

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS “Mat. Luis Manuel
Rivera Gutiérrez”
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA



“Caracterización óptica de la interacción de plasmas
producidos por láser con descargas eléctricas unipolares”

TESIS

Presenta:

Ing. Alejandro Alonso Sotolongo

Para obtener el título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA

Directores de tesis:

Dra. Mary Carmen Peña Gomar

Dr. Hugo Martín Sobral

Morelia, marzo del 2019

Agradecimientos

A mis padres por dárme todo.

Al profesor Martín y la Profesora Mary Carmen por ofrecerme el conocimiento para hacer el trabajo.

A Lili por reír y llorar conmigo cuando hizo falta.

A CONACyT, el ICAT y la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por suministrarme los medios.

Al profesor Mendoza por darme su ejemplo.

A todos los amigos que me ayudaron durante mi estancia en México.

Mis más sinceros agradecimientos.

Índice

Resumen	ix
Palabras clave	ix
Abstract	x
Introducción	1
Objetivos	4
Capítulo 1. Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser	5
1.1 Física de plasmas.....	5
1.1.1 Concepto de plasma.....	5
1.1.2 Parámetros característicos de los plasmas	5
1.1.3 Cuasi-neutralidad del plasma.....	7
1.1.4 Fenómenos colisionales.....	7
1.1.5 Fenómenos de transporte	9
1.2 Emisión de radiación.....	10
1.2.1 Radiación de Bremsstrahlung.....	10
1.2.2 Radiación característica.....	10
1.3 Ablación láser.....	11
1.3.1 Ablación láser en metales	12
1.4 LIBS principio de funcionamiento y componentes de la técnica.....	13
1.4.1 Fuente de láser	15
1.4.2 Sistem óptico de enfoque.....	16
1.4.3 Sistema colector de radiación.....	17
1.4.4 Sistea espectral de detección	17
1.4.5 Espectrómetro	18
1.4.6 Detector	19

1.4.7 Controles electrónicos	20
1.5 Aplicaciones de la técnica LIBS	20
1.6 Técnicas de reexcitación	21
1.6.1 Descargas eléctricas en gases	22
1.6.2 Descarga eléctrica acoplada a LIBS	24
1.6.3 Descarga eléctrica unipolar de perfil cuadrado	25
Capítulo 2. Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización.....	26
2.1 Perfiles de las líneas de emisión.....	26
2.1.1 Ensanchamiento natural.....	27
2.1.2 Ensanchamiento Doppler.....	28
2.1.3 Ensanchamiento por presión.....	28
2.1.4 Ensanchamiento por efecto Stark	29
2.2 Equilibrio termodinámico	30
2.2.1 Mecánica estadística	31
2.2.2 Ecuaciones de equilibrio de ionización	32
2.2.3 Correcciones para altas densidades	34
2.2.4 Gráficas de Saha-Boltzmann	35
2.2.5 Gráficas de Saha-Boltzmann para muestras multielementales.....	36
2.3 Interferometría.....	38
2.3.1 Interferencia.....	38
2.3.2 Condiciones para la interferencia	39
2.3.3 Interferómetro de división de amplitud	40
2.3.4 Interferómetro Mach-Zehnder	40
2.3.5 Ecuación de Lorenz-Lorentz	41
2.3.6 Relación entre diferencia de fase y densidades electrónicas	42

2.4 Fotografía de sombras	43
Capítulo 3. Técnicas experimentales	45
3.1 Instalación experimental	45
3.1.1 Especificaciones del láser Nd: YAG	46
3.1.2 Especificaciones del medidor de energía 1918-C Newport.....	48
3.1.3 Especificaciones de la cabeza de detector 818E-03-12-L	49
3.1.4 Especificaciones de la espira de Rogowski	49
3.2 Fotografía de sombras	51
3.2.1 Especificaciones de la cámara ICCD.....	53
3.2.2 Especificaciones del generador de retraso.....	54
3.3 Fotografía rápida	55
3.3.1 Filtro de 307.1 nm	58
3.3.2 Filtro de 700 nm	59
3.3.3 Filtro de 500 nm	59
3.3.4 Normalización de las imágenes	59
3.4 Interferometría.....	60
3.4.1 Especificaciones del osciloscopio	63
3.4.2 Relación entre diferencia de fase y densidades electrónicas	63
3.4.3 Determinación de la longitud del plasma $L(t)$	66
3.5 Gráfica de Saha-Boltzmann	67
3.5.1 Instalación experimental.....	67
3.5.2 Espectrómetro Czerny-Turner	70
3.5.3 Espectrómetro Echelle.....	72
3.5.4 Selección de las líneas de emisión para el Mg	74
3.5.5 Descripción del método iterativo.....	75

3.5.6 Gráfica de Saha-Boltzmann aplicada al plasma de descarga	77
3.5.7 Selección de las líneas de emisión para el oxígeno y nitrógeno.....	78
Capítulo 4. Resultados y discusión	80
4.1 Descarga eléctrica	80
4.2 Relación Señal a Ruido (SNR).....	81
4.3 Fotografía de sombra.....	83
4.4 Fotografía rápida	85
4.5 Interferometría de dos colores.....	90
4.6 Gráficas de Saha-Boltzmann.....	94
4.7 Correspondencia entre los resultados.....	97
Conclusiones	98
Anexos	100
Ajuste de mínimos cuadrados.....	100
Código implementado para el método de gráficas de Saha Boltzmann de un solo elemento	100
Código implementado para el método de gráficas de Saha Boltzmann multielemental	104
Referencias.....	109

Índice de figuras

Figura 1. Secciones eficaces diferenciales para ángulos de dispersión pequeños y grandes. Extraído de [26].	8
Figura 2. Esquema experimental de la técnica LIBS.	14
Figura 3. Esquema del funcionamiento de una red de difracción.	18
Figura 4. Sistema implementado para generar descargas en gases.	23
Figura 5. Circuito típico para obtener una descarga rectangular. Imagen extraída de [60].	25
Figura 6. Perfiles de las funciones gaussiana, lorentziana y de Voigt.	27
Figura 7. Esquema del interferómetro Mach-Zehnder.	40
Figura 8. Esquema de la técnica fotografía de sombras.	44
Figura 9. Esquema experimental de la configuración SD-LA. AV: fuente de alto voltaje; DG: generador de retraso del pulso. ME: medidor de energía. R1 y R2: Resistencias; L: lente. Osc.: osciloscopio. F: fotodiodo. ER: Espira de Rogowski CC: cable coaxial. E: espejo. SH: separador de haz.	45
Figura 10. Modelo de láser ND: YAG empleado.	47
Figura 11. Medidor de energía 1918-C Newport.	48
Figura 12. Esquema de una bobina típica y su circuito integrador. Imagen extraída de [27].	49
Figura 13. Bobina de Rogowski. Imagen extraída de [27].	50
Figura 14. Esquema experimental de la técnica fotografía de sombras. GR: generador de retraso. L1 y L2: lentes. E: espejo.	51
Figura 15. Representación gráfica de los parámetros temporales GD y GW.	52
Figura 16. Imagen de fondo empleado en las secuencias de fotografía de sombras.	53
Figura 17. Arreglo experimental de la técnica Fotografía rápida. L2: lente. GR: generador de retraso. E: espejo. FI: filtro interferencial.	55
Figura 18. Línea de Al I en espectro de LIBS.	56
Figura 19. Línea de Al II en el espectro de LIBS.	57
Figura 20. Línea de N II en espectro de LIBS.	58
Figura 21.. Esquema del arreglo experimental empleado. Interferómetro Mach-Zehnder. E: espejo. SH: separador de haz.	61
Figura 22. Lectura típica de osciloscopio al registrar los cambios en el patrón de interferencia ocasionado.	62

Figura 23. Modelo de osciloscopio empleado en las mediciones de interferometría.	63
Figura 24. Lectura del osciloscopio sin patrón de interferencia.	65
Figura 25. Regiones de interés de una lectura de osciloscopio vinculada a la expansión del plasma.	66
Figura 26. Longitud del plasma $L(t)$ para un tiempo de 300 ns de vida del plasma a una altura de 1mm sobre la superficie del blanco.	67
Figura 27. Esquema de la instalación experimental para obtener los espectros de emisión. GR: generador de retraso. L: lente de 10 cm de distancia focal. Esp.: espectrómetro. GR: Generador de retraso. E: espejo.	68
Figura 28. Esquema de la instalación experimental para obtener el camino inverso de la luz. E: espejo. L: lente.	69
Figura 29. Espectro de emisión del plasma de ablación, centrado en 283 nm, obtenido con el espectrómetro Czerny-Turner.	70
Figura 30. Esquema del funcionamiento de un espectrómetro modelo Czerny-Turner. Extraído de [4].	71
Figura 31. Esquema de un espectrómetro Echelle.	73
Figura 32. Espectrómetro empleado en el desarrollo experimental.	73
Figura 33. Ajuste lorentziano a las líneas de emisión.	75
Figura 34. Diagrama de flujo del código implementado.	77
Figura 35. Espectro de emisión obtenido para el estudio de la temperatura de la descarga eléctrica.	79
Figura 36. Señal de osciloscopio generada por: Plasma de ablación, imagen superior. Descarga eléctrica, imagen inferior. La señal de la descarga eléctrica fue integrada en el tiempo para obtener la gráfica en amperes.	81
Figura 37. Comportamiento en el tiempo de la SNR para las especies iónicas.	82
Figura 38. Comportamiento en el tiempo de la SNR para las especies neutras.	82
Figura 39. Fotografía de sombras. E: posición del electrodo.	83
Figura 40. Direcciones de expansión de los plasmas. Flecha naranja: Canal de descarga. Flecha verde: Dirección del plasma de ablación. $GD=700$ ns.	85
Figura 41. Fotografía rápida SD-LA. E: posición del electrodo.	86
Figura 42. Fotografía rápida LA. E: posición del electrodo.	87

Figura 43. .Evolución de la zona central de la descarga	89
Figura 44. Resultados de Interferometría. Primera fila: Densidad de neutros vs tiempo. Segunda fila: Densidad electrónica vs tiempo. Primera columna: resultados a 1 mm sobre el blanco. Segunda columna: Descarga.	93
Figura 45. Comparación entre los ajustes de la gráfica de Boltzmann y la gráfica de Saha-Boltzmann.	95
Figura 46. Gráficas de Temperatura vs tiempo . Izquierda plasma de ablación derecha descarga eléctrica.	96

Índice de tablas.

Tabla 1. Especificaciones del láser Nd: YAG [70].	47
Tabla 2. Especificaciones del generador de retrasos [74].	54
Tabla 3. Especificaciones del filtro pasa-banda de 307.1 nm.	58
Tabla 4. Especificaciones del filtro pasa-banda de 700 nm.	59
Tabla 5. Especificaciones del filtro pasa-banda de 500 nm.	59
Tabla 6. GW para los diferentes GD y técnicas.	60
Tabla 7. Ganancia para las diferentes técnicas.	60
Tabla 8. Especificaciones del espectrómetro Acton Research, Spectra [77].	72
Tabla 9. Propiedades del espectrómetro ARYELLE 200.	73
Tabla 10. Datos característicos de las líneas de emisión utilizadas: λ : longitud de onda. A_{gn} : producto de la probabilidad de transición A_n por la degeneración g_n . E_n : energía del nivel superior [66].	74
Tabla 11. Valores utilizados para el parámetro de impacto electrónico $w(T)$ utilizados para cada línea [1,78, 79].	77
Tabla 12. Parámetros característicos de las líneas de emisión de N II y O II extraídos	79
Tabla 13. Magificación para las diferentes especies provocada por la configuración SD-LA.	82
Tabla 14. Factores de conversión aplicados a las imágenes para cada intervalo y técnica aplicada.	88
Tabla 15. Parámetros α_e y α_0 asociados a cada longitud de onda λ del láser del interferómetro para el plasma de ablación.	91
Tabla 16. Parámetros α_e y α_0 asociados a cada longitud de onda λ del láser del interferómetro utilizados para la descarga eléctrica.	91
Tabla 17. Relación entre el GD y la expresión de la incertidumbre para L .	92

Resumen

LIBS es una técnica de espectroscopía de emisión atómica muy aplicada en la actualidad por su variedad de ventajas, entre las que se pueden mencionar: análisis en tiempo real, a distancia, bajo cualquier condición ambiental, sin necesidad de preparación de la muestra y la fácil manipulación de la técnica. Uno de los inconvenientes que presenta la técnica LIBS es su baja capacidad de detección de especies minoritarias. Se han propuesto varias configuraciones en las que se utiliza una fuente energética que re-excita el plasma, por ejemplo: microondas, descarga luminiscente y un segundo pulso de láser. Que el plasma se re-excite representa un aumento de su tiempo de vida, lo que se traduce en un aumento de la intensidad de las líneas espectroscópicas. Logrando lo anterior, es posible mejorar la relación señal ruido del espectro y obtener una disminución en los límites de detección. Una alternativa de bajo costo lo representa el uso de una descarga eléctrica sinusoidal. En este caso existen instantes de tiempo donde la descarga eléctrica no interactúa con el plasma de ablación porque la corriente se hace cero. Por esa razón se ha propuesto el empleo de una descarga eléctrica unipolar, con perfil cuadrado y duración menor al microsegundo. Con el objetivo de estudiar los mecanismos mediante los que la descarga eléctrica unipolar interactúa sobre el plasma de ablación, se ha desarrollado la investigación que se muestra a continuación. En este caso se aplican cuatro técnicas de diagnóstico de plasmas: fotografía de sombras, fotografía rápida, interferometría de dos colores y gráficas de Saha-Boltzmann. Aplicando las dos primeras técnicas mencionadas se realiza un estudio cualitativo, con el que se obtiene información respecto a la evolución temporal de la dinámica de los plasmas y la distribución espacial de sus especies componentes. Se demuestra con estos dos estudios, que el canal remanente de la descarga eléctrica, primero confina al plasma de ablación y posteriormente funciona como una dirección preferencial para su expansión. Además, se determina que las especies provenientes del blanco se mantienen distribuidas durante todo el tiempo de vida del plasma en la pluma y que la descarga eléctrica se compone en gran medida por especies provenientes de la atmósfera. Con las técnicas cuantitativas fue posible determinar que la descarga desprende material extra del blanco ablaionado y además aumenta la temperatura del plasma.

Palabras clave

LIBS, fotografía de sombras, fotografía rápida, interferometría, gráfica de Saha-Boltzmann

Abstract

LIBS is a very applied technique of atomic emission spectroscopy, it has a lot of advantages like real time analysis, analysis far from the target, it is possible to obtain results in different ambient conditions, the technique does not need sample preparation and it is easy manipulation. However this technique has an important disadvantage, which one is low level of trace elements detection. Using a second re-exciting source coupled with the laser is a useful option to obtain better sensitivity. Those sources can be microwave, glow discharge and a second laser pulse. Re-excitation of the plasma represents a growth of its life time what causes spectroscopic lines with bigger intensity, which one is translated in improve the signal to noise relation and to obtain bigger sensitivity. A low cost option is to use of sinusoidal electric discharge, in this case exist moments where electric current is equal to 0, for that reason was proposed to employ a single-pole electric discharge, with square profile and duration less than microsecond. This research was focused to study the interaction mechanisms between ablation plasma and electric discharge. Four diagnostic techniques of plasma were applied: fast photography, shadowgraph, two color interferometry and Saha-Boltzmann plot. With the two first a qualitative analysis was made, these were used to describe the temporal evolution of dynamic of plasmas and its component species. The studies above mentioned show that first the discharge channel confines the ablation plasma and then it is used as preferential expansion direction by the ablation plasma. Furthermore, was determined that species coming from the target exists only in plume of ablation plasma during all its time of life and electric discharge is composed in huge percent by atmospheric species. With the last two techniques was possible to probe that the electric discharge provokes removal of extra material from the target and it increases plasma temperature.

Introducción

Un plasma se define como un gas parcial o totalmente ionizado. La ionización ocurre de diversas maneras: cuando un material es calentado lo suficiente como para que el movimiento térmico de los átomos provoque el rompimiento de la estructura del material, por impacto electrónico, por incidencia de radiación electromagnética sobre el material, etc [1]. En la nube ionizada ocurren gran cantidad de fenómenos relacionados con la existencia de campos eléctricos y el movimiento de cargas eléctricas dentro de los mismos. El movimiento de cargas eléctricas produce la emisión de radiación electromagnética, ya sea con un espectro continuo (Radiación Brehmsstrahlung), o con un espectro discreto (desexcitación molecular, atómica o iónica) [1]. Si el plasma no tiene una fuente continua de excitación y/o de confinamiento, eventualmente la nube ionizada se expande y enfría alcanzando así el equilibrio; esto es, los iones capturan electrones libres y una vez convertidos en átomos o moléculas neutras, tratan de alcanzar un estado de mínima energía electrónica [1].

Un pulso láser con energía suficiente puede generar plasma sobre una muestra debido a la interacción de la materia con la radiación láser. Este proceso es denominado rompimiento del material [2]. Los láseres de alta potencia usados para producir plasmas, son láseres pulsados que operan de la región infrarroja a la ultravioleta, típicamente con pulsos que duran un tiempo del orden de nanosegundos [3]. La energía del pulso, requerida para producir el rompimiento, depende de diversos factores incluyendo las propiedades de éste (energía, longitud de onda, duración) y de características de la muestra (reflectividad, densidad, etc.) [4]. La palabra ablación significa erosión o extracción de algo; así, se puede inferir que este proceso en un material, implica la remoción de partículas del mismo. La ablación láser consiste en la interacción de la luz con la materia y se refiere al calentamiento en la superficie del material debido a los fotones energéticos que inciden y causan la eyección del mismo mediante la formación de un plasma [1].

La Espectroscopía de Rompimiento Inducido por Láser (LIBS por su acrónimo en inglés Laser Induced Breakdown Spectroscopy) es una técnica analítica que se basa en producir ablación, a partir del suministro de energía láser, sobre una muestra de la que se desea conocer su composición química [4-6]. La radiación emitida por el plasma es analizada

espectroscópicamente y se identifican las especies constituyentes del material ablacionado. LIBS no requiere de preparación de la muestra y la posibilidad de realizar análisis a tiempo real e in situ convierten a la técnica en idónea para ser aplicada en la industria durante el proceso de producción, prescindiendo de la detención del ciclo de producción y obteniéndose resultados prácticamente instantáneos [4,5]. Adicionalmente ofrece la posibilidad de aplicar pruebas de campo, en lugares de difícil acceso, como la vasija de reactores nucleares o zonas de altas temperaturas en el proceso de fundición [3, 7,8]. La poca complejidad del dispositivo y el avance en la tecnología láser han propiciado la disminución el tamaño del equipo al punto de poder construirse prototipos portátiles acoplados, por ejemplo, a medios de transporte o dispositivos autómatas que han realizado pruebas en regiones con climas adversos y relieves desfavorables [3]. LIBS se usa además en la medición de trazas contaminantes [9]. Controlando la energía que incide sobre el blanco, es posible ablacionar sustancias en cualquier estado de agregación. Con LIBS se han analizado metales, aerosoles, líquidos, suelos, rocas, tejidos, entre otros. Las bondades de la técnica permiten que se aplique en varias ramas de la ciencia, desde la ciencia forense hasta el reconocimiento de la autenticidad de obras de arte [10, 11].

Al comparar LIBS con otras técnicas espectroscópicas de emisión atómica, se puede citar como desventaja, un relativo bajo nivel de detección de trazas, que depende de los elementos que se están investigando y ronda las partes por millón (ppm) [2, 3]. Con la finalidad de reducir los límites de detección, se propone acoplar al pulso del láser una segunda fuente de excitación, como pueden ser un pulso secundario de láser [12, 13], microondas [14], descarga luminiscente [15] y lámpara de cátodo hueco [16, 17]. Una mayor energía suministrada para excitar a los iones y electrones componentes del plasma, implica mayor duración de la materia en dicho estado. El aumento en el tiempo de vida del plasma, se traduce en la detección de líneas espectroscópicas más intensas. Al detectarse líneas más intensas en los espectros, aumenta la relación señal ruido y los niveles de detección de especies minoritarias en la muestra. El empleo de estas fuentes secundarias de excitación implica un incremento en el costo y la complejidad de la técnica. El método propuesto por Sobral y Robledo-Martinez [18] plantea una alternativa, donde se acopla al pulso del láser una descarga eléctrica unipolar cuadrada de alto voltaje. Esto abarata la instalación de la configuración de doble excitación en gran medida y garantiza la interacción de la descarga eléctrica durante todo su tiempo de vida. Los resultados reportados plantean un aumento de la

señal, sin un crecimiento de la radiación de fondo, lo que se traduce en una mayor sensibilidad de la técnica comparándola con la técnica LIBS con disparo simple de láser. Con la configuración SD-LA (por su acrónimo en inglés Spark Discharge Assisted Laser Ablation), es posible aumentar la duración de la vida del plasma y en consecuencia disminuir los límites de detección. En el trabajo de Belkov et al. se realiza una comparación entre la técnica de descarga sinusoidal acoplada al pulso de láser con la técnica de doble pulso de láser (DP-LIBS por su acrónimo en inglés Double Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy), donde se obtiene una sensibilidad de detección mayor para la primera, justificada por un aumento en la duración del plasma [19]. En el trabajo de Chen et al. el empleo de la técnica LIBS junto a un pulso de alto voltaje, no contribuye al aumento de la sensibilidad de la técnica. En este trabajo se utilizan tiempos de duración de la descarga eléctrica, relativamente grandes, del orden de los microsegundos [20]. En un trabajo recientemente publicado por Robledo-Martinez et al. [21] se desarrolla una comparación entre la configuración LA, por su acrónimo en inglés (Laser Ablation) y la SD-LA. A diferencia del trabajo antes publicado por estos autores, se controla el retraso de la descarga eléctrica y se demuestra que se pueden obtener menores límites de detección estableciendo una diferencia temporal predeterminada entre el pulso láser y la descarga de alta tensión.

En la actualidad, los mecanismos que propician el aumento de la sensibilidad de la configuración SD-LA se encuentran poco estudiados. La motivación de este trabajo de investigación es comprender los mecanismos de reexcitación del plasma de ablación generados por la descarga eléctrica unipolar y establecer el nexo entre estos mecanismos y el aumento en la relación señal a ruido detectado. Para lograr lo anteriormente mencionado se implementaron varias técnicas de diagnóstico de plasmas con las que se obtuvo la influencia de la descarga eléctrica sobre los parámetros del plasma de ablación.

Las principales técnicas de diagnóstico reportadas en la bibliografía, para el estudio de plasmas de ablación son: interferometría [22, 23], gráfica de Saha-Boltzmann [48, 50, 54], fotografía de sombras [22, 24], fotografía rápida [21, 24] y fotografía con filtro [24]. Con estas técnicas se logrará estudiar la evolución temporal de los plasmas y su interacción con la descarga eléctrica. Además, se podrá obtener información sobre la distribución espacial de las especies componentes del plasma. Así como cuantificar parámetros característicos del plasma que

incluyen: densidad electrónica y de neutros y temperatura electrónica. Todo con el fin de establecer una comparación entre las configuraciones LA y SD-LA.

Problema Científico

Es necesario caracterizar físicamente los plasmas generados por la técnica espectroscópica de ablación láser asistida por descarga eléctrica, para comprender los mecanismos que propician el aumento relativo en la sensibilidad de la técnica.

Hipótesis

Mediante la comparación entre la evolución de la dinámica y los parámetros característicos de los plasmas formados con las configuraciones SD-LA y LA, es posible describir con claridad los mecanismos que favorecen el aumento de la sensibilidad de la configuración SD-LA respecto a LA.

Objetivos

- Analizar la dinámica de la interacción de los dos plasmas.
- Comparar las propiedades físicas de los plasmas producidos por LA y SD-LA.
- Investigar los mecanismos que propician el aumento en la sensibilidad de la técnica.

Capítulo 1. Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser

1.1 Física de plasmas

1.1.1 Concepto de plasma

Es muy común observar en la naturaleza sistemas estructurados, moléculas y átomos estables, sólidos cristalinos. Estos sistemas estructurados tienen energías de enlace mayores a la energía térmica del ambiente. Si la energía del ambiente se eleva lo suficiente, es posible disociar la estructura, por ejemplo: los cristales se derriten, las moléculas se disocian y si se continúa aumentando es posible disociar los átomos en electrones, con carga negativa e iones con carga positiva. Estas partículas cargadas no pueden considerarse como libres, se ven fuertemente influenciadas por los campos magnéticos de las demás, pero al no encontrarse asociadas en la estructura atómica pueden ensamblarse y describir movimientos colectivos, a estos ensamblajes se les denomina plasma [25]. Este término viene del griego *plasma* que significa formado o moldeado [26]. Debido a que la descomposición térmica rompe los enlaces interatómicos antes de ocurrir la ionización, la mayoría de los plasmas en la naturaleza se encuentran en estado gaseoso. Generalmente el concepto de plasma es el de un gas suficientemente ionizado como manifestar el comportamiento característico del plasma [25].

1.1.2 Parámetros característicos de los plasmas

Considerando un plasma idealizado donde la cantidad de electrones con carga negativa e y masa m_e es igual a la cantidad de iones. Es posible caracterizar el plasma, sin la exigencia de que exista equilibrio térmico, por la magnitud temperatura cinética de la especie s definida por [25]

$$T_s = \frac{1}{3} m_s \langle v^2 \rangle, \quad (1.1)$$

donde v es la velocidad de las partículas y T_s representa la temperatura media de las especies s . Si se asume que los electrones y los iones tienen la misma temperatura en el plasma, es posible calcular la velocidad típica de cada partícula, denominada velocidad térmica

$$v_t = \sqrt{3 T_s / m_s}. \quad (1.2)$$

La cuasi-neutralidad del plasma exige que la densidad de iones n_i sea igual a la densidad de electrones n_e

$$n_i \simeq n_e \equiv n_s. \quad (1.3)$$

La frecuencia electrónica es una de las escalas temporales más utilizadas en la literatura [25]

$$\omega_p^2 = \frac{n_s e^2}{\epsilon_0 m_e}, \quad (1.4)$$

donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío, ω_p es la frecuencia de las oscilaciones electrostáticas generadas por un pequeño movimiento de carga.

Si se define el periodo del plasma por

$$\tau = 1/\omega_p. \quad (1.5)$$

Si se considera la longitud L , como la máxima distancia del plasma menor a τv_t , que es atravesada por la partícula sin que se complete una oscilación del plasma y por lo tanto sin ser afectado su comportamiento. L es conocida como radio de Debye, y se define como

$$\lambda_D = \sqrt{T_s/m_s} \omega_p^{-1}. \quad (1.6)$$

Junto al radio de Debye y la frecuencia de plasma otro parámetro importante para caracterizar los plasmas es el conocido como parámetro del plasma definido como

$$\Lambda = 4\pi n_s \lambda_D^3. \quad (1.7)$$

Si se combinan las expresiones (1.6), (1.4) y (1.1) se obtiene para el parámetro del plasma la expresión

$$\Lambda = \frac{4\pi\epsilon_0^{3/2} T_s^{3/2}}{e^3 n^{1/2}}. \quad (1.8)$$

El parámetro del plasma se refiere al número de partículas que contiene la esfera de Debye. Para los casos extremos donde $\Lambda \ll 1$, donde la esfera de Debye se encuentra escasamente poblada, se refiere a plasmas débilmente acoplados. Cuando $\Lambda \gg 1$ y la esfera de Debye está densamente poblada es el caso de plasmas fuertemente acoplados [25].

1.1.3 Cuasi-neutralidad del plasma

En las secciones anteriores se supuso que el plasma presenta neutralidad, o sea que la densidad electrónica y de iones son iguales. Se puede demostrar que, si la longitud de Debye tiene un valor microscópico, esto representa una suposición suficiente para considerar que el plasma se mantiene cercano a la neutralidad, pero no exactamente neutral. Lo que se justifica porque un campo eléctrico asociado a una distribución de carga razonable puede ser generado por una pequeña desviación de la neutralidad. La tendencia a la cuasi-neutralidad se justifica porque el plasma no posee la suficiente energía interna para ser no neutro más allá del radio de Debye. Si se considera inicialmente un plasma neutro con temperatura T y se calcula el radio máximo $r_{m\acute{a}x}$ de la esfera que pueda agotarse espontáneamente de electrones, debido a las fluctuaciones térmicas. El completo agotamiento de electrones dentro del volumen de la esfera puede ocurrir y estos migrar a la superficie de la esfera. No podrían atravesar la superficie de la esfera debido a que, en dado caso, contarían aún con energía cinética y no se cumpliría la condición de radio máximo de la esfera [26]. Cuando los electrones abandonan el volumen de la esfera dejan dentro un igual número de iones. Los iones remanentes producen un campo eléctrico que atrae a los electrones hacia dentro de la esfera. Una forma de calcular la energía almacenada por este sistema es determinar la energía que acumula el campo eléctrico generado por los iones remanentes en el volumen. Si se iguala la energía potencial a la energía térmica inicial de los electrones, se obtiene una relación entre $r_{m\acute{a}x}$ y el radio de Debye de

$$r_{m\acute{a}x} \simeq 7\lambda_D. \quad (1.9)$$

Lo que implica que la distancia máxima para que un plasma pierda todos sus electrones es del orden de varios radios de Debye. Para determinar esta relación se hizo la suposición de que los electrones se mueven constantemente en dirección radial fuera del plasma. Esta suposición es muy lejana del caso real debido a que el movimiento electrónico en el plasma es aleatorio. Por lo que se puede concluir que el plasma es cuasi-neutral a escalas de longitud mucho más largas que el radio de Debye [26].

1.1.4 Fenómenos colisionales

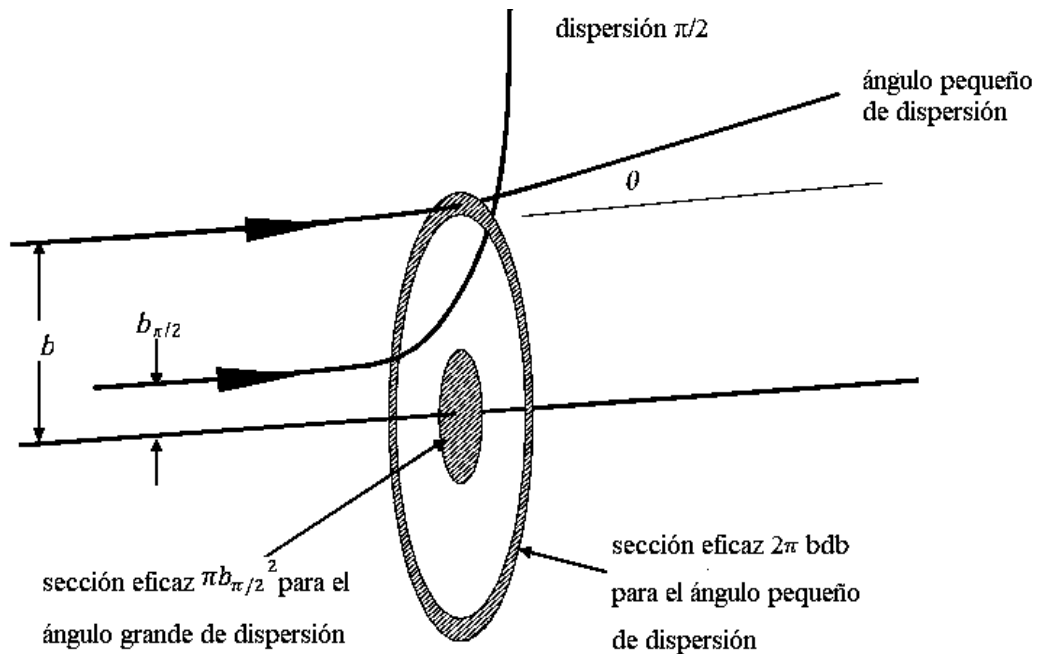
Si se inyecta sobre un volumen ocupado por el plasma, una partícula de prueba caracterizada por una carga q_T y una masa m_T , a una velocidad v_T , esta partícula va a estar sometida a una

secuencia aleatoria de colisiones con las partículas del plasma (identificadas por el subíndice F), que tendrán el efecto de cambiar la energía y el momento de la partícula de prueba. Solucionando el problema de dispersión de Rutherford para el sistema ubicado en el centro de masa, se tiene que el ángulo de dispersión θ , está dado por la expresión

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{q_T q_F}{4\pi\epsilon_0 b \mu v_0^2}, \quad (1.10)$$

donde μ es la masa reducida del sistema, b el parámetro de impacto y v_0 la velocidad inicial relativa de la partícula de prueba. Es muy conveniente separar los eventos colisionales en dos categorías: grandes ángulos de colisión con $\pi/2 \leq \theta \leq \pi$ y pequeños ángulos de colisión $\theta \ll \pi/2$. Ahora denotando por $b_{\pi/2}$ al parámetro de impacto asociado a dispersiones de $\pi/2$ de (1.10) se tiene

$$b_{\pi/2} = \frac{4\pi\epsilon_0 \mu v_0^2}{q_T q_F}. \quad (1.11)$$



Este es el radio de la circunferencia pequeña que se resalta en la Figura 1.

Figura 1. Secciones eficaces diferenciales para ángulos de dispersión pequeños y grandes. Extraído de [26].

Las dispersiones de ángulos grandes ocurren cuando la partícula de prueba incide con una dirección paralela dentro de la circunferencia mencionada. Mientras que las colisiones de ángulo pequeños ocurren cuando la dirección incidente está fuera del círculo de longitud $\pi b_{\pi/2}^2$, fenómeno más frecuente que el mencionado anteriormente.

Las colisiones entre partículas dentro de un plasma pueden provocar cambios en el momento y la energía de estas partículas. El tipo de plasma influye en cuáles colisiones pueden ser consideradas o despreciadas. Si el plasma es muy energético, los procesos radiativos prevalecen sobre los colisionales. En plasmas menos energéticos son considerables las colisiones electrón-electrón, ion-ion y electrón electrón. Al ocurrir estas interacciones puede que una partícula le ceda parte o toda su energía y momento a la otra, termalizándola [26].

Si el plasma es muy poco energético pueden ser considerables también las interacciones con las especies neutras. En este caso puede ocurrir que la partícula cargada cambie o no la energía interna de la partícula neutra, generándose así un choque inelástico o elástico, respectivamente. En caso de la interacción ion-neutro es posible que la partícula ionizada absorba un electrón de la neutra y a su vez la ionice. Este proceso es conocido como intercambio de carga [26].

1.1.5 Fenómenos de transporte

Cuando un campo eléctrico E se forma en el plasma los electrones e iones son acelerados en direcciones opuestas. Por tanto se crea un momento relativo entre las dos especies. Al mismo tiempo las colisiones entre electrones e iones disipan ese momento relativo. Así, es posible alcanzar un estado de equilibrio cuando el efecto disipativo del momento, producido por las colisiones entre especies, iguala al efecto del campo eléctrico. En este caso es posible considerar que el plasma está caracterizado por una resistividad [26].

En un plasma no magnetizado el coeficiente de difusión de los electrones es mucho mayor que el coeficiente de difusión de los iones. Pero si ocurriera que los electrones se difundieran en un gradiente de densidad varios órdenes de magnitud mayor que el correspondiente a los iones, el plasma mantuviera su cuasi-neutralidad, una longitud relativamente corta. Lo que realmente sucede es que se establece un campo eléctrico que desacelera los electrones y acelera los iones, hasta que los flujos de electrones e iones se igualan. Este fenómeno resulta en una difusión

efectiva, conocida como difusión ambipolar, que es menor que la difusión para los electrones y mayor que la asociada a los iones [26].

1.2 Emisión de radiación

1.2.1 Radiación de Bremsstrahlung

La radiación emitida por la desaceleración de electrones en un campo eléctrico es llamada radiación de *Bremsstrahlung*. En el caso que el campo eléctrico sea generado por una partícula cargada positivamente, este fenómeno puede ocurrir de dos formas: en una, el electrón libre después de interactuar con la partícula positiva continúa siendo un electrón libre y en la otra, el electrón es capturado por la partícula positiva, el segundo proceso es nombrado recombinación. La radiación generada por las interacciones electrón-electrón puede despreciarse mientras no alcancen velocidades relativistas, por esta razón solamente se toman en cuenta las interacciones ion-electrón [27].

1.2.2 Radiación característica

Los átomos e iones que componen el plasma emiten radiación al ocurrir transiciones energéticas de los electrones que componen su sistema atómico. Los espectros de esta radiación característica tienen la forma de líneas estrechas a diferencia de la radiación continua de *Bremsstrahlung*. La formulación que describe esta clase de radiación se basa en postulados mecánico-cuánticos y de termo-estadística. Si se consideran dos estados energéticos i y j , de un átomo donde un electrón con una energía E_i decae espontáneamente a un estado inferior E_j emitiendo un fotón con frecuencia γ_{ij} , en este caso se cumple que [27]

$$E_i - E_j = h\gamma_{ij}. \quad (1.12)$$

La probabilidad por unidad de tiempo de que esta transición ocurra es la probabilidad de transición espontánea y se denota por A_{ij} . Además, es posible que un electrón en un estado energético E_j absorba un fotón y cambie a un estado de transición superior E_i . Si se denota la densidad de energía por unidad de frecuencia del átomo por $\rho(\nu)$, entonces la probabilidad de absorción por unidad de tiempo se denota por $B_{ji}\rho(\gamma_{ij})$. También puede ocurrir que se induzca

una transición del nivel E_i al E_j a partir de la influencia de radiación electromagnética. La probabilidad de ocurrencia de este evento por unidad de tiempo se expresa por $B_{ij}\rho(\gamma_{ij})$. Los valores A_{ij} , B_{ji} y B_{ij} son conocidos como los coeficientes de Einstein para las transiciones antes mencionadas, que se relacionan a partir de consideraciones termodinámicas, por las siguientes expresiones [27]

$$(A_{ij} + B_{ij}\rho)N_i = B_{ji}\rho N_j. \quad (1.13)$$

Esta expresión es conocida como el principio de balance detallado y plantea que solamente existirán condiciones de equilibrio si la cantidad de átomos que hacen transición de i a j es igual a la de j a i , donde los N_i y N_j son los números de átomos en los estados cuánticos i y j respectivamente. Haciendo consideraciones basadas en la radiación de cuerpo negro y en termoestadística se obtienen las expresiones

$$A_{ij} = \frac{8\pi\gamma_{ij}^3}{c^3} B_{ij} \quad (1.14)$$

y

$$g_i B_{ij} = g_j B_{ji}, \quad (1.15)$$

donde g_i que es el número de estados degenerados en el nivel i -ésimo, las probabilidades de transición pueden ser expresadas de otra manera en términos de fuerza del oscilador f_{ji} , que se define como la razón entre el número de osciladores clásicos y el número de átomos en su estado basal necesarios para realizar la misma línea integrada de absorción. La relación de esta magnitud con los coeficientes de Einstein es la siguiente [27]

$$f_{ji} = \frac{m_e h}{\pi} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \gamma_{ij} B_{ij} = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \frac{m_e c^3}{8\pi^2 \gamma_{ij}^2} \frac{g_i}{g_j} A_{ij}. \quad (1.16)$$

1.3 Ablación láser

Al interactuar un pulso láser con suficiente energía sobre una determinada sustancia es posible la formación de plasma, este proceso es conocido como rompimiento. El rompimiento dieléctrico generado por excitación óptica puede ocurrir por dos mecanismos fundamentales [2]

- Ionización por absorción multi-fotónica

La ionización del material ocurre por la absorción n fotones suficientemente energéticos, de frecuencia ν y energía $h\nu$ que rompen los enlaces de los electrones de la capa de valencia produciendo iones y electrones libres. El proceso se describe en la expresión a continuación



- Ionización por cascada en la región focal

La ionización del material comienza a partir de un electrón libre que se encuentra al iniciar el pulso láser o que aparece por absorción multifotónica del material o de alguna impureza con un menor potencial de ionización. El proceso de ionización se describe en la expresión siguiente



Los electrones iniciales son acelerados por el campo eléctrico del láser y colisionan con los átomos, si poseen la energía necesaria los ionizan y continúa el proceso. A tiempos largos las cargas negativas y positivas, del gas ionizado, se acumulan en regiones específicas del espacio, produciendo campos eléctricos muy potentes que favorecen la ionización del material. El fenómeno se repite, aumentando con el tiempo la población de electrones altamente energéticos que producen la avalancha de ionización.

Al proceso de extracción o erosión de un determinado material se le conoce como ablación. A la ablación de un determinado blanco producida por la interacción de este con la energía láser se le conoce como ablación láser [2].

1.3.1 Ablación láser en metales

Los metales presentan la característica de poseer gran cantidad de electrones libres en su composición por lo que el proceso de rompimiento ocurre por absorción multifotónica. Cuando la radiación láser incide sobre el blanco metálico una parte es reflejada y la otra es absorbida calentando la superficie y el interior del metal. Al material, alcanzar la temperatura de fusión pasa a estado líquido y posteriormente a estado gaseoso; el gas formado sobre el blanco comienza a aumentar su temperatura hasta convertirse en plasma. El proceso de ablación láser en metales se puede descomponer en dos fases: En la primera el material comienza a absorber

energía calentándose hasta alcanzar su estado de plasma. En la segunda el plasma comienza a absorber parte de la energía produciendo un fenómeno de apantallamiento sobre el material.

Microscópicamente la luz incidente se considera como una fuente de fotones. Así, una parte es reflejada y otra es absorbida por los electrones en la banda de conducción del blanco. Los electrones al absorber los fotones se excitan y aumentan su temperatura, mientras que interactúan entre ellos y se mueven libremente por las redes cristalinas del blanco. En este proceso los electrones libres colisionan con los fonones cediéndoles energía y estos interactúan entre ellos produciéndose el calentamiento del blanco. El proceso puede ser dividido en dos fases

- Los electrones absorben fotones y aumentan su energía.
- Los electrones energéticos colisionan con los fonones propiciando el intercambio de energía electrón-fonón y fonón-fonón [30-31].

La remoción de material ocurre por dos fenómenos principalmente: la vaporización y la fase de explosión. Cuando se aplican láseres de alta potencia, la condensación del vapor generada por procesos de retrodispersión, ocurre con gran frecuencia debido a altas tasas de vaporización. El modelo de Knight predice la tasa de vaporización teniendo en cuenta la retrodispersión del vapor. El otro mecanismo de remoción de material que domina es la fase de explosión. Las explosiones ocurren cuando el aumento en la temperatura produce grandes variaciones en la tasa de nucleación. Al alcanzarse tasas de nucleación del orden de $10^{39} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ el líquido comienza a transformarse rápidamente en vapor y se desarrollan explosiones con la posterior eyección de material [32-34].

1.4 LIBS principio de funcionamiento y componentes de la técnica

LIBS es una técnica de espectroscopía de emisión atómica ampliamente explotada en la caracterización tanto de sólidos, como líquidos y gases. Las ventajas que han hecho esta técnica tan popular son: la ausencia de tratamiento de la muestra, el carácter cuasi-no destructivo y microanalítico de las medidas, la posibilidad de obtener la composición tanto de especies neutras como iónicas de la muestra, la simplicidad, bajos costos y portabilidad del sistema de medición LIBS.

En la técnica LIBS, un láser pulsado (normalmente del orden de nanosegundos a femtosegundos), es enfocado sobre la muestra. Cuando una parte de la energía del láser es absorbida se produce un plasma con una alta temperatura y densidad electrónica sobre la zona irradiada (proceso denominado rompimiento). Las características del plasma formado dependen tanto de propiedades del láser incidente: longitud de onda, intensidad, tasa de repetición, duración como de las propiedades químico-físicas del material irradiado. Por la formación del plasma, una pequeña cantidad de material se vaporiza y expande a velocidades supersónicas. La composición de la pluma del plasma es la misma del material, por lo que realizando un análisis espectroscópico de la emisión generada es posible determinar la composición local de la muestra.

Es importante controlar el tiempo entre el inicio del pulso del láser y el comienzo de la colecta de radiación. En efecto a tiempos muy tempranos de formación del plasma se produce la radiación continua de Bremsstrahlung, superpuesta a líneas espectrales muy ensanchadas dominadas por el efecto Stark. Se tratan de evitar los espectros a tiempos cortos, debido a que no aportan información concluyente a la técnica. Pasados varios cientos de nanosegundos la radiación continua de fondo decae, dando paso líneas espectrales características de las especies componentes de la muestra. A tiempos largos, de decenas de microsegundos, las líneas espectrales decaen en intensidad debido a la alta recombinación existente en esos tiempos.

Los principales componentes de la instalación experimental de LIBS se muestran la Figura 2

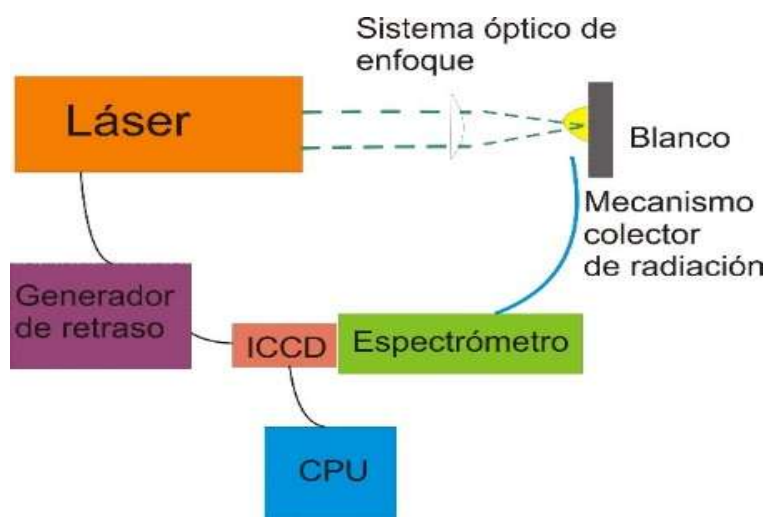


Figura 2. Esquema experimental de la técnica LIBS.

El láser produce el plasma sobre la muestra. La radiación del láser es enfocada por un sistema óptico que puede ser una lente esférica o cilíndrica, un objetivo de microscopio, un telescopio o un arreglo de fibra óptica. El mecanismo colector de radiación, detecta y transporta la luz hacia el espectrómetro. El espectrómetro provee el análisis espectroscópico de la luz emitida. El detector colecta y almacena el espectro resultante. El generador de retardo controla el retraso y el tiempo de exposición con que se va a captar la radiación. En la computadora se efectúa todo el procesamiento del espectro [4].

Para el desarrollo satisfactorio de la técnica es necesario emplear correctamente cada uno de sus elementos componentes. A continuación, se describirán sus principales características.

1.4.1 Fuente de láser

Debido a la necesidad de generar plasma sobre cualquier estado de la materia, es necesario el uso de láseres pulsados de muy alta potencia. Las propiedades del láser influirán en las características del plasma formado y posteriormente en las medidas de LIBS. La irradiancia que representa el pico de potencia del láser dividido por el área de la sección transversal del haz, es un parámetro muy importante. Al desarrollarse láseres de pulsos ultracortos, se han logrado irradiancias del orden de 10^{12} watts por unidad de área, por lo que las exigencias para este parámetro han sido solventadas. La direccionalidad del haz del láser actualmente es de mucha calidad. Los láseres de estado sólido, por citar un ejemplo, tienen una desviación del orden de los miliradianes. Precisión con la que se ha podido enfocar la energía del láser en pequeñas regiones entregándose altas irradiancias a la muestra.

La longitud de onda del láser es un parámetro importante en la técnica LIBS. Los principales mecanismos de ionización del material ablacionado son: Bremsstrahlung inverso, dominante para altas longitudes de onda y la fotoionización, efecto preponderante a bajas longitudes de onda. Se ha demostrado que el empleo de láseres en la región del ultravioleta permite una alta eficiencia en la ablación (definida como la razón entre el volumen de materia ablacionada y la energía del láser), además de una alta reproductibilidad y mejor señal ruido. En particular, es un hecho que la reflectividad R en metales desciende con la disminución de la longitud de onda, en consecuencia la fracción de energía absorbida por la muestra del orden de $1 - R$ aumenta muy fuertemente para láseres en la región del ultravioleta. En contraste con lo mencionado, se ha

probado que para láseres en la región del infrarrojo son necesarias menores fluencias (definida como el mínimo de energía por unidad de área para generar la ablación) [4].

Los mecanismos de ablación y absorción de energía dependen de la duración del pulso del láser. Para pulsos del orden de nanosegundos la materia removida es calentada provocando su aumento de temperatura y posterior ionización, la duración del pulso permite que dichas interacciones influyan en las características del plasma que se forma. En el caso de pulsos de picosegundos, debido al corto tiempo de interacción entre el material ablacionado y la radiación láser, la fracción de energía que se pierde por difusión térmica es mucho menor que en el caso de pulsos de nanosegundos. Este comportamiento unido a la reducción a los efectos de apantallamiento del plasma produce altas tasas de ablación. En pulsos más cortos, del orden de femtosegundos, el mecanismo de formación de plasmas que domina es la multi-fotoionización, sobre la difusión térmica. En comparación con los láseres de nanosegundos los de femtosegundos presentan mayor irradiancia y bajas energías para producir ablación, que desde el punto de vista experimental implica: alta eficiencia de ablación, más precisa remoción de material y bajas temperaturas del plasma. La alta eficiencia de ablación se debe a la combinación de la precisión en la remoción de material y la ausencia de daño por efectos térmicos o mecánicos. [4].

1.4.2 Sistem óptico de enfoque

La irradiancia depositada sobre la muestra es aumentada a partir del enfoque del haz del láser sobre una pequeña región con un sistema óptico de enfoque. Comúnmente se emplean lentes ópticas cilíndricas o esféricas. Con lentes de una distancia focal corta es posible depositar grandes cantidades de irradiancia sobre la muestra, así como generar medidas con alta resolución espacial. Por el contrario, lentes con una distancia focal larga necesitan mayor energía para excitar el plasma y son utilizadas cuando no es posible acercarse lo suficiente a la muestra. Es imprescindible, para la correcta realización de la técnica LIBS, separar la muestra de la lente exactamente a su distancia focal. Cualquier variación de esta distancia implicaría una menor irradiancia descargada sobre la muestra y una menor calidad de las medidas [4].

1.4.3 Sistema colector de radiación

El sistema colector de radiación es empleado en LIBS para captar y transportar la radiación emitida por el plasma hasta el espectrómetro. Es posible experimentar con un sinnúmero de configuraciones espaciales: colocando el sistema colector en diferentes posiciones, teniendo como referencias el eje perpendicular y paralelo a la superficie de formación del plasma. Cuando se desea captar luz de una pequeña zona del plasma, cualquier cambio en su morfología puede causar una lectura errónea de composición de la muestra. Este problema se puede atenuar empleando fibra óptica para coleccionar la luz. Además con el empleo de varias fibras ópticas adecuadas paralelamente a la dirección de propagación del plasma es posible captar información de varios puntos del plasma. Es muy común utilizar un arreglo óptico que concentre toda la radiación emitida por el plasma sobre una fibra óptica orientada paralela a la superficie de formación del plasma. Esta configuración goza de poca complejidad además de ser poco sensible a cambios en la morfología del plasma. Su único inconveniente es la baja resolución espacial sobre el plasma de la medición [4].

1.4.4 Sistema espectral de detección

En los experimentos de LIBS el sistema espectral de detección es una combinación de una unidad de selección de longitud de onda y un detector óptico. La tarea de este sistema es proveer la composición espectral de la radiación emitida por el plasma. Debido a la complejidad del espectro de LIBS, constituido por varias líneas espectrales distribuidas en una región amplia del espectro electromagnético (desde infrarrojo hasta ultravioleta) es necesario un sistema espectral de detección con los siguientes requerimientos

- El espectrómetro debe cubrir un amplio rango de longitudes de onda y simultáneamente debe tener una alta resolución espectral.
- El detector debe tener un amplio rango dinámico y una alta eficiencia cuántica sobre todo el espectro.
- El sistema como un todo debe ser de veloz lectura y rápida acumulación de datos.

1.4.5 Espectrómetro

Como fue mencionado, un espectrómetro, para ser utilizado en LIBS debe cumplir con dos requisitos que se contraponen: un amplio rango espectroscópico y un alto poder de resolución R definido por la expresión

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (1.20)$$

donde $\Delta\lambda$ es la menor diferencia en longitud de onda que se puede obtener para una longitud de onda de λ . Además este parámetro depende de la distancia focal del espectrómetro, la calidad óptica de los componentes del espectrómetro y de su tamaño de ranura. El elemento dispersor más utilizado en la construcción de los espectrómetros actuales es la red de difracción. Este dispositivo óptico consiste en un conjunto de ranuras dispuestas positivamente sobre un sustrato reflectante adecuado. El comportamiento óptico de una red de difracción puede ser descrito por la expresión

$$m\lambda = d(\sin i + \sin r), \quad (1.21)$$

donde m es el orden de difracción, d es la separación entre ranuras, i y r son los ángulos de incidencia y difracción medidos con respecto a la normal a la red de difracción como se muestra en la Figura 3

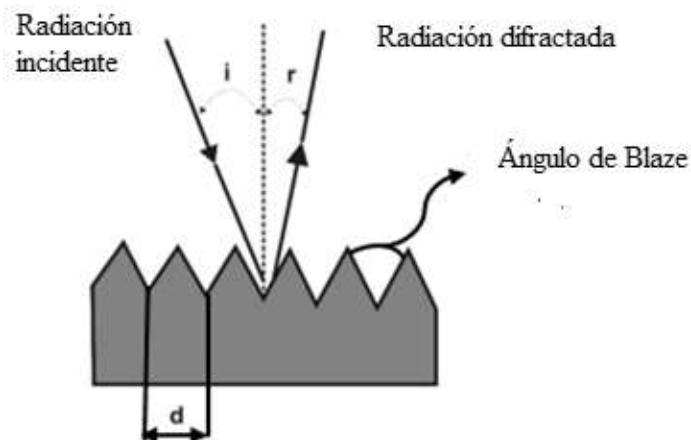


Figura 3. Esquema del funcionamiento de una red de difracción.

En la expresión (1.21) es posible apreciar que la radiación incidente con una determinada longitud de onda se va a difractar dependiendo de esta longitud de onda. Por lo que se podrán separar las diferentes longitudes de ondas incidentes al pasar por la red de difracción. El poder de resolución de la red de difracción se define como

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = Nm, \quad (1.22)$$

donde N es el número de ranuras interceptados por la radiación incidente y m es el orden de difracción que se está usando. La dispersión angular, que es una medida de la separación en el ángulo de difracción de la radiación incidente compuesta por diferentes longitudes de onda, depende de la frecuencia de ranura G , definida como

$$G = \frac{1}{d}, \quad (1.23)$$

para un orden m definido, la dispersión angular D , para diferentes longitudes de onda, se define como

$$D = Gm \sec r. \quad (1.24)$$

Por tanto el factor D puede crecer aumentando G para una determinada red de difracción. Otro parámetro a ser considerado es el ángulo de Blaze, (ver Figura 3). Al cambiar este ángulo la radiación difractada se concentra en una región del espectro por lo que aumenta la eficiencia de la red en esta región. Existen varias configuraciones de espectrómetro posibles, las más usadas son el Czerny-Turner, el Paschen-Runge y el Echelle [4].

1.4.6 Detector

Los detectores empleados en LIBS son dispositivos electro-ópticos que convierten la señal óptica generada por el espectrómetro, en señal eléctrica que es enviada a la computadora para ser procesada. Gran variedad de detectores pueden ser utilizados, por ejemplo: tubos fotomultiplicadores, fotodiodos, arreglos de fotodiodos (con versión intensificada) y dispositivos de carga acoplada. En el caso de los dispositivos de carga acoplada CCD por su acrónimo en inglés (charge coupled device) es un circuito integrado grabado en una superficie de silicón, formando sensores de luz donde cada uno define un pixel. La recopilación de la información de cada pixel permite conformar una imagen digital de la luz incidente aplicando la siguiente

configuración: Los electrones libres generados por los fotones de la luz incidentes son colectados y almacenados por el semiconductor situado debajo del pixel. Para arreglos bidimensionales en intervalos de tiempo dados, los electrones colectados son cambiados de un pixel al siguiente en una columna por medio de un voltaje de conducción correctamente sincronizado (registro de desplazamiento vertical). Al final de las columnas hay un registro de desplazamiento que recoge una línea de píxeles a la vez y transporta el contenido de carga de cada píxel al siguiente vecino de forma serial (registro de desplazamiento horizontal). A la salida del registro de desplazamiento un amplificador convierte los paquetes de carga en voltaje de salida. Este voltaje es enviado a la computadora como una señal digital donde se efectúa la reconstrucción de la imagen.

Cuando se necesita tomar secuencias de imágenes con una alta velocidad, se acopla al CCD un dispositivo intensificador de imagen por aumento de la señal, en este caso el dispositivo resultante se identificaría por las siglas ICCD por su acrónimo en inglés (intensified charge coupled device). Los dispositivos intensificadores están compuestos por: un fotocátodo, un microcanal y una pantalla fosforescente [4].

1.4.7 Controles electrónicos

Mediante el uso de controles electrónicos en LIBS se garantiza la precisión en el tiempo de retraso y de integración de la técnica. Es imprescindible un exacto control de dichos parámetros para evitar la intensa radiación de fondo generada por el plasma en sus primeras fases de formación, radiación que solapa las líneas características de emisión. Además se pretende mejorar la señal analítica controlando el tiempo de integración y realizando promedios de diferentes espectros. Así es posible compensar las fluctuaciones en intensidad de pulso a pulso.

El tiempo de integración y el tiempo de retraso pueden ser controlados por la electrónica conectada al sistema de detección. Como alternativa el láser puede ser disparado externamente por medio de un generador de impulsos muy preciso, que al mismo tiempo, proporciona la señal de disparo para el sistema de lectura del detector [4].

1.5 Aplicaciones de la técnica LIBS

LIBS como todas las técnicas de espectroscopía atómica de emisión (EAE), tiene las siguientes ventajas respecto a otras técnicas basadas en diferentes métodos de análisis:

- Habilidad para detectar todos los elementos.
- Capacidad de detección de varios elementos en la misma medición.

Debido a la relativa simplicidad en la instalación de la técnica, LIBS presenta otras ventajas respecto a las demás técnicas de EAE:

- Simplicidad
- Análisis rápido y en tiempo real.
- No es necesario preparación de la muestra.
- Permite análisis in-situ solamente necesitando la accesibilidad óptica a la muestra.
- Posibilidad de realizar análisis a muestras en cualquier estado de agregación.
- La sensibilidad de detección de varios elementos (por ejemplo cloro y flúor) difíciles de detectar por otras técnicas EAE.
- Adaptabilidad a gran variedad de escenarios de medición.
- Plasmas robustos son posibles de formar en condiciones difíciles.

Por estas ventajas la técnica LIBS ha presentado un crecimiento vertiginoso en las últimas décadas respecto a la cantidad de aplicaciones que posee. Es utilizada en la detección de contaminantes en la atmósfera, suelos, agua, en la industria metalúrgica, en la industria nuclear, en arqueología, tienen aplicaciones biológicas, farmacéuticas, en la industria aeroespacial [3].

1.6 Técnicas de reexcitación

La técnica LIBS a pesar de sus ventajas tiene una deficiencia considerable, representada por su poca sensibilidad. Al compararse con otra técnica de emisión atómica, bien establecida, como lo es ICP-MS (por su acrónimo en inglés Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), LIBS es muy inferior. Han sido propuestas varios arreglos alternativos para hacer más sensible la técnica LIBS. El uso del confinamiento espacial del plasma es una opción de bajo costo que produce aumentos de la intensidad de las líneas espectrales de dos órdenes de magnitud [35, 36]. También el empleo de nanopartículas ha mejorado los niveles de detección de trazas, lográndose

valores encima de las ppm. Este procedimiento se basa la producción más eficiente de electrones [37-39].

La otra solución al problema antes mencionado es incorporar al arreglo típico de LIBS una fuente secundaria de excitación. Con la reexcitación del plasma se logra un aumento de la duración de las líneas de emisión. Lo anterior se traduce en un mejor nivel de detección de trazas acompañado de una mejora de la relación señal ruido (SNR por su acrónimo en inglés signal-to-noise ratio). Microondas [40,41], lámpara de cátodo hueco [42,43], confinamiento magnético [44], descarga luminiscente [45], aumento de la señal por resonancia [46,47], pulso secundario de láser [48, 49,50] y descarga eléctrica [52, 53], son las fuentes de energía que más comúnmente se acoplan a la técnica LIBS.

Los arreglos experimentales que emplean una fuente reexcitadora acoplada al láser pulsado, presentan la desventaja de aumentar el costo de la técnica y/o anular alguna de las propiedades que han convertido a LIBS en una técnica muy demandada. Por ejemplo, el uso de una descarga luminiscente requiere de una cámara de vacío porque es necesaria la existencia de bajas presiones. El empleo de microondas precisa colocar la muestra dentro de una cavidad de resonancia y usar una fuente de radiofrecuencia.

1.6.1 Descargas eléctricas en gases

Suponiendo que se tiene un experimento como el mostrado en la Figura 4, donde se insertan dos electrodos metálicos dentro de un tubo con gas. Los electrodos están conectados a una fuente de corriente directa. Si un pequeño voltaje es aplicado, del orden de los 10 V, se produce un efecto que solamente puede ser captado por un equipo super sensible, que registre corrientes del orden de 10^{-15} A. Son generadas cargas debido a rayos cósmicos de radioactividad natural y al campo eléctrico ocasionado por los electrodos las acelera provocando una corriente. Si el sistema es irradiado con rayos X la corriente puede aumentar a 10^{-6} A. Con estas condiciones la ionización no es suficiente para que el gas emita luz. La descarga y la corriente eléctrica que dependen, para existir, de un agente ionizante o de una fuente externa de electrones o iones se conoce como *no-autosostenida* [54].

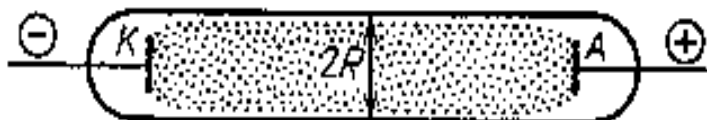


Figura 4. Sistema implementado para generar descargas en gases.

Si el voltaje se aumenta existe un momento en el que el gas comienza a emitir luz; esta es la manifestación del rompimiento. Este fenómeno comienza por una pequeña cantidad de electrones remanentes o inyectados por un agente externo. En este caso la descarga se vuelve *autosostenida* y las partículas cargadas se aceleran en el campo eléctrico aumentando la corriente. Los electrones, llega un momento que alcanzan la energía de ionización y transfieren parte de su energía a otros electrones. Una interacción de dos electrones, como la descrita, produce dos electrones poco energéticos que repiten el proceso. El resultado es una avalancha de electrones donde estos proliferan. El gas se ioniza en un corto tiempo del orden de 10^{-7} a 10^{-3} s, suficiente para que la corriente aumente varios órdenes de magnitud [54].

Para condiciones de alto voltaje, baja temperatura y alta resistencia del circuito externo se logra la conocida como *descarga luminiscente*. Este fenómeno se caracteriza por bajas corrientes del orden de los 10^{-6} a 10^{-1} A en tubos de radio $R \sim 1$ cm y voltajes de cientos o miles de Volts. El gas ionizado que se forma es eléctricamente neutro casi en todo su volumen excepto en regiones cercanas a los electrodos. Por lo que se considera que el gas se convierte en plasma. Dicho plasma está muy pobremente ionizado y no está en equilibrio. En estas condiciones los electrones presentan temperaturas del orden de 10^4 K, mientras que el gas, incluyendo los iones, tienen temperaturas similares a la temperatura ambiente del orden de los 300 K. El grado de ionización de este plasma es muchos órdenes menor, al necesario para que se alcance el equilibrio termodinámico correspondiente a la temperatura electrónica [54].

Si la presión del gas es del orden de la atmosférica y la resistencia del circuito externo es baja, una *descarga de arco* aparece. El arco es posible que quemé el tubo donde se confina el gas, por lo que este tipo de descarga se produce al aire libre. La descarga de arco usualmente forma plasmas en equilibrio. Este tipo de descarga se diferencia de la descarga luminiscente por el mecanismo de emisión de electrones desde el cátodo. En la descarga luminiscente los electrones son extraídos de la superficie del metal frío por impacto con iones. En la descarga de arco el alto voltaje calienta el cátodo y la termoionización ocurre [54].

1.6.2 Descarga eléctrica acoplada a LIBS

Una alternativa de bajo costo para aumentar la sensibilidad de LIBS se basa en la combinación de una descarga de alto voltaje con el plasma producido por el láser. Este método tiene la ventaja de que puede implementarse a presión ambiente y solo requiere un condensador y una fuente de alta tensión. Dicho esquema ha sido empleado para analizar metales [52,53], muestras de suelos [55,56]. Es posible citar varios trabajos donde ha sido estudiada la influencia de una descarga oscilante de alto voltaje sobre las propiedades del plasma producido por un láser pulsado. Entre estos estudios se puede citar el trabajo de Zhou et al. [57] donde se implementó un circuito de descarga de nanosegundos de duración. Este grupo obtuvo un aumento de la SNR en un factor de 3 para una energía del láser de 45 mJ. Con el mismo esquema, se ha demostrado que la relación señal ruido aumenta al aumentar la capacitancia. Contrario a lo anterior, si el voltaje de la descarga crece, esto no se traduce en una mejora de la SNR, debido a un aumento del ruido de fondo [58]. Tras observar una mejor SNR para la señal de LIBS ha sido estudiada la influencia de la descarga eléctrica oscilante sobre los parámetros del plasma de ablación. Li et al. [59] encontró una estrecha correlación entre el aumento de las líneas de transición energética con la temperatura y densidad electrónica del plasma, acoplando al láser una descarga de 200 ns de período. El aumento en la emisión ha sido justificado por un crecimiento en tamaño y una mayor cantidad de material ablacionado. También se detectaron fluctuaciones en la densidad electrónica provocadas por las oscilaciones de la descarga eléctrica [52,59]. Además, se ha demostrado que una descarga con una duración de microsegundos no provoca efectos detectables sobre la temperatura electrónica del plasma de ablación [52].

Debido a las oscilaciones características de las descargas eléctricas implementadas en los trabajos mencionados, existen momentos donde la corriente eléctrica es nula. En estos instantes de tiempo la energía que se deposita sobre el plasma es también nula, por lo que la influencia de la descarga sobre el plasma de ablación es intermitente. Una alternativa, para lograr el continuo suministro de potencia, fue propuesta en los trabajos [21,24], donde se emplea una descarga unipolar, cuadrada, con duración menor al microsegundo, de alta potencia. Dicha descarga acoplada al plasma garantiza el suministro continuo de energía. Con esta configuración se obtuvo aumentos en la SNR que alcanzaron las 15 veces. Además se demuestra que la influencia de la descarga es más notable a medida que va disminuyendo la energía suministrada por el láser.

1.6.3 Descarga eléctrica unipolar de perfil cuadrado

En principio, una línea coaxial de transmisión cargada produce un pulso rectangular de energía proporcional a la longitud de la línea. Además se debe cumplir que esté conectada a un interruptor ideal con una impedancia igual a la impedancia característica de la línea. El circuito necesario se muestra en la Figura 5 [60]

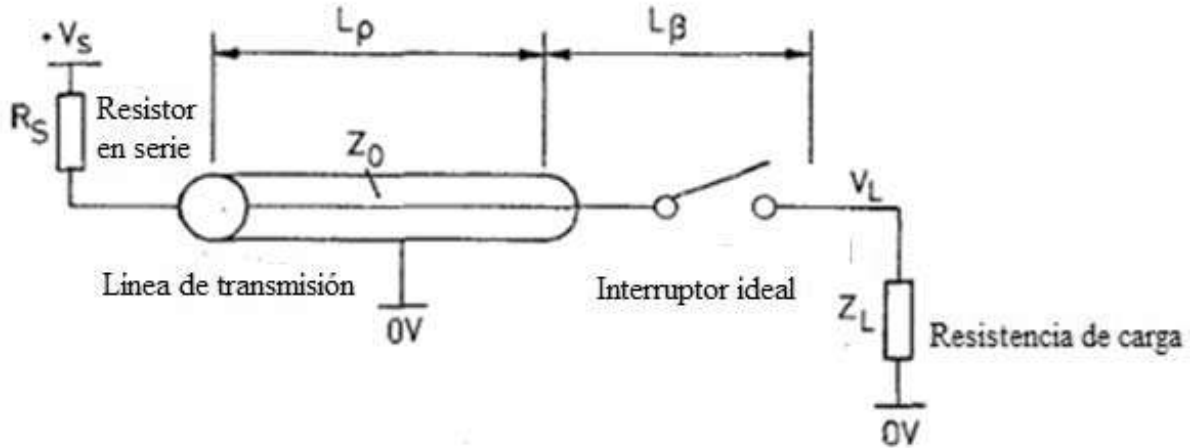


Figura 5. Circuito típico para obtener una descarga rectangular. Imagen extraída de [60].

Para producir el pulso, la línea coaxial de transmisión se conecta, a través de una resistencia en serie R_S , a una fuente de alto voltaje de potencial V_S . La línea ya cargada se descarga en la resistencia de carga Z_L mediante un interruptor. El interruptor se puede reabrir después de cada cierre para ocasionar que la línea se recargue, permitiendo así la generación de pulsos repetitivos. Es posible calcular el ancho del pulso T a partir de su relación con la longitud de la línea L_α a partir de la expresión [60]

$$T = 2L_\alpha\sqrt{L_0C_0}, \quad (1.42)$$

donde L_0 y C_0 son la inductancia y capacitancia de la línea coaxial y la longitud $L_\alpha = L_\rho + L_\beta$.

Capítulo 2. Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización

2.1 Perfiles de las líneas de emisión

Las líneas de emisión de los espectros no tienen un ancho infinitesimal. Su forma está descrita por una función \mathcal{L} dependiente en muchos casos de la frecuencia angular ω . \mathcal{L} está normalizada, por tanto [61]

$$\int_{línea} \mathcal{L}(\omega) d\omega = 1. \quad (2.1)$$

Usualmente los perfiles experimentales dependen de la longitud de onda λ , la transformación de $\mathcal{L}(\omega)$ a $\mathcal{L}(\lambda)$ presenta simetría pero esta transformación a la inversa no es simétrica como se muestra en las expresiones (2.2) y (2.3)

$$\mathcal{L}(\omega) d\omega = \mathcal{L}(\lambda) d\lambda, \quad (2.2)$$

$$\mathcal{L}(\lambda) d\lambda = \frac{2\pi c}{\lambda^2} \mathcal{L}(\omega) d\omega. \quad (2.3)$$

Los parámetros característicos de la función \mathcal{L} son: el ancho la mitad del pico, FWHM por su acrónimo en inglés (full width at half maximum), que se denota por $\Delta\lambda_{1/2}$ y la longitud de onda central λ_0 . Las principales distribuciones que se usan para describir la función \mathcal{L} son la gaussiana y la lorentziana. Estas se definen dependiendo de los parámetros FWHM $\lambda_{1/2}^G$ y $\lambda_{1/2}^L$ respectivos a cada distribución, por las expresiones

$$\mathcal{L}_G(\lambda, \lambda_{1/2}^G) = \sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\lambda_{1/2}^G} e^{-4\ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_{1/2}^G}\right)^2}, \quad (2.4)$$

$$\mathcal{L}_L(\lambda, \lambda_{1/2}^L) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\lambda_{1/2}^L}{2}}{(\lambda - \lambda_0)^2 + \left(\frac{\lambda_{1/2}^L}{2}\right)^2}. \quad (2.5)$$

La convolución de las dos funciones es conocida como el perfil de línea de Voigt definida por

$$\mathcal{L}_V\left(\lambda - \lambda_0, \lambda_{1/2}^G, \lambda_{1/2}^L\right) = \sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\lambda_{1/2}^G} \frac{\lambda_{1/2}^L}{\lambda_{1/2}^G} \frac{\sqrt{\ln 2}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\frac{\lambda_{1/2}^L}{\lambda_{1/2}^G} \sqrt{\ln 2}\right)^2 + \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_{1/2}^G} 2\sqrt{\ln 2} - t\right)^2} dt. \quad (2.6)$$

En la Figura 6 se muestran las diferentes funciones descritas anteriormente para un FWHM fijo. El ensanchamiento de las líneas se debe a diferentes fenómenos físicos que ocurren durante la vida del plasma. Los fenómenos más influyentes serán descritos a continuación [61].

2.1.1 Ensanchamiento natural

Este efecto se debe a que el tiempo en que el átomo se mantiene en un estado energético superior, conocido como tiempo de vida, es finito, porque ocurren transiciones espontáneas a estados cuánticos inferiores. El ensanchamiento energético ΔE de un estado cuántico está dado por el principio de incertidumbre [27]

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi\tau}, \quad (2.7)$$

donde τ es el tiempo de vida, que se define por la expresión

$$\frac{2}{\tau} = \sum_j A_{ij}, \quad (2.9)$$

o sea, la suma de todas las posibles transiciones espontáneas.

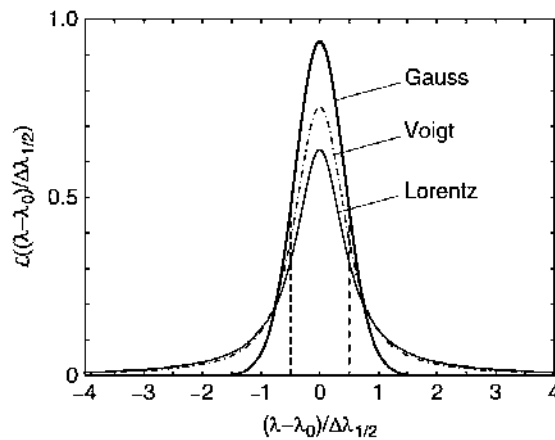


Figura 6. Perfiles de las funciones gaussiana, lorentziana y de Voigt.

El correspondiente ensanchamiento de la línea espectral para este estado energético viene dado por

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h}. \quad (2.10)$$

El perfil ensanchado de la línea se determina por el ensanchamiento energético, que se obtiene por la transformada de Fourier de la raíz cuadrada de la probabilidad decaimiento exponencial de un átomo en un estado energético. El perfil resultante es una lorentziana donde el FWHM dado en unidades de frecuencia ν se relaciona con el tiempo de vida τ de la siguiente forma

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi\tau}. \quad (2.11)$$

Debido a que $A_{ij} \propto \nu_{ij}^3$ el ensanchamiento natural es despreciable en el visible y se torna considerable en el ultravioleta [27].

2.1.2 *Ensamchamiento Doppler*

El efecto Doppler producido por el movimiento térmico genera el ensanchamiento de las líneas espectrales, dicho efecto es cuantificado por la expresión [27]

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0 = \frac{v_0}{c} \nu, \quad (2.12)$$

donde v es la velocidad de la partícula en la línea de visión. En este caso el perfil de la línea es gaussiano donde el FWHM en unidades de frecuencia ν se determina por la siguiente expresión

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{T_a}{m_a} 2\ln 2}. \quad (2.13)$$

2.1.3 *Ensamchamiento por presión*

Las partículas del ambiente influyen a los emisores del plasma causando ensanchamiento de las líneas espectrales. Este efecto depende de la densidad de partículas en la atmósfera y de su temperatura y es conocido como ensanchamiento por presión. Su influencia es considerable en plasmas con poco nivel de ionización y baja temperatura. Además, en la mayoría de los casos, es despreciable respecto a la interacción de las especies del plasma con las partículas cargadas de la atmósfera. La interacción entre átomos de la misma especie produce ensanchamiento resonante:

si el estado superior o inferior de una línea de emisión es el nivel superior de una transición resonante, en este caso el nivel se conecta con el estado base por un dipolo de transición permitida. La interacción entre el perturbador y el radiador se puede aproximar por un potencial dipolo-dipolo $V(r) \sim 1/r^3$ donde r es la separación. Por tanto el perfil de la línea se puede describir con una función lorentziana. El ensanchamiento resonante en muchos casos es despreciable, pero en condiciones específicas como el caso de plasmas formados por descargas eléctricas de gran intensidad puede ser considerable.

Para partículas diferentes se considera una interacción basada en el potencial de Van der Waals

$$V(r) = \frac{\hbar C_6}{r^6}, \quad (2.14)$$

donde C_6 es una constante que depende de la naturaleza de las partículas interactuantes. Para esta aproximación el perfil de la línea también es lorentziano [30].

2.1.4 Ensamamiento por efecto Stark

Este ensanchamiento de la línea de emisión es producido por la influencia de las partículas cargadas de la atmósfera sobre los átomos emisores del plasma. Existen dos teorías principales para describir este fenómeno. Una es la aproximación de colisiones, donde los átomos emisores la mayor parte del tiempo se encuentran sin ser perturbados, pero en ocasiones ocurren colisiones que afectan el tren de onda. Si el tiempo medio entre colisiones es τ_m , en esta aproximación el tiempo de duración de las colisiones es mucho menor que τ_m . Tomando en cuenta la naturaleza estadística del tiempo entre colisiones se puede demostrar que la coherencia de la onda decae de forma exponencial como $e^{-\frac{t}{\tau}}$. Aplicando la transformación de Fourier, como en el caso del ensanchamiento natural, se obtiene un perfil de línea lorentziano. Solamente se cambia el tiempo de vida τ , por τ_m .

La otra aproximación es conocida como cuasiestática, donde se asume que el átomo irradia en un ambiente que es estático de forma efectiva durante el período de emisión. Cada irradiador de forma individual experimenta un cambio instantáneo en la longitud de onda y el promedio sobre todas las posibles perturbaciones define el ancho y la forma de la línea. La fuente más importante de perturbaciones es el campo eléctrico de partículas cargadas cercanas. El nivel de energía de un

átomo se ve afectado por la variación que se genera en la energía potencial. Los estados más cercanos al continuo son los más perturbados. Esta aproximación es válida para ensanchamientos $\Delta\nu$ que cumplen $\Delta\nu \ll t_p^{-1}$ o $\Delta\nu \gg t_p^{-1}$ donde t_p es el tiempo de duración de la perturbación. Por la diferencia entre las velocidades de los electrones e iones, el efecto producido sobre los electrones del plasma es descrito por la aproximación de colisiones y para las perturbaciones sobre los iones se utiliza la aproximación cuasiestática.

Para el caso de las líneas espectrales de LIBS el efecto de ensanchamiento preponderante es el de Stark. Es un hecho que el campo eléctrico generado por los electrones perturba los niveles energéticos de los iones individuales, ensanchando las líneas de emisión de estos niveles. El FWHM del ensanchamiento Stark dado en nanómetros se expresa como

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2w \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) + 3,5A \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right)^{1/4} [1 - BN_D^{-1/3}] w \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right). \quad (2.15)$$

Donde B es un coeficiente igual a 1.2 o 0.75 para líneas iónicas o neutras respectivamente, w es el parámetro de impacto del electrón que depende de la temperatura, A es el parámetro de ensanchamiento iónico, n_e es la densidad electrónica dada en cm^{-3} y N_D es el número de partículas en la esfera de Debye. En la expresión (2.15) el primer término se refiere al aporte al ensanchamiento de los electrones mientras que el segundo término es la contribución de los iones. Para las condiciones de LIBS el término iónico de la expresión (2.15) es despreciable por lo que la expresión (2.15) resulta

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2w \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right). \quad (2.16)$$

Si se asume que las demás fuentes de ensanchamiento son despreciables, se tiene que $\Delta\lambda_{línea} \cong \Delta\lambda_{Stark}$. La expresión (2.16) representa una relación directa entre el ensanchamiento de Stark de las líneas de emisión y la densidad electrónica del plasma sin la necesidad de que exista Equilibrio Termodinámico Local [3].

2.2 Equilibrio termodinámico

El equilibrio termodinámico en condiciones de laboratorio es imposible de lograr porque serían necesarios un espacio ilimitado, un plasma homogéneo temporal y espacialmente o un plasma

encerrado en una cavidad ideal de cuerpo negro. Por tanto se realizan aproximaciones, para el estudio de los plasmas de laboratorio, basadas en equilibrios termodinámicos locales y generalmente también transitorios. La aproximación de Equilibrio Termodinámico Local (ETL) se considera aplicable aunque el campo de radiación sea mucho más débil que la intensidad del cuerpo negro a la temperatura electrónica T_e . Tal ETL solo puede existir a elevadas densidades de electrones de tal manera que las tasas de colisión excedan las tasas de radiación al menos un orden de magnitud.

No es rara la existencia de ETL para todas las poblaciones de los niveles, incluido el estado basal, lo que depende de la reducción de las tasas efectivas de decaimiento radiativo. Para garantizar ETL en presencia de considerables variaciones en el tiempo y gradientes espaciales, se deben incluir condiciones adicionales en la densidad electrónica. Para el primer caso los tiempos de relajación colisional-radiativa para las poblaciones del nivel, deben ser significativamente más cortas que el tiempo necesario para que ocurran variaciones en la temperatura y la densidad de electrones. En el caso que existan grandes gradientes espaciales de ETL, los tiempos de relajación mencionados, deben ser comparables con el tiempo requerido para la difusión a través de un supuesto gradiente de parámetros macroscópico del plasma. Detrás de todo esto está el supuesto de que las distribuciones de electrones libres están cerca de las distribuciones Maxwell o Fermi [1].

2.2.1 Mecánica estadística

Si se consideran N electrones distribuidos en n estados energéticos de N átomos de la misma especie, donde E_n es el valor de energía para cada estado. Además se tiene que N_n es el número de átomos en el estado n . La probabilidad termodinámica W de un macroestado en particular se puede calcular por la expresión [1]

$$W = \frac{N!}{\prod_n N_n!} \quad (2.17)$$

Para altos valores de N_n y en consecuencia un alto valor de N se tiene

$$N = \sum_n N_n \quad (2.18)$$

Ahora se toma $\ln W$, esta función tiene un máximo en la distribución de equilibrio. La función logaritmo puede ser aproximada por la fórmula de Stirling

$$\ln N! = \sum_1^N \ln x \approx \int_1^N \ln x \, dx = x(\ln x - 1)|_1^N = N(\ln N - 1), \quad (2.19)$$

por tanto $\ln W$ resulta

$$\ln W = N(\ln N - 1) - \sum_n N_n(\ln N_n - 1) = -N \sum_n \frac{N_n}{N} \ln \left(\frac{N_n}{N} \right). \quad (2.20)$$

Considerando la distribución de equilibrio, aplicando el método de multiplicadores Lagrange se obtiene la siguiente expresión, usando consideraciones termodinámicas y la relación entre la entropía y la probabilidad termodinámica [1]

$$\frac{N_n}{N} = \frac{g_n}{Z_a} e^{-\frac{E_n}{k_B T}}, \quad (2.21)$$

donde g_n es la degeneración y Z_a se define como

$$Z_a = \sum_n g_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}, \quad (2.22)$$

para la obtención de las expresiones (2.21) y (2.22) se ha asumido que los átomos son independientes entre sí y que el volumen ocupado por los átomos es mayor que el que ocupan los electrones.

2.2.2 Ecuaciones de equilibrio de ionización

Si se desea obtener una relación entre las poblaciones, cuando existe ETL, de dos estados energéticos n y m . Dichos estados que no necesariamente tiene que ser uno de ellos el estado basal del átomo o ion en cuestión. Es posible utilizar la expresión (2.21) donde se tiene [1]

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} e^{-\frac{E_n - E_m}{k_B T}}. \quad (2.23)$$

Si se considera un sistema físico constituido por un electrón y un protón, la expresión (2.23) puede ser interpretada como la probabilidad relativa al ETL de que las partículas del sistema se encuentren en los estados energéticos n y m . Para generalizar la expresión (2.23) a estados continuos con energía E_k y número de onda k es necesario cambiar N_n por la densidad dN_k de

pares libres ion-electrón. Estos electrones se encuentran en el intervalo de número de onda k , $k + dk$. Además es necesario el cambio de g_n por el número de estados de electrones libres dg_k . Tomando en cuenta estos cambios en la expresión (2.23) y considerando las degeneraciones g_i del ion resultante, se tiene que

$$\frac{dN_k}{N_m} = \frac{Vg_i}{\pi^2 g_m} e^{-\frac{E_k - E_m}{k_B T}} k^2 dk. \quad (2.24)$$

Usando $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ e integrando sobre k se obtiene la densidad de electrones libres, donde $N_e = \int dN_k$

$$\frac{N_e}{N_m} = \frac{Vg_i}{\pi^2 g_m} e^{\frac{E_m}{k_B T}} \int_0^\infty e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e T}} k^2 dk = \frac{2Vg_i}{g_m} \left(\frac{m_e k T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\frac{E_m}{k_B T}}. \quad (2.25)$$

Ahora escogiendo el volumen normalizado correcto para el par protón- electrón libre resultante, donde la mejor selección es $V = \frac{1}{N_i}$ o sea el volumen promedio para el ion resultante. Si se sustituye el parámetro V escogido se obtiene la ecuación de Saha

$$\frac{N_e N_i}{N_m} = \frac{2g_i}{g_m} \left(\frac{m_e k T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_{mi}}{k_B T}}, \quad (2.26)$$

donde la energía E_m del estado menos energético es cambiada por la energía de ionización E_{mi} del estado m relativa al ion i . Si i es un estado excitado del ion resultante, su energía de excitación debe adicionarse a la menor energía de ionización del estado m para obtener E_{mi} . Si se combinan (2.21) y (2.26) se obtiene una expresión que relaciona las densidades electrónica N_e , iónica N_i y de átomos N para una misma especie

$$\frac{N_e N_i}{N} = \frac{2Z_i(T)}{Z_a(T)} \left(\frac{m_e k T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_\infty}{k_B T}}, \quad (2.27)$$

donde $Z_i(T)$ es el análogo de $Z_a(T)$ para el ion y E_∞ es la energía de ionización del átomo. La ecuación de Saha tiene un campo de aplicación limitado, por las restricciones de la ecuación de Boltzmann, por la estadística de Fermi de electrones libres y por una serie de efectos de alta densidad. A bajas densidades también aparecen limitaciones para la aplicación de ETL [1].

2.2.3 Correcciones para altas densidades

La teoría aplicada para plasmas densos se basa en el tratamiento de Debye-Hückel de interacciones entre iones en electrolitos. Si se considera un potencial $V_z(r)$ promediado en el tiempo y que varía suavemente en el espacio en la vecindad de un ion con carga $z - 1$. Entonces la correspondiente densidad de carga de equilibrio $\rho_z(r)$, para plasmas no degenerados, puede ser expresada por la ecuación de Boltzmann (2.21)

$$\begin{aligned}\rho_z(r) &= e \left[-N_e e^{-\frac{eV_z(r)}{k_B T}} + \sum_{z',a} z' N_{z',a} e^{-\frac{ez'V_z(r)}{k_B T}} \right] \approx -\frac{e^2 V_z(r)}{k_B T} \left(N_e + \sum_{z',a} z'^2 N_{z',a} \right) \\ &= -\frac{\epsilon_0 V_z(r)}{\rho'_D{}^2},\end{aligned}\quad (2.28)$$

donde la función exponencial ha sido remplazada por los dos primeros términos de su desarrollo en serie y la condición macroscópica ha sido utilizada para cancelar los términos de orden cero. ρ'_D es el radio de Debye también definido por la expresión

$$\rho'_D = \frac{\epsilon_0 k_B T}{e^2 (N_e + \sum_{z'} z'^2 N_{z'})^{1/2}}. \quad (2.29)$$

En este caso, la suma se hace sobre todos los estados cargados z' (z representa la carga nuclear apantallada por los electrones internos, $z=0$ para los átomos neutros, $z=1$ para los átomos en su primer nivel de ionización y así sucesivamente) y las especies a . La energía electrostática asociada a un ion o un electrón y la nube de Debye que la rodea es de la forma

$$E_z = 4\pi \int_0^\infty r^2 V_z(r) \rho_z(r) dr = \frac{(z-1)^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \rho'_D{}^2} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{\rho'_D}} dr = \frac{(z-1)^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 \rho'_D{}^2}. \quad (2.30)$$

Si un átomo o ion z, a es ionizado pasando a un ion $z + 1, a$ y un electrón ($z=0$) la variación de energía en este proceso se determina por la expresión

$$\Delta E_{zi} = \frac{e^2}{8\pi \epsilon_0 \rho'_D{}^2} [z^2 + 1 - (z - 1)^2] = \frac{2ze^2}{8\pi \epsilon_0 \rho'_D{}^2}, \quad (2.31)$$

por tanto agregando la corrección ΔE_{zi} a la energía de ionización, en la expresión (2.27), se tiene [1]

$$\frac{N_e N_i}{N} = \frac{2Z_i(T)}{Z_a(T)} \left(\frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_\infty - \Delta E_{zi}}{k_B T}}. \quad (2.32)$$

2.2.4 Gráficas de Saha-Boltzmann

Si se define la emisividad ε_n como [62]

$$\varepsilon_n = \frac{hc}{\lambda_n} A_n \frac{N_i}{Z_i(T)} g_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}, \quad (2.33)$$

aplicando logaritmo en ambos miembros de la expresión (2.33) se tiene

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_n \lambda_n}{A_n g_n} \right) = -\frac{1}{k_B T} E_n + \ln \left(\frac{hc N_i}{Z_i(T)} \right). \quad (2.34)$$

Esta expresión es conocida como gráfica de Boltzmann, si se aplica la misma expresión a varias transiciones de diferentes especies con el nivel energético superior. En este caso la temperatura T puede ser deducida calculando la pendiente de la gráfica de Boltzmann. Además es posible aplicar la ecuación de Saha para el ETL con el fin de sustituir la densidad de iones N_i en la expresión (2.34) y obtener una expresión parecida a la gráfica de Boltzmann de la forma siguiente

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_n \lambda_n}{A_n g_n} \right)^* = -\frac{1}{k_B T} E_n^* + \ln \left(\frac{hc N}{Z_a(T)} \right). \quad (2.35)$$

La expresión (2.35) es conocida como gráfica de Saha-Boltzmann. El símbolo $*$ indica las expresiones que difieren de la expresión (2.34). El término del miembro derecho difiere solamente en la sustracción de un término, que depende de la temperatura T y de la densidad electrónica N_e

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_n \lambda_n}{A_n g_n} \right)^* = \ln \left(\frac{\varepsilon_n \lambda_n}{A_n g_n} \right) - z \ln \left[2 \left(\frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{T^{3/2}}{N_e} \right]. \quad (2.36)$$

Además las energías E_n , las abcisas de la gráfica de Boltzmann, se modifican al sumarles los términos de la energía de ionización de los primeros estados excitados y su respectiva corrección [62]

$$E_n^* = E_n + \sum_{k=1}^{z-1} E_\infty^k - \Delta E_{zi}^k. \quad (2.37)$$

En este caso $z=0$ para las especies neutras y $z=1$ para las iónicas, por lo que la expresión (2.36) no tiene modificaciones respecto a la expresión (2.34) si se analizan especies neutras. Para las especies iónicas se toman en cuenta las correcciones que implica la gráfica de Saha-Boltzmann. Para desarrollar este método es necesario obtener algunos valores experimentalmente. Se consideró que la emisividad ε_n es directamente proporcional al área debajo de la curva de las líneas de emisión de cada especie. Además algunos de los términos de la gráfica Saha-Boltzmann dependen de la densidad electrónica N_e . Para calcular dicho parámetro, se usa la expresión (2.16) que relaciona N_e con el ensanchamiento por efecto Stark $\Delta\lambda_{Stark}$. Solamente se considera, además del ensanchamiento Stark $\Delta\lambda_{Stark}$, el ensanchamiento experimental $\Delta\lambda_{ins}$, que para el valor del ancho de apertura de la entrada al espectrómetro y la rejilla de difracción utilizados tiene un valor de $\Delta\lambda_{ins}=0.06$ nm [77]. Tomando en cuenta esta consideración la expresión (2.16) resulta

$$\Delta\lambda_{exp} - \Delta\lambda_{ins} = 2w \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right), \quad (2.38)$$

donde $\Delta\lambda_{exp}$ es el ensanchamiento experimental. La corrección ΔE_{zi}^k , a la energía de ionización fue calculada por la expresión siguiente, la que se basa en la aproximación del vecino cercano [1]

$$\Delta E_{zi} = 3z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{4\pi n_e}{3} \right)^{1/2}. \quad (2.39)$$

2.2.5 Gráficas de Saha-Boltzmann para muestras multielementales

Para aplicar el método de gráfica de Saha-Boltzmann a líneas de diferentes elementos se debe considerar que la estequiometría del plasma es igual a la de la muestra. Esta consideración para el aire, en condiciones atmosféricas, es bastante verídica, debido a la homogeneidad de la mezcla que presenta una estequiometría prácticamente constante. Para esta situación la expresión (2.35) cambia, porque la razón de ionización $\frac{N_i}{N}$, dada por la ecuación de Saha. Es diferente para cada elemento componente del plasma, debido a la dependencia de este cociente con la energía de ionización y la función de partición. Por lo tanto N no puede ser considerado proporcional a las concentraciones de la muestra. Lo que implica que se deben modificar las ecuaciones de Saha-Boltzmann planteadas anteriormente, siguiendo las consideraciones siguientes

Las especies iónicas con $z > 1$ pueden ser desestimadas debido al relativamente bajo valor de sus densidades. Por tal razón el valor de la densidad N_α de un determinado elemento α puede ser aproximada por la expresión [63]

$$N_\alpha = n_{\alpha o} + n_{\alpha i}. \quad (2.40)$$

La densidad de especies neutras $n_{\alpha o}$ de un elemento α pueden ser relacionadas con un su densidad total N_α por la expresión [63]

$$n_{\alpha o} = \frac{N_\alpha}{1+S_\alpha^{10}}, \quad (2.41)$$

donde S_α^{10} es la razón entre las densidades de especies iónicas y neutras para un elemento α , obtenida por la ecuación de Saha

$$S_\alpha^{10} = \frac{n_i}{N} = \frac{2Z_i(T)}{Z_\alpha(T)N_e} \left(\frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_\infty - \Delta E_{zi}}{kT}}, \quad (2.42)$$

que depende, como se dijo, de las funciones de partición $Z_i(T)$ y $Z_\alpha(T)$ de las especies con $z=1$ y $z=0$ respectivamente y de la energía de ionización ΔE_{zi} . Si se considera que las estequiometrías del plasma y las concentraciones C_α de los elementos en la muestra son iguales en el plasma se tiene

$$N_\alpha = \frac{C_\alpha}{100} N, \quad (2.43)$$

donde N es la densidad total del plasma, o sea, la suma de las densidades de especies neutras y de especies en su primer nivel de ionización, de todos los elementos. Combinando las expresiones (2.41) y (2.43) con la gráfica de Saha-Boltzmann, es posible obtener una nueva expresión, donde se toma en cuenta cada elemento α componente del plasma [63]

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_{\alpha n} \lambda_n}{A_n g_n} \right)^* = -\frac{1}{k_B T} E_{\alpha n}^* + \ln(hcN), \quad (2.44)$$

donde

$$\ln \left(\frac{\varepsilon_n \lambda_n}{A_n g_n} \right)^* = \ln \left(\frac{\varepsilon_n \lambda_n}{A_n g_n} \right) - z \ln \left[2 \left(\frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_e} \right] - \ln \left[\frac{C_\alpha}{100} \frac{1}{Z_{\alpha\alpha}(T)(1+S_\alpha^{10})} \right] \quad (2.45)$$

y

$$E_n^* = E_n + \sum_{k=1}^{z-1} E_{\infty}^k - \Delta E_{zi}^k . \quad (2.46)$$

Al igual que se dijo anteriormente $z=0$ para las especies neutras y $z=1$ para las especies iónicas en su primer nivel de ionización. Se consideraron las concentraciones $C_N=80\%$ y $C_o=20\%$ del nitrógeno y el oxígeno respectivamente. En este caso de la gráfica de Saha-Boltzmann, el segundo término de las ordenadas se anula para las especies neutras, pues depende de z . Pero el tercer término de la corrección se mantiene, tanto para especies neutras como iónicas. A diferencia del caso anterior que solamente era válida la corrección para las especies iónicas.

2.3 Interferometría

2.3.1 Interferencia

Se consideran dos fuentes puntuales S_1 y S_2 emitiendo ondas monocromáticas de la misma frecuencia en un medio homogéneo. S_1 y S_2 están separadas una distancia $a \gg \lambda$ y se sitúa un punto de observación P lo suficientemente alejado como para considerar las ondas planas. Si se consideran ondas linealmente polarizadas de la forma

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1 \cos(\mathbf{k}_1 \mathbf{r} - \omega t + \varepsilon_1), \quad (2.47)$$

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_2 \cos(\mathbf{k}_2 \mathbf{r} - \omega t + \varepsilon_2), \quad (2.48)$$

en un punto en el espacio la contribución de varios campos eléctricos es igual a la suma vectorial de todos estos campos, por lo que

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2, \quad (2.49)$$

donde \mathbf{E} es el campo resultante, se tiene entonces que

$$\mathbf{E}^2 = \mathbf{E}_1^2 + \mathbf{E}_2^2 + 2\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2. \quad (2.50)$$

Tomando el promedio temporal en ambos miembros y llevando todo a términos de irradiancia

$$I^2 = I_1^2 + I_2^2 + 2I_{12}, \quad (2.51)$$

donde

$$I_1 = \langle \mathbf{E}_1^2 \rangle, \quad (2.52)$$

$$I_2 = \langle \mathbf{E}_2^2 \rangle, \quad (2.53)$$

y

$$I_2 = 2\langle \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2 \rangle, \quad (2.54)$$

donde la expresión (2.54) es conocida como el término de interferencia. Para el caso específico de (2.47) y (2.48) la expresión (2.51) resulta

$$I^2 = I_1^2 + I_2^2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta, \quad (2.55)$$

donde

$$I_1 = E_{01}^2, \quad (2.56)$$

$$I_2 = E_{02}^2 \quad (2.57)$$

y

$$\delta = \mathbf{k}_1 \mathbf{r} - \mathbf{k}_2 \mathbf{r} + \varepsilon_1 - \varepsilon_2, \quad (2.58)$$

esta sería la diferencia de fase producida por una diferencia de camino óptico y una diferencia de fase inicial. Es notable como los valores máximos de I se obtendrán para valores de δ múltiplos enteros pares de π mientras que los valores mínimos se obtienen para múltiplos enteros impares de π . Si se proyecta el patrón de interferencia sobre una superficie blanca, para zonas de máxima irradiancia se observarán zonas muy iluminadas mientras que para zonas de irradiancia mínima se observarán zonas oscuras [64].

2.3.2 Condiciones para la interferencia

Para que el patrón de interferencia sea observable debe cumplirse que $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ sea lo más constante en el tiempo posible. Las fuentes que cumplen esta propiedad se conocen como coherentes. Dos haces que no sean coherentes hacen interferencia pero el patrón de interferencia no se mantendrá lo suficiente como para ser observable.

Para que el patrón de interferencia sea estable además se debe cumplir también que los haces que interfieren tengan aproximadamente la misma frecuencia. Una diferencia de frecuencia

significativa representaría una diferencia de fase dependiente del tiempo. Esto a su vez implicaría que I_{12} se promediaría a 0 durante el intervalo de detección.

El mayor contraste en el patrón de interferencia se verá para haces con amplitudes iguales, las regiones claras u oscuras del patrón de interferencia corresponderán a interferencias completamente constructivas o destructivas respectivamente [64].

2.3.3 Interferómetro de división de amplitud

Supóngase que una onda luminosa atraviesa un espejo semiplatado, una parte de la onda se transmitirá y otra se reflejará. Las amplitudes de ambas ondas resultantes serán menores, en efecto, a la onda inicial. Al concurrir ambas ondas sobre un detector existirá interferencia mientras la coherencia de estas no haya sido afectada. Existen varios casos de dichos interferómetros, por citar algunos: el de Michelson, el interferómetro de Sagnac y el Mach-Zehnder [64].

2.3.4 Interferómetro Mach-Zehnder

El interferómetro Mach-Zehnder es un tipo de interferómetro de división de amplitud donde el haz de entrada es dividido en dos por un divisor de haz. Cada haz resultante viaja por caminos separados hasta ser reflejados por espejos y posteriormente convergen sobre otro divisor de haz como se muestra en la Figura 7.

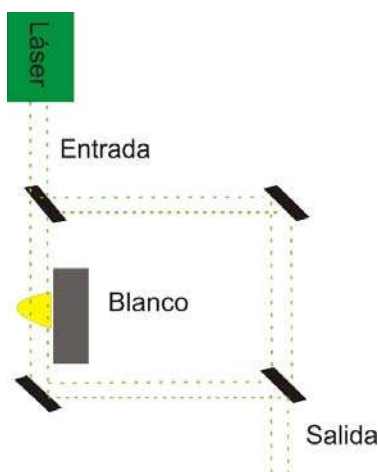


Figura 7. Esquema del interferómetro Mach-Zehnder.

Esta configuración de interferómetro presenta múltiples aplicaciones por ejemplo el estudio de las magnitudes características de plasmas. En la Figura 7 se muestra como uno de los brazos del interferómetro atraviesa el plasma formado sobre un blanco. Una ligera variación en el camino óptico, provocada por el plasma en uno de los haces produce un cambio en la diferencia de fase $\Delta\phi$ entre estos, dado por [5]

$$\Delta\phi = k\Lambda, \quad (2.59)$$

donde Λ es la diferencia de camino óptico entre los haces. Si se considera

$$\Lambda = \int (\eta_p - \eta_{aire}) dx, \quad (2.60)$$

donde η_p y η_{aire} son los índices de refracción del plasma y del aire respectivamente. Si se considera que la sección transversal del plasma es muy pequeña, se puede considerar la diferencia $\eta_p - \eta_{aire}$ constante en la integral, por lo que la expresión (2.60) resulta

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (\eta_p - \eta_{aire}) L \quad (2.61)$$

con

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (2.62)$$

donde λ es la longitud de onda del láser y L representa la longitud transversal del plasma que atraviesa el haz.

2.3.5 Ecuación de Lorenz-Lorentz

La ecuación de Lorenz-Lorentz es nombrada así por ser publicada en 1869 por el matemático y científico danés Ludvig Lorenz y descubierta de forma independiente por el físico holandés Hendrik Lorentz en 1878. Esta expresión relaciona el índice de refracción η de un elemento con su polarizabilidad α , dada en cm^3 . En el sistema de unidades CGS la expresión mencionada se expresa de la forma [65,66]

$$\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha N, \quad (2.63)$$

donde N es la densidad de partículas del elemento, en cm^{-3} . Si se aplica la expresión a un plasma donde $\eta \approx 1$. Para el límite, cuando el índice de refracción tiende a 1, se tiene

$$\lim_{\eta \rightarrow 1} \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} = \lim_{\eta \rightarrow 1} \frac{(\eta - 1)(\eta + 1)}{\eta^2 + 2} = \frac{2}{3}(\eta - 1). \quad (2.64)$$

Combinando ambas expresiones se tiene

$$\frac{2}{3}(\eta - 1) = \frac{4\pi}{3} \alpha N. \quad (2.65)$$

Simplificando en la expresión (2.65) se obtiene

$$\eta - 1 = 2\pi \alpha N. \quad (2.66)$$

En el caso que el elemento refractor está compuesto por más de un tipo de partículas, se modifica la expresión (2.66) considerando la contribución todas las partículas presentes

$$\eta - 1 = 2\pi \sum_{i=1}^m \alpha_i n_i, \quad (2.67)$$

donde se considera el elemento refractante compuesto por m partículas diferentes.

2.3.6 Relación entre diferencia de fase y densidades electrónicas

Tomando la expresión (2.61) sumando y restando 1 se tiene

$$\Delta\phi = 2\pi \frac{(\eta_p - 1 - (\eta_{aire} - 1))}{\lambda} L. \quad (2.68)$$

Despejando se obtiene

$$\frac{\Delta\phi\lambda}{2\pi L} + (\eta_{aire} - 1) = \eta_p - 1. \quad (2.69)$$

Ahora el miembro derecho de la expresión (2.69) se puede relacionar con la expresión (2.67) lo que resulta

$$\frac{\Delta\phi\lambda}{2\pi L} + \eta_{aire} - 1 = 2\pi \sum_{i=1}^m \alpha_i n_i. \quad (2.70)$$

Considerando que el aporte de los iones componentes del plasma al miembro derecho de la ecuación, es mucho menor que la contribución de especies neutras y electrones [22, 67, 68] la expresión anterior resulta

$$\frac{\Delta\phi\lambda}{2\pi L} + (\eta_{aire} - 1) = 2\pi(\alpha_0 n_0 + \alpha_e n_e), \quad (2.71)$$

donde el subíndice 0 indica los términos vinculados a las especies neutras y el subíndice e hace referencia a los electrones. Las respectivas polarizabilidades se obtuvieron por las expresiones [67]

$$\alpha_e = -\frac{r_0\lambda^2}{2\pi}, \quad (2.72)$$

donde r_0 es el radio clásico del electrón y λ es la longitud de onda del láser del interferómetro .

y

$$\alpha_0 = -\frac{r_0}{4\pi} \sum_m \frac{f_{m0}\lambda^2}{1 - \left(\frac{\lambda_{m0}}{\lambda}\right)^2}, \quad (2.73)$$

donde λ_{m0} es la longitud de onda de la transición energética desde el estado m al nivel fundamental y f_{m0} la correspondiente constante de oscilador para dicha transición. Los parámetros para obtener el valor de α_0 por la expresión (2.73) se tomaron de la base de datos del NIST [69].

2.4 Fotografía de sombras

La fotografía de sombras es una técnica de diagnóstico de plasmas que se basa en la refracción que le ocurre a un rayo de luz al atravesar la pluma del plasma. La imagen del rayo, al interactuar con el plasma, es reflejada en una pantalla situada a una distancia L del plasma como se muestra en la Figura 8. Los cambios en intensidad en la imagen se deben a variaciones en ángulo \emptyset del rayo al pasar por el plasma. El efecto producido consiste en que la energía electromagnética que debería incidir sobre la pantalla en un punto y lo hace en un punto $y' = y + L\emptyset$ [27].

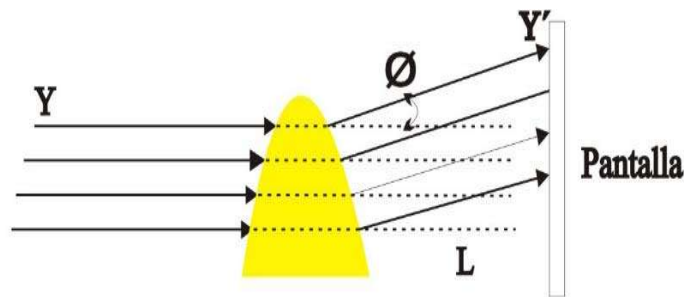


Figura 8. Esquema de la técnica fotografía de sombras.

Se tiene que

$$\varnothing = \frac{d}{dy} \eta_p, \quad (2.74)$$

donde η_p es el índice de refracción del plasma. Un efecto similar ocurre en la dirección perpendicular a y en este caso x . Por tanto la posición (x', y') del rayo, al incidir sobre el plano de la pantalla se obtiene por la expresión

$$(x', y') = x + L \frac{d}{dx} \eta_p + y + L \frac{d}{dy} \eta_p \quad (2.75)$$

Si el rayo incidente tiene intensidad uniforme I_i entonces su relación con la intensidad detectada I_d es

$$I_i dx dy = I_d dx' dy', \quad (2.76)$$

por tanto

$$\frac{I_i}{I_d} = 1 + L \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right] \left(\int \eta_p dl \right), \quad (2.77)$$

para una pequeña variación de intensidad se tiene

$$\frac{\Delta I}{I} = L \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right] \left(\int \eta_p dl \right), \quad (2.78)$$

por lo que la variación en la intensidad es proporcional a la segunda derivada espacial del índice de refracción [27].

Capítulo 3. Técnicas experimentales

3.1 Instalación experimental

Para generar descargas eléctricas de gran intensidad es muy común emplear en el laboratorio un condensador integrado a una fuente de alto voltaje. En este trabajo se desea obtener una descarga unipolar, por lo que no se puede emplear un condensador. Las descargas que se originan en circuitos donde esté presente un condensador convencional son de tipo oscilatorio. En ese caso la corriente eléctrica tendría momentos donde sería nula por lo que se necesita otra configuración. Por lo tanto se usa un cable coaxial funcionando como condensador. La Figura 9 muestra el esquema de la instalación experimental con que se obtuvo las descarga unipolar

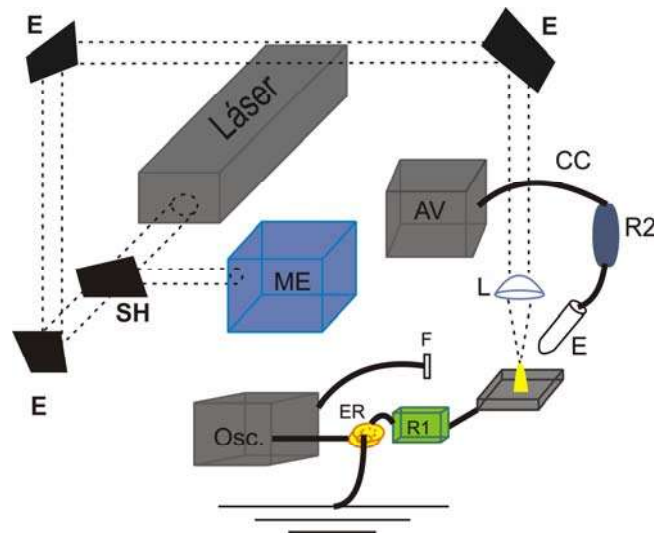


Figura 9. Esquema experimental de la configuración SD-LA. AV: fuente de alto voltaje; DG: generador de retraso del pulso. ME: medidor de energía. R1 y R2: Resistencias; L: lente. Osc.: osciloscopio. F: fotodiodo. ER: Espira de Rogowski CC: cable coaxial.

E: espejo. SH: separador de haz.

La ablación se produjo con un láser de Nd: YAG (Surelite III, de Continuum) que emite pulsos de 5 ns de duración a 1064 nm. La radiación láser fue enfocada por una lente plano-convexa de 10 cm de distancia focal (L) sobre el blanco. La estabilidad de disparo a disparo, fue supervisada en tiempo real por un medidor de energía (ME) (1918-C Newport, utilizando una cabeza detectora 818E-03-12-L). La muestra ablacionada fue una placa de aluminio pulida, de una aleación comercial de aluminio 6463 que contiene 98% de Al, 0.8% Mg, 0.5% Si, 0.2% Cu, 0.2% Fe y trazas de otros elementos. El blanco está montado en un soporte móvil para ajustar la

distancia de enfoque y para reubicar el blanco a fin de tener una superficie sin daños en cada ejecución de recopilación de datos. Los experimentos se realizaron a presión ambiente.

Para producir la descarga de alta tensión de carácter unipolar, se empleó una fuente alto voltaje de alimentación (modelo 205 B, de Bertan) que da una salida de hasta 30 kV con $R1=10\text{ M}\Omega$, conectada a un cable RG58 de $50\ \Omega$, y longitud $l = 50\text{ m}$ que fungió como un condensador. La salida del cable se conectó a una varilla cilíndrica de acero de 5 mm de diámetro con punta semiesférica que actuó como el ánodo de la descarga eléctrica. El electrodo se colocó formando un ángulo de 30° con la horizontal, en el plano YZ de la Figura 9 y su punta distando 6 mm del blanco. El objetivo de aluminio se utilizó como cátodo, este se conectó a tierra a través de una resistencia de $R2=50\ \Omega$. Este valor de resistencia es necesario en el arreglo experimental para no generar reflexiones de corriente. Debido a que la impedancia del sistema blanco electrodo tiene el mismo valor, la corriente eléctrica fluye por un medio que mantiene su resistencia, hasta hacer tierra. Este problema es análogo a una onda electromagnética que viaja por un medio que no cambia su índice de refracción. Si no existen cambios en el índice de refracción del medio, no ocurren reflexiones. El plasma en expansión activa la descarga eléctrica por lo que la descarga ocurre con un tiempo de retraso constante pero que no es controlado en el experimento. Se considera entonces que ocurre el fenómeno de descarga de ruptura. La corriente que fluyó a través de $R2$ fue monitoreada por medio de una bobina de Rogowski en el lado de bajo voltaje del circuito, que se conectó a un osciloscopio digital (DPO 4104B de Tektronix).

3.1.1 Especificaciones del láser Nd: YAG

Los láseres de estado sólido, en particular los Nd: YAG, con anchos de pulso en el rango 6–15 ns, se usan corrientemente para los análisis de LIBS. La longitud de onda fundamental del láser Nd: YAG (1064 nm) se puede convertir a longitudes de onda más cortas (532, 355 y 266 nm) utilizando cristales generadores de armónicos que propician un mayor acoplamiento de energía. Sin embargo, la longitud de onda de 1064 nm se usa porque proporciona mayor densidad de energía [3]. El láser empleado en este trabajo es un Surelite III, de Continuum como el que es mostrado en la Figura 10. Sus especificaciones se muestran en la Tabla 1.



Figura 10. Modelo de láser ND: YAG empleado.

Tabla 1. Especificaciones del láser Nd: YAG [70].

Tasa de repetición (Hz)	10
Energía (mJ) 1064 nm	900
Duración del pulso (ns) 1064 nm	4 a 6
Divergencia del haz (mrad)	0.5
Estabilidad del puntero ($\pm\mu\text{rad}$)	50
Diámetro del haz (mm)	9.5

Este láser de estado sólido de Nd: YAG produce pulsos con duración del orden de nanosegundos gracias a la técnica Q-switch. Esta es una técnica óptica utilizada para producir pulsos de láser de corta duración y mucha intensidad. Se basa en el posicionamiento de un atenuador variable dentro del resonador óptico del láser. De esta forma el control del umbral del láser ocurre por medio del aumento o la disminución de las pérdidas del resonador. Con altas pérdidas se evita la iniciación de la oscilación del resonador y la energía de bombeo se guarda en el cristal del láser. Después de la liberación de la oscilación del resonador, por reducción de las pérdidas, se genera un pulso de láser cuya intensidad es varios órdenes de magnitud mayor que en el funcionamiento continuo. En la tecnología del Q-switch, en este caso activa, la rápida variación en las pérdidas

energéticas son obtenidas por la modificación en el estado de polarización de la intra-cavidad de radiación por medio de un dispositivo electro-óptico [4].

3.1.2 Especificaciones del medidor de energía 1918-C Newport

El medidor de energía utilizado durante el desarrollo experimental del trabajo de investigación es un dispositivo que provee al usuario de medidas referentes a óptica y energía, provenientes de fuentes monocromáticas o cerca de ser monocromáticas. Este instrumento consta de una batería recargable que se alimenta de conexión a la red eléctrica. Lo que facilita su portabilidad. Una imagen del modelo utilizado se muestra en la Figura 11



Figura 11. Medidor de energía 1918-C Newport.

Algunas de sus especificaciones del dispositivo se muestran a continuación

- Compatibilidad con detectores tipo fotodiodo, termopar o piroeléctrico.
- Tasas de medición por encima de los 4 Hz con tasa interna de muestreo de señal de 250 KHz.
- Múltiples modos de medidas de potencia y energía: simple, continua, integrada y de Pico a Pico [71].

Para monitorear la energía del láser Nd: YAG fue acoplado a una cabeza de detector modelo 818E-03-12-L.

3.1.3 Especificaciones de la cabeza de detector 818E-03-12-L

La cabeza 818E-03-12-L es un detector de energía tipo piroeléctrico. Este detector presenta un amplio rango de detección desde infrarrojo hasta ultravioleta. Está acoplado a un cable coaxial de 90 cm de longitud que termina en un conector hembra DB15. El detector está constituido por un material piroeléctrico en el que aparecen cargas superficiales en una dirección determinada respecto a la superficie. Estas cargas son debidas al cambio en la polarización espontánea al variar la temperatura [72].

3.1.4 Especificaciones de la espira de Rogowski

Una forma muy simple de medir el campo magnético en la vecindad de un punto del espacio es usar una bobina de alambre como la que se muestra en la Figura 12. La variación temporal del campo magnético \mathbf{B} es directamente proporcional al voltaje inducido en la espira. Es posible obtener una señal V_0 directamente proporcional al campo magnético de la forma

$$V_0 = \frac{NAB}{RC}, \quad (3.1)$$

donde N es la cantidad de vueltas de la espira y A es su sección transversal, RC es la constante característica del integrador.

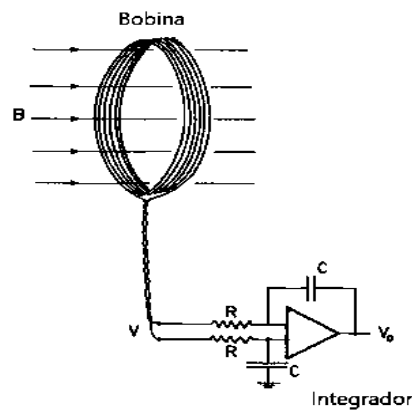


Figura 12. Esquema de una bobina típica y su circuito integrador. Imagen extraída de [27].

Si se toma un contorno dentro de la espira y se usa la Ley Integral de Faraday es posible obtener una relación entre la variación temporal del flujo de \mathbf{B} y el voltaje generado en la bobina, de la forma

$$V = - \int \dot{\mathbf{B}} ds. \quad (3.2)$$

Por lo tanto una bobina se puede considerar como un instrumento para convertir las variaciones del campo magnético, que ocurren dentro de esta, en una señal de voltaje. Si una corriente fluye en dirección normal a la bobina, se induce un campo magnético. La variación temporal del campo magnético es posible vincularlo a una señal de voltaje por la expresión (3.2). En un sistema como el desarrollado en este trabajo, la formación del plasma provoca un cambio en la impedancia que genera una corriente eléctrica. La bobina, ubicada en la conexión a tierra del sistema, registra el campo magnético inducido, que es traducido por un osciloscopio en una señal de voltaje.

Muchas configuraciones de bobinas pueden ser empleadas en el diagnóstico de plasmas, una ampliamente utilizada es la bobina de Rogowski. Esta es una bobina tipo toroidal como la que se muestra en la Figura 13. En este caso la variación temporal \dot{I} de la corriente, que atraviesa la sección transversal se puede relacionar con la señal de voltaje por la expresión

$$V = nA\mu\dot{I}, \quad (3.3)$$

donde n es la cantidad de vueltas por unidad de longitud de la bobina, A es el área de la sección transversal y μ la permeabilidad magnética del material. Esta expresión puede ser integrada temporalmente y obtener la señal proporcional a la corriente. La bobina de Rogowski provee una medida de la corriente total que atraviesa su centro [27].

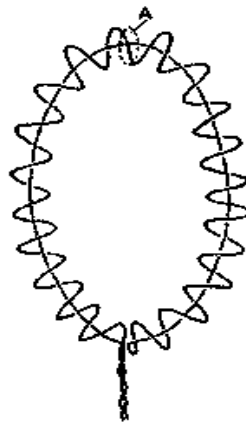


Figura 13. Bobina de Rogowski. Imagen extraída de [27].

3.2 Fotografía de sombras

La evolución dinámica de los plasmas fue estudiada por la técnica de diagnóstico: Fotografía de sombras. Se realizaron análisis cualitativos enfocados en la evolución del perfil de los plasmas, tomándose imágenes a diferentes tiempos. Para el desarrollo de la técnica se hizo atravesar por la pluma del plasma un láser de diodo de 532 nm y 50 mW de potencia. El láser fue expandido y colimado antes de pasar por la región donde se formaba el plasma, como se muestra en la Figura 14. El rayo colimado se reflejó sobre una pantalla blanca y fue usada una cámara ICCD modelo PiMAX de Princeton Instruments para tomar las imágenes de fotografía de sombras. La cámara ICCD se colocó formando un ángulo de 30° con la dirección del láser diodo y compartiendo su mismo plano de apoyo.

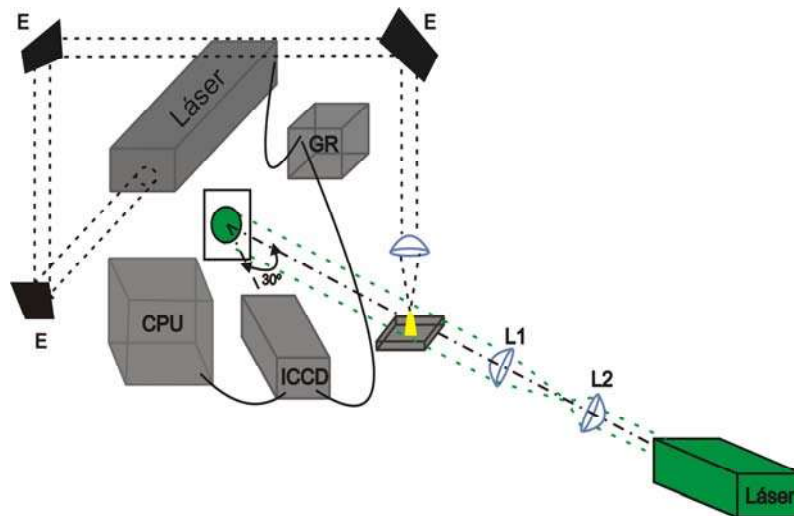


Figura 14. Esquema experimental de la técnica fotografía de sombras. GR: generador de retraso. L1 y L2: lentes. E: espejo.

El tiempo de retraso entre el pulso del láser y el inicio de la obturación de la cámara (GD), así como el tiempo de apertura de la cámara (GW) fueron controlados por un generador de retraso (GR) marca BNC modelo 575 de la corporación *Berkeley Nucleonics* conectado al láser Nd:YAG y a la cámara. Los tiempos GD y GW, así como la cantidad de acumulaciones y la ganancia de la cámara se introdujeron de forma manual mediante el programa de la cámara (Winspec). Los parámetros temporales GD y GW se muestran gráficamente en la Figura 15.

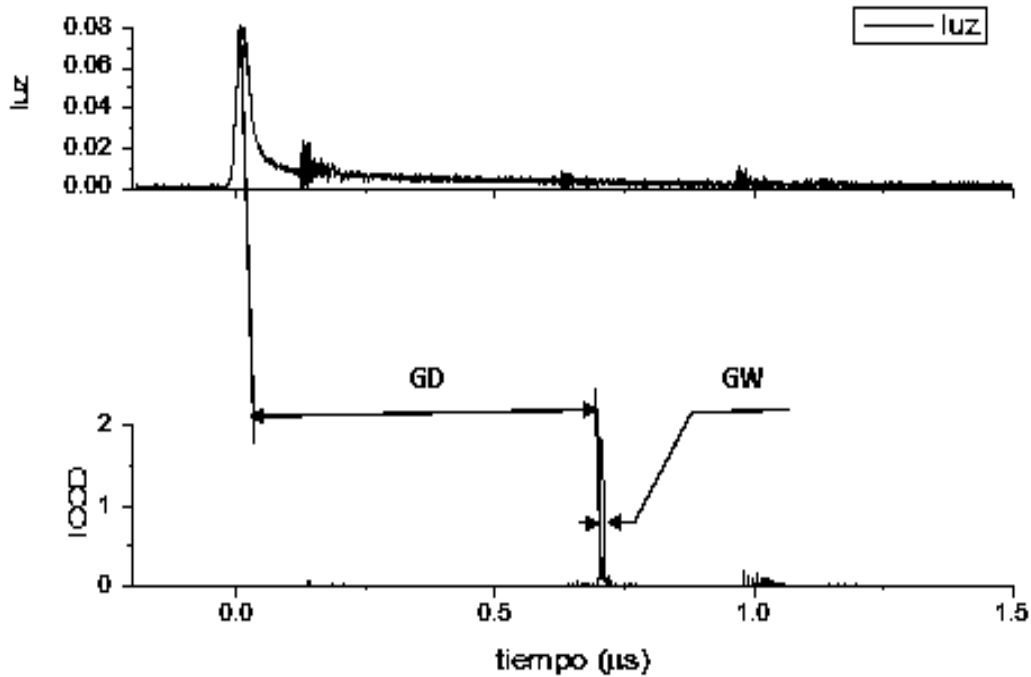


Figura 15. Representación gráfica de los parámetros temporales GD y GW.

Las imágenes de Fotografía de sombras necesitan estar acompañadas por un posprocesamiento conocido como restado de fondo, para mejorar su calidad de contraste. Este proceso consiste en obtener una imagen de la proyección del láser continuo sobre la pantalla, sin que se haya formado plasma. La imagen resultante se muestra en la Figura 16. Esta imagen se sustrae a las obtenidas con la evolución del plasma para generar un mejor contraste. Siempre se garantizó que el fondo y las imágenes con plasma compartieran el mismo GW.

Realizado el procedimiento de restado de fondo, se obtuvo el conjunto de imágenes de fotografía de sombras características de la evolución temporal del perfil de los plasmas, correspondientes a las configuraciones LA y SD-LA. Los parámetros GD y GW fueron variándose siempre tratando de obtener la mejor calidad de imagen posible. Además, con el fin de mantener una resolución temporal razonable se aplicó el criterio de utilizar un GW menor o igual al 5 % de la diferencia entre dos GD consecutivos. Para cada GW se adquirieron 15 acumulaciones y siempre fue mantenida la ganancia de la cámara en un valor de 255, valor máximo posible para la ganancia.

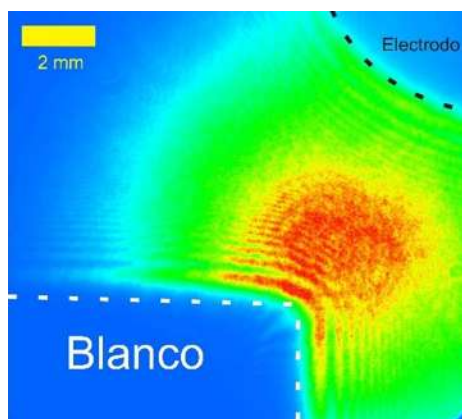


Figura 16. Imagen de fondo empleado en las secuencias de fotografía de sombras.

3.2.1 Especificaciones de la cámara ICCD

La cámara CCD intensificada PI-MAX de Princeton Instruments está diseñada para uso general en aplicaciones de imagen macro y microscopía. Es ideal para mediciones que involucran mediciones de luz ultra baja, o mediciones de efectos transitorios. PI-MAX utiliza un intensificador de imagen de placa de microcanal enfocado por proximidad. Sus intensificadores pueden activarse en aproximadamente 2 ns con una alta velocidad de señal de encendido y apagado. La matriz CCD proporciona un dispositivo de lectura de alto rango dinámico y bajo nivel de ruido que ofrece la opción de obtener imágenes con diferentes tasas de píxeles. Los datos adquiridos por la cámara se envían a la computadora para su procesamiento y visualización. La computadora controla tanto la configuración del sistema como la adquisición de datos a través del software [73].

El intensificador es un módulo montado permanentemente en la parte frontal del CCD y fusionado a un haz de fibra óptica. Funciona como un obturador muy rápido y como un medio de ganancia. El intensificador es un tubo de vacío de alto voltaje. Hay cuatro entradas, la tensión del fotocátodo, la placa de microcanal de la superficie frontal, la placa de microcanal de la superficie posterior y la pantalla fosforescente. El intensificador no es tan robusto como el CCD y puede dañarse permanentemente por el exceso de exposición a fuentes de luz brillante. El CCD no

difiere significativamente de un CCD normal, no intensificado, con una ventana de fibra óptica, excepto que tiene un obturador electrónico (el intensificador) unido permanentemente a su superficie. De lo contrario, se aplican todos los puntos operativos de un CCD normal, como la corriente oscura, el ruido de lectura, los parámetros de agrupación, etc. La ganancia electrónica de un intensificador de imagen puede ser tan alta como 10.000. Esto permite amplificar una señal óptica débil sobre el ruido de lectura del CCD. Debido a esta ganancia, es posible detectar la señal de un único fotoelectrón que abandona el fotocátodo. Esta alta ganancia es particularmente útil para arreglos de CCD que operan a altas tasas de pixeles donde el ruido de lectura es mayor. También es útil para detectar señales muy débiles cuando se trabaja con un corto tiempo de exposición.

El microcanal tiene un rango de respuesta desde el infrarrojo al ultravioleta y una precisión geométrica lineal. Una ventana en la parte frontal del detector sella el intensificador y al arreglo CCD en una cámara integrada que está presurizada con aire limpio y seco hasta aproximadamente 1 atmósfera. El controlador suministra la alimentación al intensificador. El PI-MAX no requiere una fuente de alimentación externa de alto voltaje o un pulsador de compuerta de alto voltaje. Para que los fotoelectrones emitidos se aceleren en el microcanal debe estar polarizado en ON. En las cámaras intensificadas convencionales, el microcanal está activado continuamente. Sin embargo, en el PI-MAX, el microcanal está desactivado hasta justo antes de que el fotocátodo se active. El microcanal va a estar en ON hasta que el fotocátodo se polarice en OFF [73].

3.2.2 Especificaciones del generador de retraso

El modelo de generador de retraso utilizado ofrece funciones de sincronización, retardo, activación, pulsos y sincronización de múltiples canales con una resolución de 250 ps. Además, proporciona retrasos y anchos precisos con una resolución de 250 ps para tiempos de hasta 1000 segundos. En la Tabla 2 se muestran otras especificaciones de este dispositivo.

Tabla 2. Especificaciones del generador de retrasos [74].

Retardo de inhibición de pulso	120 ns
Retardo de inhibición	50 ns

Resolución del sistema de salida del disparo	10 mV
Máximo voltaje de entrada para el sistema de salida del disparo	60 V
Impedancia del sistema de salida de la compuerta	1 MΩ
Resolución del sistema de salida de la compuerta	10 mV
Conexiones	USB/RS232
Canales para compuertas/disparos	Ópticos/eléctricos

3.3 Fotografía rápida

En la configuración que se basó la técnica de fotografía rápida se utilizó una lente para formar una imagen de la radiación emitida por el plasma en el fotocátodo de la cámara ICCD. La cámara fue ubicada de forma perpendicular al plano descrito por el eje del electrodo y la dirección de incidencia del láser como se muestra en la Figura 17. Para formar una imagen real sin aumento se empleó una lente de cuarzo de 10 cm de distancia focal f . Las distancias s_0 entre la pluma del plasma y la lente y s_i entre la lente y la cámara ICCD, se fijaron a 20 cm, donde $s_0 = s_i = 2f$. El material de la lente se justifica porque el cuarzo es transparente a la radiación electromagnética en todo el espectro que emiten los plasmas estudiados.

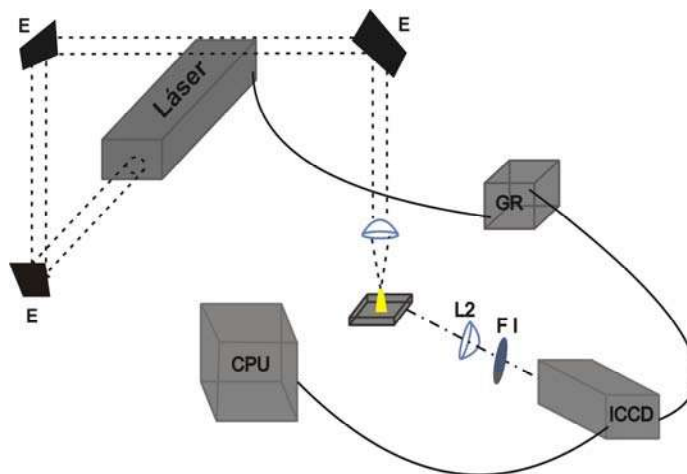


Figura 17. Arreglo experimental de la técnica Fotografía rápida. L2: lente. GR: generador de retraso. E: espejo. FI: filtro interferencial.

Fueron obtenidas imágenes que captaron, primeramente toda la radiación emitida por los plasmas durante su evolución temporal. Además, con el objetivo de discriminar entre las especies componentes de los plasmas formados, se colocaron frente a la ICCD filtros interferenciales. Los filtros atenúan toda radiación incidente menos la ubicada en un rango pequeño de longitud de onda. Se utilizaron tres filtros diferentes, el primero, centrado en 307.1 nm, que fue utilizado para estudiar la evolución temporal de la distribución espacial de las especies neutras (Al I) que componen el plasma de ablación. Este filtro se emplea porque las especies de Al I tienen una línea espectroscópica intensa ubicada en 308 nm, como se muestra en la Figura 18.

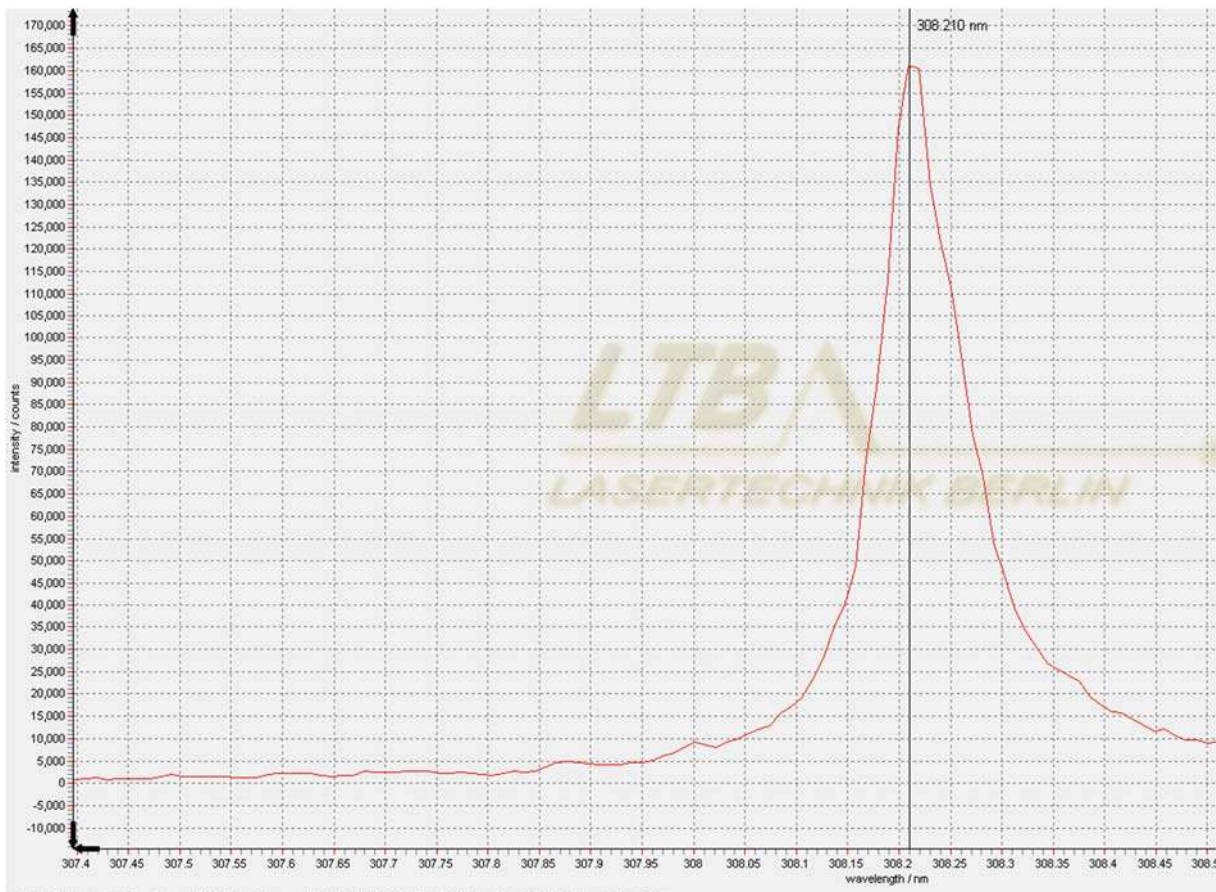


Figura 18. Línea de Al I en espectro de LIBS.

El segundo, centrado en 700 nm, se utilizó para caracterizar la evolución en el tiempo de la distribución de especies iónicas (Al II) presentes en el plasma de ablación. El último filtro

interferencial tiene su centro en 500 nm de longitud de onda, con este se estableció la presencia de especies iónicas componentes de la atmósfera (N II) tanto en el plasma de ablación como en el plasma de la descarga eléctrica. Al igual que en el caso de las especies de Al I, se pueden identificar en el espectro de LIBS, líneas espectrales asociadas a transiciones energéticas de las especies de Al II y N II, ubicadas en 704 nm y 500 nm respectivamente. Las líneas mencionadas se muestran en las Figuras 19 y 20.

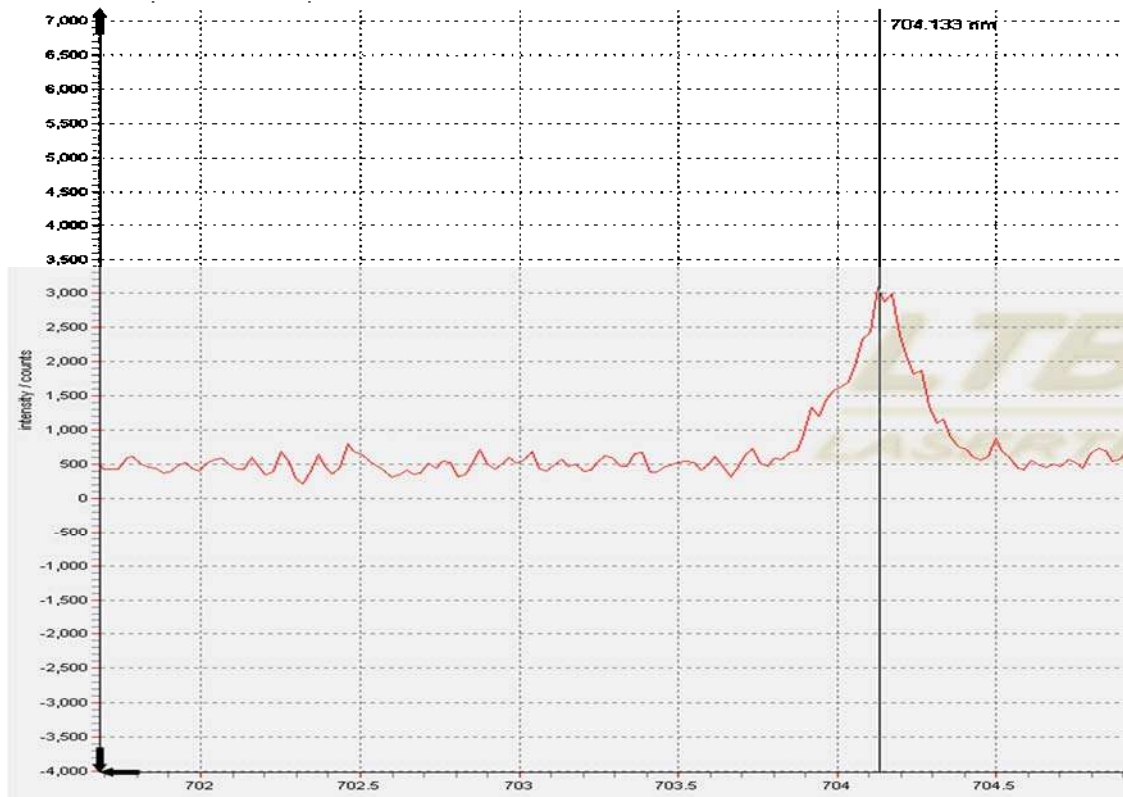


Figura 19. Línea de Al II en el espectro de LIBS.

A fin de comparar el comportamiento de las especies en los plasmas generados por las configuraciones LA y SD-LA, se aplica la metodología anteriormente descrita, en ambos casos. Se estudian diferentes tiempos en la evolución de los plasmas controlando el GD y el GW con el generador de retraso. La secuencia se obtuvo generando imágenes únicas de la pluma del plasma, para cada tiempo, sin acumular. Se estudiaron tiempos anteriores a la descarga eléctrica, durante el período de duración de la descarga eléctrica y tiempos alejados de la finalización de la descarga eléctrica, hasta que toda la radiación se atenuó por completo. El GW fue cambiado para los diferentes GD para obtener imágenes con buen contraste. Una buena resolución temporal fue

lograda mediante el uso del mismo criterio que el empleado para la técnica de fotografía de sombras. Debido a la atenuación causada por los filtros, la cámara se usó con la ganancia máxima de 255 cuando estos se empleaban y en su ausencia se colocó la ganancia en 0 para proteger el equipo de la saturación.

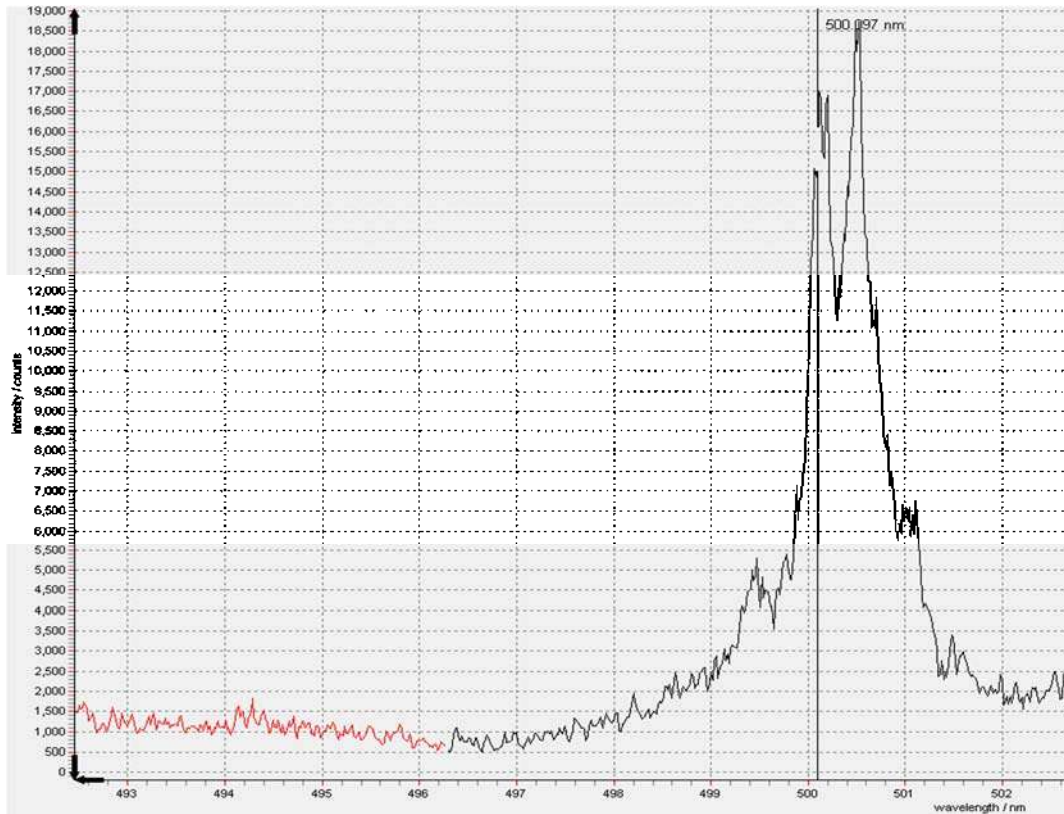


Figura 20. Línea de N II en espectro de LIBS.

3.3.1 Filtro de 307.1 nm

Se utilizó para monitorear las especies de Al I, un filtro marca CVI Laser Optics. Este se encuentra centrado en $307.1 \pm 0,2 \times \text{FWHM}$ nm donde el $\text{FWHM} = 10 \pm 2$ nm. En la Tabla 3 se muestran otras propiedades del filtro empleado [75]

Tabla 3. Especificaciones del filtro pasa-banda de 307.1 nm.

Tolerancia del ancho de banda	20% del FWHM
Rango de bloqueo	Desde los rayos-X a 1200 nm

Tpeak mínimo	20 %
Montura	Anillo de aluminio anodizado negro

3.3.2 Filtro de 700 nm

El filtro utilizado para monitorear las especies de AL II es marca Thorlabs. Está centrado en 700 ± 2 nm y tiene un ancho a la mitad del pico, FWHM de 10 ± 2 nm. Otras propiedades del filtro se muestran en la Tabla 4 [76]

Tabla 4. Especificaciones del filtro pasa-banda de 700 nm.

Transmisión mínima	50 %
Rango de bloqueo	200 nm-1200 nm
Rango de temperatura de operación	-50°C-80°C
Temperatura óptima de operación	23°C

3.3.3 Filtro de 500 nm

El filtro empleado para monitorear las especies de N II está centrado en $500\pm 0.2 \times \text{FWHM}$ nm y su $\text{FWHM}=10\pm 2$ nm. Otras especificaciones de este filtro se encuentran en la Tabla 5 [75].

Tabla 5. Especificaciones del filtro pasa-banda de 500 nm.

Espesor de tolerancia	6.35 mm (nominal)
Tolerancia del ancho de banda	20 % del FWHM
Mínimo de bloqueo	De los rayos-X a 1200 nm
Montura	Anillo de aluminio anodizado negro

3.3.4 Normalización de las imágenes

Las imágenes de fotografía rápida, dependiendo del GD de la imagen y de si se usa o no filtro interferencial, fueron tomadas variando la ganancia y el GW. Los diferentes parámetros empleados implicaron diferentes relaciones en las matrices de intensidades de las imágenes. Por ejemplo, si se toma como referencia un pixel y se emplea una ganancia de 0 y otra de 255, a ganancia mínima el pixel va a registrar una menor intensidad que si se emplea la ganancia máxima. Además, si se utiliza un GW cinco veces mayor, el pixel va a estar expuesto un tiempo cinco veces mayor a la radiación y por tanto va a registrar una intensidad cinco veces mayor. Por

esta razón fue necesario normalizar las matrices de intensidades obtenidas con la técnica de fotografía rápida. En las Tablas 6 y 7 se muestran los parámetros de GD, GW y ganancia para cada caso donde se emplearon filtros o no.

Tabla 6. GW para los diferentes GD y técnicas.

GD	GW (Sin filtro)	GW (307.1 nm)	GW (700 nm)	GW (500 nm)
100 ns – 1 μ s	6 ns	10 ns	10 ns	10 ns
1 μ s – 50 μ s	300 ns	300 ns	300 ns	300 ns

Tabla 7. Ganancia para las diferentes técnicas.

GD	Ganancia (Sin filtro)	Ganancia (307.1 nm)	Ganancia (700 nm)	Ganancia (500 nm)
100 ns - 1 μ s	0	255	255	255
1 μ s – 50 μ s	255	255	255	255

El factor de escalamiento por el que se debe multiplicar una imagen obtenida con una ganancia de 0 para llevarla a la misma escala de otra tomada con una ganancia de 255, fue calculado con el software Matlab. Se determinó el cociente pixel a pixel de las matrices de intensidades. Después se obtuvo el promedio de los cocientes calculados y este fue considerado el factor de escalamiento. El factor de escalamiento para normalizar una imagen obtenida con 0 de ganancia, a otra obtenida con 255 de ganancia y que compartían igual GW tuvo un valor de 55. En el caso de imágenes captadas con diferentes GW, se dividió la imagen de mayor GW por el cociente entre estos. Por ejemplo, una imagen tomada con un GW de 10 ns para normalizarla con otra tomada con un GW de 2 ns fue dividida por 5.

3.4 Interferometría

La técnica de interferometría se aplicó para estudiar los cambios en el tiempo de la densidad de especies neutras (n_0) y de la densidad de electrones (n_e) en los plasmas. Se debían calcular los valores de dos variables independientes, por lo que fueron necesarias dos ecuaciones independientes. Para obtener las ecuaciones necesarias se usó la expresión (2.71). Como es posible apreciar en la Figura 21, se repitió el mismo experimento con dos láseres de longitudes

de onda diferentes (láser verde de $\lambda_1 = 532$ nm y láser rojo de $\lambda_2 = 664$ nm). Con los valores asociados a las longitudes de onda de los dos láseres se conformó el sistema de ecuaciones que se muestra a continuación

$$\frac{\Delta\phi_1(t)\lambda_1}{2\pi L(t)} + (\eta_{aire} - 1) = 2\pi(\alpha_{01}n_0(t) + \alpha_{e1}n_e(t)), \quad (3.4)$$

$$\frac{\Delta\phi_2(t)\lambda_2}{2\pi L(t)} + (\eta_{aire} - 1) = 2\pi(\alpha_{02}n_0(t) + \alpha_{e2}n_e(t)). \quad (3.5)$$

Donde los subíndices indican los valores asociados a cada una de las longitudes de onda. Los parámetros $\Delta\phi_i(t)$ y $L(t)$ se obtuvieron experimentalmente, para cada uno de los tiempos que se analizaron. Por otro lado α_{0i} y α_{ei} se calcularon, dependiendo de la longitud de onda, empleando las expresiones (2.72) y (2.73). Las soluciones del sistema de ecuaciones mostrado suministraron los valores de n_0 y n_e para cada tiempo analizado. Los experimentos se repitieron con las dos configuraciones a fin de compararlas. Obteniéndose la influencia de la descarga eléctrica sobre los parámetros n_0 y n_e .

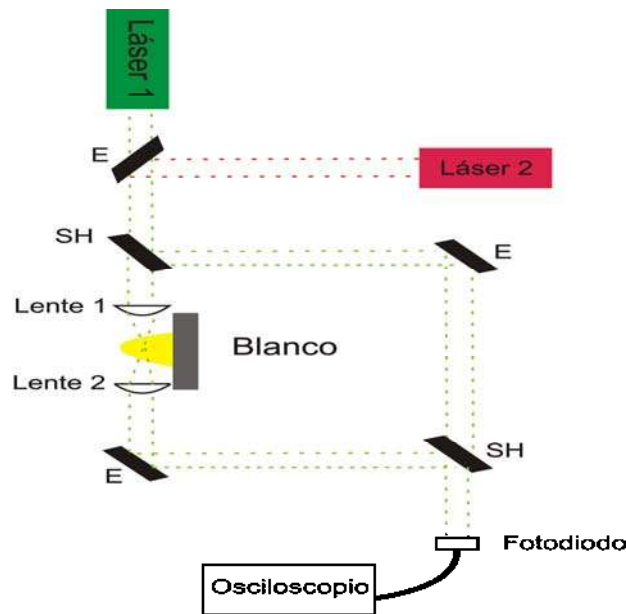
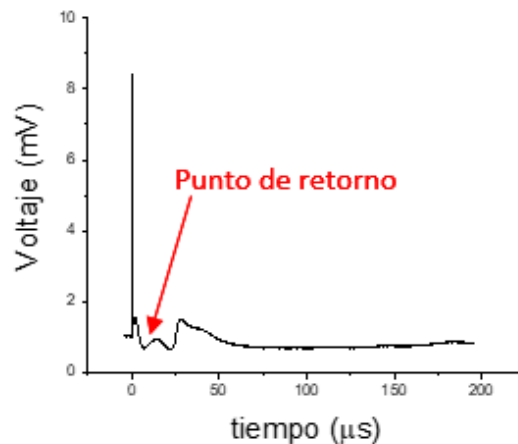


Figura 21.. Esquema del arreglo experimental empleado. Interferómetro Mach-Zehnder. E: espejo. SH: separador de haz.

Se propuso realizar un estudio con alta resolución espacial de las variables caracterizando un pequeño volumen del plasma. Para lograr lo anterior fue enfocado el brazo del interferómetro,

que lo atravesaba el plasma, sobre un volumen puntual de la pluma como se muestra en la Figura 21. Para enfocar el haz se utilizó una lente plana convexa (Lente 1) de vidrio BK7 con distancia focal 10 cm. Para recuperar el diámetro de la sección transversal del haz colimado se usó una segunda lente (Lente 2) de vidrio BK7, también con distancia focal 10 cm. A la salida del interferómetro se ubicó un fotodiodo conectado a un osciloscopio marca Tektronix modelo DPO4104B, para monitorear las variaciones del patrón de interferencia ocasionadas por la expansión de la pluma del plasma. En la Figura 22 se muestra una señal típica, obtenida con el osciloscopio, generada por la interacción del interferómetro con la expansión del plasma.

Son notables las crestas y los valles en la gráfica de la Figura 22, cada cresta representa un punto por el que pasa una línea intensa del patrón de interferencia y cada valle es generado por el paso de una línea oscura. Un punto característico de estas gráficas es el conocido como punto de



retorno, también mostrado en la Figura 22.

Figura 22. Lectura típica de osciloscopio al registrar los cambios en el patrón de interferencia ocasionado por la evolución de la pluma del plasma.

El punto de retorno indica el momento en que las franjas se regresan a su punto inicial debido a una disminución en el cambio de fase. En este punto las líneas del interferómetro cambian el sentido de su movimiento y si estaban dilatándose comienzan a contraerse en sí mismas o viceversa. Se trabajó con un láser y después con el otro. Obteniéndose las lecturas de

osciloscopio necesarias para las dos configuraciones, LA y SD-LA, para un láser. Posteriormente se montó el experimento para el otro láser y se obtuvieron las correspondientes lecturas del osciloscopio. Terminado el proceso para ambos láseres se generaron las imágenes de fotografía de sombras de las dos configuraciones en cuestión. Para desarrollar la técnica de fotografía de sombras fue usado el mismo láser de diodo de luz verde (532 nm) con una potencia de 50 mW. El motivo de usar este láser siempre que fue necesario desarrollar la técnica de fotografía de sombras, es porque se obtienen imágenes de mucho contraste por su gran intensidad.

3.4.1 Especificaciones del osciloscopio

El osciloscopio utilizado en esta parte del trabajo es de la marca Tektronix y del modelo DPO4104B. Este modelo es un osciloscopio digital de banco de 1 GHz. Con velocidad de muestreo de 5 GS/s y longitud de registro de 10 megapíxeles. Además cuenta con conexiones USB/LAN, display a color, con tecnología de fósforo digital. Una imagen del equipo se muestra en la Figura 23 [77].



Figura 23. Modelo de osciloscopio empleado en las mediciones de interferometría.

3.4.2 Relación entre diferencia de fase y densidades electrónicas

El cambio de fase $\Delta\phi(t)$ es un parámetro que va evolucionando en el tiempo. En cada instante seleccionado se obtuvo la fase temporal $\phi_\tau(t)$, que se definió como la constante de fase de la expresión (2.55), para cada instante de tiempo después de producirse el pulso del láser de Nd YAG. Además, es necesaria la fase de referencia ϕ_{ref} que se define como la constante de fase

de la expresión (2.55) antes ocurrir el pulso del láser. Con estos dos parámetros se calculó $\Delta\phi(t)$ como

$$\Delta\phi(t) = \phi_{\tau}(t) - \phi_{ref}. \quad (3.6)$$

Para determinar ϕ_{ref} primero se obtuvo I_1 e I_2 , o sea, las intensidades de cada uno de los brazos del interferómetro Mach-Zehnder. Estas intensidades se calcularon promediando los valores registrados por el osciloscopio, del punto $t=0$ en adelante, cuando se cubría uno de los brazos del interferómetro. El interferómetro en este caso marcó registros como el que se muestra en la Figura 24. Es apreciable la forma aproximadamente constante en el tiempo de la lectura, pues al no existir patrón de interferencia, la formación del plasma no provoca variación alguna en el patrón de intensidades detectado por el fotodiodo.

Para hacer aplicable la expresión (2.55) es necesario determinar el valor I_{ref} , que se obtiene promediando los valores de intensidad de la radiación, antes del pulso del láser. Una lectura típica del osciloscopio se muestra en la Figura 25. Teniendo todos los parámetros necesarios es posible calcular ϕ_{ref} por la expresión

$$\phi_{ref} = \cos^{-1} \frac{I_{ref} - I_1 - I_2}{2\sqrt{I_1 I_2}}. \quad (3.7)$$

El otro parámetro determinante en la diferencia de fase $\Delta\phi(t)$ es la fase temporal ϕ_{τ} que fue obtenida, al igual que para ϕ_{ref} , aplicando la expresión (2.55). En este caso se tomaron las crestas y valles de las lecturas del interferómetro como los momentos donde la fase temporal ϕ_{τ} debe ser un múltiplo de 2π (cresta de intensidad) o un múltiplo de π (valle de intensidad).

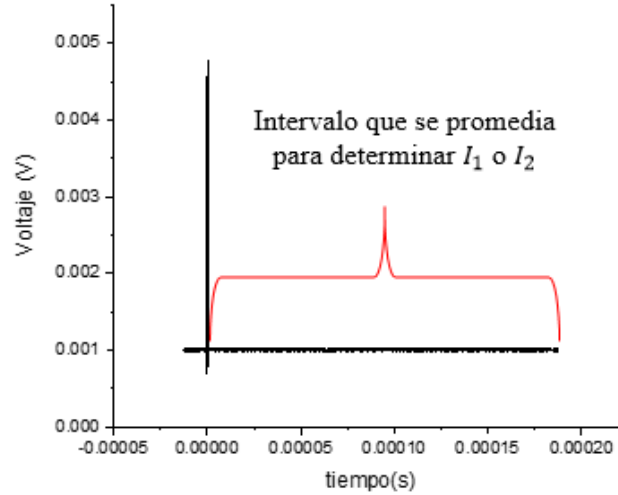


Figura 24. Lectura del osciloscopio sin patrón de interferencia.

Fijados los instantes de tiempo donde ϕ_{τ} tendrá valores de múltiplos enteros de π se realiza un ajuste a la expresión (2.55), garantizando que entre la fase temporal de una cresta $\phi_{\tau\text{cresta}}$ y la fase temporal del valle siguiente $\phi_{\tau\text{valle}}$ exista una diferencia de $\phi_{\tau\text{valle}} - \phi_{\tau\text{cresta}} = \pi$ como se muestra en la Figura 25. Realizando el ajuste descrito se obtuvieron los valores de $I(t)$ para cada intervalo entre crestas y valles. Los valores de $\phi_{\tau}(t)$ para cada instante de tiempo seleccionado se calcularon con la expresión (2.55) aplicándosele un despeje de la forma

$$\phi_{\tau(t)} = \cos^{-1} \frac{I(t) - I_1 - I_2}{2\sqrt{I_1 I_2}}, \quad (3.8)$$

donde $I(t)$ es la lectura de intensidad captada por el osciloscopio en el instante de tiempo t donde se desea calcular la $\phi_{\tau(t)}$ y los parámetros I_1 e I_2 son los mismos que los empleados para calcular ϕ_{ref} .

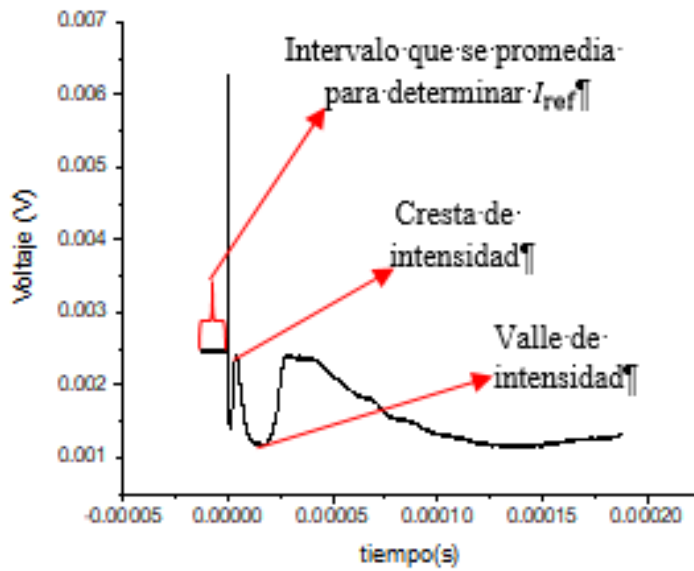
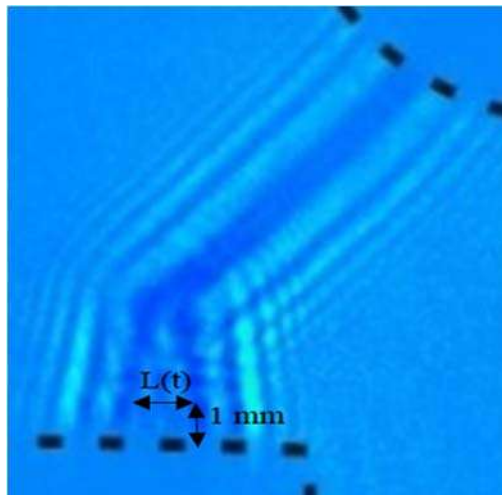


Figura 25. Regiones de interés de una lectura de osciloscopio vinculada a la expansión del plasma.

3.4.3 Determinación de la longitud del plasma $L(t)$

Para determinar experimentalmente la longitud del plasma $L(t)$, se utilizaron las imágenes de fotografía de sombras obtenidas al finalizar todas las lecturas del osciloscopio. Para cada tiempo



seleccionado fue medida $L(t)$, a la altura correspondiente sobre el blanco de aluminio, desde un extremo de la pluma del plasma al otro extremo de forma paralela a la superficie del blanco, como se muestra en la Figura 26.

Figura 26. Longitud del plasma $L(t)$ para un tiempo de 300 ns de vida del plasma a una altura de 1mm sobre la superficie del blanco.

3.5 Gráfica de Saha-Boltzmann

Para obtener la temperatura de los plasmas se supuso que en el plasma existía ETL y se aplicaron las relaciones descritas en el apartado 2.2 del capítulo anterior. El método aplicado se basó en las ecuaciones de Saha-Boltzmann, para desarrollar un proceso iterativo donde el parámetro refinado fue la temperatura. Las ecuaciones también dependían de la densidad electrónica n_e . Para calcular este parámetro, se empleó su relación con el ensanchamiento de Stark $\Delta\lambda_{Stark}$, descrita en el capítulo anterior (ecuación 2.38). En el caso del plasma de ablación, fue obtenida experimentalmente, la evolución temporal de las intensidades de las líneas de emisión de especies minoritarias en la muestra (magnesio). Se tomaron espectros de una pequeña región de la pluma del plasma, a diferentes retrasos empleando un espectrómetro Czerny-Turner. La descarga se estudió desde tiempos previos a su formación, pero bastante cercanos a su inicio, hasta tiempos donde había desaparecido por completo. Debido a que los componentes principales de la atmósfera son el O_2 y el N_2 , se utilizaron líneas espectrales de estos elementos. Además fue aplicado un ajuste a las ecuaciones de Saha-Boltzmann considerando el medio donde se formaba la descarga como una mezcla de sus dos elementos principales.

3.5.1 Instalación experimental

En la Figura 27 se muestra un esquema de la instalación experimental utilizada para determinar los espectros de emisión del plasma. Para recopilar la radiación de un volumen puntual del plasma se empleó una lente (L) convergente de cuarzo de 10 cm de distancia focal. La lente L se posicionó a 20 cm del lugar donde se formaba la pluma del plasma y a 20 cm de la fibra óptica colectora, para formar una imagen real, sin aumento, sobre el plano perpendicular a la dirección de la fibra como se muestra en la Figura 27. El área de radiación colectada depende de la sección transversal de la fibra óptica. Ese extremo de la fibra óptica se fijó sobre una base móvil, con la que fue posible obtener el mejor enfoque del sistema y lograr el máximo de radiación colectada. Para cada medición se movió la superficie del blanco para garantizar el análisis de una nueva superficie ablacionada.

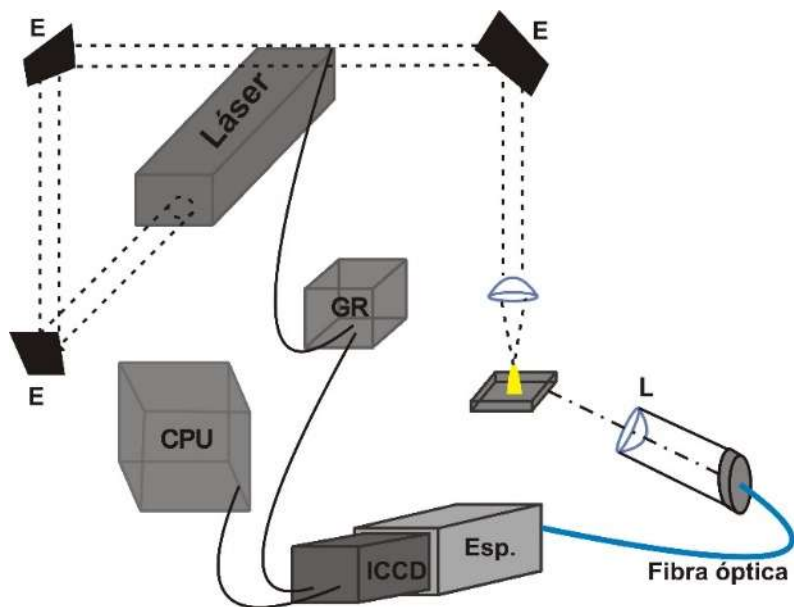


Figura 27. Esquema de la instalación experimental para obtener los espectros de emisión. GR: generador de retraso. L: lente de 10 cm de distancia focal. Esp.: espectrómetro. GR: Generador de retraso. E: espejo.

Para enfocar la luz emitida por el plasma sobre la fibra óptica, se realizó el camino inverso de la luz: Un extremo de la fibra se colocó frente al haz emitido por un láser He:Ne de 532 nm de longitud de onda, modelo 30992, como se muestra en la Figura 28.

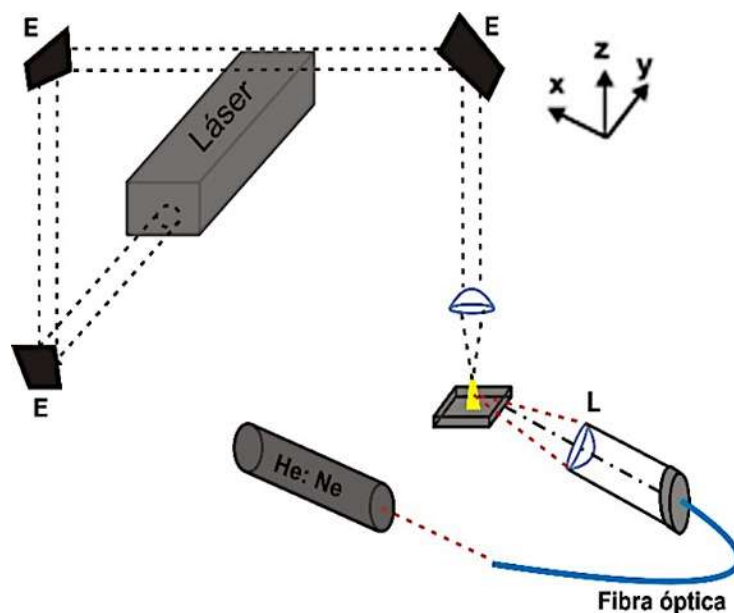


Figura 28. Esquema de la instalación experimental para obtener el camino inverso de la luz. E: espejo. L: lente.

Para captar los espectros se usó un espectrómetro modelo Czerny-Turner marca Acton Research, Spectra Pro 2500, acoplado a la cámara ICCD marca PI-MAX de Princeton Instruments. La evolución temporal del espectro fue obtenida cambiando el GD en el software de la cámara ICCD. Para dispersar la luz se empleó la rejilla con frecuencia de rendijas de 1800 mm^{-1} , la cual presentaba el mayor poder de resolución.

Debido a las características del espectrómetro Czerny-Turner, solamente fue posible captar una zona relativamente pequeña del espectro de emisión. Con el uso la rejilla de 1800 mm^{-1} solamente se pueden registrar un intervalo longitud de onda de aproximadamente 15 nm , como el que se muestra en la Figura 29. El ancho de apertura de la entrada al espectrómetro se fijó en $20 \mu\text{m}$ lo que produjo un ensanchamiento instrumental mínimo de las líneas con un valor de 0.06 nm . Con esta ranura fue posible captar la mayor cantidad de radiación, manteniendo en mínimo el error instrumental y sosteniendo la sensibilidad del espectrómetro. La ganancia de la cámara fue fijada en su máximo de 255.

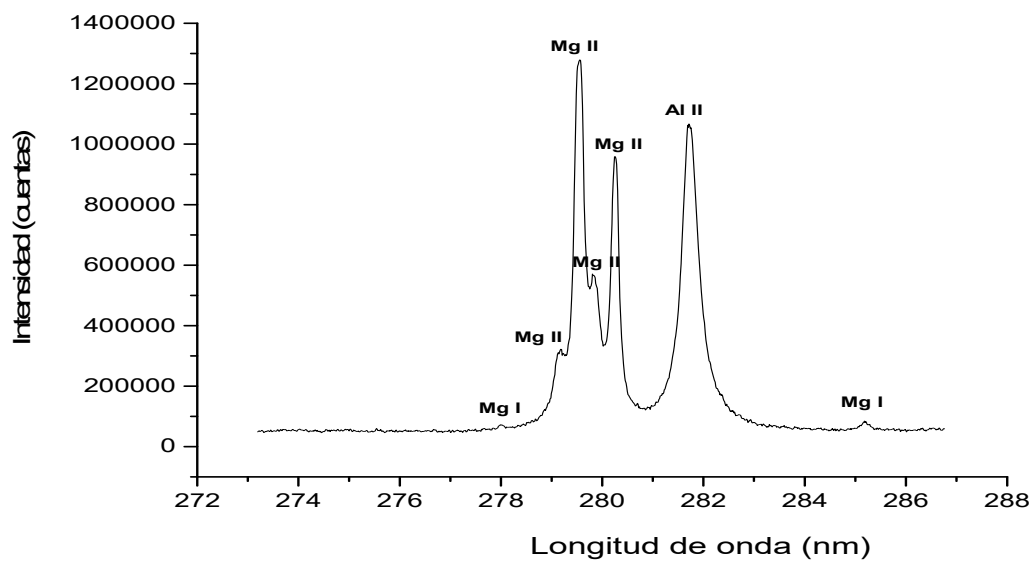
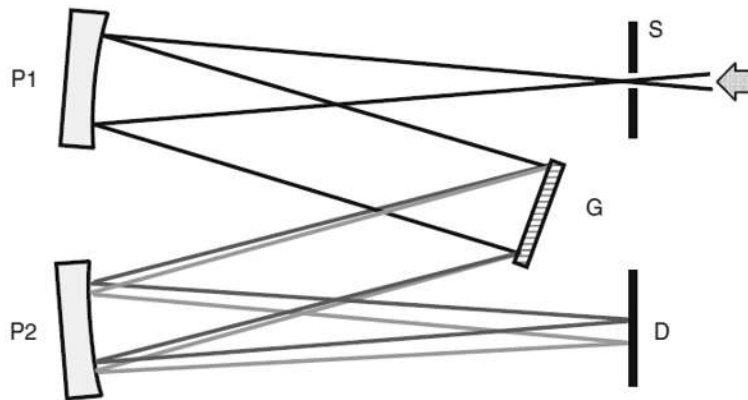


Figura 29. Espectro de emisión del plasma de ablación, centrado en 283 nm, obtenido con el espectrómetro Czerny-Turner.

3.5.2 Espectrómetro Czerny-Turner

Este modelo de espectrómetro es muy usado para la técnica LIBS en la actualidad. Su funcionamiento se basa en el uso de un solo elemento de dispersión, por ejemplo una rejilla de



difracción organizada u holográfica. Una descripción esquemática del funcionamiento de un espectrómetro con este modelo que utiliza una rejilla plana, se muestra en la Figura 30. En esta imagen se aprecia que la radiación que proviene de atravesar la ranura de entrada S del espectrómetro, es interceptada por el espejo esférico P1. Este, colima el haz incidente y redirecciona la luz reflejada sobre la rejilla plana G. La rejilla de difracción dispersa espacialmente los componentes espectrales de la radiación incidente. Como resultado cada componente espectral, que tenga forma de onda plano paralela, abandona la rejilla, propagándose en una pequeña variación en su dirección angular. La radiación dispersada es colectada por un segundo espejo esférico P2 que enfoca los componentes espectrales incidentes, en diferentes posiciones espaciales en un detector multielemento D [4].

-

Figura 30. Esquema del funcionamiento de un espectrómetro modelo Czerny-Turner. Extraído de [4]

Por su diseño los espectrómetros Czerny-Turner son selectores de onda intrínsecamente limitados ya sea en dispersión o en cobertura espectral. Para un detector dado y con su respectiva rejilla de difracción, se observa una pequeña región del espectro con gran resolución o de lo contrario una amplia región del espectro con baja resolución. La poca cobertura espectral, características de la utilización de rejillas con alta frecuencia de ranuras, implica una baja capacidad para captar la emisión de multielementos, debido a la distribución de líneas espectrales, de diversos elementos, a través de todo el espectro. Dicha propiedad del espectrómetro implica un inconveniente para la aplicación de la técnica LIBS, debido a que para

realizar un análisis completo del espectro, se necesitaría la repetición del experimento y la existencia de una muestra homogénea que garantice la repetitividad del análisis. Para análisis en una región más amplia del espectro es recomendado el interferómetro con red echelle [4].

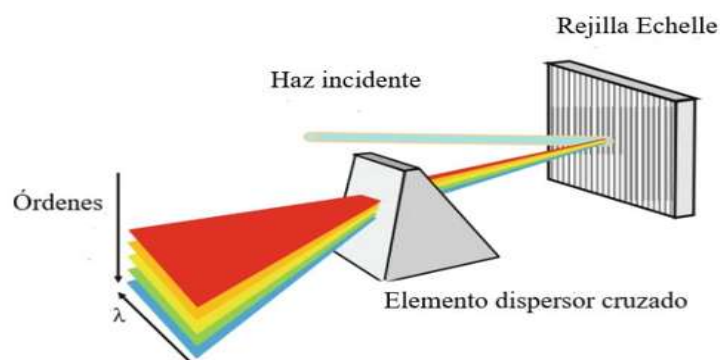
En este trabajo se empleó un espectrómetro Czerny-Turner marca Acton Research, SpectraPro 2500. Este es un monocromador / espectrógrafo con una distancia focal de 500 mm. Incluye, además, un mecanismo de escaneo digital directo de rejilla con capacidades de escaneo de longitud de onda completa. Además de interfaces de computadora RS232 y USB incorporadas, para usar con Software controlador suministrado. En la Tabla 8 se muestran otras especificaciones del espectrómetro utilizado [77].

Tabla 8. Especificaciones del espectrómetro Acton Research, Spectra [77].

Rango de escaneo	0 a 1400 nm
Resolución	0.05 nm en 435.8 nm
Dispersión	1.7 nm /mm (nominal)
Precisión	± 0.2 nm
Tamaño de plano focal	27 mm de largo×14 mm de alto

3.5.3 Espectrómetro Echelle

Los espectrómetros tipo echelle son usados en la espectroscopía LIBS desde la década del 90. Son dispositivos muy compactos que cubren una amplia longitud de onda, normalmente desde 200 nm a 1000 nm y ofrecen un alto poder de resolución. Su funcionamiento se basa en el empleo de dos elementos dispersores, usualmente una rejilla y un prisma, que dispersan la radiación incidente en dos direcciones perpendiculares, como se muestra en la Figura 31. El primer elemento dispersor es conocido como rejilla de echelle, usualmente con una frecuencia de rejilla menor a 300 ranuras por milímetro en el rango del ultravioleta al visible. Además, cuenta con un ángulo de blaze significativamente más grande que los que pueden encontrar en otro tipo



de espectrómetros. Este espectrómetro logra una alta resolución debido a la eficiencia de los parámetros mencionados. Sin embargo, para grandes órdenes, la dispersión lineal está muy marcada, por lo que muchos órdenes sucesivos deben ser empleados para cubrir un amplio rango espectral. Como consecuencia de lo anterior, las longitudes de onda grandes, correspondientes a un orden de difracción dado, se solapan con las longitudes de onda pequeñas correspondientes al orden de difracción más próximo. Para altos órdenes entonces ocurre el múltiple solapamiento de los órdenes superiores.

Figura 31. Esquema de un espectrómetro Echelle.

Para evitar la superposición en el plano focal de imágenes de diferentes líneas espectrales, en los espectrógrafos tipo echelle, se implementa un segundo elemento dispersor cruzado. Para esta función se puede emplear un prisma o una rejilla de difracción, que es ubicada a 90° respecto a la rejilla echelle. De esta forma, órdenes diferentes son ensanchados en la dirección ortogonal respecto a la dirección de dispersión de la rejilla. Esta configuración proporciona una gráfica con una alta resolución bidimensional de las líneas espectrales en función del orden de difracción. La señal proveniente del detector bidimensional, donde el espectro bidimensional (llamado echelograma) es formado, es enviada a una computadora. Con el uso de un software se vinculan las filas de diferentes órdenes para formar el espectro [4].

En este trabajo se empleó un espectrómetro marca ARYELLE 200 con una cámara ICCD acoplada marca iSTAR, como se muestra en la Figura 32



Figura 32. Espectrómetro empleado en el desarrollo experimental.

Algunas propiedades del espectrómetro utilizado se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Propiedades del espectrómetro ARYELLE 200.

Distancia focal	200 mm
Ancho de hendidura	40 μm
Rango de longitud de onda	210 - 800 nm
Poder de resolución espectral	7500
Resolución espectral	28 - 107 pm
Detector	CCD / ICCD 1,024 x 1,024 píxeles, área de imagen de 13 x 13 mm ²

3.5.4 Selección de las líneas de emisión para el Mg

Fue seleccionada una región del espectro donde se observaron líneas de emisión de magnesio. Cuando ocurre una transición energética el fotón emitido puede ser absorbido por otra partícula. La absorción es mucho más probable que ocurra por una especie igual a la que generó la transición energética. Cuando un fotón es absorbido antes que sea detectado se conoce como autoabsorción. Además es más probable que ocurra la autoabsorción para transiciones energéticas resonantes. Una línea autoabsorbida puede mostrar en su pico un notable valle. Emplear una línea autoabsorbida en el método de gráfica de Saha-Boltzmann, implica tener una lectura errónea que represente una fuente de error en los resultados. Por esas razones fueron seleccionadas líneas de especies minoritarias evitando que sean resonantes. En la región del espectro seleccionada debían existir líneas de especies iónicas y neutras, en este caso Mg I y Mg II, para que pudiera aplicarse el proceso iterativo de las ecuaciones de Saha- Boltzmann. El intervalo de longitudes de onda seleccionado fue entre 273 nm y 286 nm, donde existen varias líneas tanto de Mg I como de Mg II las que se muestra en la Figura 29. Los parámetros, de cada línea utilizados, se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Datos característicos de las líneas de emisión utilizadas: λ : longitud de onda. $A_n g_n$: producto de la probabilidad de transición A_n por la degeneración g_n . E_n : energía del nivel superior [66].

Especie	λ (nm)	$A_n g_n$ (10^7s^{-1})	E_n (10^{-19}J)
Mg II	279.6	104	7.10
Mg II	280.3	51.4	7.08
Mg I	278.8	204	0.115
Mg I	285.2	147	6.97

Además fue necesaria la primera energía de ionización E_{∞} , del magnesio, que tiene un valor de $9.59 \cdot 10^{-19}$ J. Para determinar el área debajo de la curva y el ensanchamiento experimental de cada línea, se realizó el ajuste lorentziano de la línea como se muestra en la Figura 33.

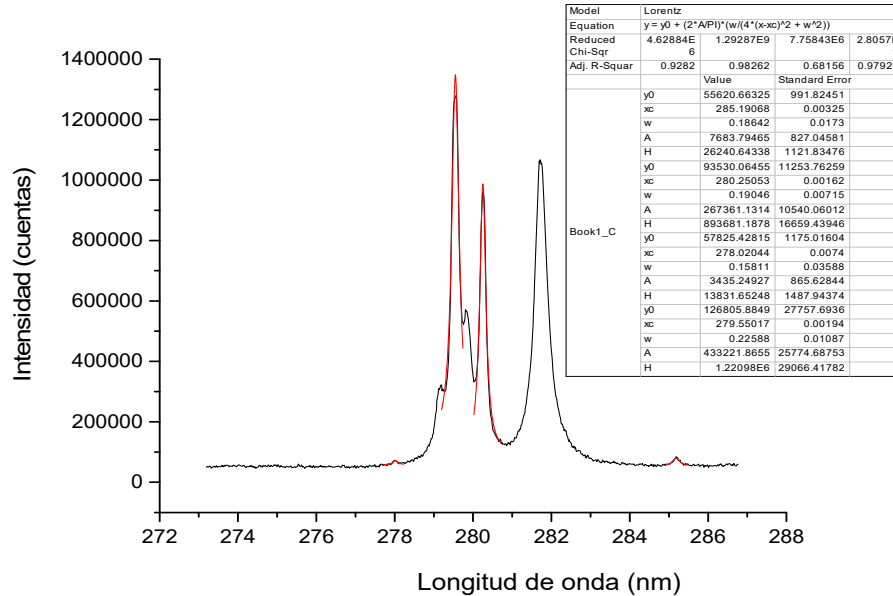


Figura 33. .Ajuste lorentziano a las líneas de emisión.

3.5.5 Descripción del método iterativo

Después de ser obtenidos los datos experimentales (área debajo de la curva y ensanchamiento experimental) y extraídos de la bibliografía los demás datos necesarios, se implementó un código en el lenguaje de programación Fortran 90 para calcular la evolución temporal de la temperatura. En la Figura 34 se muestra un diagrama de flujo que describe el código implementado

Como se muestra en la Figura 34 el primer paso del programa es introducir un valor inicial de temperatura que en todos los casos fue 10,000 K. Con el valor de temperatura se calculan las abscisas y las ordenadas de la gráfica de Saha-Boltzmann, empleando las expresiones (2.36) y (2.37). Para calcular todos los valores necesarios se utilizan los datos de cada línea mostrados en la Tabla 10.

Además es necesario calcular la densidad electrónica n_e , para lo cual se usa la expresión (2.38). Si se despeja n_e en la expresión (2.38) se obtiene

$$n_e = 10^{16} \left(\frac{\Delta\lambda_{exp} - \Delta\lambda_{ins}}{2w(T)} \right), \quad (3.9)$$

donde para cubrir el parámetro $w(T)$, que depende de la temperatura. Debido a que prácticamente se mantiene constante durante las variaciones de temperatura que ocurren en el plasma, se toman los valores que se muestran en la Tabla 11.

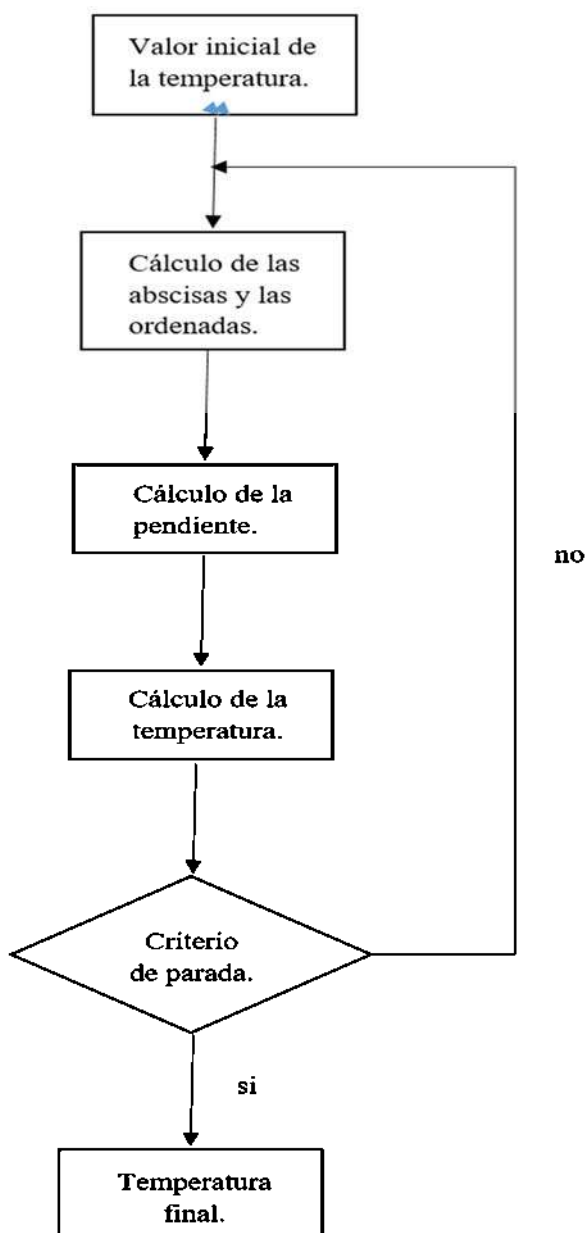


Figura 34. Diagrama de flujo del código implementado.

Tabla 11. Valores utilizados para el parámetro de impacto electrónico $w(T)$ utilizados para cada línea [1,78, 79].

Especie	λ (nm)	$w(T)$ (m)
Mg II	279.6	$1.78 \cdot 10^{-12}$
Mg II	280.3	$1.78 \cdot 10^{-12}$
Mg I	278.8	$8.04 \cdot 10^{-14}$
Mg I	285.2	$8.04 \cdot 10^{-12}$

A continuación se aplica el método de mínimos cuadrados para calcular la pendiente m de la recta, donde se utilizan los valores calculados de la gráfica de Saha-Boltzmann. A partir de la expresión (2.35), teniendo la pendiente de la gráfica de Saha-Boltzmann, es posible calcular la temperatura del plasma por la expresión

$$T = -\frac{1}{mk_B}. \quad (3.10)$$

Con el nuevo valor de temperatura se evalúa el criterio de parada, donde se requiere que la diferencia modular entre el valor inicial de temperatura T_i y el valor recalculado de temperatura, no exceda a un 5 % del valor de T_r o sea

$$\frac{|T_i - T_r|}{T_i} \times 100 \leq 5\%. \quad (3.11)$$

Mientras no se cumpla el criterio de parada el algoritmo continuará repitiéndose, empleando como temperatura inicial la temperatura recalculada. Constituyéndose, de esta forma, el proceso iterativo, que entrega el valor de temperatura del plasma, al cumplirse el criterio de parada.

3.5.6 Gráfica de Saha-Boltzmann aplicada al plasma de descarga

Para cálculo de la evolución temporal de la temperatura del plasma de descarga, se aplicó un método similar al empleado para el plasma de ablación. En este caso se colectó la radiación emitida por la descarga. La fibra óptica se colocó, usando el camino inverso de la luz, de tal manera que solamente incidiera sobre esta, un volumen puntual de la radiación emitida por la descarga eléctrica. El espectro fue centrado en una zona donde existían varias líneas de especies

iónicas, tanto de oxígeno como de hidrógeno. Se obtuvieron los valores experimentales siguiendo la metodología descrita anteriormente y fueron extraídos de la bibliografía los datos necesarios para proceder al cálculo de la temperatura. Como se estaba en presencia del análisis del plasma formado en una muestra que podía considerarse una mezcla, las expresiones utilizadas fueron las descritas en la sección 2.2.5.

3.5.7 Selección de las líneas de emisión para el oxígeno y nitrógeno

Era necesaria una región del espectro en donde coexistieran líneas de O y N. Se seleccionó una región del espectro centrada en 465 nm como se muestra en la Figura 35. Fue imposible encontrar una región del espectro donde coexistieran especies neutras e iónicas de oxígeno y nitrógeno. Por lo que se decidió usar una región donde solamente hubiera líneas iónicas de estos elementos. Los valores de áreas debajo la curva y ancho de la línea se calcularon de la misma forma que el caso anterior. En la Tabla 12 se muestran los datos extraídos de la bibliografía.

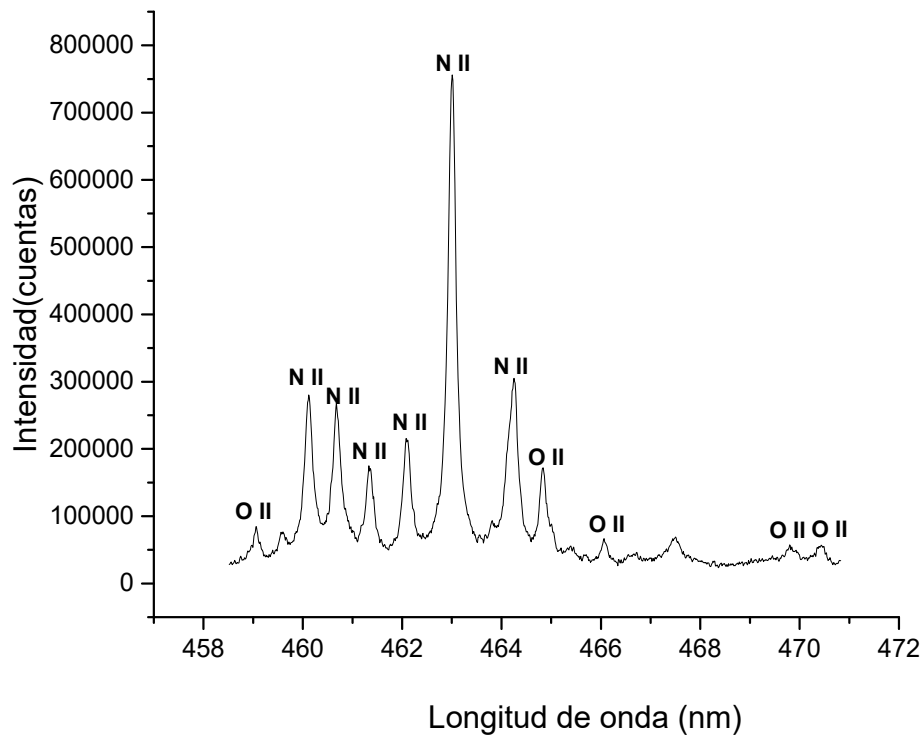


Figura 35. Espectro de emisión obtenido para el estudio de la temperatura de la descarga eléctrica.

Tabla 12. Parámetros característicos de las líneas de emisión de N II y O II extraídos de la bibliografía [66,77].

Especies	λ (nm)	$A_n g_n$ (10^6 s^{-1})	E_n (10^{-18} J)	E_∞ (10^{-18} J)	$w(T)$ (10^{-11} m)
N II	460.1	111	3.39	2.33	3.80
N II	460.7	94.5	3.39	2.33	3.50
N II	461.4	63.8	3.39	2.33	3.00
N II	462.1	90.4	3.39	2.33	3.50
N II	463.1	374	3.39	2.33	3.80
N II	464.3	132	3.39	2.33	3.50
O II	459.1	708	4.54	2.18	2.23
O II	464.9	627	4.09	2.18	2.09
O II	470.1	904	4.11	2.18	1.15

Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos después de aplicar cada una de las técnicas de diagnóstico descritas. En la primera sección se encuentran los resultados correspondientes a las características de la descarga eléctrica. A continuación se muestran los resultados asociados al aumento de la SNR detectado al utilizar la configuración SD-LA. Posteriormente, se reportan los resultados en el orden siguiente: primero fotografía de sombras, segundo fotografía rápida, tercero: interferometría y por último gráfica de Saha-Boltzmann. Después de presentados los resultados de cada técnica de diagnóstico se discuten y se plantean las conclusiones parciales obtenidas de cada análisis. Todo el proceso se enfoca en establecer una comparación entre las configuraciones LA y SD-LA y describir los posibles procesos físicos que den lugar al aumento de la SNR.

4.1 Descarga eléctrica

La longitud del cable coaxial utilizado condiciona las demás variables características de la descarga eléctrica. En este cable el tiempo de tránsito simple es $\tau = 250$ ns; por lo tanto, se obtuvo un pulso de corriente de longitud total $2\tau = 500$ ns en la salida. El RG58 tiene una impedancia característica de 50Ω y por consiguiente, para tener un perfil de pulso cuadrado, R2 fue fijado en ese mismo valor. La Figura 36 muestra los perfiles actuales obtenidos después de la integración en el tiempo de la señal de la bobina Rogowski. El retraso de la descarga se mantuvo a 150 ns respecto al pulso del láser. El retraso de la descarga no fue controlado por ningún dispositivo, el rompimiento ocurría de forma espontánea ya fijados los valores de distancia del electrodo, voltaje de la fuente y energía del láser. La distancia de 6 mm del electrodo al blanco le suministró estabilidad a la descarga, este efecto ya se había estudiado en [21]. En este mismo trabajo se había demostrado que la mayor magnificación de la SNR se obtenía empleando 16 kV de voltaje. Pero a partir de 14 kV el rompimiento de la descarga ocurría sin necesidad de plasma, por lo que se usó un voltaje de 14 kV. Otro resultado obtenido en la investigación mencionada fue que a partir de 20 mJ comenzaba a ser notable el aumento de la SNR para la configuración SD-LA. Además el uso de menor energía hubiese dificultado las mediciones de interferometría por lo pequeño de la pluma del plasma. Con estas condiciones el retraso de la descarga resultó de 150 ns, se aprovechó esta condición para estudiar el efecto de la descarga a un tiempo corto de

retraso, investigación que nunca se ha4bía realizado. La duración de la descarga estuvo influenciada por los estudios de [20] donde se obtuvo que una descarga de duración mayor a 1 μs no influía sobre los parámetros del plasma.

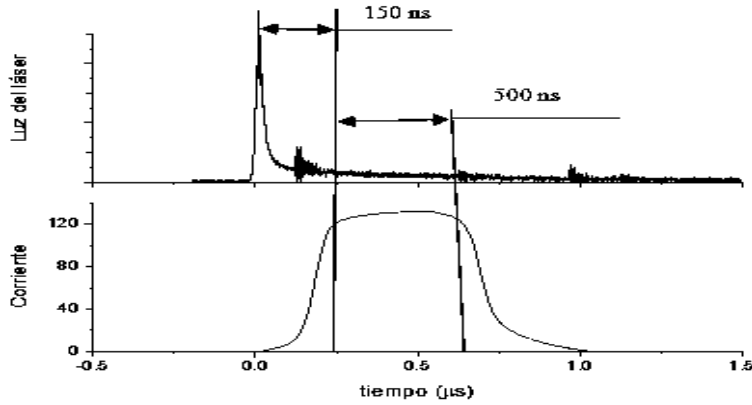


Figura 36. Señal de osciloscopio generada por: Plasma de ablación, imagen superior. Descarga eléctrica, imagen inferior. La señal de la descarga eléctrica fue integrada en el tiempo para obtener la gráfica en amperes.

4.2 Relación Señal a Ruido (SNR)

A continuación, se muestran gráficas relacionadas con el comportamiento a través del tiempo, de la SNR para cuatro líneas de tres especies componentes del plasma de ablación. Dos iónicas: Mg II (280.27 nm), Al II (281.62) y dos neutras correspondientes a la misma especie: Mg I (277.98 nm) y Mg I (285.21 nm). Las gráficas muestran el valor de SNR en diferentes tiempos, para cada técnica, a fin de observar la influencia de descarga eléctrica.

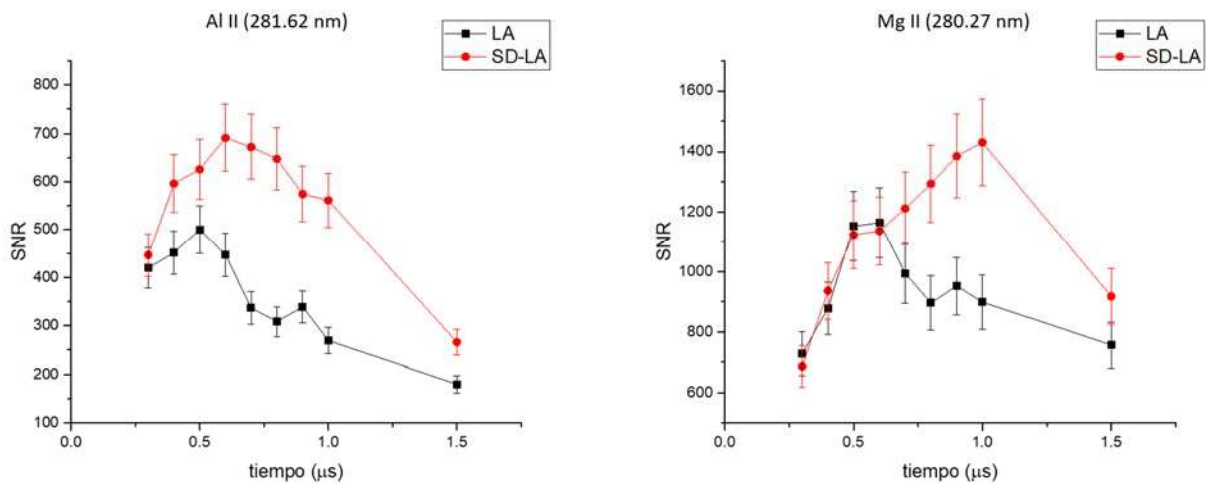


Figura 37. Comportamiento en el tiempo de la SNR para las especies iónicas.

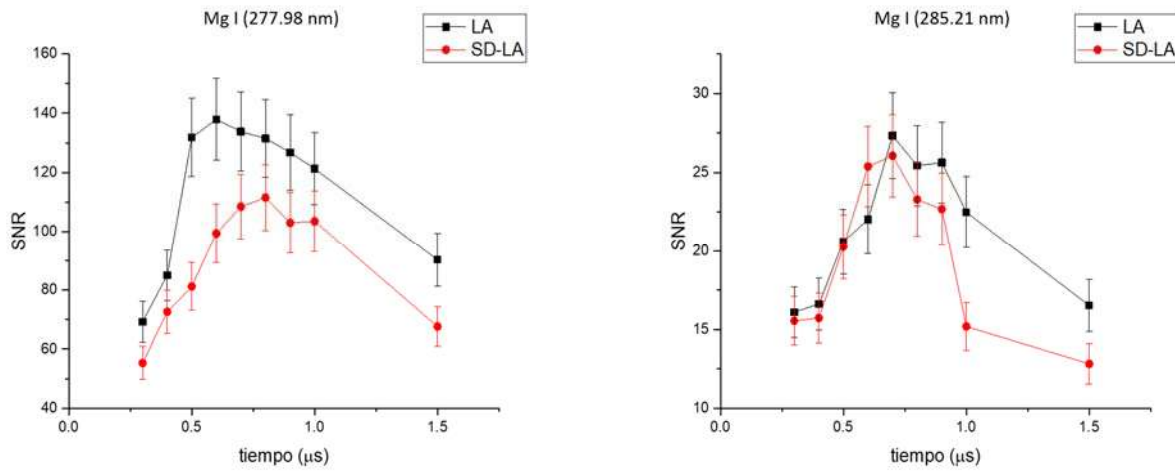


Figura 38. Comportamiento en el tiempo de la SNR para las especies neutras.

En las gráficas mostradas se observa un aumento de la SNR para la configuración SD-LA, solamente en el caso de las especies iónicas. En las líneas estudias era visible un aumento de la altura de las líneas, para la configuración SD-LA, acompañado de un aumento del ruido de fondo. Las líneas neutras, en los tiempos donde ejerce su influencia la descarga eléctrica, son mucho menos intensas que las iónicas. Por lo tanto, el ruido de fondo afecta en más medida al valor de SNR asociado a las especies neutras. En la gráfica correspondiente al elemento mayoritario (Al) se aprecia el aumento de la SNR antes que para la especie asociada al elemento minoritario (Mg). Se puede concluir que la influencia de la descarga sobre la SNR es notable solamente sobre las especies iónicas del plasma. Además, no se obtiene una aumento mayor de la SNR porque el ruido de fondo para la configuración SD-LA también crece.

Por otro lado fue obtenida la integración en tiempo de la SNR. Además, se obtuvo el cociente de los valores asociados a la configuración SD-LA sobre los valores referentes a la configuración LA. Este cociente resulta ser la magnificación de la SNR que genera el uso de la descarga eléctrica. La Tabla 13 muestra los valores de magnificación para las cuatro especies que se analizaron en las Figuras 37 y 38.

Tabla 13. Magnificación para las diferentes especies provocada por la configuración SD-LA..

Especie	Magnificación
---------	---------------

Al II (281.62 nm)	1.66
Mg II (280.27 nm)	1.28
Mg I (277.98 nm)	0.77
Mg I (285.21 nm)	0.88

En la Tabla 13 es posible observar como la magnificación solamente tiene valores mayores a 1 para las especies iónicas, resultados que concuerdan con los trabajos [18, 21]. Los análisis mostrados a continuación se enfocan en explicar el origen de la magnificación registrada.

4.3 Fotografía de sombra

En las figuras siguientes se muestran imágenes de Fotografía de sombras tomadas a diferentes GD para ambas configuraciones.

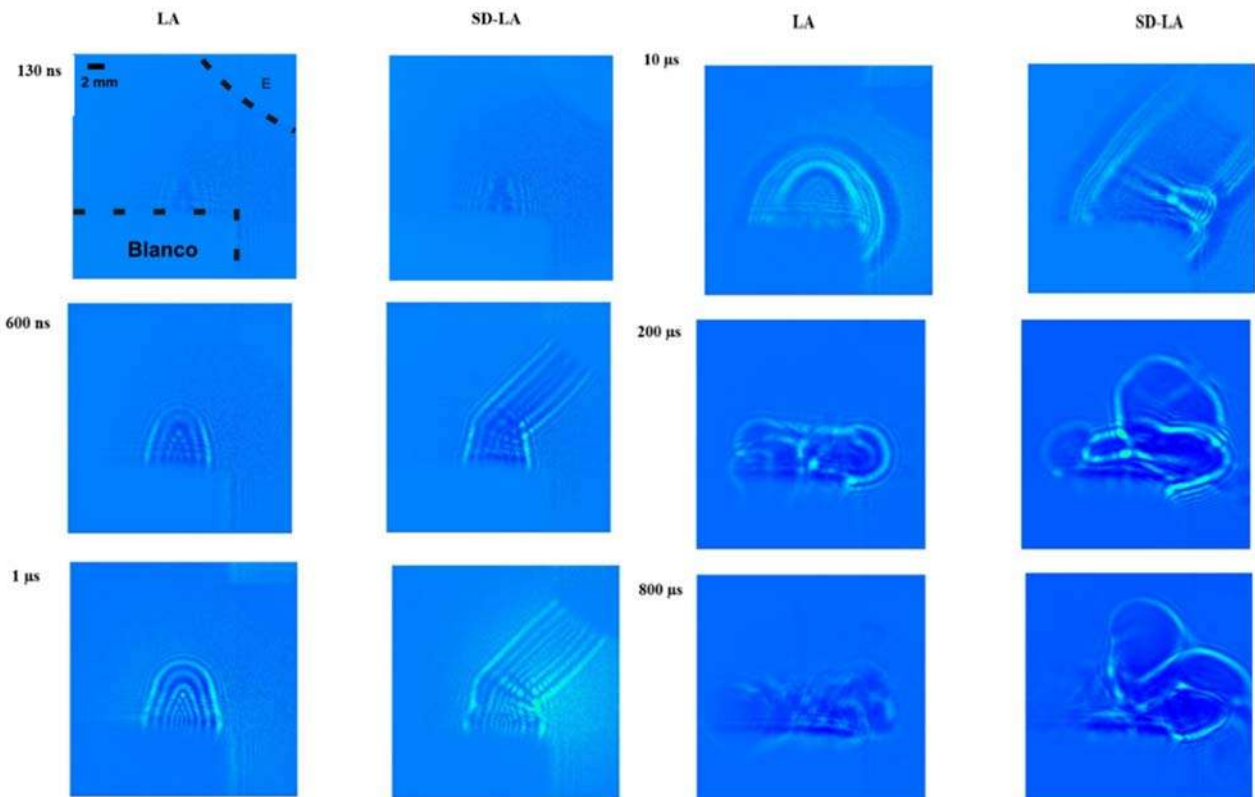


Figura 39. Fotografía de sombras. E: posición del electrodo.

La discusión de los resultados, para la técnica de diagnóstico Fotografía de sombras, se enfoca en la comparación de las imágenes obtenidas para las dos configuraciones: LA y SD-LA. Las conclusiones obtenidas son de carácter cualitativo, debido a que se basan en la observación de las imágenes y en el método comparativo de ambas configuraciones. No se calculan parámetros cuantitativos del plasma, solamente se realiza la descripción de la evolución dinámica del plasma para ambas configuraciones. Las imágenes mostradas son una selección de las secuencias capturadas, se escogieron, sosteniendo el criterio de mostrar la evolución dinámica de los plasmas. Las imágenes desechadas no presentaban un cambio determinante respecto a las que fueron seleccionadas.

Las imágenes pertenecientes al tiempo de 130 ns muestran, para ambas configuraciones, plasmas de ablación muy poco desarrollados. Debido a que aún no ha comenzado a formarse la descarga eléctrica no se observa para la configuración SD-LA, ningún rastro del canal de descarga. Los plasmas de ablación, en ambos casos, son muy parecidos en forma. Describen un perfil semiesférico, teniendo el blanco como base. El gran parecido entre ambos plasmas de ablación es debido a que a 130 ns no ha dado comienzo a la descarga eléctrica por lo que ambos plasmas se comportan como un plasma de ablación típico. Además, observando la similitud de ambos plasmas a este tiempo se ratifica la repetitividad del experimento.

En la imagen siguiente, a 600 ns, es visible la interfase, donde se conectan el plasma de ablación con el canal de descarga. En este instante se puede caracterizar la interacción por el desorden en la zona de interacción de los plasmas. Los otros aspectos de la evolución de los plasmas se mantienen. El perfil del plasma de ablación es semiesférico expandiéndose en sentido radial sobre el plano delimitado por el blanco. La descarga tiene un perfil cilíndrico y está expandiéndose en sentido radial. La imagen a 1 μ s, muestra un plasma de descarga casi inexistente, donde se nota la interfaz de interacción (ver Figura 39). Aunque el plasma de descarga desaparezca, la onda expansiva generada por la formación del canal de descarga va a continuar expandiéndose e influenciando sobre el plasma de ablación. El plasma se encuentra confinado por la expansión del canal de descarga. Este tiene una dirección que se cruza con la dirección de expansión del plasma de ablación, como se muestra en la Figura 40. La dirección de expansión y el perfil del plasma de ablación, para la configuración LA, se mantienen constantes.

Tampoco varía la dirección de propagación del plasma de ablación en las zonas donde no interactúa con la descarga.

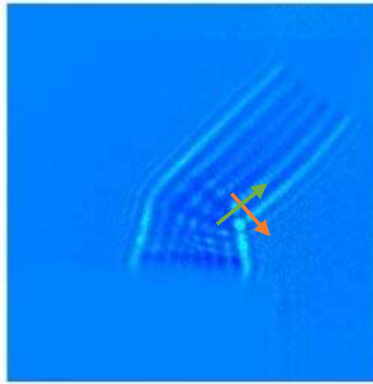


Figura 40. Direcciones de expansión de los plasmas. Flecha naranja: Canal de descarga. Flecha verde: Dirección del plasma de ablación. GD=700 ns.

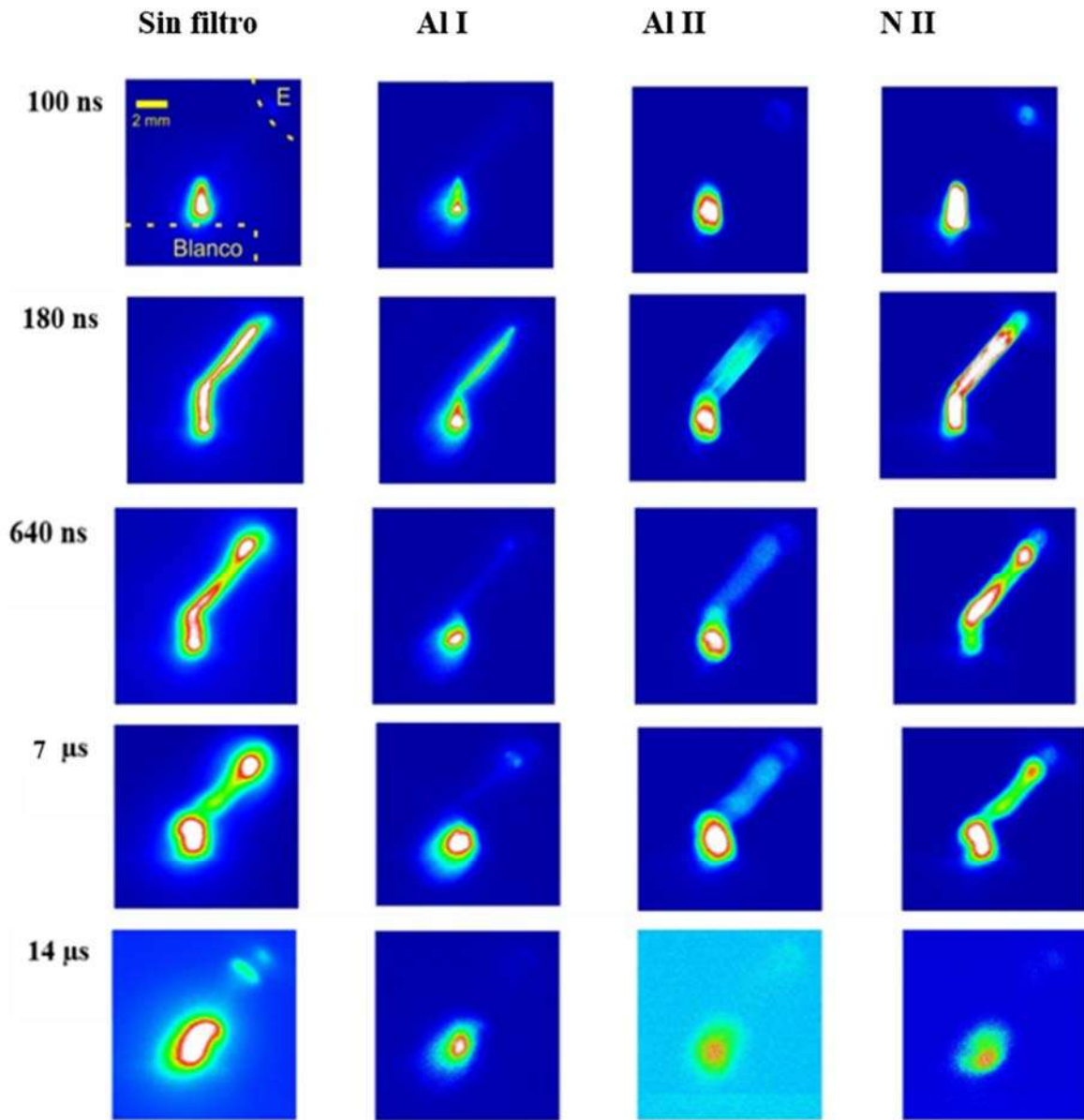
Para $GD = 10 \mu s$ se observa como la onda expansiva se va separando de la pluma del plasma de ablación y prácticamente alcanza los bordes de la imagen. A $10 \mu s$ todavía es apreciable como el canal remanente confina al plasma de ablación.

Las imágenes a posteriori muestran tiempos donde el plasma ha desaparecido por completo y lo que se observa es el remanente de aire caliente turbulento propiciado por las altas temperaturas que alcanza el plasma. Las imágenes de la configuración LA muestran las turbulencias de un volumen de gas confinado que solamente circula en la zona limitada que el plasma alcanzó. Es visible una implosión donde el gas turbulento va disminuyendo en volumen a medida que transcurre el tiempo. Se observa una masa de gas dividido donde ya el flujo desde la atmósfera la ha partido en dos mitades. En las imágenes de SD-LA se ve, a diferencia del caso LA, que el gas se expande por el canal de descarga con la libertad que le aporta esa zona de bajas presión y densidad. Se observa un gas turbulento mucho más expandido que alcanza una altura relativamente considerable en comparación con el caso LA.

4.4 Fotografía rápida

En este punto se muestran los resultados obtenidos al aplicar la técnica de fotografía rápida. Las imágenes se dividen en dos bloques, uno para la configuración LA y otro para la configuración

SD-LA. Cada bloque consta de cuatro columnas: La primera muestra imágenes donde se colecta toda la radiación emitida por los plasmas; en la segunda se recogen las imágenes captadas



cuando se empleó el filtro de Al I; en la tercera columna se encuentran las imágenes donde fue utilizado el filtro de Al II y en la última están las imágenes con el filtro de N II.

Figura 41. Fotografía rápida SD-LA. E: posición del electrode.

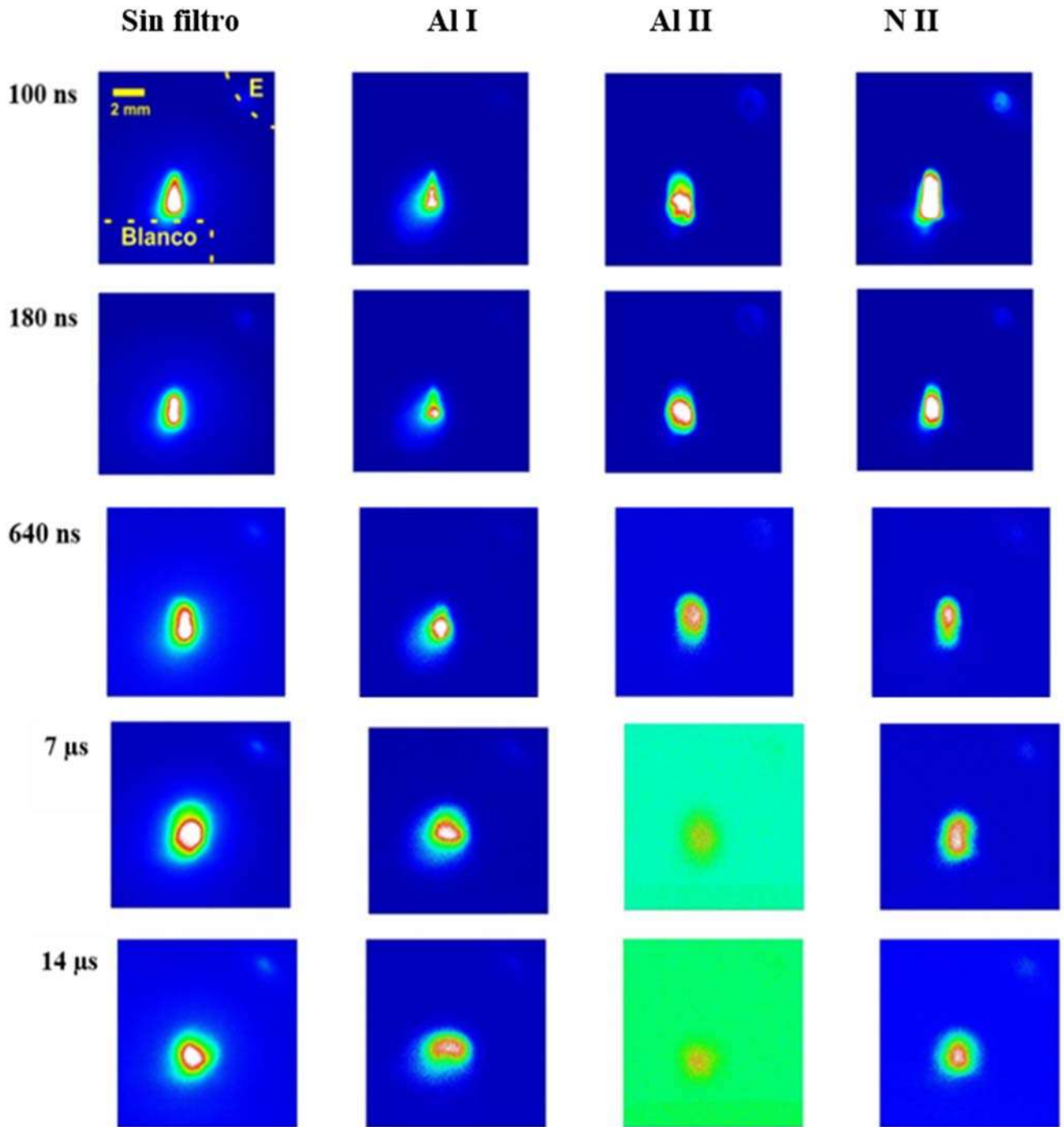


Figura 42. Fotografía rápida LA. E: posición del electrodo.

Las imágenes mostradas anteriormente fueron todas normalizadas siguiendo el criterio de que debían compartir la misma escala de intensidades de una imagen tomada con $GW=6ns$ y ganancia de 255. Por tanto, siguiendo los datos mostrados en las Tablas 6 y 7, se multiplicaron

cada una de las imágenes, dependiendo de su respectivo GD y ganancia, por los factores que se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Factores de conversión aplicados a las imágenes para cada intervalo y técnica aplicada.

GD	Factor (Sin filtro)	Factor (307.1 nm)	Factor (700 nm)	Factor (500 nm)
100 ns - 1 μ s	55	0.6	0.6	0.6
2 μ s - 50 μ s	0.02	0.02	0.02	0.02

Las imágenes no representan las secuencias tomadas en su totalidad, solo las que se consideraron que mostraban información importante en los procesos de interacción y evolución de los plasmas.

En la primera fila de imágenes, a $GD = 100$ ns, se ve como tanto para el caso sin filtro como los demás casos donde se usan filtros interferenciales, las imágenes son muy parecidas. Estos tiempos previos a la descarga eléctrica muestran un plasma de ablación sin ser todavía afectado, porque la descarga aún no ha iniciado. Todas las imágenes tienen la zona más caliente en el centro del plasma, demostrándose que este se compone, por especies neutras e iónicas de aluminio y por especies atmosféricas en este caso N II. En los tiempos posteriores, $GD = 180$ ns, se observa el inicio de la descarga. Para este tiempo, el canal de descarga se encuentra completamente formado. En el caso de los filtros de Al I y Al II, se aprecia gran intensidad en el plasma de ablación, pero la pluma de la descarga eléctrica no se ve igual de intensa. Este hecho se justifica porque en la descarga eléctrica no existen partículas de aluminio. La poca intensidad que se capta, se atribuye a la radiación de Bremsstrahlung que por su espectro de radiación continuo es capaz de atravesar los filtros interferenciales. En el caso del filtro de N II están igual de intensas las plumas del plasma de ablación y de la descarga. Por tanto la descarga si tiene un alto contenido de nitrógeno que sumado a la radiación de Bremsstrahlung igualan en intensidad a la pluma del plasma.

A 640 ns, solo se observan cambios, en las imágenes sin filtro y con filtro de N II. En estas imágenes se aprecia que la descarga eléctrica está menos intensa en su centro y es notable una zona central diferenciada, que comienza a enfriarse, como es mostrado en la Figura 43.

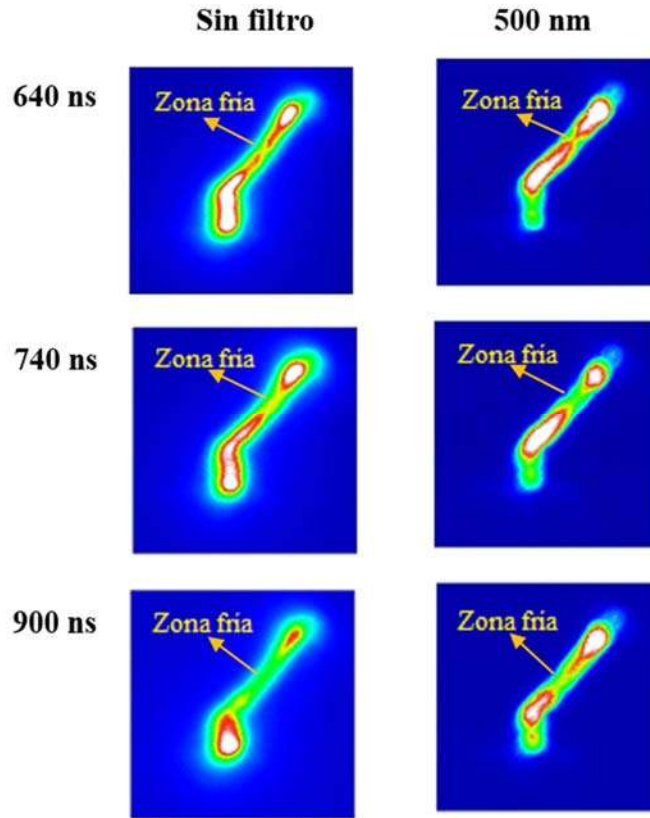


Figura 43. .Evolución de la zona central de la descarga.

Las imágenes sin filtro posteriores, $GD=7 \mu s$ y $14 \mu s$, concuerdan con lo que se mostró en las imágenes de fotografía de sombras. Primero el plasma es confinado por el canal remanente de la descarga y después comienza a usarlo para expandirse, aprovechando que es una zona de bajas presión y densidad. Con el filtro de Al I es posible observar que se mantiene la misma distribución del plasma. Aunque a $14 \mu s$ se aprecia que la zona más caliente se distribuye muy pegada al blanco, donde se mantienen las más altas temperaturas a tiempos largos y por tanto la mayor emisión. Las especies iónicas, en las últimas imágenes mostradas, ya se han recombinado por lo que su población y en consecuencia emisión es muy baja. Las especies neutras emiten un tiempo más prolongado que las iónicas; por esta razón las imágenes de Al I tienen un mayor contraste que las imágenes de especies iónicas.

Las imágenes de fotografía rápida para la configuración LA muestran para todos los tiempos la misma distribución de especies de Al I, Al II y N II. El plasma de ablación es más intenso en su centro y menos en la periferia durante todo su tiempo de vida. La zona de mayor temperatura se ubica en el centro del plasma de ablación y es en esa zona donde existe una mayor concentración

de todas las especies estudiadas. Las últimas imágenes de la sección muestran, sobre todo para los filtros de Al II y N II, un bajo contraste. Esto se justifica por la disminución en la emisión de las especies iónicas que se monitorearon en estos casos. También para los plasmas formados con la configuración LA se cumple que las especies neutras tienen un tiempo de vida mayor que las especies iónicas. Las últimas se recombinan después de pasados los 10 μs y en su lugar persisten las especies neutras que se mantienen hasta que el plasma desaparece por completo. En las últimas imágenes, GD=7 μs y 14 μs , también se aprecia que las partículas neutras se detectan más cerca del blanco en comparación a otros tiempos.

4.5 Interferometría de dos colores

En esta sección se muestran los resultados obtenidos al aplicar la técnica de interferometría de dos colores. Los resultados a continuación se vinculan con los experimentos realizados al plasma de ablación, a 1 mm sobre el blanco, para las configuraciones LA y SD-LA y a la pluma de la descarga eléctrica. Se usa el formato de gráfica cartesiana, con el tiempo en microsegundos, representado en las abscisas y la densidad de partículas, dada en cm^{-3} , ocupando las ordenadas de las gráficas. Se muestran gráficas comparativas de densidad de neutros vs tiempo y densidad electrónica vs tiempo, de los resultados correspondientes al plasma de ablación. También se encuentran las gráficas referentes a la evolución temporal de la densidad de neutros y la densidad electrónica, asociadas a la descarga eléctrica. Cada resultado está registrado con su respectivo error absoluto donde se tomó como mayor fuente de error la medición del diámetro L del plasma, que es atravesado por el brazo del interferómetro. Para el plasma de ablación, fueron obtenidos resultados asociados a tiempos donde la descarga eléctrica se encuentra en interacción con el plasma de ablación, desde cientos de nanosegundos a varios microsegundos. No se lograron resultados a tiempos más cortos debido al ruido electromagnético proveniente de la descarga eléctrica, siempre presente en la lectura del osciloscopio. Los parámetros α_0 del plasma de ablación fueron calculados con la expresión (2.73). Para este cálculo se incluyeron en la suma las longitudes de onda λ_m en el intervalo 200 nm a 400 nm, asociadas al Al. Se consideraron las transiciones con el nivel básico, asociadas a parámetros λ_m considerablemente alejados de las longitudes de onda λ de los láseres del interferómetro. Los datos necesarios para realizar estos cálculos fueron extraídos de la base de datos del NIST [69]. Los parámetros α_e se obtuvieron

empleando la expresión (2.72). El valor del parámetro r_0 fue considerado como $2.82 \cdot 10^{-15}$ m. En la Tabla 15 se muestran los valores calculados, de α_0 y α_e para cada longitud de onda λ del láser del interferómetro.

Tabla 15. Parámetros α_e y α_0 asociados a cada longitud de onda λ del láser del interferómetro para el plasma de ablación.

λ (nm)	664	532
α_e (m ³)	$1.98 \cdot 10^{-28}$	$1.27 \cdot 10^{-28}$
α_0 (m ³)	$7.23 \cdot 10^{-28}$	$5.18 \cdot 10^{-28}$

Los parámetros α_e empleados en los cálculos vinculados a la descarga, debido a que la expresión (2.72) solamente depende de r_0 y λ , son iguales a los empleados para el plasma de ablación. Para calcular el parámetro α_0 se empleó la expresión

$$\alpha_0 = 0.8\alpha_{0N} + 0.2\alpha_{0o}, \quad (4.1)$$

donde α_{0N} y α_{0o} son las polarizabilidades de especies neutras del nitrógeno y el oxígeno respectivamente. En esta expresión se tomó en cuenta la composición de la atmósfera, que aproximadamente consta de un 80 % de nitrógeno y 20 % de oxígeno. Tanto α_{0N} como α_{0o} fueron obtenidas con la expresión (2.73) y aplicando la misma metodología que para el plasma de ablación. Los resultados para estos parámetros se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Parámetros α_e y α_0 asociados a cada longitud de onda λ del láser del interferómetro utilizados para la descarga eléctrica.

λ (nm)	664	532
α_e (m ³)	$1.98 \cdot 10^{-28}$	$1.27 \cdot 10^{-28}$
α_{0N} (m ³)	$4.62 \cdot 10^{-27}$	$4.04 \cdot 10^{-27}$
α_{0o} (m ³)	$4.67 \cdot 10^{-29}$	$3.89 \cdot 10^{-29}$
α_0 (m ³)	$3.66 \cdot 10^{-27}$	$3.20 \cdot 10^{-27}$

Las imágenes antes del microsegundo poseen un alto contraste producido por las notables diferencias entre los índices de refracción del plasma y el aire circundante. Después del microsegundo la frontera del plasma se confunde con la onda expansiva lo que aumenta el error

en la determinación de L . En la Tabla 17 se muestran las relaciones utilizadas para el cálculo de incertidumbre respecto a cada intervalo de tiempo

Tabla 17. Relación entre el GD y la expresión de la incertidumbre para L .

GD	Expresión de la incertidumbre
	ΔL
200 ns a 1 μ s	$0.1 \cdot L$
Después de 1 μ s	$0.2 \cdot L$

Para el cálculo del error absoluto ΔA de los parámetros densidad de neutros y densidad electrónica representados simplídicamente por la variable A , se empleó la expresión

$$\Delta A = \frac{\Delta L}{L} A. \quad (4.2)$$

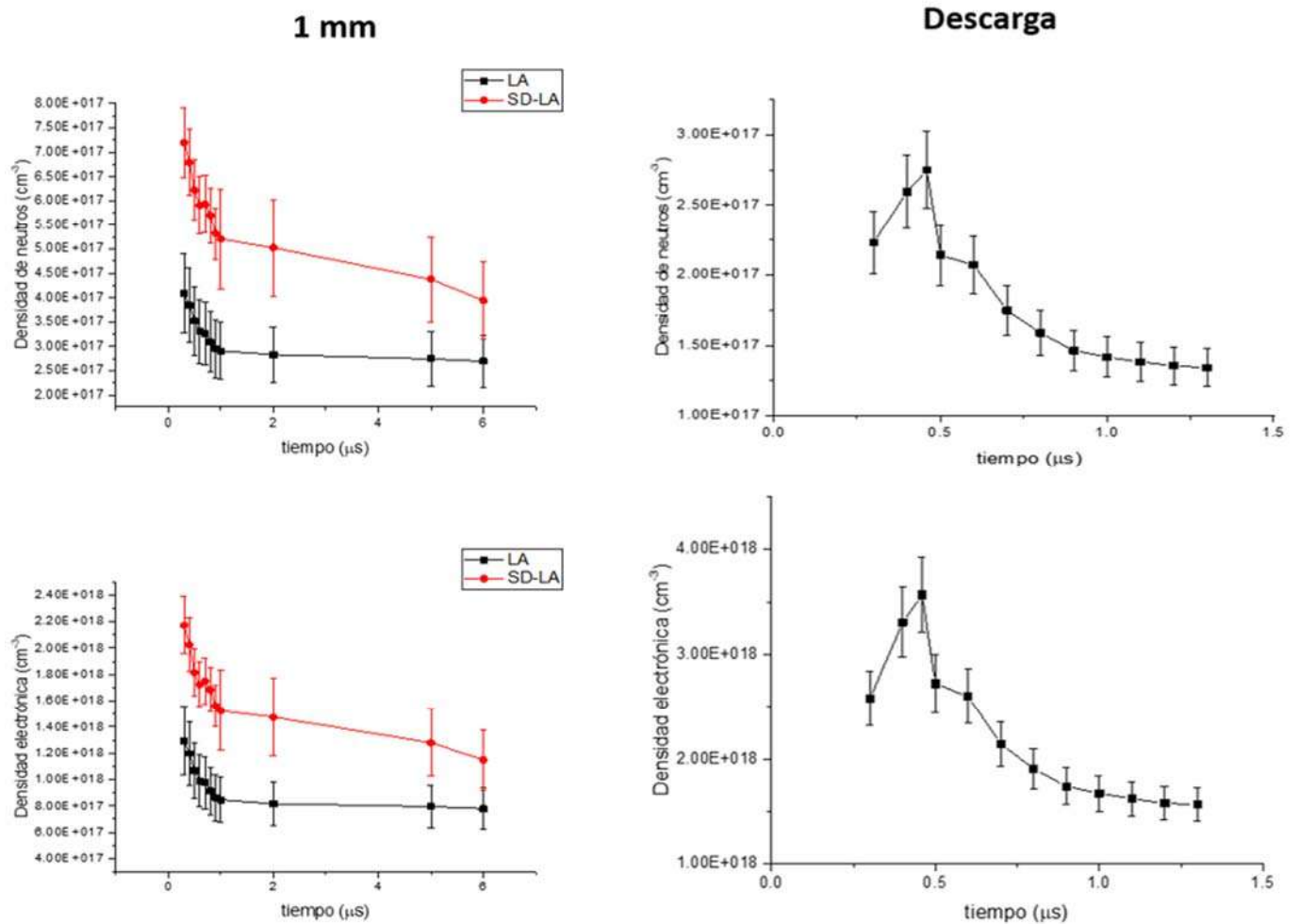


Figura 44. Resultados de Interferometría. Primera fila: Densidad de neutros vs tiempo. Segunda fila: Densidad electrónica vs tiempo. Primera columna: resultados a 1 mm sobre el blanco. Segunda columna: Descarga.

A 1 mm de altura sobre el blanco se encuentra una región con una temperatura elevada que se mantiene como la región más caliente durante toda la vida del plasma. En esta región, relativamente cercana al blanco, existe una alta densidad de partículas. Los resultados obtenidos con la técnica de interferometría de dos colores, son comparables en orden, con los datos consultados en la bibliografía [81- 83]. Las gráficas muestran, para las dos variables estudiadas, un decrecimiento a través del tiempo, que se caracteriza por una pendiente más pronunciada antes de alcanzar el microsegundo. En las dos configuraciones la densidad electrónica es superior a la densidad de neutros en una razón de 3 a 1 que va decreciendo con el tiempo. Dicho resultado se justifica porque en los tiempos que se estudiaron, persiste en el plasma un nivel de ionización alto. Es apreciable como las curvas tanto para los neutros como para los electrones, asociadas a

la configuración SD-LA se encuentran por encima de las que hacen referencia a la configuración LA, todo el tiempo. El comportamiento mencionado demuestra que la descarga eléctrica provoca la remoción de material del blanco. El material removido por la descarga es ionizado y en consecuencia se produce un aumento de las líneas de emisión.

El estudio de interferometría enfocado en la pluma de la descarga eléctrica muestra gráficas de densidad de neutros y de electrones con tendencias diferentes a las gráficas del plasma de ablación. Principalmente para los primeros instantes de la descarga, existe un aumento de los parámetros, justificado por el crecimiento de la ionización durante el inicio de la descarga. Este comportamiento también fue observado en los resultados obtenidos al aplicar la técnica de fotografía rápida. En las imágenes de fotografía rápida, con el filtro de N II, aumentaba la intensidad en los primeros tiempos mostrados (de 300 ns a 400 ns) de la descarga. A medida que transcurría el tiempo, la intensidad de la descarga se iba atenuando hasta que desaparecía la pluma a la altura de los microsegundos. Los parámetros asociados a la descarga alcanzan un máximo y posteriormente decrecen. El plasma de la descarga eléctrica presenta un nivel de ionización mayor que el del plasma de ablación. La razón entre electrones y neutros es de aproximadamente 12 en el máximo de los parámetros y después comienza a decrecer.

Con los resultados de interferometría realizados, es posible concluir que la interacción de la descarga eléctrica con el plasma de ablación produce la remoción de material del blanco. Los resultados concuerdan en orden con los reportados en la bibliografía. La tendencia de los parámetros es decreciente a medida que transcurre el tiempo. La descarga eléctrica presenta un alto nivel de ionización y una tendencia diferente a los estudios aplicados al plasma de ablación. Los parámetros primero muestran una tendencia creciente hasta alcanzar un máximo y posteriormente decrecen.

4.6 Gráficas de Saha-Boltzmann

En el siguiente apartado se muestran los resultados de la evolución temporal de la temperatura electrónica de los plasmas analizados, obtenidos al aplicar la metodología descrita en la sección 3.5. Primeramente, se encuentra una gráfica que muestra una comparación entre un ajuste realizado por la gráfica de Boltzmann y otro por la gráfica de Saha-Boltzman. Posteriormente se registra la gráfica de temperatura vs tiempo de los resultados obtenidos para ambas

configuraciones, LA y SD-LA. A continuación, aparece una gráfica similar para los valores de temperatura de la pluma de la descarga eléctrica. Los valores de incertidumbre ΔT asociados a la temperatura se calculan por la expresión

$$\Delta T = \frac{\Delta m}{k_B T^2}, \quad (4.3)$$

donde Δm es la incertidumbre asociada al gráfica de Saha-Boltzmann. Expresión que se obtiene al aplicar propagación de errores a la expresión (3.10).

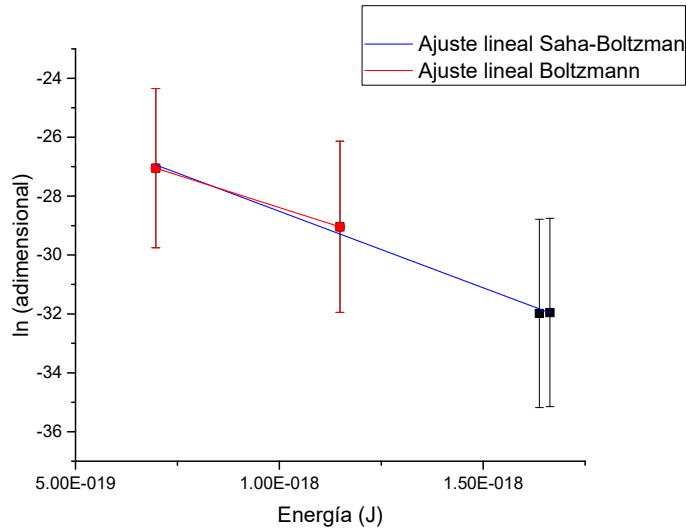


Figura 45. Comparación entre los ajustes de la gráfica de Boltzmann y la gráfica de Saha-Boltzmann.

En la Figura 45 se puede notar la diferencia existente entre las pendientes generadas por los ajustes de la gráfica de Boltzmann y la gráfica de Saha-Boltzmann. El ajuste de la gráfica de Saha-Boltzmann utiliza especies iónicas y neutras, mientras que la gráfica de Boltzmann solamente puede emplear especies con un mismo nivel de ionización. Esta característica convierte a la gráfica de Saha-Boltzmann en un método más preciso, que aporta valores más confiables [18, 62].

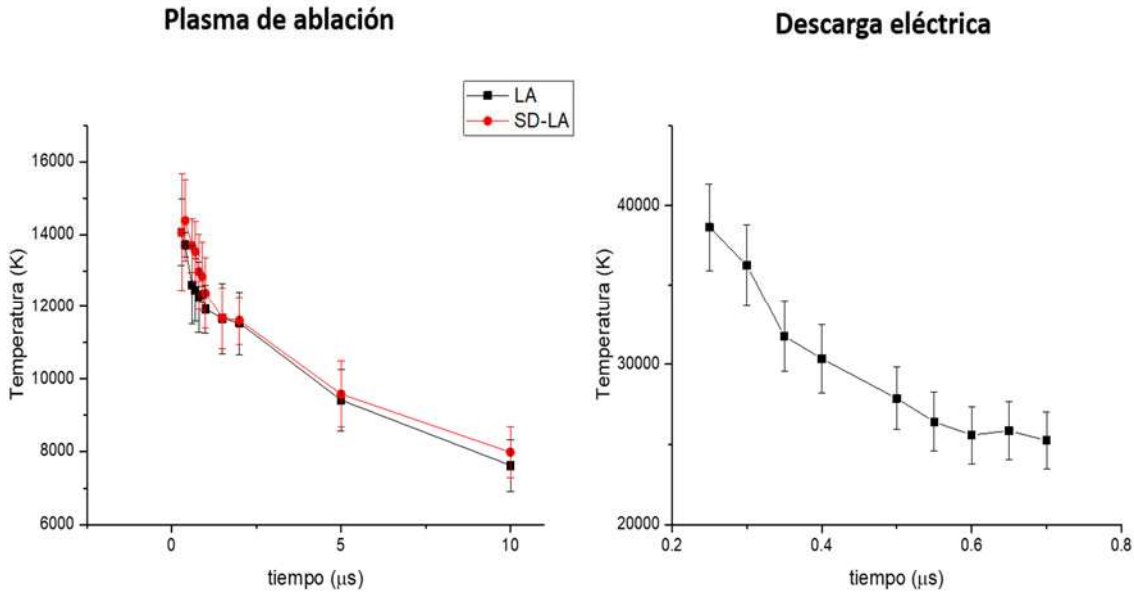


Figura 46. Gráficas de Temperatura vs tiempo . Izquierda plasma de ablación derecha descarga eléctrica.

La Figura 46 muestra la evolución temporal de la temperatura electrónica de los plasmas generados con las dos configuraciones estudiadas, LA y SD-LA. Los resultados calculados concuerdan en orden con los que han obtenido otros autores y que han sido reportados en la bibliografía consultada [84-86]. La tendencia para la gráfica correspondiente a la configuración LA es decreciente a medida que transcurre el tiempo. Lo que concuerda con la desexcitación del plasma en condiciones normales, si el plasma no se encuentra confinado o vinculado a una fuente de reexcitación. La tendencia para la gráfica correspondiente a la configuración SD-LA, a partir de los 400 ns de GD es decreciente. Sin embargo, si se comparan los valores de temperatura a 300 ns y 400 ns de GD, se aprecia un aumento, justificado por la influencia de la descarga eléctrica sobre el plasma de ablación. No fue posible estudiar la temperatura a tiempos más cortos debido al gran ensanchamiento de las líneas. Los valores siempre se encuentran en el orden de 10^5 K. La gráfica correspondiente a la configuración SD-LA se encuentra para todos los tiempos, exceptuando los 300 ns, por encima de los resultados obtenidos para la configuración LA. Este comportamiento demuestra que la descarga eléctrica calienta el plasma de ablación. Las diferencias de temperatura entre una configuración y otra, no superan los niveles de incertidumbre, el máximo valor de diferencia entre las temperaturas correspondientes a LA y SD-LA es de 1,098 K. Por tanto, se concluye que la descarga eléctrica ejerce influencia sobre la temperatura del plasma de ablación, pero no aumenta este parámetro de forma considerable. Este

comportamiento es justificado por el retraso de la descarga eléctrica, la cual se origina en un GD relativamente corto donde el plasma de ablación se encuentra muy caliente aún. La diferencia de temperatura entre la descarga y el plasma de ablación no es lo suficientemente grande como para que ocurra un transporte energético considerable.

La figura 46 también muestra el comportamiento de la temperatura de la descarga eléctrica a través del tiempo. La tendencia de los valores es decreciente. La pluma de la descarga va desexcitándose con el tiempo mientras emite radiación. El intervalo de duración de la descarga (GD:150 ns-650ns) fue el motivo por el que solamente se pudieron hacer mediciones hasta los 750 ns de GD, debido a que en tiempos posteriores las líneas de emisión desaparecían. Los valores de temperatura de la descarga son mayores, para cada tiempo, que los correspondientes al plasma de ablación. Por esta razón ocurre una transferencia de energía que propicia el aumento de temperatura del plasma de ablación. Si la descarga eléctrica tuviera origen a un retraso posterior, es muy posible, que al existir un gradiente de temperatura mayor ocurriera un aumento en la transferencia de energía. Con esas condiciones es probable que la reexcitación fuera más notable.

El parámetro temperatura electrónica asociada a la configuración LA, muestra una tendencia decreciente, justificada por la desexcitación típica de los plasmas en condiciones normales. Es apreciable, en la gráfica correspondiente a la configuración SD-LA, un aumento de la temperatura en los tiempos desde 300 ns a 400 ns debido a la influencia de la descarga eléctrica. Los valores de temperatura de la descarga eléctrica son mayores, a los reportados para los plasmas de ablación. Existe por tanto un gradiente de temperatura que propicia la transferencia energética desde la descarga hacia el plasma de ablación. La gráfica correspondiente a la configuración SD-LA se encuentra en la mayoría de los tiempos por encima de la asociada a la configuración LA. Es probable que el aumento de temperatura para la configuración SD-LA fuera más notable, si la descarga tuviera origen en un GD posterior a 150 ns. Esta mayor diferencia respecto a la configuración LA se justificaría por el mayor gradiente de temperatura entre la descarga eléctrica y el plasma de ablación.

4.7 Correspondencia entre los resultados

Los resultados, aunque fueron obtenidos con diferentes técnicas de diagnóstico, demuestran correlación, asociada al efecto que ejerce la descarga eléctrica sobre el plasma de ablación. El comportamiento dinámico estudiado con la técnica fotografía de sombras demostró, para tiempos largos, que el plasma de ablación usa el canal de descarga como dirección preferencial de expansión. Este resultado se pudo verificar con la técnica de fotografía rápida donde se observó la migración de la radiación emitida por el plasma, hacia la zona de la descarga, después que ésta ya desapareció. El filtro utilizado para monitorear las especies de N II demostró que la descarga eléctrica aumentó su intensidad hasta alcanzar un máximo y posteriormente se fue atenuando hasta desaparecer. El fenómeno mencionado pudo corroborarse cuando se aplicó el estudio de interferometría de dos colores a la descarga eléctrica. El comportamiento de los parámetros demostraba un aumento de la densidad de neutros y densidad electrónica hasta alcanzar un máximo a 450 ns. Alcanzado el máximo, se observó una tendencia decreciente de los parámetros hasta la desaparición de la descarga.

Con los estudios de interferometría de dos colores se pudo monitorear un aumento de la densidad electrónica y de neutros en una región muy cercana al blanco. Este aumento es justificado por la remoción de material causada por el aumento de la temperatura del plasma de ablación que provoca la influencia de la descarga. Este aumento de la temperatura fue verificado con el estudio desarrollado aplicando el método de gráfica de Saha-Boltzmann. En este caso se obtuvo un aumento de la temperatura del plasma al interactuar con la descarga eléctrica. Este aumento de temperatura estimula los mecanismos de ablación de material proveniente del blanco. El estudio de la temperatura de la descarga eléctrica demostró que ésta posee una energía calórica lo suficientemente alta como para calentar el plasma de ablación. Todos los estudios concuerdan en que la descarga le está suministrando energía al plasma de ablación. Este aporte energético es el que genera el aumento de todos los parámetros del plasma y que se traducen en un aumento de la intensidad de las líneas de emisión.

Conclusiones

En el trabajo de tesis realizado se aplicaron cuatro técnicas de diagnóstico de plasmas para determinar la influencia de una descarga eléctrica unipolar sobre los parámetros característicos del plasma de ablación. Con las técnicas de diagnóstico fotografía de sombras y fotografía rápida se obtuvieron resultados cualitativos y al aplicar las técnicas Interferometría de dos colores y

gráficas de Saha-Boltzmann se pudo obtener una caracterización cuantitativa. El método científico aplicado fue el comparativo entre las configuraciones LA y SD-LA. La evolución dinámica del plasma de ablación y su interacción con la descarga eléctrica fue estudiada con la técnica fotografía de sombras. Fue observado que la descarga eléctrica ejerce influencia en la dinámica del plasma de ablación cuando se alcanzan GD cercanos al microsegundo. El canal remanente de la descarga primeramente, confina al plasma de ablación y posteriormente funge como una zona preferencial por donde se favorece la expansión. La fotografía rápida ayudó a comprender la distribución de algunas especies componentes del plasma durante el tiempo. Tanto las especies de Al I como de Al II mostraron una distribución semejante durante todo el tiempo de estudio. Estas especies se distribuyen en la pluma del plasma de ablación y solamente se diferenciaron en su tiempo de vida, que para las especies iónicas es mucho menor. Se observó como las partículas N II predominan en la descarga eléctrica y existen en menor medida en la pluma del plasma. El confinamiento y la posterior expansión del plasma por el canal de descarga se detectaron también con la técnica de fotografía rápida. Con interferometría de dos colores, fue posible demostrar que el efecto de la descarga eléctrica sobre el plasma de ablación es el de remover material del blanco. Este efecto se detectó en regiones cercanas al blanco, observándose que la densidad de neutros y de electrones era mayor en la configuración SD-LA para todos los tiempos estudiados. La influencia de la descarga en la temperatura del plasma de ablación se estudió por la técnica gráfica de Saha-Boltzmann. En este análisis fue posible detectar un aumento de la temperatura del plasma de ablación en la configuración SD-LA. Dicho aumento fue provocado por el gradiente de temperatura existente entre el plasma de ablación y la descarga eléctrica. Aunque se observó el aumento de temperatura mencionado, este se encontraba dentro de los intervalos de incertidumbre calculados. La diferencia de temperatura entre las dos configuraciones no fue mayor porque el origen de la descarga ocurría a un retraso relativamente corto. Se recomienda repetir el experimento con retrasos de la descarga eléctrica mayores para obtener diferencias entre las configuraciones LA y SD-LA más visibles.

Anexos

Ajuste de mínimos cuadrados

Si se tiene un conjunto de pares ordenados $(x_1, y_1) \dots (x_n, y_n)$ que se desean ajustar a una curva C . Para un valor dado de x , por ejemplo x_1 , habrá una diferencia entre el valor x_1 y el asociado a la curva C . Dicha diferencia se denota por d_1 y es conocida como residuo. Ahora, a cada valor de x_i se le hace coincidir un valor de d_i . Una medida de la bondad de ajuste de la curva C a los datos es la suma $\sum_{i=1}^n d_i^2$. El mejor ajuste es cuando esta suma es mínima. La curva de ajuste que cumpla esta condición se dice que ajusta los datos en el sentido de *mínimos cuadrados* y se denomina *curva de mínimos cuadrados*. Si se desea realizar el ajuste de los datos a una recta de la forma [87]

$$y = ax + b. \quad (1)$$

los valores de la pendiente a y el intercepto b se pueden obtener por las expresiones

$$a = \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)(\sum_{i=1}^n x_i^2) + (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n x_i y_i)}{n(\sum_{i=1}^n x_i^2) + (\sum_{i=1}^n x_i)^2}, \quad (2)$$

$$b = \frac{n(\sum_{i=1}^n x_i y_i) - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{n(\sum_{i=1}^n x_i^2) + (\sum_{i=1}^n x_i)^2}. \quad (3)$$

Código implementado para el método de gráficas de Saha Boltzmann de un solo elemento

program SH

real :: x(1:400), y(1:400), y1(1:400), lo1(1:400), lo2(1:400)

real :: d(1:400,1:100), ne(1:400), ne1(1:400), inf(1:400), inf1(1:400)

real m,b,TT, T

real k, e, em, pi, h, epsilon, porc

real sx,sxx,sy,sxy

real r,ds,dds,ddd,dT

write(*,*)'Programa para calcular la temperatura usando Saha-Boltzmann'


```

write(*,*)'Ingresa el numero de lineas a usar'
read(*,*) n
write(*,*)'Ingresa el valor estimado de la temperatura (en Kelvin)'
read(*,*) TT

k = 1.3806488E-23 !En MKS
e = 1.602176565E-19
em = 9.10938291E-31 !En MKS
pi = acos(-1.)
h = 6.626070040E-34 !En MKS
hbar = 1.054571800E-34 !En MKS

epsilon = 8.8541878176E-12

open(unit=2,file='15000ns.dat',status='unknown')
do i =1,n
  read(2,*)(d(i,j), j=1,11)
enddo

write(*,*)'Los parametros a usar son:'
write(*,*)'Lambda   Area   Ancho   Ag   E. de lon.&
  &E. de Trans.   Grimm   Aguilera   We   Ne'
do i =1,n
  write(*,*)(d(i,j), j=1,11)
enddo

write(*,*)'-----'

do i=1,n

```

```

write(*,*)'El parametro de ensanchamiento Stark para ',d(i,1),'m es: ',d(i,9),' m.'
enddo

```

```

write(*,*)'-----'

```

```

do i=1,n
ne(i) = d(1,11) !En m-3
enddo

```

```

write(*,*)'La densidad electronica promedio es: ',ne(1),' m-3.'

```

```

write(*,*)'-----'

```

```

do i=1,n
inf(i) = 3.*d(i,7)*((e**2.)/(4.*pi*epsilon))*(((4.*pi*ne(i))/3.）**1./3.)
write(*,*)'La correccion de ionizacion es: ',inf(i),' J.'
enddo

```

```

200 continue

```

```

write(*,*)'-----'

```

```

write(*,*)' X Y'

```

```

do i=1,n
lo1(i) = alog(2.*((em*k/(2.*pi*hbar*hbar))**1.5))
lo2(i) = alog((TT**1.5)/ne(i))
y1(i) = d(i,8)*(lo1(i)+lo2(i))
y(i) = alog((d(i,2)*d(i,1))/d(i,4))-y1(i)
x(i) = d(i,6)+((d(i,5)-inf(i))*d(i,8))
write(*,*) x(i),y(i),y1(i)

```

```

enddo

sx = 0
sxx = 0
sy = 0
sxy = 0

write(*,*)'-----'
```



```

write(*,*)'  m      b'
```



```

do i=1,n
  sx = x(i)+sx
  sxx = (x(i)**2.)+sxx
  sy = y(i)+sy
  sxy = (x(i)*y(i))+sxy
  m = ((sx*sy)-(n*sxy))/((sx*sx)-(n*sxx))
  b = (sy-(m*sx))/n
  write (*,*) m,b
enddo

T = -1./(m*k)
write(*,*) T

porc = (abs(T-TT)/TT)*100.
if(porc.ge.0.1) then
  TT = T
  goto 200
else
  continue

```

```
endif
```

```
write(*,*)'La temperatura del plasma es de ',T,' K.'
```

```
end
```

Código implementado para el método de gráficas de Saha Boltzmann multielemental

```
program SH
```

```
real :: x(1:400), y(1:400), y1(1:400), lo1(1:400), lo2(1:400)
```

```
real :: d(1:400,1:15), ne(1:400), ne1(1:400), inf(1:400)
```

```
real :: S0(1:400), S1(1:400), S2(1:400), SA(1:400), DA(1:400), DA1(1:400)
```

```
real m,b,TT, T
```

```
real k, e, em, pi, h, epsilon, porc
```

```
real sx,sxx,sy,sxy
```

```
real r,ds,dds,dddd,dT
```

```
write(*,*)'Programa para calcular la temperatura usando Saha-Boltzmann en multielementos'
```

```
write(*,*)'Ingresa el numero de lineas a usar'
```

```
read(*,*) n
```

```
write(*,*)'Ingresa el valor estimado de la temperatura (en Kelvin)'
```

```
read(*,*) TT
```

```
k = 1.3806488E-23 !En MKS
```

```
e = 1.602176565E-19
```

```
em = 9.10938291E-31 !En MKS
```

```
pi = acos(-1.)
```

```
h = 6.626070040E-34 !En MKS
```

```
hbar = 1.054571800E-34 !En MKS
```

```
epsilon = 8.8541878176E-12 !En MKS
```

```
open(unit=2,file='1400ns.dat',status='unknown')
```

```
do i =1,n
```

```
  read(2,*)(d(i,j), j=1,14)
```

```
enddo
```

```
write(*,*)'Los parametros a usar son:'
```

```
write(*,*)'Lambda   Area   Ancho   Ag   E. de lon.&  
&E. de Trans.   Grimm   Aguilera   We   Ne'
```

```
do i =1,n
```

```
  write(*,*)(d(i,j), j=1,14)
```

```
enddo
```

```
write(*,*)'-----'
```

```
do i=1,n
```

```
  write(*,*)'El parametro de ensanchamiento Stark para ',d(i,1),'m es: ',d(i,9),' m.'
```

```
enddo
```

```
write(*,*)'-----'
```

```
do i=1,n
```

```
  ne(i) = d(1,14) !En m-3
```

```
enddo
```

```
write(*,*)'La densidad electronica es: ',ne(i),' m-3.'
```

```
write(*,*)'-----'
```

```

do i=1,n
inf(i) = 3.*d(i,7)*((e**2.)/(4.*pi*epsilon))*(((4.*pi*ne(i))/3.）**(1./3.))
write(*,*)'La correccion de ionizacion es: ',inf(i),' J.'
enddo

```

200 continue

```

write(*,*)'-----'

```

```

do i=1,n
S0(i) = ((2.*d(i,12))/(ne(i)*d(i,11)))
S1(i) = (((em*k*TT)/(2.*pi*hbar*hbar))**(1.5))
S2(i) = exp(-(d(i,5)-inf(i))/(k*TT))
SA(i) = S0(i)*S1(i)*S2(i)
write(*,*)'La correccion de densidad es: ',SA(i)
enddo

```

```

write(*,*)'-----'

```

```

do i=1,n
DA1(i) = alog(1./(d(i,11)*(1.+SA(i))))
DA(i) = alog(d(i,13)/100.)+DA1(i)
write(*,*)'La correccion de ionizacion en multielementos es: ',DA(i),' J.'
enddo

```

```

write(*,*)'-----'

```

```

write(*,*)' X Y'

```

```

do i=1,n

```

```

! lo1(i) = alog(2.*(em*k/(2.*pi*hbar*hbar)**1.5))
! lo2(i) = alog((TT**1.5)/ne(i))
! y1(i) = d(i,8)*(lo1(i)+lo2(i))
! y(i) = alog((d(i,2)*d(i,1))/d(i,4))-y1(i)-DA(i)
y(i) = alog((d(i,2)*d(i,1))/d(i,4))-DA(i)
x(i) = d(i,6)+(d(i,8)*d(i,5))
! x(i) = d(i,6)+(d(i,8)*d(i,5))+((d(i,5)-inf(i))*d(i,8))
write(*,*) x(i),y(i)
enddo

sx = 0
sxx = 0
sy = 0
sxy = 0

write(*,*)'-----'

write(*,*)'  m      b'

do i=1,n
  sx = x(i)+sx
  sxx = (x(i)**2.)+sxx
  sy = y(i)+sy
  sxy = (x(i)*y(i))+sxy
m = ((sx*sy)-(n*sxy))/((sx*sx)-(n*sxx))
b = (sy-(m*sx))/n
write (*,*) m,b
enddo

T = -1./(m*k)

```

```
write(*,*) T

porc = (abs(T-TT)/TT)*100.
if(porc.ge.0.1) then
  TT = T
  goto 200
else
  continue
endif

write(*,*)'La temperatura del plasma es de ',T,' K.'

end
```


Referencias

- [1] *Principles of Plasma Spectroscopy* 1997 Griem H (Cambridge: Cambridge University Press).
- [2] *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* 2006 Cremers D y Radziemski L J (Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd).
- [3] *Laser Induced Breakdown Spectroscopy Fundamentals and Applications* 2006 Miziolek A, Palleschi V, Schechter I (UK: Cambridge University).
- [4] *Laser-induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications* 2014 Musazzi S and Perini U (Berlin: Springer-Verlag).
- [5] *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Fundamentals and Applications* 2012 Noll R (Berlin: Springer-Verlag).
- [6] *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* 2007 Thakura S N y Singhb J P (New York: Elsevier Science).
- [7] *Industrial Applications of Laser-induced Breakdown Spectroscopy* 2016 Deguchi Y y Wang Z (Berlin: T. Mieno).
- [8] Kumar y otros 2013 Monitoring of toxic elements present in sludge of industrial waste using CF-LIBS *Environ. Monit. Assess.* **185** 171–180.
- [9] Hussain T y Gonda M 2008 Monitoring and assessment of toxic metals in Gulf War oil spill contaminated soil using laser-induced breakdown spectroscopy *Environ Monit. Assess.* **136** 391–399.
- [10] *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* 2014 Rhodes W. T. y otros (Berlin : Springer-Verlag).
- [11] Gaona I y otros 2013 Evaluating the use of standoff LIBS in architectural heritage: surveying the Cathedral of Málaga *J. Anal. At. Spectrom.* **28** 810–820.
- [12] Ismail M y otros 2006. Comparison of detection limits for two metallic matrices of laser-induced breakdown spectroscopy in the single and double-pulse configurations *Anal. Bioanal. Chem.* **385** 316–325.
- [13] Heilbrunner H y otros 2012 Double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for trace element analysis in sintered iron oxide ceramics *Appl. Phys. A* **106** 15–23.
- [14] Liu Y Baudelet M y Richardson M 2010 Elemental analysis by microwave-assisted laser induced breakdown spectroscopy: evaluation on ceramics *J. Anal. At. Spectr.* **251** 316–

1323.

- [15] Lewis C, Doorn S, Wayne D, King F, Majidi V 2000 Characterization of a pulsed glow discharge laser ablation system using optical emission *App. Spectroscopy* **54** 1236–1244.
- [16] Dittrich K y Wennrich R 1984 Laser vaporization in atomic spectroscopy *Prog. Analyt Atom. Spectrosc.* **7** 139–198.
- [17] Iida Y 1990 Laser vaporization of solid samples into a hollow-cathode discharge for atomic emission spectrometry *Spectrochim. B* **45** 427–438.
- [18] Sobral H and Robledo-Martinez A 2016 Signal enhancement in laser-induced breakdown spectroscopy using fast square-pulse discharges *Spectrochim. B* **124** 67–73.
- [19] Belkov M V, Burakov V S, De Giacomo A, Kiris V V, Raikov S N, Tarasenko N V 2009 Comparison of two laser-induced breakdown spectroscopy techniques for total carbon measurement in soils *Spectrochim. Acta B* **64** 899–904.
- [20] Chen Y, Zhang Q, Li G, Li R, J. Zhou 2010 Laser ignition assisted spark-induced breakdown spectroscopy for the ultra-sensitive detection of trace mercury ions in aqueous solutions *J. Anal. At. Spectrom.* **25** 1969–1973.
- [21] Robledo-Martinez A, Sobral H, Garcia-Villarreal A 2018 Effect of applied voltage and inter-pulse delay in spark-assisted LIBS *Spectrochim. B* **144** 7–14.
- [22] Sanginés R y Sobral H 2011 Two-color interferometry and shadowgraphy characterization of an orthogonal double-pulse laser ablation *Jou. Of. App. Phys.* **110**.
- [23] Wei W y otros 2014 Interferometric and schlieren characterization of the plasmas and shock wave dynamics during laser-triggered discharge in atmospheric air *Physics of Plasmas* **21**.
- [24] Sanginés R and Sobral H 2013 Time resolved study of the emission enhancement mechanisms in orthogonal double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy *Spectrochim. B* **88** 150–155.
- [25] *Introduction to Plasma Physics: A graduate level course* 2000 Fitzpatrick R (Texas: Texas University Press)
- [26] *Fundamentals of Plasma Physics* 2004 Bellan P M (Cambridge: Cambridge University Press).
- [27] *Principles of Plasma Diagnostics* 2002 Hutchinson I H (Cambridge: Cambridge

University Press).

- [28] *The Particle Kinetics of Plasmas* 1966 Shkarofsky I P, Johnston T W y Bachynski M P (Massachusetts: Addison-Wesley).
- [29] *The Classical Theory of Fields* 1951 Landau L D y Lifschitz E M (Massachusetts: Addison-Wesley).
- [30] *Atomic, Optical, and Plasma Physics 2011* Drake G W F Ecker G. Kleinpoppen H (Berlin: Springer-Verlag).
- [31] Deepak M Upendra V B y Suhas S J 2011 Critical assessment of the issues in the modeling of ablation and plasma expansion processes in the pulsed laser deposition of metals(*Jou. Of App. Phys.* **109**).
- [32] *Laser Fabrication and Machining of Materials* 2007 Dahotre B y Harimkar S (New York: Springer).
- [33] Knight C J **1979** Theoretical modeling of rapid surface vaporization and back pressure (AIAA Jou. **17**) 519–523
- [34] Deepak M Upendra V B y Suhas S J 2013 A model of laser ablation with temperature-dependent material properties, vaporization, phase explosion and plasma shielding *Appl. Phys. A* **116** 273–285.
- [35] Popov A M Colao F Fantoni R 2009 Enhancement of LIBS signal by spatially confining the laser-induced plasma *Jou. Anal. At. Spectrom* **24** 602-604
- [36] Guo L B y otros 2011 Enhancement of optical emission from laser induced plasmas by combined spatial and magnetic confinement *Opt. Express* **19** 9 (art. 14067).
- [37] De Giacomo A y otros 2016 Perspective on the use of nanoparticles to improve LIBS analytical performance: nanoparticle enhanced laser induced breakdown spectroscopy (NELIBS) *Jou. Anal. At. Spectrom.* **31** 1566–1573.
- [38] De Giacomo A y otros 2014 Nanoparticle enhanced laser induced breakdown spectroscopy: effect of nanoparticles deposited on sample surface on laser ablation and plasma emission *Spectrochim. Acta B* **98** 19–27.
- [39] De Giacomo A y otros Nanoparticles enhanced laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples *Anal. Chem.* **85** 10180–10187.
- [40] Viljanen J Sun Z Alwahabi Z T 2016 Microwave assisted laser-induced breakdown spectroscopy at ambient conditions *Spectrochim. Acta B* **118** 29–36.

- [41] Liu Y Baudelet M Richardson 2010 M Elemental analysis by microwave-assisted laser induced breakdown spectroscopy: evaluation on ceramics *Jou. Anal. At. Spectrom.* **25** 1316–1323.
- [42] Karatodorov S Mihailov V y Grozeva M 2015 Emission characteristics of laser ablation-hollow cathode glow discharge spectral source *Open Chem.* **13** 187–192.
- [43] Karatodorov S y otros 2016 A novel device for spectrochemical analysis based on a combination of LIBS and a hollow cathode discharge *Jou. of Phys. Conf. Series* **715** 012009.
- [44] Hussain A y otros 2015 The effect of an external magnetic field on the plume expansion dynamics of laser-induced aluminum plasma *Plasma Sci. Technol.* **17** 693–698.
- [45] Lewis C 2000 Characterization of a pulsed glow discharge laser ablation system using optical emission *Appl. Spectrosc.* **54** 1236–1244.
- [46] Goueguel C y otros 2010 Investigation of resonance-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of aluminium alloys *Jou. Anal. At. Spectrom.* **25** 635–644.
- [47] Lui S L Cheung N H 2002 Resonance-enhanced laser-induced plasma spectroscopy for sensitive elemental analysis: elucidation of enhancement mechanisms *Appl. Phys. Lett.* **81** 5114–5116.
- [48] Tognoni E Cristoforetti G 2014 Basic mechanisms of signal enhancement in ns double pulse laser induced breakdown spectroscopy in gas environment *Jou. Anal. At. Spectrom.* **29** 1318–1338.
- [49] Ahmed R Baig M A 2009 A comparative study of single and double pulse laser induced breakdown spectroscopy *J. Appl. Phys.* **106** 033307.
- [50] Babushok V I y otros 2006 Double pulse laser ablation and plasma: laser induced breakdown spectroscopy *Spectrochim. Acta B* **61** 999–1014.
- [51] Zhou W y otros 2012 Effect of voltage and capacitance in nanosecond pulse discharge enhanced laser-induced breakdown spectroscopy *Appl. Opt.* **51** B42–B48.
- [52] Ayed Nassef O Elsayed-Ali H E 2005 Spark discharge assisted laser induced breakdown spectroscopy *Spectrochim. Acta B* **60** 1564–1572.
- [53] W. Zhou y otros 2010 Optical emission enhancement using laser ablation combined with fast pulse discharge *Opt. Express.* **18** 2573–2578.

- [54] *Gas discharge Physics* 1991 Raizer Yuri P (Berlin: Springer-Verlag).
- [55] Kexue L I y otros 2010 Signal enhancement of lead and arsenic in soil using laser ablation combined with fast electric discharge, *Spectrochim. Acta B* **65** 420–424.
- [56] Li K 2010 Laser ablation assisted spark induced breakdown spectroscopy on soil samples *Jou. Anal. At. Spectrom.* **25** 1475–1481.
- [57] Zho W y otros 2011 Development of a nanosecond discharge-enhanced laser plasma spectroscopy *Optics Lett.* **36** 2961–2963.
- [58] W. Zhou y otros 2012 Effect of voltage and capacitance in nanosecond pulse discharge enhanced laser-induced breakdown spectroscopy *Appl. Opt.* **51** B42–B48.
- [59] Vinić M Ivković M 2014 Spatial and temporal characteristics of laser ablation combined with fast pulse discharge *IEEE Trans. Plasma Sci.* **42** 2598–2599.
- [60] Hancock C F y otros 1997 Simple voltage generator for producing well-defined nanosecond pulses of amplitudes in excess of 1 kV *IEE Proc.* **144** 229-233.
- [61] *Atomic, Optical, and Plasma Physics* 2011 Drake G W F Ecker G. Kleinpoppen H (Berlin: Springer-Verlag).
- [62] Aguilera J A y Aragón C 2004 Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements. *Spectrochim. B* **59** 1861-1876.
- [63] Aguilera J A y Aragón C 2007 Multi-element Saha–Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochim. B* **62** 378-385.
- [64] *Óptica* 1977 Hecht E y Zajac Alfred (Estados Unidos: Fondo Educativo Interamericano).
- [65] Lorentz H A 1880 Über die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes der Körperdichte *Ann. Phys.* **9** 641-665
- [66] Lorenz L 1880 Über die Refraktionsconstante *Ann. Phys.* **11** 70-103.
- [67] Sanginés de Castro R, Sobral H Sobral, Sánchez-Aké C Villagrán-Muniz M 2006 Two-color interferometry and fast photography measurements of dual-pulsed laser ablation on graphite targets *Phys. Lett. A* **357** 351–354.
- [68] Charles D 1967 Two-wavelength interferometry of a laser-produced carbon plasma *Appl. Phys. Lett.* **11**.
- [69] Ralchenko Y, Kramida A E, Reader J y N. A. Team 2010 NIST Atomic Spectra Database Sitio Web: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (Gaithersburg :

National Institute of Standards and Technology).

- [70] *BNC Berkeley Nucleonics Corp Model 575* extraído el 19 de diciembre del 2018 disponible en <https://www.berkeleynucleonics.com/Model-575>.
- [71] *Model 1918-C Hand-held Optical Meter User's Manual 2008 Newport Corporation* (Irvine: Newport Corporation).
- [72] *818E Series Energy Detector User's Manual 2004 Newport Corporation* (Irvine: Newport Corporation).
- [73] PI-MAX System 2011 Princeton Instruments, a division of Roper Scientific, Inc (USA:Princeton Instruments").
- [74] Thorlabs extraído 19 de noviembre del 2018 disponible en <https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=FB700-10>.
- [75] Bandpass Interference Filters, UV CVI Laser Optics extraído el 19 de diciembre del 2018 disponible en www.cvilaseroptics.com
- [76] Instrumentos de medición, diagnóstico y prueba CEDE 19 de diciembre del 2018 disponible en <http://www.cedesa.com.mx/tektronix/osciloscopios/digitales/DPO4104B>.
- [77] Operating Instructions Acton Research Corporation SpectraPro-2500i Action Reserch Corporation disponible en el sitio web: www.acton-research.com
- [78] Dimitrijević M S y Sahal-Brechot S 1995 Stark Broadening of Mg I Spectral Lines *Phys. Scripta*. **52** 41-51.
- [79] Bukvić S Srecković V Djenize S 2004 Mg II h and k lines Stark parameters *New Astron.* **9** 629–633.
- [80] Konjević N y otros 2002 Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms *Jou. Phys* **31** 819-927.
- [81] Bai X y otros 2015 Morphology and characteristics of laser-induced aluminum plasma in argon and in air: A comparative study. *Spectrochim. B* **113** 158-166.
- [82] Aguilera J A y otros 2003 Spatial characterization of laser-induced plasmas by deconvolution of spatially resolved spectra. *Appl. Opt.* **42** 5938-5946.
- [83] Ma Q. L. y otros 2010 Temporal and spatial dynamics of laser-induced aluminum plasma in argon background at atmospheric pressure: Interplay with the ambient gas. *Spectrochim. B* **65** 896-907.
- [84] Zhang S y otros 2014 Laser-induced plasma temperature. *Spectrochim. B* **97** 13-33.

- [85] Shaikh N M y otros 2006 Measurement of electron density and temperature of a laser-induced zinc plasma *Appl. Phys.* **39** 1384-1391.
- [86] Tang J 2013 Spatio-temporal evolution of laser-induced air plasma in the stage of laser pulse action *Opt. Commun.* **289** 114-118.
- [87] *Probabilidad y estadística* 1977 Spiegel M R (Ciudad de México: Libros Mcgraw-Hill).