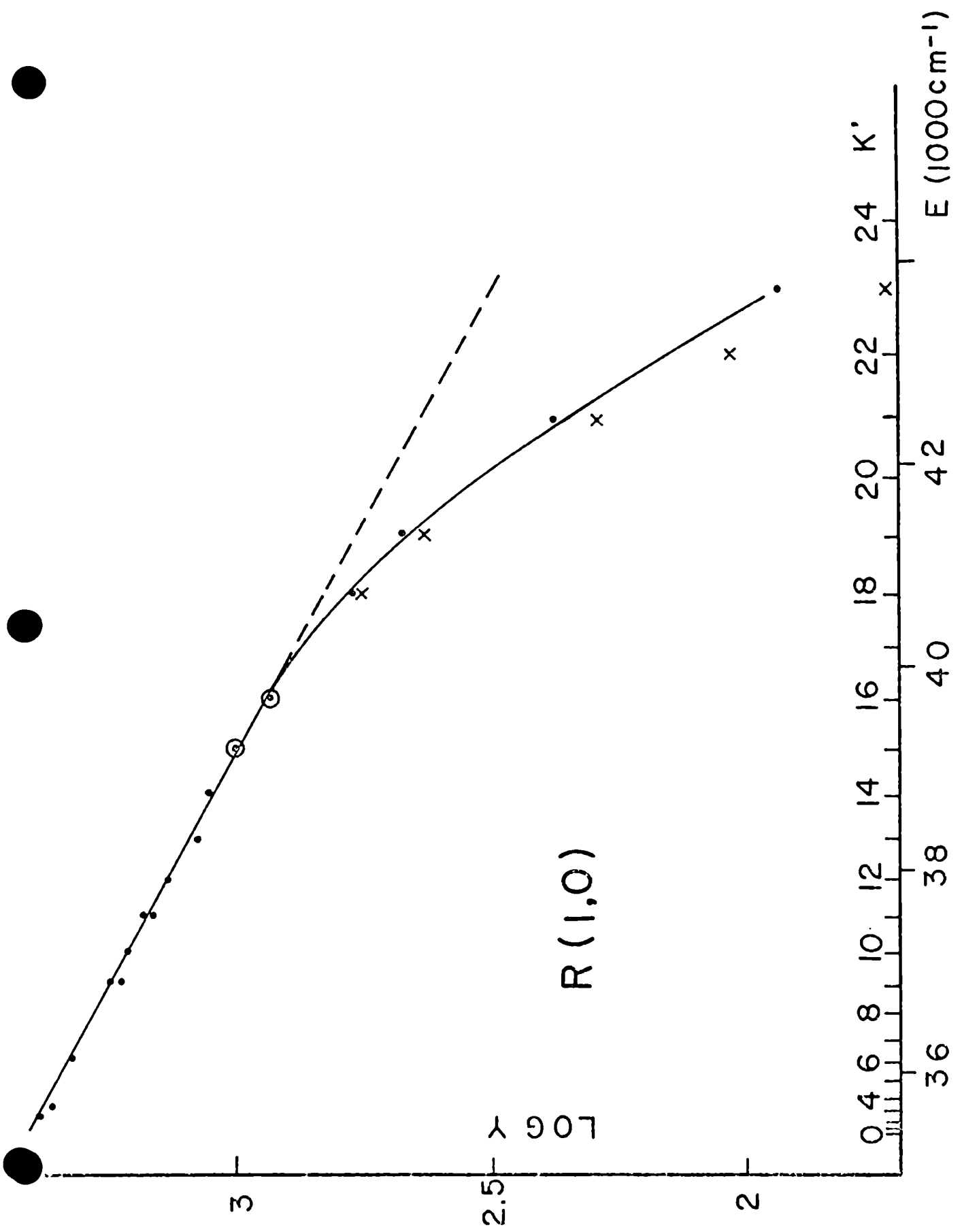
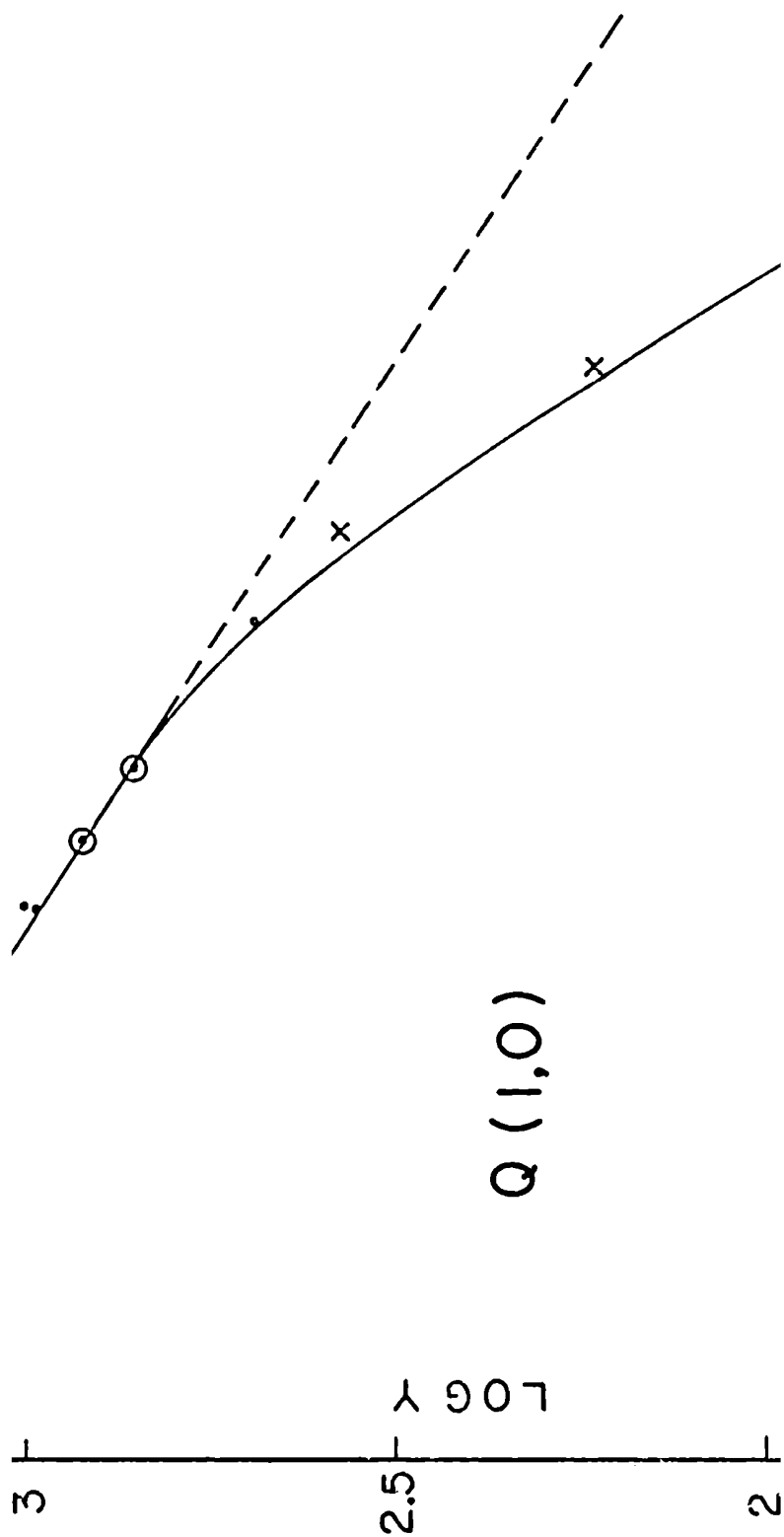
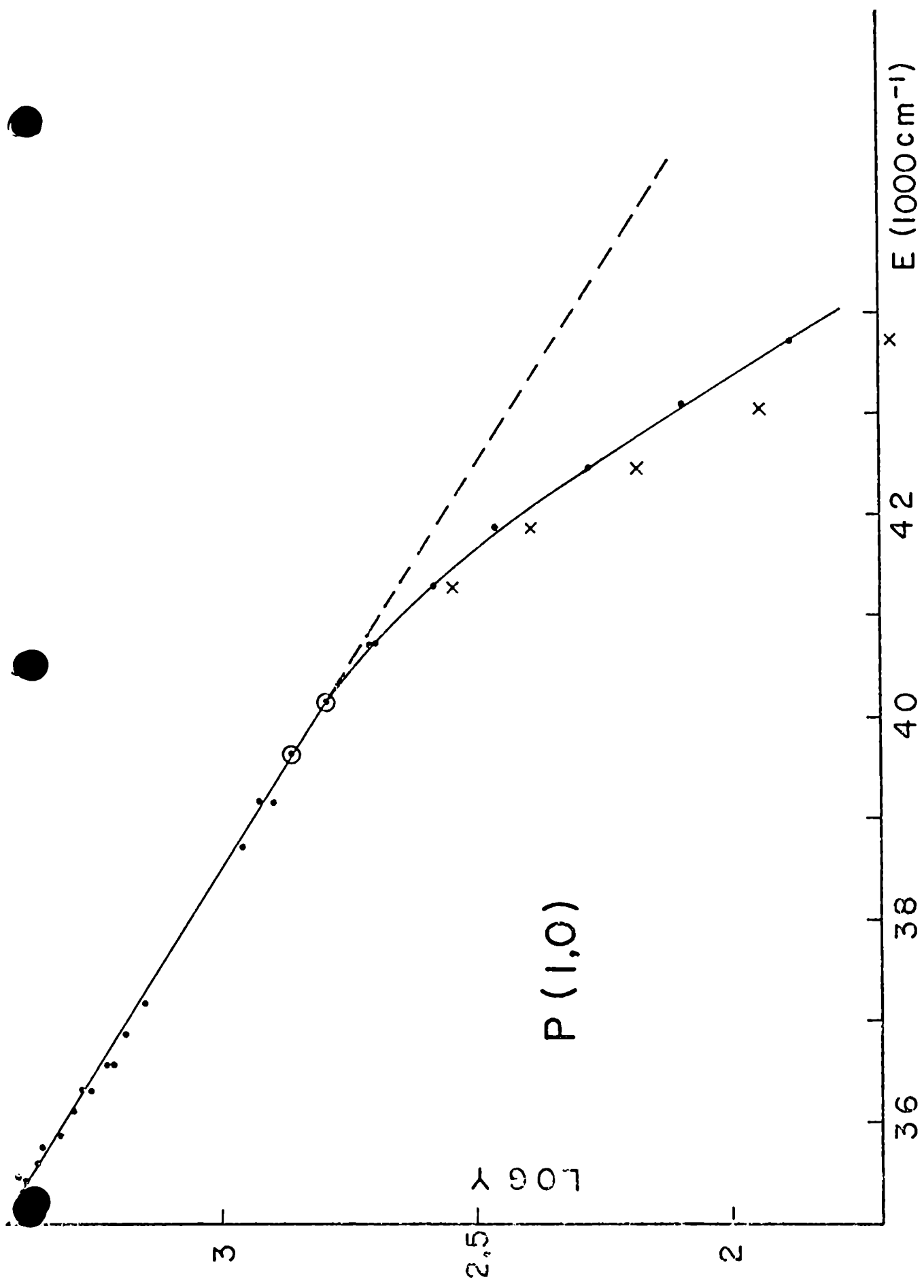


Fig. 22. "Gráfico de Boltzmann aparente" para la rama $R(1,0)$ en la serie B.





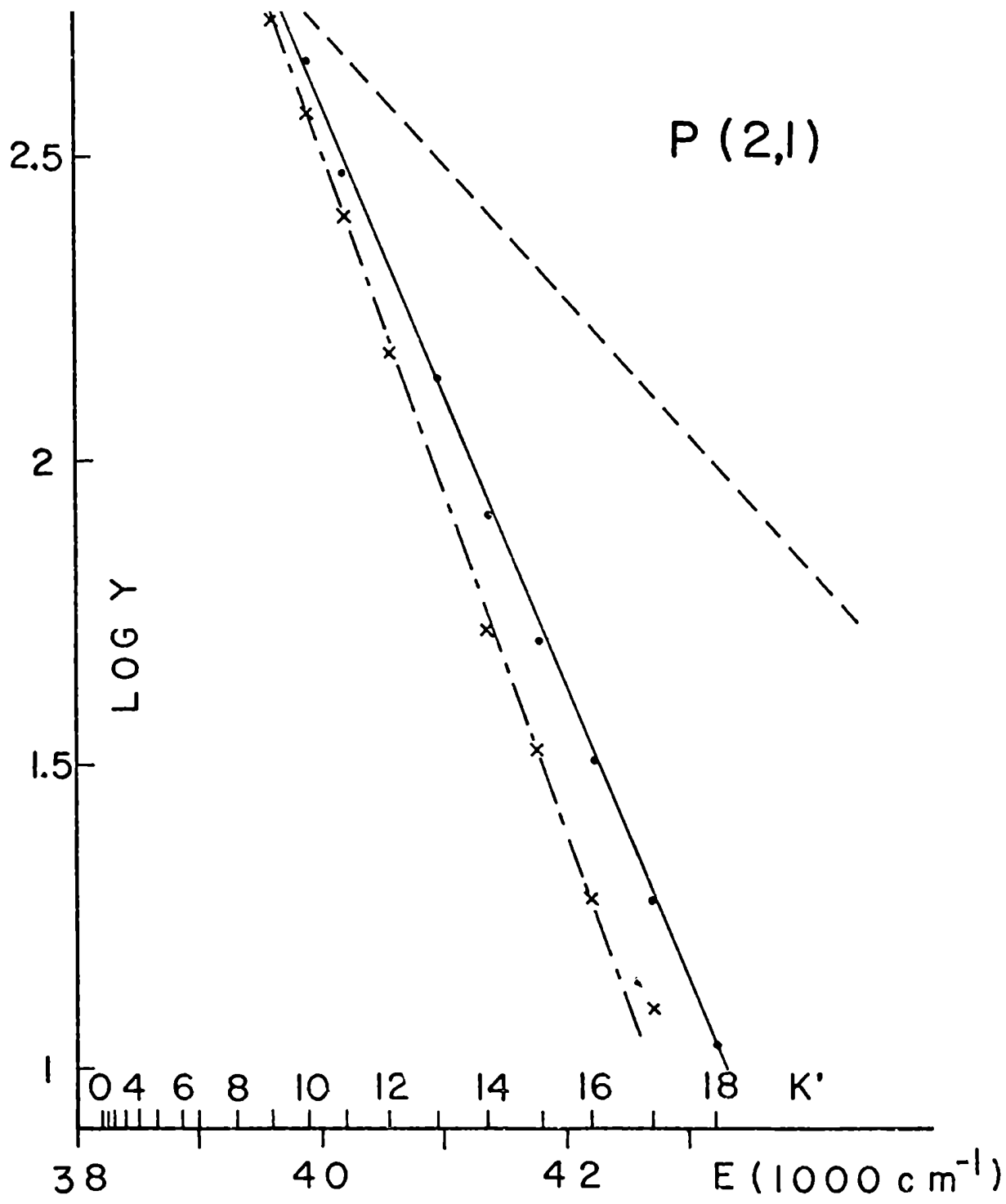


Fig. 25. "Gráfico de Boltzmann aparente" de la rama P(2,1) en la serie B. Se muestra la partición de los gráficos correspondientes a un subnivel f_2 superior (punto) y a un subnivel f_1 superior (cruz).