

00323



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

73

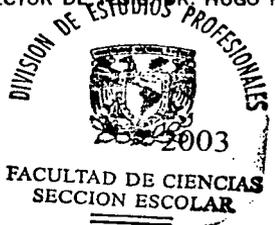
FACULTAD DE CIENCIAS

SIMULACION DE RELAMPAGOS VOLCANICOS CON LASERES PULSADOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A :
ROBERTO SANGINES DE CASTRO



DIRECTOR DE TESIS DR. HUGO MARTIN SOBRAL



A

II



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACION DISCONTINUA



DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Simulación de Relámpagos Volcánicos con Láseres Pulsados"

realizado por Sanginés de Castro Roberto

con número de cuenta 9850981-6, quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

A t e n t a m e n t e

Director de Tesis
Propietario

Dr. Hugo Martín Sobral

Propietario

Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán

Propietario

Dr. Enrique López Moreno

Suplente

M. en C. José de la Rosa Canales

Suplente

Fís. René Ortega Alvarado

Consejo Departamental de Física

Patricia Goldstein Menache
DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura

III

A Tere y Roberto.

**Sin ellos, tesis y tesista
serían impensables.**

La comprensión humana no es simple luz que recibe infusión de la voluntad y los afectos; de donde proceden ciencias que pueden llamarse "ciencias a discreción" porque el hombre cree con más disposición lo que preferiría que fuera cierto. En consecuencia rechaza cosas difíciles por impaciencia en la investigación; silencia cosas, porque reducen las esperanzas; lo más profundo de la naturaleza, por superstición; la luz de la experiencia, por arrogancia y orgullo; cosas no creídas comúnmente, por deferencia a la opinión del vulgo. Son pues innumerables los caminos, y a veces imperceptibles, en que los afectos colorean e infectan la comprensión.

FRANCIS BACON,
Novum Organon
(1620)

✓

AGRADECIMIENTOS

A mi madre, María Teresa de Castro, por llenarme de valores humanos que me permitieron ser la persona que soy.

A mi padre, Roberto Sanginés, por ser un vivo ejemplo de cómo poner en práctica estos valores.

A mis hermanos, Rodrigo y Fernando, compañeros y amigos inseparables de la infancia y la vida futura.

A Glafira, Héctor, Isabel, Francisco y Celia, por permitirme ser parte de su familia, lo que hizo posible que llegara a escribir estas líneas.

Al Dr. Hugo Martín Sobral, por el tiempo que dedicó para que este trabajo se pudiera llevar a cabo, así como las atinadas observaciones para corregir mis múltiples errores durante la escritura del mismo.

A los sinodales de este trabajo de tesis, Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán, Dr. Enrique López Moreno, M. en C. José de la Rosa Canales y Fis. René Ortega Alvarado; por las aportaciones que hicieron para mejorarla.

A la familia Sanginés y la familia De Castro, que al ser tantos me es imposible mencionarlos a todos pero que, de una u otra forma, han estado siempre conmigo.

A Julio, Miztli, Sergio, Ana, Lina, los Luises, Isabel, Juan Carlos, Víctor, Héctor, Rodrigo, Julio César y todos los miembros del *Coto-Band* por proporcionarme horas y horas de diversión y estar presentes en las buenas y las malas.

A Violeta, Kenya, Hugo, Oscar, Marco, Manuel, Oliver, Itzel, Erika, Adriana, Perla, Karla, Verónica, Marisol, Nancy y Paola; por hacer de mi estancia como becario del Museo Universum un momento difícil de olvidar.

A Luis, Adrián, José Manuel, Juan Manuel, Tonahuac, Alejandro, Daniel y Francisco, miembros del Clan Templarios, amigos para toda la vida, con quienes viví varias de las actividades más dignas de recordar.

Al Dr. Mayo Villagrán Muniz que con su proyecto DGAPA- IN107600 ("Ablación láser, estudio de una nueva configuración para la obtención de películas delgadas") me proporcionó una beca para la realización de este trabajo de tesis.

Y por último, pero no menos importante al Laboratorio de Fotofísica del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, y los proyectos de DGAPA y CONACyT.

Los que no aparecen en esta larga lista fue por una involuntaria omisión.

INDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCION	3
1. Antecedentes	3
2. Objetivos y Metodología	5
CAPITULO 1. LOS RELAMPAGOS	7
1.1 Relámpagos Atmosféricos y Volcánicos.	7
1.2 Erupciones y Relámpagos Volcánicos.	8
1.3 Plasmas Inducidos por Láser.	12
1.3.1 Rompimiento.	14
CAPITULO 2. MARCO TEORICO	16
2.1 Procesos Radiativos.	16
2.1.1 Emisión Espontánea.	19
2.1.2 Absorción.	20
2.1.3 Emisión Estimulada.	23
2.2 Relaciones de Equilibrio	24
2.2.1 Distribuciones Estadísticas.	25
2.2.2 Composición de un Plasma en ETL.	26
2.2.3 Equilibrio Termodinámico y Transiciones Colisionales.	27
2.3 Transferencia Radiativa en Plasmas en ETL Dominados por Colisiones	29
2.3.1 Espesor Óptico.	32
2.3.2 Plasmas Ópticamente Delgados.	32

2.4 Ancho y Forma de Líneas Espectrales.	33
2.4.1 Ensanchamiento Natural.	34
2.4.2 Ensanchamiento Doppler.	35
2.4.3 Ensanchamiento Instrumental.	37
2.4.4 Ensanchamiento por Presión.	37
2.4.4.1 Determinación de la Densidad electrónica por Efecto Stark.	39
CAPITULO 3. TECNICAS EXPERIMENTALES	41
3.1 Caracterización de un Plasma Inducido con Láser.	41
3.1.1 Espectroscopía.	41
3.1.2 Fotografía de Sombras y Método Schlieren.	41
3.2 Desarrollo experimental.	44
3.2.1 Láser.	46
3.2.2 Blanco.	48
3.2.3 Lentes.	48
3.2.4 Medidor de Energía.	49
3.2.5 Espectrógrafo.	49
3.2.6 Analizador Óptico Multicanal (OMA).	50
3.2.7 Generador de Pulsos con Retraso Variable.	50
3.2.8 Osciloscopio.	51
3.3 Parámetros Experimentales.	51
3.3.1 LIBS.	51
3.3.2 Fotografía de Sombras.	53

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION	54
4.1 Estudio Espacial del Plasma	54
4.2 Identificación de Especies.	59
4.3 Determinación de la Temperatura.	62
4.3.1 Cálculo de Intensidades.	63
4.3.2 Líneas Espectrales.	64
4.3.3 Evolución Temporal de las Líneas Espectrales.	65
4.3.4 Gráficos de Boltzmann.	68
4.3.5 Evolución Temporal de la Temperatura.	69
4.4 Determinación de la Densidad Electrónica.	72
4.4.1 Ancho de Línea.	73
4.4.2 Densidad Electrónica.	75
4.5 Verificación de las Condiciones Empleadas para el Cálculo de la Temperatura y la Densidad Electrónica.	77
4.5.1 Plasma Ópticamente Delgado.	77
4.5.2 Equilibrio Termodinámico Local.	79
4.5.3 Ensanchamiento Stark.	80
CONCLUSIONES.	84
REFERENCIAS.	87

RESUMEN

En la atmósfera terrestre pueden ocurrir ciertos fenómenos eléctricos, los cuales son capaces de producir descargas conocidas como relámpagos. Diversos son los procesos fisicoquímicos involucrados en la producción de dichos fenómenos. En particular, cada vez que hay una erupción volcánica, la atmósfera, al menos cerca del volcán, sufre cambios que entre otras cosas, producen relámpagos.

Cada vez que ocurre un relámpago, ya sea en aire o en un volcán, se liberan a la atmósfera óxidos de nitrógeno, compuestos químicos fundamentales para el mantenimiento de la vida en nuestro planeta. Los relámpagos volcánicos cobraron mucha importancia en el Arqueano ya que, la tasa de producción de éstos era mucho mayor a la de los relámpagos atmosféricos.

Los relámpagos volcánicos no se pueden estudiar directamente debido a las complicaciones técnicas que esto representa ya que, implica acercarse a un volcán en erupción y por otra parte, éstos ocurren en el interior de la pluma o nube volcánica, lo cual hace prácticamente imposible estudiarlos con técnicas de monitoreo remoto. Entonces, se opta por simular estos relámpagos en un laboratorio con el fin de conocer algunas de sus propiedades, tanto físicas como químicas.

En este trabajo se realiza la simulación de la pluma de un relámpago volcánico, es decir la interacción de la descarga con la roca volcánica, en la atmósfera terrestre actual. Para esto, un plasma inducido con láser se genera sobre una roca basáltica.

Una de las técnicas empleadas en este trabajo recibe el nombre de "fotografía de sombras", la cual nos permite conocer la evolución dinámica del plasma. Esto es posible gracias a que en el interior del plasma ocurre un cambio en el índice de refracción con respecto al aire y, si éste es iluminado con alguna fuente de luz, su sombra puede ser proyectada en una pantalla. Con el estudio dinámico del plasma se puede obtener entre otras cosas la evolución temporal de su volumen.

La otra técnica usada es conocida como LIBS, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. En nuestro caso, la luz del plasma inducido sobre la roca volcánica por un láser pulsado, fue analizada por medio de técnicas espectroscópicas. Estas proporcionan información acerca de la composición de la roca, como así también la evolución de la temperatura y la densidad electrónica. Debido a que la intensidad de la luz del plasma decrece con el tiempo, sólo fue posible realizar este estudio hasta un tiempo de 9 μ s después de la ignición de éste.

Este trabajo de tesis fue realizado en el Laboratorio de Fotofísica del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM, bajo la asesoría y dirección del Dr. Hugo Martín Sobral.

Los resultados obtenidos del presente trabajo fueron presentados en los siguientes congresos:

- 2002 Western Pacific Geophysics Meeting, 9-6 Julio 2002, Wellington, New Zealand, "Spectral Properties of Simulated Volcanic lightning", H. Sobral, R. Sanginés de Castro, M. Villagrán-Muniz, y R. Navarro-González.
- XLV Congreso Nacional de Física, 28 octubre- 1 noviembre 2002, "Simulación de un Relámpago Volcánico con Láser Pulsado", R. Sanginés, H. Sobral y M. Villagrán-Muniz.

Actualmente se encuentra en preparación un trabajo que será enviado próximamente para que se considere su publicación en *Geophysical Research Letters*.

INTRODUCCION

1. Antecedentes.

Los relámpagos han sido vistos con asombro, miedo y superstición desde tiempos inmemoriales y guardando las debidas proporciones, tales reacciones todavía persisten. Las nubes son el ambiente de los relámpagos. En el caso de las nubes de tormenta, precipitados en forma de lluvia en los niveles inferiores y agua en forma de granizo en los niveles superiores, están envueltos en el mecanismo de electrificación de la nube y forman los fuertes campos eléctricos requeridos para producir los relámpagos. Los relámpagos volcánicos ocurren cuando son lanzados a la atmósfera gases, ceniza y fragmentos de piedra durante las erupciones explosivas.

La repentina deposición de energía eléctrica a lo largo de un canal de descarga, lo que conocemos como un relámpago, produce un plasma térmicamente equilibrado en la zona donde se encuentra dicho canal. Ahora bien, para poder estudiar algunas de las propiedades fisicoquímicas de los relámpagos se realizan simulaciones en un laboratorio.

Una manera de obtener un modelo de laboratorio para los relámpagos naturales es a través de Plasmas Inducidos por Láser (PIL). Un láser de alta potencia es enfocado mediante una lente y en el foco de ésta, ocurre el rompimiento eléctrico debido a que el campo eléctrico causado por el haz enfocado excede el umbral de ruptura dieléctrica del aire [1].

La simulación de un relámpago de tormenta mediante un PIL se ha mostrado que tiene una buena analogía con un relámpago natural debido a que su temperatura y densidad electrónica están muy próximas a los valores encontrados en los relámpagos naturales [2]. Adicionalmente el espectro de un PIL en aire es similar al de un relámpago de tormenta [3] (Figura 1.1) y además, también es similar su producción de óxidos de nitrógeno [1].

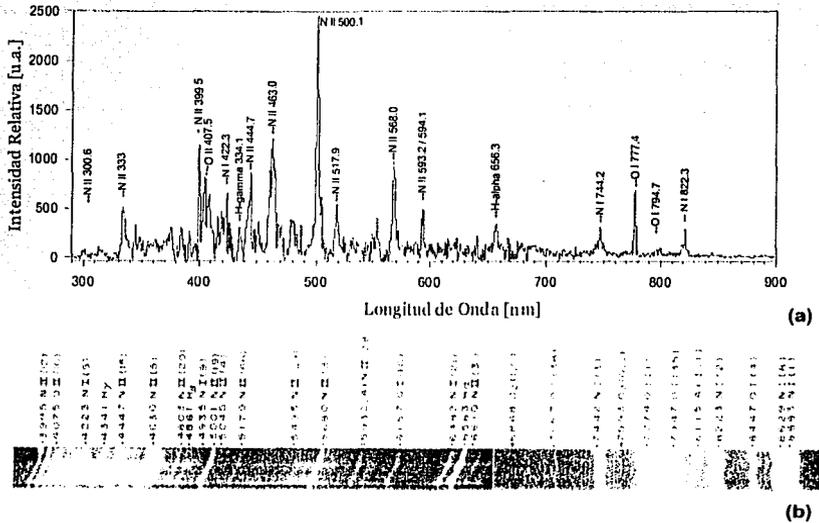


FIGURA 1.1 Comparación de los espectros de un PIL en aire obtenido en el Laboratorio de Fotofísica del CCADET- UNAM con una energía de pulso de 300 mJ(a) y un relámpago natural [4] (b).

Una ventaja de emplear PIL's, a diferencia de otras simulaciones con descargas eléctricas, es que el espectro de éste no está contaminado por las emisiones de electrodos metálicos y forman una mejor base para determinar la eficiencia óptica de los relámpagos los cuáles están muy próximos a los valores estimados para los relámpagos naturales [2].

Una comparación útil entre el PIL y el relámpago natural envuelve a la presión, densidad electrónica y temperatura del plasma. La temperatura inicial de un PIL es comparable a la del relámpago natural, aunque su densidad electrónica es sustancialmente superior a la misma temperatura; sin embargo, la evolución temporal de un relámpago simulado con láser no es análoga a la de un relámpago natural debido, principalmente al tamaño del PIL, el cual es muy pequeño y a la corta duración del pulso láser. A pesar de esto, los PIL's son tan similares a los relámpagos que algunos aspectos de éstos pueden estudiarse observando un PIL en laboratorio. [2, 5, 6]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los relámpagos volcánicos han sido simulados usando un plasma denso y caliente producido por una descarga de microondas sobre una mezcla de gases volcánicos [5], sin embargo, no se conocen las propiedades físicas contenidas en la interacción de la descarga con la roca volcánica, de ahí la importancia de este trabajo.

2. Objetivos y Metodología.

El objetivo es el de simular la pluma de un relámpago volcánico, es decir, la interacción de la descarga con la roca volcánica, en la atmósfera actual de la Tierra. Para esto se indujo un plasma con un láser pulsado sobre una roca basáltica, a la presión atmosférica de la Ciudad de México (7.7×10^4 Pa), y así obtener algunas de las propiedades físicas de la descarga como composición cualitativa, evolución dinámica del plasma y el subsiguiente gas caliente y la evolución de temperatura y la densidad electrónica.

Para encontrar la evolución dinámica del plasma, se emplea la técnica de fotografía de sombras (*Shadowgraphy*), la cual se basa en el hecho de que existe un cambio en el índice de refracción en el plasma, con respecto al índice de refracción del aire; y, entonces, es posible obtener una imagen cuando el plasma es iluminado con algún haz de luz. Mediante este estudio se puede obtener la evolución temporal del volumen del plasma, aproximando la forma de éste a una superficie de revolución y ajustando la escala correcta.

Por otro lado, para obtener la evolución temporal de la temperatura y la densidad electrónica del plasma, el presente trabajo emplea la técnica de LIBS, es decir, espectroscopia de un rompimiento inducido por láser. La validez de este método radica en suponer que el plasma generado se encuentra bajo el régimen de equilibrio termodinámico local (ETL) y que las líneas de emisión sufren un ensanchamiento debido a colisiones de partículas cargadas (iones y electrones) en el interior del plasma.

Una vez generado el plasma, la luz de éste se introduce a un espectrógrafo, el cual muestra que, inicialmente, el espectro de emisión presenta un continuo debido a la radiación Bremsstrahlung ocasionada por la presencia de electrones libres (que emiten en todas las longitudes de onda) al producirse el rompimiento dieléctrico inicial de la roca

volcánica. Sin embargo, después de algunas decenas de nanosegundos, se comienzan a definir las líneas espectrales de emisión, las cuales serán objeto de este estudio. Suponiendo que el perfil de las líneas es lorentziano, se calcula la intensidad de éstas (área bajo la curva) y con este dato, se encuentra la temperatura y posteriormente, la densidad electrónica, para lo que es necesaria la determinación del ancho de la línea. Mediante estos parámetros medidos para cada tiempo, se obtienen la tasa de enfriamiento y la tasa de decaimiento de la densidad electrónica.

Los resultados obtenidos se comparan con las correspondientes propiedades físicas de un PIL en aire [1, 2, 5- 9] con el fin de encontrar las diferencias y/o similitudes de ambas simulaciones.

CAPITULO 1

LOS RELÁMPAGOS

1.1 Relámpagos Atmosféricos y Volcánicos.

Los rayos o relámpagos de tormenta son una gran corriente eléctrica cuyo camino de descarga puede ser de varios kilómetros. Más de la mitad de los relámpagos son descargas intranube; sin embargo, las descargas nube- tierra han sido las más estudiadas debido a su importancia práctica. Los otros tipos de descarga como las nube- nube y nube- aire ocurren con menor frecuencia que los anteriores [10].

Diversos estudios se han realizado acerca de los relámpagos, destinados principalmente a averiguar sus efectos en nuestra vida cotidiana. Sin embargo, cuando en 1953 Miller reportó la posibilidad de sintetizar los componentes esenciales de la vida a partir de moléculas simples disponibles en la Tierra primitiva, muchos trabajos se han llevado a cabo usando diferentes tipos de atmósferas y energías. Las principales conclusiones de estas investigaciones han sido: (1) una atmósfera reductora compuesta de Nitrógeno (N_2), Amoníaco (NH_3), Hidrógeno (H_2), Óxido de Carbono (CO_2) y Metano (CH_4) es requerida para sintetizar moléculas biológicamente importantes; y (2) las descargas eléctricas son por mucho, la fuente de energía más eficiente en la síntesis de material orgánico [11].

La importancia de este trabajo radica en que en la Tierra primitiva los relámpagos volcánicos eran más abundantes que los relámpagos de tormenta y por lo tanto, más eficientes en la síntesis prebiótica. Este tipo de relámpagos ocurrían con mayor frecuencia en un área bien localizada y bajo la presencia de los gases necesarios para la síntesis de moléculas precursoras para la vida. Se estima que el flujo de energía de un relámpago volcánico en la Tierra primitiva pudo haber sido de $3.15 \text{ J cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$, mientras que en un relámpago de tormenta, en la misma época, este flujo se estima en $0.2 \text{ J cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ [12]. Sin embargo, los relámpagos volcánicos no se han estudiado tanto como los relámpagos de tormenta.

Los relámpagos volcánicos ocurren cuando son lanzados a la atmósfera gases, ceniza y fragmentos de piedra durante las erupciones explosivas. Observaciones en el volcán Surtsey, Islandia (63°18' N, 23°37' W) el 16 de febrero de 1964 mostraron que los relámpagos ocurren mientras la mayor parte del material sólido expulsado está en el aire moviéndose hacia arriba [13]. Varios tipos de relámpagos son producidos, tales como intranube, nube-tierra, tierra-nube y nube-aire; sin embargo no existe una estadística de sus frecuencias relativas.

Los relámpagos volcánicos fueron muy comunes en el Arqueano y pudieron haber jugado un papel muy importante en la fijación de nitrógeno en la atmósfera terrestre. Cabe señalar que la producción de especies reactivas de nitrógeno (Óxidos de Nitrógeno) fue un prerequisite fundamental para el mantenimiento y temprana evolución de la vida sobre la Tierra. [11].

1.2 Erupciones y Relámpagos Volcánicos.

Los volcanes emiten tres tipos de productos: gases, líquidos (magma) y sólidos (fragmentos de roca). Su importancia relativa es determinada por el grado de explosividad de la erupción, la cual depende de la viscosidad del magma, su contenido gaseoso, la tasa de emisión y el ambiente del respiradero del volcán.

La actividad de relámpagos es común, lo cual los hace particularmente relevantes para la síntesis de compuestos prebióticos. Las erupciones explosivas pueden ser causadas por procesos magmáticos, hidromagmáticos y glaciares-piroclásticos.

Estudios realizados de erupciones volcánicas violentas muestran que la fase de éstas que genera los efectos eléctricos es aquella en la que interactúa la lava con las aguas oceánicas, produciéndose una nube de partículas cargadas positivamente [14]. Indudablemente existen otros mecanismos de separación de carga que actúan en los volcanes que no tienen contacto con las aguas marinas, que entre otros pueden estar las fracturas de la roca, fragmentación de piroclastos y colisiones entre partículas de ceniza.

Se cree que el vulcanismo basáltico en el Arqueano (hace 3.8- 2.5 mil millones de años) fue explosivo debido al alto contenido de volátiles presentes en el manto terrestre y a la existencia de abundante agua superficial y subterránea causante de una extensiva fragmentación del magma en fina ceniza, la cual junto con los gases magmáticos forman una gran pluma capaz de ascender decenas de kilómetros sobre el cráter. Tales plumas volcánicas exhiben fuertes campos eléctricos y generan descargas de relámpagos de cientos de metros de largo a una razón de $10-10^2$ flash min^{-1} , dentro y alrededor de la pluma cercana al sitio de erupción [11- 12].

Los relámpagos asociados a erupciones volcánicas han sido reportados regularmente en el pasado, sin embargo se han tenido pocas oportunidades para estudiarlos debido a la impredecibilidad del evento, los peligros del trabajo de campo y la inaplicabilidad de técnicas de monitoreo remoto. [11]

Se estima que en cada descarga de un relámpago volcánico se neutralizan entre 0.1 y 0.5 Coulombs de carga positiva y que la energía liberada por cada uno es de 10^6 Joules aproximadamente; la cual es 1000 veces más pequeña que la energía liberada por una descarga nube- tierra de un relámpago de tormenta [13].

La nube o pluma volcánica en la que ocurren los relámpagos tiene las siguientes características:

- Gas. La composición gaseosa volcánica varía dependiendo del tipo de volcán, así como también de las diferentes fases eruptivas; sin embargo las sustancias más abundantes siempre son el vapor de agua (H_2O), Bióxido de Carbono (CO_2), Bióxido de Azufre (SO_2), Nitrógeno (N_2), Ácido Sulfhídrico (H_2S), Hidrógeno (H_2), Monóxido de Carbono (CO), Ácido Clorhídrico (HCl), Ácido Fluorhídrico (HF), Argón (Ar), Amoníaco (NH_3) y Metano (CH_4), cuyas concentraciones tienen grandes variaciones – hasta 8 órdenes de magnitud – [11].
- Ceniza. La ceniza volcánica es material magmático granulado finamente. Está compuesta por una combinación de óxidos de los principales elementos que conforman la roca volcánica. Dependiendo de la composición, los materiales magmáticos se pueden clasificar de acuerdo con la Tabla 1.1.

Clasificación→ Compuesto ↓	Dacita	Basalto	Andesita	Riolita	Komatita
SiO ₂	65.00	50.60	54.57	73.70	48.58
Al ₂ O ₃	16.90	19.20	19.14	6.10	6.28
Fe ₂ O ₃	4.81	10.60	-	-	-
FeO	-	-	6.05	1.44	11.22
CaO	4.94	8.90	4.23	1.67	5.66
Na ₂ O	4.57	3.70	3.75	3.78	0.08
MgO	2.21	4.11	1.42	0.21	30.77
K ₂ O	1.47	0.86	5.83	2.61	0.02
TiO ₂	0.69	1.13	0.64	0.18	0.33
P ₂ O ₅	0.37	-	0.42	-	-
MnO	0.077	-	0.20	-	-

TABLA 1.1 Constituyentes principales de algunos tipos de ceniza volcánica. Los valores presentados son porcentajes de concentración [11].

- **Campo Eléctrico.** Aunque hay pocos estudios, se ha llegado a la conclusión que la inyección de fumarolas volcánicas y/o ceniza a la atmósfera resulta en una nube cargada positivamente, tanto horizontal como verticalmente, con un campo electrostático anormal que difiere del campo eléctrico regular ($100\text{-}130 \text{ Vm}^{-1}$) – debido al medio ambiente– en varios órdenes de magnitud [11]. Por ejemplo, durante la erupción del volcán Surtsey, Islandia se registraron potenciales eléctricos tan altos como 30 kVm^{-1} en las regiones superiores de la nube [13].

Se ha sugerido que los relámpagos son una fuente natural de Óxidos de Nitrógeno (NO_x) muy importante. En el caso de los relámpagos volcánicos, la producción de Oxido Nítrico (NO) en una atmósfera donde el CO₂ domina puede ser explicada por la disociación térmica de este gas y el agua para formar oxígeno atómico [11]:



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

A temperaturas superiores a 1500 °C, la formación de NO ocurre con las siguientes reacciones [11]:



Mientras que las reacciones que destruyen el NO son [11]:



En los relámpagos volcánicos contemporáneos, donde el oxígeno sería una especie dominante, las reacciones (1.1) y (1.5) pueden ser reemplazadas, respectivamente, por [11]:



La inyección de partículas sólidas cargadas eléctricamente a la atmósfera permiten la generación de fuertes campos eléctricos dentro de la pluma volcánica; la cual típicamente exhibe una estructura dipolar con partículas cargadas negativamente en su región más baja, cerca del respiradero; y partículas cargadas positivamente en la porción superior. El potencial eléctrico entre las dos regiones varía entre 10 y 30kVm⁻¹. La ruptura dieléctrica dentro de la nube volcánica permite la generación de relámpagos con una longitud de 500 m aproximadamente. Así se puede estimar la máxima potencia eléctrica disponible en erupciones volcánicas explosivas en 1x10¹⁹ J año⁻¹. Esta estimación no incluye las cargas eléctricas acarreadas por los gases volcánicos o aquellas producidas por la súbita volatilización del agua de mar; por consiguiente esta potencia eléctrica está subestimada. Ahora, tomando en cuenta el gasto de energía igual a ≈1x10¹⁹ moléculas J⁻¹ para NO en relámpagos volcánicos, entonces se predice una producción mundial de ≈1x10³⁴ moléculas año⁻¹ ó 5x10⁶ g año⁻¹ en la Tierra primitiva [5].

Los Óxidos de Nitrógeno (NO, NO₂) en la atmósfera pueden convertirse en Ácido Nítrico (HNO₃) y Ácido Nitroso (HNO₂) al reaccionar con los radicales hidroxilos (OH) de la

fotoólisis del agua y llegan a la litósfera e hidrósfera como lluvia ácida. Estos compuestos se disocian en un medio acuoso formando iones nitrato (NO_3^-) y nitrito (NO_2^-) respectivamente. El Oxido Nitríco es una molécula muy reactiva que se piensa jugó un papel muy importante en el mantenimiento y evolución de la vida en nuestro planeta.

Debido a nuestra incapacidad para estudiar los relámpagos volcánicos directamente, se han tenido que hacer simulaciones de éstos en el laboratorio, obteniéndose de esta manera, los resultados que se han descrito con anterioridad [1- 2]. Existen diversas maneras de simular relámpagos, sin embargo, el método que interesa a los fines de este trabajo, es la simulación de relámpagos mediante un Plasma Inducido con Láser (PIL).

1.3 Plasmas Inducidos por Láser.

Como se mencionó en la Introducción, un PIL en aire corresponde a una simulación de un relámpago volcánico, lo cual se ha venido trabajando desde hace algunos años en el Laboratorio de Fotofísica del CCADET- UNAM en colaboración con el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN- UNAM). En esta sección se explicarán a grandes rasgos los procesos físicos involucrados en la generación de un plasma inducido con láser.

Un pulso láser con energía suficiente genera un plasma sobre el blanco, el cual se puede emplear para efectuar análisis espectroscópicos. Así, es posible el análisis de gases, líquidos y sólidos, además de mediciones de las propiedades del plasma bajo diferentes condiciones. Estos análisis son posibles empleando la técnica LIBS, mediante la cual se obtiene información acerca de la composición de la muestra a partir del análisis cuantitativo del espectro de emisión del plasma, originado debido a la interacción del material con la radiación láser. Este proceso, denominado *breakdown* o rompimiento, se explica en la siguiente sección [2, 17, 18].

Al principio el pulso del láser es absorbido por una región de la muestra, con lo cual su temperatura aumenta rápidamente hasta alcanzar valores del orden de los 20,000 K [6, 15]. A estas temperaturas la muestra, que en este caso fue una roca volcánica, se reduce a sus componentes atómicos, es ionizada y electrónicamente excitada; formándose así un plasma.

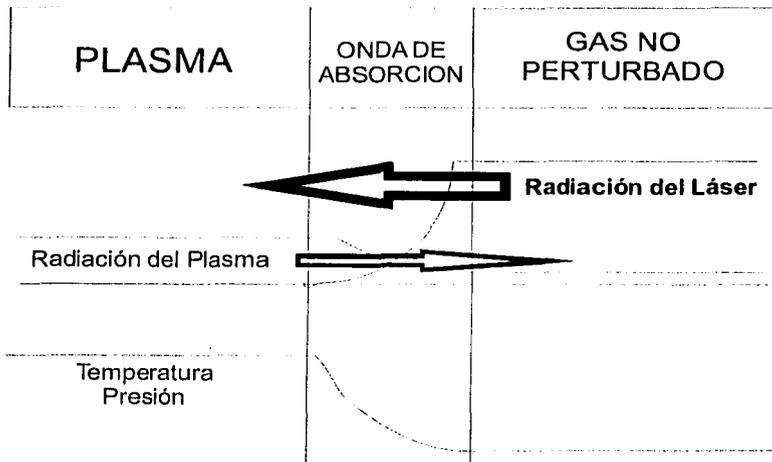


FIGURA 1.1 *Calentamiento del plasma debido a una onda de radiación.*

Debido a que el plasma es producido por una fuente pulsada, sus características de interacción dependen del tiempo. La muestra una vez ionizada comienza a calentarse, debido a las colisiones entre las partículas que la conforman. El plasma adquiere una gran densidad de energía que es emitida en forma de radiación, a la vez que se expande. Como el plasma es calentado a un punto en el que es opaco al láser, éste calienta la región más cercana a él y una onda de calor (onda de choque) se propaga a través del gas frío en dirección opuesta a la dirección del láser (Figura 1.1) [16, 24]. El tiempo de vida del plasma puede variar entre 300 ns y más de 40 μ s, tiempo en el cual, su emisividad decrece a causa del enfriamiento asociado a la expansión y los procesos de recombinación, los cuáles acaban por extinguirlo.

Dado que el interés espectroscópico se basa fundamentalmente en la emisión de radiación, es importante conocer las características de la misma durante el tiempo de vida del plasma. Dentro de los cientos de nanosegundos posteriores a su formación, el espectro emitido está dominado por un "fondo" debido principalmente a radiación continua o "bremsstrahlung" ocasionada por colisiones de electrones libres con iones. A medida

que el plasma se enfría, las intensidades de las líneas de iones altos y el continuo decrecen significativamente como consecuencia de la reducción de la temperatura y de la densidad electrónica, apareciendo las líneas de emisión de los átomos neutros e iones [24].

Los láseres de alta potencia usados para producir plasmas, son láseres pulsados que operan en la región infrarroja o ultravioleta, típicamente con pulsos que duran un tiempo del orden de nanosegundos. La energía del pulso requerida depende de diversos factores incluyendo las propiedades de éste (energía, longitud de onda, duración) y de la muestra (reflectividad, densidad, etc.) Aproximadamente una densidad de 10^6 W/cm² es suficiente para producir la ruptura dieléctrica del medio y generar el plasma.

1.3.1 Rompimiento.

La obtención del rompimiento producido por el láser puede atribuirse a dos mecanismos [24]:

- Ionización del medio por absorción multifotónica.
- Ionización por cascada o avalancha.

La *absorción multifotónica* consiste en la ionización de un átomo o molécula al absorber varios fotones, el cual se resume en el siguiente proceso:



donde M es un átomo o molécula, M* representa un ión, nhv representan varios fotones.

La ionización por *cascada o avalancha* es un proceso que se desarrolla en dos etapas: el inicio de la cascada por medio de un electrón inicial y la avalancha propiamente dicha. Los electrones iniciales son electrones libres existentes al comienzo del pulso del láser y que pueden producirse por absorción multifotónica o por alguna impureza con bajo potencial de ionización. Luego se hace posible el proceso:



En este proceso los electrones adquieren energía al ser acelerados por el campo eléctrico del láser y chocan con átomos neutros, si tienen la energía suficiente ionizan el medio y el proceso comienza nuevamente. Por consiguiente, la concentración de electrones crece con el tiempo, produciéndose el "breakdown" en cascada.

CAPITULO 2

MARCO TEORICO [19- 24]

En este capítulo se discutirán los fundamentos teóricos de este trabajo, mostrando la manera de llegar a las relaciones empleadas para calcular los diversos aspectos de los que se compone éste. Se hará un breve estudio sobre los procesos radiativos que pueden intervenir en una transición atómica; posteriormente se hablará sobre plasmas y en especial, de plasmas dominados por colisiones y equilibrio termodinámico. Finalmente, existe una sección en la que se aborda el tema de la forma y el ancho de las líneas de emisión de un átomo.

2.1 Procesos Radiativos.

El campo de radiación siempre tiene un espectro continuo, y hay un número muy grande de osciladores equivalentes a los cuales cualquier fotón puede ser asignado. Para evaluar este número se calcula el número de modos normales que pueden acomodarse, digamos, en un cubo de longitud L . Cada modo es caracterizado por un vector de propagación \mathbf{k} , y un sistema completo de modos normales dentro del cual un campo de radiación puede ser descompuesto si uno pide condiciones a la frontera periódicas.

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L} \quad n_i \in \mathbb{Z}, \quad \vec{k} = \sum_{i=1}^3 k_i \hat{e}_i \quad (2.1)$$

Para un valor dado de $k = |\vec{k}|$, se tiene un valor de $\left(\sum_i n_i^2\right)^{1/2}$ y el número de modos entre k y $k + dk$ resulta de contar el número de enteros n_1 , n_2 y n_3 correspondientes en el intervalo dk . Si uno imagina los n_i como coordenadas cartesianas, entonces se puede ver que $r = \left(\sum_{i=1}^3 n_i^2\right)^{1/2}$, número dado por el volumen entre dos esferas concéntricas con radio $r + dr$ y r respectivamente. El número de modos con número de onda entre k y $k + dk$ en el elemento de ángulo sólido $d\Omega$ está dado por:

$$dN_{k,\Omega} = r^2 dr d\Omega = \frac{L^3}{8\pi^3} k^2 dk d\Omega \quad (2.2)$$

Ecuación para cada una de las dos posibles polarizaciones de los fotones. Entonces, la densidad de estados finales por intervalo de energía, $dE_n = \hbar c dk$, y $\omega = ck$; y suponiendo un índice de refracción de 1, es

$$d\rho_k = g_n \frac{dN_{k,\Omega}}{dE_n} = g_n \frac{L^3}{8\pi^3 \hbar c^3} \omega^2 d\Omega \quad (2.3)$$

donde g_n es la multiplicidad (degeneración) del estado final del sistema de partículas, también conocida como peso estadístico.

Además de la densidad de estados finales, también se necesita resolver la interacción de los elementos de matriz de los estados m y n introduciendo la fórmula general para la transición de probabilidad por unidad de tiempo [19]:

$$P_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle n | H_i | m \rangle^2 \rho_{E_n} \quad (2.4)$$

donde ρ_{E_n} es la densidad de estados finales en el intervalo E_n y $E_n + dE_n$, y H_i el hamiltoniano del electrón.

El hamiltoniano que describe el movimiento del electrón y el campo puede ser escrito en una parte independiente del campo electromagnético y un término que contenga la interacción con la luz.

$$\begin{aligned} H_p &= H_0 + H_i \\ &= H_0 + i \frac{\hbar c}{m} \nabla \left[\sum (q_{in} \Lambda_{in} + q_{in}^* \Lambda_{in}^*) \right] + \\ &\quad + \frac{c^2}{2m} \sum_{in, in'} (q_{in} q_{in'} \Lambda_{in} \cdot \Lambda_{in'}^* + q_{in} q_{in'}^* \Lambda_{in} \cdot \Lambda_{in'} + q_{in}^* q_{in'} \Lambda_{in}^* \cdot \Lambda_{in'} + q_{in}^* q_{in'}^* \Lambda_{in}^* \cdot \Lambda_{in'}^*) \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde q es una coordenada generalizada del electrón o fotón y el asterisco denota el complejo conjugado. Las ecuaciones de campo están dadas por el potencial vectorial:

$$\begin{aligned} \vec{B} &= \nabla \times \vec{A} \\ \vec{E} &= -\nabla \phi - \dot{\vec{A}} \\ \nabla \cdot \vec{A} &= -c_0 \mu_0 \dot{\phi} \end{aligned} \quad (2.6)$$

B: Campo magnético, E: Campo eléctrico, A: Potencial vectorial, ϕ : Potencial eléctrico

Donde $\bar{\Lambda}$ satisface:

$$\bar{\Lambda}(\vec{x}, t) = \sum_{\omega} \{q_{\omega}(t)\bar{\Lambda}_{\omega}(\vec{x}) + q_{\omega}^*(t)\bar{\Lambda}_{\omega}^*(\vec{x})\} \quad (2.7)$$

Entonces la transición de probabilidad por unidad de tiempo, por emisión de un fotón dentro del elemento de ángulo sólido $d\Omega$ es, promediando sobre los estados finales, de las ecuaciones (2.6, 2.7):

$$dP_{n, m} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n | i \frac{\hbar c}{m} \nabla q_{\omega}^* \Lambda_{\omega}^* | m \rangle \right|_{(n, m)}^2 d\rho_{\vec{r}_e} \quad (2.8)$$

debido a que los elementos de matriz (amplitudes de probabilidad) de las coordenadas en el desarrollo del potencial vectorial tienen la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \langle n_{\omega} | q_{\omega} | n_{\omega} + 1 \rangle &= \left[\frac{\hbar(n_{\omega} + 1)}{2\omega} \right]^{1/2} e^{-i\omega t} \\ \langle n_{\omega} + 1 | q_{\omega} | n_{\omega} \rangle^* &= \left[\frac{\hbar(n_{\omega} + 1)}{2\omega} \right]^{1/2} e^{i\omega t} \\ \langle n_{\omega} + 1 | q_{\omega} | n_{\omega} \rangle &= \langle n_{\omega} | q_{\omega} | n_{\omega} + 1 \rangle^* = 0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

de acuerdo con (2.5), sólo q_{ω} tiene elementos de matriz en los cuales los números cuánticos se van incrementando en 1.

Ahora, las componentes Fourier del potencial vectorial deben cumplir las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \bar{\Lambda}_{\omega} &= -\frac{\omega^2}{c^2} \Lambda_{\omega} \\ \nabla \cdot \bar{\Lambda}_{\omega} &= 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

resolviendo ambas ecuaciones obtenemos que las soluciones son:

$$\Lambda_{\omega} = \Lambda_{\omega}^0 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.11)$$

donde Λ_{ω}^0 es la amplitud del potencial vectorial asociado con un fotón de frecuencia ω .

Esta amplitud debe ser normalizada de tal manera que la energía del campo electromagnético sea igual a la del oscilador equivalente: $E_{\omega} = (n_{\omega} + \frac{1}{2})\hbar\omega$.

$$\Rightarrow (n_{\omega} + 1/2)h\omega = (n_{\omega} + 1/2)h\omega\epsilon_0 |A_{\omega}^0|^2 L^3$$

$$\Rightarrow A_{\omega}^0 = \frac{1}{\epsilon_0^{1/2} L^{3/2}} \hat{a} \quad (2.6)$$

donde \hat{a} es un vector unitario que describe la dirección de polarización del campo eléctrico asociado con el fotón.

2.1.1. Emisión espontánea.

Este proceso se da cuando el sistema atómico se encuentra en un estado excitado y se encuentra aislado; entonces, después de un tiempo medio τ , este sistema decae por sí mismo a un estado de menor energía, emitiendo un fotón de energía $h\nu = E_2 - E_1$ en el proceso.

Combinando las ecuaciones (2.8), (2.11) y (2.6), obtenemos la transición de probabilidad por unidad de tiempo para emisión espontánea dentro de un elemento de ángulo sólido.

$$dS_{mn} = \frac{c^2 \omega}{8\pi^2 \epsilon_0 h c^3} g_n \left| \langle n | i \frac{\hbar}{m} \nabla \bar{u} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} | m \rangle \right|_{(l, m, n)}^2 d\Omega \quad (2.13)$$

donde g_n es el peso estadístico del estado final (nivel inferior).

Usando (2.9) para obtener el elemento de matriz $\langle 1 | q_{\omega} | 0 \rangle^*$ que corresponde a la emisión de un fotón cuando inicialmente no hay fotones presentes. El elemento de matriz resultante involucra ahora una integración sobre las coordenadas del electrón.

$\vec{k} \cdot \vec{r}$ es del orden de la proporción entre las dimensiones del átomo que radia y la longitud de onda de la radiación emitida, la cual está estimada en

$$\frac{2\pi n^2 a_0}{z\lambda} \approx 2\pi z \alpha_0 R \quad (2.14)$$

donde z : carga efectiva actuando sobre el electrón que radia, n : número cuántico principal del estado más bajo, a_0 : radio de Bohr y R : constante de Rydberg del hidrógeno. Además

$a_0 R = \frac{\alpha}{4\pi}$; α : constante de estructura fina = $\frac{1}{137} \Rightarrow e^{-ik\vec{r}} \approx 1$, excepto para altos valores de z , los cuales son de poco interés para espectroscopia de plasmas. Entonces,

$$dS_{nm} = \frac{c^2 \omega}{8\pi^2 \epsilon_0 \hbar c^3} g_n \left| \langle n | i \frac{\hbar}{m} \nabla \vec{a} | m \rangle \right|_{(prom)}^2 d\Omega \quad (2.15)$$

pero $-i\hbar\nabla \rightarrow m\vec{r}$ y los elementos de matriz de \vec{r} de las funciones de onda no perturbadas dependientes del tiempo son proporcionales a $\exp\left[\frac{i(E_n - E_m)t}{\hbar}\right]$ debido a la dependencia temporal de los estados no perturbados, haciendo la aproximación de un dipolo eléctrico, $\Rightarrow i\hbar\nabla \rightarrow m\omega\vec{r}$, con $\omega = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$.

$$\Rightarrow dS_{nm} = \frac{c^2 \omega^3}{8\pi^2 \epsilon_0 \hbar c^3} g_n \left| \langle n | \vec{r} \cdot \vec{a} | m \rangle \right|_{(prom)}^2 d\Omega \quad (2.16)$$

Es suficiente considerar solamente radiación polarizada, así \vec{a} está en un plano definido por \vec{r} y \vec{k} , debido a que la polarización a ángulos derechos con este plano $\vec{r} \cdot \vec{a}$ se anula. Entonces, $\vec{r} \cdot \vec{a} = |\vec{r}| \text{sen} \theta$, donde θ : ángulo entre \vec{r} y la dirección de propagación \vec{k} , lo cual implica que:

$$dS_{nm} = \frac{c^2 \omega^3}{8\pi^2 \epsilon_0 \hbar c^3} g_n \text{sen}^2 \theta \sum_{i=1}^3 \left| \langle n | x_i | m \rangle \right|_{(prom)}^2 d\Omega \quad (2.17)$$

donde $\vec{r} = \sum_{i=1}^3 x_i \hat{e}_i$, e, integrando sobre el ángulo sólido, se obtiene:

$$S_{nm} = \frac{c^2 \omega^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} g_n \sum_i \left| \langle n | x_i | m \rangle \right|_{(prom)}^2 \quad (2.18)$$

lo cual es la probabilidad de transición total para la emisión espontánea.

2.1.2. Absorción.

Proceso radiativo que se da cuando un sistema atómico, inicialmente en el estado con energía E_1 , interactúa con un campo de radiación. Si algún fotón tiene una frecuencia

asociada ν , tal que $h\nu = E_2 - E_1$, entonces el fotón desaparece y el sistema atómico se mueve al estado excitado con energía E_2

La probabilidad de transición para absorción de un fotón puede derivarse de la misma forma que para el proceso de emisión espontánea, excepto porque debe usarse el elemento de matriz $\langle n_{\omega} - 1 | q_{\omega} | n_{\omega} \rangle$ de (2.8) sobre la Ecuación (2.13).

En analogía con (2.18), este procedimiento resulta en la probabilidad de transición para absorción del estado n al m , promediado sobre las direcciones del átomo y los subestados designados por m .

$$\Rightarrow W_{mn} = \frac{c^2 \omega^3}{8\pi\epsilon_0 \hbar c^3} g_m \sum_{\text{(prom)}} |\langle n | x_i | m \rangle|_{\text{(prom)}}^2 \bar{n}_{\omega} \quad (2.19)$$

Ahora el peso estadístico del estado final (nivel superior) g_m , se introduce pero, los elementos de matriz atómicos requeridos permanecen iguales. Además, la probabilidad de transición es proporcional al número de fotones presentes inicialmente, es decir, al número promedio de fotones \bar{n}_{ω} asociados con cada modo o frecuencia.

Para relacionar \bar{n}_{ω} con la intensidad direccional $I(\omega)$ del campo de radiación se escribe, empleando (2.2) y $\omega = ck$,

$$\begin{aligned} I(\omega) d\omega d\Omega &= \hbar c \omega \bar{n}_{\omega} L^{-3} dN_{m,\omega} \\ &= \frac{\hbar \omega c \bar{n}_{\omega} k^2}{8\pi^3} dk d\Omega \\ &= \frac{\hbar \omega^3 \bar{n}_{\omega}}{8\pi^3 c^2} d\omega d\Omega \end{aligned} \quad (2.20)$$

Esto es correcto no obstante la contribución de ambas polarizaciones a $I(\omega)$, ya que $\bar{n}_{\omega} L^{-3} dN_{m,\omega}$ debe ser interpretado como el número de fotones por unidad de volumen, intervalo de frecuencia $d\omega$, y elemento de ángulo sólido $d\Omega$; los cuales se multiplican por la velocidad de la luz (c) y por su energía ($\hbar\omega$).

Entonces, combinando (2.19) y (2.20) obtenemos una expresión para la probabilidad de transición para absorción.

$$W_{mn} \equiv B_{mn} I(\omega) = \frac{4\pi^2 c^2}{3\epsilon_0 \hbar^2 c} g_m \sum_{i=1}^3 |\langle n|x_i|m \rangle|_{(p_{mn})}^2 I(\omega) \quad (2.21)$$

La potencia absorbida se obtiene multiplicando la probabilidad de transición por unidad de tiempo con la energía de los fotones, i.e. $W_{mn}\hbar\omega$.

$$\Rightarrow P_{mn} = \frac{4\pi^2 c^2 \omega}{3\epsilon_0 \hbar c} g_m \sum_{i=1}^3 |\langle n|x_i|m \rangle|_{(p_{mn})}^2 I(\omega) \quad (2.22)$$

Estos resultados son válidos cuando el campo de radiación es isotrópico, sin embargo, es preferible tomar la radiación con pequeños ángulos sólidos, es decir:

$$\Delta P_{mn} = \frac{P_{mn} \Delta\Omega}{4\pi} = \frac{\pi c^2 \omega}{3\epsilon_0 \hbar c} g_m \sum_{i=1}^3 |\langle n|x_i|m \rangle|_{(p_{mn})}^2 I(\omega) \Delta\Omega \quad (2.23)$$

Se interpreta al factor que acompaña al flujo como la integral de la sección transversal de absorción.

$$\int \sigma_{mn}^a d\omega = \frac{\pi c^2 \omega}{2\epsilon_0 m c} g_m \sum_{i=1}^3 |\langle n|x_i|m \rangle|_{(p_{mn})}^2 \quad (2.24)$$

Definimos como *intensidad de absorción del oscilador*, f_{mn} (la cual es una cantidad adimensional) como:

$$f_{mn} \equiv \frac{2m\omega}{3\hbar} g_m \sum_{i=1}^3 |\langle n|x_i|m \rangle|_{(p_{mn})}^2 \quad (2.25)$$

$$\Rightarrow \int \sigma_{mn}^a d\omega = \frac{\pi c^2}{2\epsilon_0 m c} f_{mn} = 2\pi^2 r_0^2 c f_{mn}$$

donde r_0 : radio clásico del electrón; $f_{mn} \equiv 1$ en el caso clásico.

2.1.3. Emisión Estimulada.

En el proceso de emisión estimulada, el sistema atómico está en un estado excitado E_2 , pero en presencia de un campo de radiación, donde algún fotón tiene una frecuencia ν , tal que $h\nu = E_2 - E_1$, e interactúa con el sistema. El resultado es que el sistema es impulsado a su estado más bajo, y ahora existen dos fotones donde antes sólo existía uno.

En la derivación de la probabilidad de transición para emisión espontánea, se supone que inicialmente no hay fotones presentes, empleándose los elementos de matriz $\langle 1|q_m|0\rangle^*$. Cuando se usa en su lugar $\langle n_m + 1|q_m|n_m\rangle^*$ aparece un término adicional en la probabilidad de transición para emisión que es proporcional al número de fotones presentes inicialmente. Esto es muy similar a la probabilidad de transición para absorción, excepto porque es proporcional al peso estadístico del estado final (nivel inferior), g_n . Entonces, la probabilidad de transición para emisión inducida en un campo de radiación isotrópico es, en analogía con (2.21) pero promediando sobre los estados n :

$$W_{nm} \equiv B_{nm} I(\omega) = \frac{4\pi^2 c^2}{3\epsilon_0 \hbar^2 c} g_n \sum_{l=1}^3 \langle n|x_l|m\rangle_{(nmm)}^2 I(\omega) \quad (2.26)$$

Para problemas de transferencia radiativa (ver sección 2.3) es conveniente introducir una sección transversal para emisión estimulada, cuya integral, análoga a (2.24), es:

$$\int \sigma_{nm}^i d\omega = \frac{\pi c^2}{2\epsilon_0 mc} f_{nm} \quad (2.27)$$

donde f_{nm} es la *intensidad de emisión del oscilador*, igual a:

$$f_{nm} \equiv \frac{2m\omega}{3\hbar} g_n \sum_{l=1}^3 \langle n|x_l|m\rangle_{(nmm)}^2 = \frac{g_n}{g_m} f_{nm} \quad (2.28)$$

Einstein fue el primero en postular la existencia de procesos de emisión inducida por medio de una consideración de equilibrio termodinámico entre radiación y un sistema que emite y absorbe partículas y las distintas probabilidades encontradas para cada una de las transiciones reciben el nombre de *Coefficientes de Einstein*.

En equilibrio, la tasa total de transición del estado n al estado m y del estado m al estado n debe balancearse. Si N_n átomos están en el estado n y N_m átomos están en el estado m ; entonces:

$$N_n W_{nm} = N_m (S_{nm} + W_{nm}) \quad (2.29)$$

Sin embargo, en caso de equilibrio termodinámico, N_n y N_m están relacionados mediante el factor de Boltzmann, lo cual se explica con detalle en la siguiente sección.

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} \exp\left[-\frac{(E_m - E_n)}{kT}\right] = \frac{g_m}{g_n} \exp\left[-\frac{h\omega}{kT}\right] \quad (2.30)$$

Combinando las ecuaciones (2.18), (2.21) y (2.26) para las diferentes probabilidades de transición con las ecuaciones (2.29) y (2.30), obtenemos la intensidad de radiación isotrópica:

$$I_T(\omega) = \frac{h\omega^3}{4\pi^3 c^2} \left[\exp\left[\frac{h\omega}{kT}\right] - 1 \right]^{-1} \quad (2.31)$$

$$\Rightarrow I_T(\nu) = \frac{2h\nu}{c^2} \left[\exp\left[\frac{h\nu}{kT}\right] - 1 \right]^{-1}$$

donde $\omega = 2\pi\nu$, entonces $I(\omega) = I(\nu) \frac{d\nu}{d\omega}$.

2.2. Relaciones de Equilibrio.

Un concepto muy poderoso en la espectroscopia de plasmas es el *Equilibrio Termodinámico Local* (ETL). Donde prevalece el ETL, los estados cuánticos específicos son aquellos pertenecientes a un sistema en completo equilibrio termodinámico en cada punto del espacio, tal y como se explicará a continuación.

2.2.1. Distribuciones estadísticas.

En equilibrio termodinámico completo, los distintos estados de un átomo o ión son poblados de tal manera que corresponden a una distribución macroscópica, la cual describe a la densidad N_n del estado cuántico n , que se puede obtener a través de un número máximo de distribuciones microscópicas que también especifican cuáles electrones están en el estado atómico n , etc.

El número de distribuciones microscópicas que nos proporcionan la misma distribución macroscópica está dado por:

$$W = \frac{N!}{\prod_n N_n!} \quad (2.32)$$

donde N : número de átomos o iones de la misma especie química y estado de ionización, lo cual implica que $N = \sum_n N_n$. El producto de $N_n!$ en el denominador proviene del hecho que los electrones en el estado n son indistinguibles, por lo que se pueden intercambiar en $N_n!$ formas distintas, sin que resulte una distribución macroscópica diferente.

El resultado de considerar un equilibrio térmico es que el sistema resulta ser un ensamble canónico; es decir, es un sistema que únicamente intercambia energía con los alrededores, manteniendo constante su volumen dado que N permanece fijo; y cuya probabilidad de encontrarlo en el estado N_n está dada por:

$$\frac{N_n}{N} = \frac{\exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]}{\sum_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]} \equiv \frac{\exp[-\beta E_n]}{Z(T)} \quad (2.33)$$

donde $\beta \equiv \frac{1}{kT}$, y $Z(T)$: función de partición, E_n : energía del estado n , T : temperatura absoluta, k : constante de Boltzmann.

En muchos casos, varios estados tienen la misma energía, es decir, son estados degenerados. En principio éstos pueden contarse usando tantos términos en la función de

partición como niveles degenerados haya; sin embargo, es más conveniente redefinir N_n para referirnos a la suma de las densidades en los estados cuánticos de energía dada, e introducir los pesos estadísticos g_n , los cuáles indican el número de tales estados. Entonces (2.33) se puede escribir como:

$$\frac{N_n}{N} = \frac{g_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]}{\sum_n g_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]} = \frac{g_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]}{Z(T)} \quad (2.34)$$

La proporción entre las densidades de átomos o iones de la misma especie química y estado de ionización en los diferentes estados de energía E_n y E_m es, empleando (2.34):

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n \exp\left[\frac{-E_n}{kT}\right]}{g_m \exp\left[\frac{-E_m}{kT}\right]} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left[\frac{-E_n - E_m}{kT}\right] \quad (2.35)$$

El numerador y el denominador son llamados *factores de Boltzmann* asociados con los niveles de energía E_n y E_m .

2.2.2. Composición de un plasma en ETL.

Existe el equilibrio termodinámico si se verifica que todas las temperaturas del sistema son idénticas, lo cual no puede existir en los plasmas de laboratorio debido a que la energía de radiación en la periferia no puede igualar a la del interior del plasma. Sin embargo, es posible considerar la condición de equilibrio termodinámico local en el plasma, y desde el punto de vista termodinámico constituye una fuente de temperatura constante para el gas en esa región, cumpliéndose los tres tipos de distribución de energía -función de Planck para la radiación del cuerpo negro, la distribución de Boltzmann para la población de los estados excitados y la distribución de velocidades de Maxwell- para una misma temperatura simultáneamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De acuerdo a los mecanismos que se verifican en un plasma se pueden agrupar en dos categorías: excitación e ionización causadas por colisiones y los procesos radiativos.

En ETL se considera que los procesos colisionales son más importantes que los radiativos, es decir, un estado excitado podría tener una mayor probabilidad de ser desexcitado por medio de una colisión, que a través de un proceso radiativo. Si la concentración electrónica es alta, la frecuencia de colisiones es elevada y predominan los procesos colisionales, mientras que, si las concentraciones son bajas los procesos radiativos controlan la dinámica del plasma. Entonces, cuanto más elevada es la frecuencia de colisiones en un plasma más rápidamente se alcanza el equilibrio termodinámico local.

Se establecerá, a continuación, de una manera un poco más detallada lo que es el Equilibrio Termodinámico.

2.2.3. Equilibrio termodinámico y transiciones colisionales.

La excitación y desexcitación de átomos a través de colisiones están representadas por el proceso: $\Lambda + e^- + \Delta E \leftrightarrow \Lambda^* + e^-$; donde ΔE es la energía cinética transferida hacia o desde el electrón. La sección transversal para estas interacciones depende tanto del momento de transición del átomo para el par de estados involucrados, así como de la velocidad v del electrón. La excitación debe suceder a una velocidad v_i definida por la conversión de toda la energía cinética del electrón en energía de excitación; es decir,

$$\frac{1}{2} m v_i^2 = E_m - E_n \quad (2.36)$$

Un argumento clásico sugiere que para $v \gg v_i$, la sección transversal decrece como $1/v^2$, y se puede mostrar que la aproximación cuántica de Born llega a una misma dependencia de v .

Para relacionar las tasas de transición colisional con las secciones transversales, se considera un electrón con velocidad v que incide sobre un cilindro de área unitaria y longitud v , el cual es atravesado en un tiempo unitario. Si la densidad de átomos blanco

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

es N , entonces el cilindro contiene Nv átomos, y para una sección transversal colisional $\sigma(v)$, el área blanco total es $Nv\sigma(v)$, lo cual también nos da la probabilidad de colisión por unidad de tiempo, por electrón. Para obtener el número de colisiones por segundo y por unidad de volumen, la expresión anterior se debe multiplicar por la densidad de electrones con velocidad v , $dN_e(v)$, e integrar sobre todas las velocidades. De esta manera se define la *tasa colisional C*:

$$C = \int_0^{\infty} v\sigma(v)dN_e(v) = N_e \int_0^{\infty} v\sigma(v)f(v)dv = N_e \langle v\sigma(v) \rangle \quad (2.37)$$

donde $f(v)$ es la función de distribución de velocidades electrónicas dada por la *distribución de Maxwell*:

$$\frac{dN(v_x)}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\alpha} \exp\left[-\left(\frac{v_x}{\alpha}\right)^2\right] dv_x \quad (2.38)$$

con $\alpha = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$ la velocidad más probable; y $\langle v\sigma(v) \rangle$ es el valor promedio de $v\sigma$ pesado

con la distribución de velocidades. Entonces las dos tasas colisionales (excitación y desexcitación) están dadas por:

$$\begin{aligned} C_{mn} &= N_e \langle v\sigma_{mn}(v) \rangle \rightarrow \text{excitación.} \\ C_{nm} &= N_e \langle v\sigma_{nm}(v) \rangle \rightarrow \text{desexcitación.} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Ahora, el principio de la reversibilidad microscópica establece que en equilibrio termodinámico cada proceso debe balancearse por su inverso exacto. Aplicando esto a las tasas colisionales llegamos a:

$$N_m C_{mn} = N_n C_{nm} \quad (2.40)$$

ecuación que se debe conservar para todo tipo de colisión.

Consideremos que las poblaciones N_m y N_n no cambian en el tiempo, entonces, igualando el número total de transiciones por unidad de tiempo que excitan con aquellas que desexcitan se tiene que:

$$N_n \rho W_{nm} + N_n N_e C_{nm} = N_m S_{nm} + N_m \rho W_{nm} + N_m N_e C_{nm} \quad (2.41)$$

donde ρ es la densidad de radiación a la frecuencia ν_{nm} . Si N_e es muy pequeño, la ecuación (2.41) se reduce a la ecuación (2.29). En el otro extremo, si ρ es muy pequeña, entonces $N_n N_e C_{nm} = N_m (N_e C_{nm} + S_{nm})$ es decir,

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{N_e C_{nm}}{N_e C_{nm} + S_{nm}} \quad (2.42)$$

De (2.42) se puede ver que el equilibrio colisional es perturbado por la radiación espontánea. Si las condiciones son tales que

$$N_e \gg S_{nm} / C_{nm} \quad (2.43)$$

entonces de las ecuaciones (2.35 y 2.40)

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{C_{nm}}{C_{nm}} = \frac{g_n}{g_m} \exp \left[- \frac{(E_n - E_m)}{kT} \right] \quad (2.44)$$

Así, si se tiene una densidad electrónica suficientemente alta para satisfacer (2.43), la densidad de la población es descrita por la ecuación de Boltzmann con el parámetro de temperatura T idéntico al de la distribución de velocidades electrónicas. Esta es la condición para alcanzar el denominado Equilibrio Termodinámico Local (ETL). Mediante un tratamiento completo [25, 26] se llega a la condición:

$$N_e \geq 1.4 \times 10^{14} \sqrt{T} (E_m - E_n)^3 \text{ cm}^{-3} \quad (2.45)$$

donde T es la temperatura en eV, $E_m - E_n$ es la diferencia de energías entre el estado superior y el inferior en eV.

2.3. Transferencia radiativa en plasmas en ETL dominados por colisiones

En la vecindad de una línea espectral intensa, la emisión es dominada por la contribución de las transiciones entre los niveles m y n ; esto es, la potencia radiada por unidad de volumen y por unidad de ángulo sólido en un intervalo de frecuencia angular:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\hbar\omega}{4\pi} L(\omega) A_{nm} N_m \quad (2.46)$$

donde $L(\omega)$: Contorno de línea normalizado $\Rightarrow \int L(\omega) d\omega = 1$; A_{nm} : Probabilidad de transición, N_m : Densidad de átomos o iones en el estado superior.

La cantidad que se puede medir más o menos directamente es la intensidad $I(\omega, 0, b)$ de la radiación electromagnética que deja el plasma en el punto $x = b$, esto es, la potencia por unidad de área, ángulo sólido e intervalo de frecuencia angular. En general, ésta no sólo depende de ω , sino también de la dirección 0 . Al calcular la radiación emitida, se considera el gradiente espacial de la intensidad a lo largo de la línea de emisión. En ETL, éste está determinado por la diferencia entre emisión y absorción, considerando despreciable el esparcimiento de los fotones.

$$\frac{d}{dx} I(\omega, 0, x) = \varepsilon(\omega, x) - k(\omega, x) I(\omega, 0, x) \quad (2.47)$$

donde $\varepsilon(\omega, x)$: coeficiente de emisión para transiciones espontáneas, $k(\omega, x)$: coeficiente efectivo de absorción, el cuál es la diferencia entre los coeficientes de absorción real y emisión estimulada. Entonces, $k(\omega, x)$ se puede expresar de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} k(\omega, x) &\equiv \sigma_{nm}^a N_n(x) - \sigma_{nm}^i N_m(x) \\ &= \left(\frac{\pi c^2}{2\varepsilon_0 m c} f_{nm} N_n(x) - \frac{\pi c^2}{2\varepsilon_0 m c} f_{nm} N_m(x) \right) L(\omega, x) \\ &= \frac{\pi c^2}{2\varepsilon_0 m c} f_{nm} N_n(x) \left(1 - \frac{g_n}{g_m} \frac{N_m(x)}{N_n(x)} \right) L(\omega, x) \\ &= \frac{\pi c^2}{2\varepsilon_0 m c} A_{nm} \frac{g_m}{g_n} \frac{2\pi \varepsilon_0 m c^3}{\omega^2} \left(1 - \frac{N_m}{N_n} \exp \left[\frac{E_n - E_m}{kT} \right] \frac{N_m}{N_n} \right) L(\omega, x) \\ &= \frac{\pi^2 c^3}{\omega^2} \frac{g_m}{g_n} A_{nm} N_n(x) \left(1 - \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{kT} \right] \right) L(\omega, x) \end{aligned} \quad (2.48)$$

donde $L(\omega, x)$ es la misma para absorción y emisión si el plasma es dominado por colisiones.

La ecuación (2.48) es válida sólo si ETL prevalece, entonces las densidades N_m y N_n en los estados superiores e inferiores de la línea están relacionadas por el factor de

Boltzmann adecuado. Ahora, al despreciar el esparcimiento no se causan errores muy grandes en plasmas en ETL dominados por colisiones dado que éstas despueblan el estado superior de la línea más rápido que con que se puebla debido a la absorción de fotones y, entonces no hay tiempo suficiente para que exista el esparcimiento. Las únicas líneas para las cuáles el esparcimiento es importante son para las resonantes de las especies y estados de ionización más abundantes.

En ETL, los coeficientes de emisión y efectivo de absorción están relacionados por la Función de Planck, $I_T(\omega)$, para la intensidad de la radiación térmica isotrópica:

$$I_T(\omega) = \frac{h\omega^3}{4\pi^3 c^2} \left[\exp\left(\frac{h\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.49)$$

$$\Rightarrow \varepsilon(\omega, x) = k(\omega, x) I_T(\omega, x) \quad (2.50)$$

donde la ecuación (2.50) se prueba empleando las ecuaciones (2.48) y (2.49).

Ahora, en plasmas en ETL, la temperatura en $I_T(\omega, x)$ es la temperatura electrónica local e instantánea, la cual rige las poblaciones relativas en los diversos estados excitados.

Con todo lo anterior, es posible resolver la ecuación diferencial para la radiación electromagnética (2.47):

$$\frac{d}{dx} I(\omega, 0, x) + k(\omega, x) I(\omega, 0, x) = \varepsilon(\omega, x)$$

$$\text{empleando el método del factor integrante, donde } \mu(\omega, x) = \exp\left(\int_a^x k(\omega, x) dx\right)$$

$$\Rightarrow \mu(\omega, x) \frac{d}{dx} I(\omega, 0, x) + \mu(x) k(\omega, x) I(\omega, 0, x) = \mu(\omega, x) \varepsilon(\omega, x)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dx} [\mu(\omega, x) I(\omega, 0, x)] = \mu(\omega, x) \varepsilon(\omega, x)$$

$$\therefore I(\omega, 0, b) = \exp\left[-\int_a^b k(\omega, x) dx\right] \left\{ \int_a^b \exp\left[\int_a^x k(\omega, x') dx'\right] \varepsilon(\omega, x) dx + I(\omega, 0, a) \right\} \quad (2.51)$$

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

- a: punto más lejano del plasma con respecto al punto de observación.
- b: punto más cercano del plasma con respecto al punto de observación.

2.3.1. Espesor óptico.

El *espesor óptico* de una fuente luminosa es una cantidad adimensional que determina la atenuación de un haz de luz que atraviesa un medio gaseoso de longitud L medida desde el interior del mismo hasta el punto más cercano del punto de observación (en este caso, $x=b$). Está definido como:

$$\tau(\omega, x) \equiv \int_x^b k(\omega, x) dx - \int_x^a k(\omega, x') dx' = \int_x^b k(\omega, x') dx' \quad (2.52)$$

Entonces, la ecuación (2.51) se puede expresar de esta manera:

$$I(\omega, 0, b) = \int_a^b \epsilon(\omega, x) \exp[-\tau(\omega, x)] dx + I(\omega, 0, a) \exp[-\tau(\omega, a)] \quad (2.53)$$

2.3.2. Plasmas ópticamente delgados.

Una línea de emisión es ópticamente delgada si los fotones emitidos en cualquier punto del plasma alcanzan al detector con una probabilidad despreciable de absorción en la columna del mismo. Esto significa que $\tau(\omega, x) \ll 1$ para toda ω . Lo cual es equivalente a pedir que el camino libre medio de los fotones sea mucho mayor que las dimensiones de la columna del plasma.

Ahora, si el espesor óptico es muy pequeño, se dice que la fuente es *ópticamente delgada*, lo cual implica que $\tau(\omega, a) \rightarrow 0$, entonces $I(\omega, 0, b) - I(\omega, 0, a) \approx I(\omega, 0, a)$; y desarrollando en serie de Taylor la ecuación (2.53) obtenemos que

$$\begin{aligned} \lim_{\tau_a \rightarrow 0} I(\omega, 0, a) &= \int_a^b \epsilon(\omega, x) dx \\ &= \frac{h\omega}{4\pi} \Lambda_{\text{mm}} \int_a^b L(\omega, x) N_{\text{m}}(x) dx \end{aligned} \quad (2.54)$$

Como sólo a primer orden la integral sobre todas las frecuencias es independiente de la forma de la línea, entonces

$$\begin{aligned} \lim_{\omega \rightarrow 0} \int I(\omega, 0, a) d\omega &= \frac{h\omega}{4\pi} \Lambda_{nm} \int_a^b N_m(x) \int L(\omega, x) d\omega dx \\ &= \frac{h\omega}{4\pi} \Lambda_{nm} \int_a^b N_m(x) dx \end{aligned} \quad (2.55)$$

ya que $L(\omega, x)$ es la única cantidad que depende críticamente de la frecuencia, pero que además, está normalizada.

Se renombra $\int_a^b N_m(x) dx \equiv N_m$ como el número de átomos excitados por unidad de área a lo largo de la línea de emisión y $\int I(\omega, 0, a) d\omega \equiv I$ como la intensidad total integrada sobre el contorno de línea, es decir, es la emisividad total. Por lo tanto la ecuación (2.55), se puede ver de la siguiente forma:

$$I = \frac{h\omega}{4\pi} \Lambda_{nm} N_m \quad (2.56)$$

para plasmas ópticamente delgados.

2.4. Ancho y forma de líneas espectrales.

Las líneas espectrales se generan debido a alguna transición entre niveles de energía de un átomo o molécula. Sin embargo esta transición no emite en una longitud de onda o frecuencia única, sino que presenta cierto ensanchamiento debido a diferentes procesos que se presentan en el material.

Son varios los procesos que pueden contribuir al ancho finito de una línea espectral, como por ejemplo: ensanchamiento natural, ensanchamiento Doppler, ensanchamiento por presión ó por interacciones con partículas adyacentes y ensanchamiento instrumental. Y, en general, el ensanchamiento de la línea tendrá un perfil debido a la combinación de los diversos procesos involucrados.

La importancia de cualquier proceso de ensanchamiento de líneas regularmente es cuantificada por su *ancho total a la mitad de la altura máxima* (FWHM, por sus siglas en inglés), la cual está definida por $|v_2 - v_1|$, tal que $I(v_2) = I(v_1) = I(v_0/2)$, donde v_0 es la frecuencia a la que se encuentra el máximo de intensidad.

2.4.1. Ensanchamiento Natural.

Este ensanchamiento es consecuencia del tiempo de vida finito del estado excitado debido a que se presenta un proceso de emisión espontánea. El Principio de Incertidumbre de Heisenberg en la forma $\Delta E \Delta t \approx \hbar$ con $\Delta E = \hbar \Delta \omega$ implica que existe una variedad de frecuencias atribuida al ancho finito de los niveles de energía discretos envueltos en la transición.

En ausencia de radiación externa la población del nivel m decrece de acuerdo con

$$-\frac{dN_m}{dt} = A_{mn} N_m \quad (2.57)$$

$$\Rightarrow N_m(t) = N_m(0) \exp(-A_{mn} t)$$

donde A_{mn} : Probabilidad de transición del nivel m al n

La forma de línea puede derivarse a partir de una transformada de Fourier del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia. En términos del pico de la intensidad de línea, el perfil de ésta está dado por una función lorentziana, cuya forma corresponde a la mostrada en la figura (2.1).

$$I(\nu) = I_0 \frac{(A_{mn}/4\pi)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (A_{mn}/4\pi)^2} \quad (2.58)$$

$$\text{donde } |\nu_{1/2} - \nu_0| = \frac{A_{mn}}{4\pi} \Rightarrow \text{FWHM} \equiv \delta_{\nu_i} = \frac{A_{mn}}{2\pi}$$

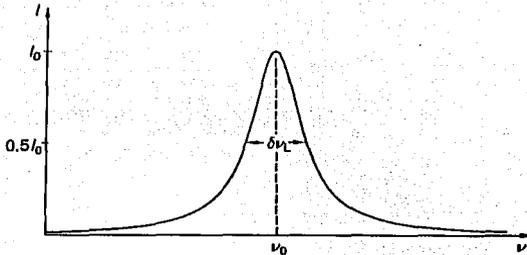


FIGURA 2.1 Perfil de línea lorentziano.

2.4.2. Ensanchamiento Doppler.

El ensanchamiento Doppler se debe a un corrimiento aparente en la longitud de onda de la señal ocasionado por un movimiento de la fuente luminosa, en este caso, por el movimiento térmico de los átomos emisores. El observador ve una gama de corrimientos correspondiente a una gama de velocidades en la línea de observación; y esto es equivalente a un ensanchamiento de la línea.

La forma de línea del ensanchamiento Doppler sigue la distribución de velocidades de los átomos y puede derivarse fácilmente para un gas que se encuentra en equilibrio termodinámico.

Cuando el emisor se aproxima al observador con una velocidad v_x , entonces ocurre que

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{v_x}{c} \quad (2.59)$$

En equilibrio, a una temperatura T , la fracción de átomos con velocidades entre v_x y v_x+dv_x tiene la distribución de velocidades de Maxwell dada por:

$$\frac{dN(v_x)}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\alpha} \exp\left[-\frac{v_x^2}{\alpha^2}\right] dv_x \quad (2.60)$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

donde $\alpha = \left(\frac{2kT}{m_A}\right)^{1/2}$: la velocidad más probable.

Sustituyendo (2.59) en (2.60) se tiene que para la fracción de átomos que emiten en el intervalo de frecuencias ν y $\nu+d\nu$:

$$\frac{dN(\nu)}{N} = \frac{c}{\sqrt{\pi}\nu_0\alpha} \exp\left[-\left(\frac{c\Delta\nu}{\nu_0\alpha}\right)^2\right] d\nu \quad (2.61)$$

donde $\Delta\nu = \nu - \nu_0$

Como la intensidad a la frecuencia ν es proporcional a $dN(\nu)$, implica que el perfil de la línea está dado por la función gaussiana (Figura 2.2):

$$g(\nu) = \frac{c}{\sqrt{\pi}\nu_0\alpha} \exp\left[-\left(\frac{c(\nu - \nu_0)}{\nu_0\alpha}\right)^2\right] \quad (2.62)$$

Es más conveniente escribir esta función en términos del FWHM; donde los puntos a la mitad del máximo, $\nu_{1/2}$, están definidos por (2.62)

$$\frac{c^2}{\nu_0^2\alpha^2} (\nu_{1/2} - \nu_0)^2 = \ln 2 \quad (2.63)$$

$$\Rightarrow \delta\nu_D = 2|\nu_{1/2} - \nu_0| = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\nu_0\alpha}{c}$$

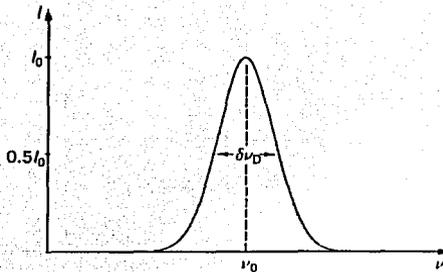


FIGURA 1.2 Perfil de línea gaussiano.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Entonces (2.59) queda de la siguiente manera:

$$g(\nu) = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\delta\nu_D} \exp\left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu_0 - \nu}{\delta\nu_D}\right)^2\right] \quad (2.64)$$

Si se quiere expresar la forma de línea en términos de la intensidad del pico I_0 , entonces se obtiene:

$$I = I_0 e^{-x^2}, \text{ donde } x = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\nu_0 - \nu}{\delta\nu_D} \quad (2.65)$$

2.4.3 Ensanchamiento instrumental.

El ensanchamiento instrumental aparece cuando la luz debe pasar por diversos componentes ópticos en los cuales sufre dispersiones, difracción, etc.

La magnitud del ancho de línea depende de los componentes del experimento y generalmente se determina empleando lámparas espectroscópicas a baja presión cuyas líneas de emisión se suponen infinitamente delgadas, ya que sólo tienen un ensanchamiento natural prácticamente despreciable.

2.4.4 Ensanchamiento por presión.

Una línea espectral se ensancha por la presión en el gas y por la presencia de partículas cargadas y neutras. Esta perturbación se debe a interacciones entre los átomos o moléculas, emisores o absorbentes, y las otras partículas presentes en el plasma. El modelo más simple que se puede hacer de estas interacciones es aquel que considera que los trenes de onda radiados por los átomos son interrumpidos abruptamente por una colisión después de un tiempo promedio t_0 . El número de átomos intactos, es decir que no son dispersados, después de un tiempo t se encuentra mediante la relación siguiente [19].

$$N(t) = N(0) \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) \quad (2.66)$$

La ecuación (2.66) es similar a la ecuación (2.57), por consiguiente, el perfil de la línea es lorentziano con un FWHM dado por $\delta_{\nu_i} = \frac{1}{2\pi t_0}$.

En el ensanchamiento por presión pueden existir tres tipos de interacciones en el interior del plasma:

- Interacción entre átomos idénticos pero en diferentes estados de excitación, de los cuales uno se encuentra en el estado base. Esto produce un *ensanchamiento por Resonancia*, el cual se puede estimar mediante la Ecuación (2.67) [27].

$$\Delta\lambda_R \cong 0.368 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{g_0}{g_n}} f_{0n} N_0 \lambda^3 \quad [\text{nm}] \quad (2.67)$$

donde f_{0n} : intensidad del oscilador para la transición considerada; g_0 : peso estadístico del estado base; g_n : peso estadístico del nivel superior; N_0 : Densidad de átomos en el plasma; λ : longitud de onda de emisión de la transición.

- Interacción entre átomos neutros, la cual tiene que ver con potenciales interatómicos como son repulsión electrostática entre dos núcleos o dos electrones y la atracción electrón- núcleo. Esta interacción produce un *ensanchamiento de Van der Waals*, el cual se puede estimar con la Ecuación (2.68).

$$\Delta\lambda_V \cong 5.9569 \times 10^{-30} N_0 T^{1/2} \lambda^{10} \quad [\text{nm}] \quad (2.68)$$

donde N_0 : densidad de átomos en el plasma, T: Temperatura.

- Interacción con partículas cargadas, las cuales se pueden considerar como proyectiles -son electrones libres presentes en el plasma-, que producen una perturbación en el potencial de los átomos y/o iones presentes en el plasma. La interacción entre un átomo y un campo eléctrico -producido por una partícula cargada- es descrita por el efecto Stark-. Entonces el *ensanchamiento* producido por este tipo de interacciones recibe el nombre de *ensanchamiento Stark*.

Como se mencionó en la Sección (2.4) puede haber una combinación de diferentes procesos involucrados en el ensanchamiento de la línea espectral. Esta combinación se expresa matemáticamente a través de la convolución de los perfiles de éstos; entonces,

en general, el perfil de una línea espectral es un perfil Voigt, el cual proviene de hacer la convolución de un perfil lorentziano con uno gaussiano.

2.4.4.1. Determinación de la densidad electrónica por efecto Stark.

La técnica espectroscópica más poderosa para determinar la densidad electrónica N_e , proviene de la medición del ensanchamiento Stark de las líneas de emisión. Para este método las intensidades absolutas de los fotones no son requeridas, sino únicamente la forma y el ancho de la línea.

La forma y el ancho de la línea que tiene un ensanchamiento Stark proviene del campo Coulombiano de los iones y electrones situados dentro de una esfera de radio $r \approx L_D$ medido a partir del "radiador" y si una partícula pasa a una distancia menor que L_D del "radiador", ésta es dispersada; donde L_D es la longitud de Debye (medida en metros) definida como [21]:

$$L_D = \left[\frac{T \epsilon_0}{N_e (1 + Z_p T / T_i)} \right]^{1/2} \quad (2.69)$$

$$= 7.43 \times 10^3 \left(\frac{T}{N_e} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{1 + Z_p T / T_i} \right)^{1/2}$$

donde T: Temperatura electrónica. [eV], T_i : Temperatura iónica. [eV], Z_p : Carga iónica, N_e : Densidad electrónica. [m^{-3}].

Si se desprecian interacciones entre cargas vecinas, entonces se define el parámetro N_D como el número de partículas en el interior de una esfera de Debye, de la siguiente manera:

$$N_D = \frac{4}{3} \pi N_e L_D^3 \quad (2.70)$$

$$= 1.72 \times 10^{12} \frac{T^{3/2}}{N_e^{1/2}}$$

Entonces el FWHM de una línea aislada puede ser calculado en la aproximación del impacto electrónico y corregido por el ensanchamiento iónico cuasi estático. Además del

ensanchamiento, existe un corrimiento del centro de la línea a partir de la posición que tendría en límite en que la densidad de perturbaciones (electrones libres) fuera cero. Una buena aproximación (20- 30%) del FWHM de la longitud de onda $\Delta\lambda_{1/2}$ está dada por:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/4} \left[1 - \frac{3}{4}N_D^{-1/2}\right] W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \quad (2.71)$$

En la ecuación (2.71) el ancho se mide en angstroms (\AA) y la densidad electrónica en cm^{-3} . El parámetro N_D representa el número de partículas en una esfera de Debye dado por la ecuación (2.70). Los coeficientes W y A son independientes de la densidad N_e y representan el parámetro de impacto electrónico y el parámetro de ensanchamiento por impacto iónico respectivamente. Estos dos parámetros están en función de la temperatura T , aunque su variación es muy lenta.

La ecuación (2.71) se aplica para líneas de átomos neutros; para que sea aplicable a iones simples (átomos con un electrón menos), es necesario reemplazar el coeficiente $\frac{3}{4}$ por 1.2. Para todas las líneas, esta ecuación es una buena medida sólo si se cumple lo siguiente:

$$N_D \geq 2$$

$$0.05 < A\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/4} < 0.5 \quad (2.72)$$

donde A : parámetro de impacto iónico; N_e : densidad electrónica.

CAPITULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1. Caracterización de un plasma inducido con láser

En el estudio de plasmas, para determinar parámetros internos, es conveniente utilizar métodos de diagnóstico que no perturben el sistema. Para esto se emplean técnicas que analizan la luz del mismo, y técnicas que se valen del cambio de índice de refracción en el plasma para estudiar sus propiedades.

3.1.1. Espectroscopia.

Mediante esta técnica es posible conocer la temperatura, densidad electrónica, concentración de especies, etc. del plasma; y consiste, sencillamente, en analizar las líneas de emisión (o absorción) del plasma en cuestión. La teoría que está detrás de esta técnica fue aquella estudiada en el Capítulo 2 de este trabajo. La desventaja que presenta este método de caracterización es que únicamente puede utilizarse mientras puedan ser observadas las líneas de emisión del plasma, lo cual generalmente ocurre para tiempos cortos después de la ignición del plasma.

Esta técnica fue utilizada en este trabajo para obtener la temperatura y densidad electrónica del plasma generado sobre la roca volcánica.

3.1.2. Fotografía de sombras y método Schlieren.

Estas técnicas permiten caracterizar al plasma iluminándolo con algún otro haz de luz y, empleando el hecho de que el plasma experimenta un cambio en el índice de refracción, con respecto al índice de refracción del aire, es posible obtener una imagen de la cual se obtienen diversos parámetros del mismo. Experimentalmente, la dinámica de las ondas de choque y la expansión de la pluma han sido estudiadas por varias técnicas. Entre ellas

existen varios mecanismos de fotografía resuelta en tiempo incluyendo los arreglos como Schlieren e interferometría.

Las medidas de índice de refracción en cualquier medio usualmente se basan en alguna forma de interferometría. Un interferómetro es cualquier arreglo en el cual dos o más ondas producen interferencia por la adición coherente de campos eléctricos. La intensidad que se observa depende si los campos se interfieren constructiva o destructivamente. Las técnicas Schlieren y la fotografía de sombras (*Shadowgraphy*) son derivadas de la interferometría convencional. La diferencia entre el método Schlieren y la fotografía de sombras es que el primero es sensible a la primera derivada espacial del índice de refracción mientras que la fotografía de sombras depende únicamente de la segunda derivada [28].

El método Schlieren básicamente consiste en lo siguiente. Un haz láser de prueba expandido ilumina la región de plasma que quiere estudiarse, cuya longitud es mucho más pequeña que la distancia a la lente. Si imaginamos que el haz expandido está compuesto de muchos rayos independientes, cada uno de éstos es desviado un ángulo:

$$\theta = \frac{d}{dy} \int \eta dl \quad (3.1)$$

donde η : índice de refracción, dl : elemento de longitud del plasma.

El arreglo consta de una navaja de rasurar colocada en el punto focal de la lente, de modo tal que ésta obstruye parcialmente la imagen formada por los rayos desviados. La desviación de los rayos provoca que algunos pasen de largo y otros sean detenidos por la obstrucción, logrando con esto la formación de un patrón de interferencia en la imagen. La imagen del plasma por sí no es modificada, pero su intensidad se ve alterada por la variación en el efecto de obstrucción debido a la navaja. El resultado es que, para pequeñas desviaciones, el cambio en la intensidad de la señal es proporcional al valor θ .



FIGURA 3.1 La imagen de fotografía por sombras del plasma es consecuencia de la desviación del haz láser expandido.

El principio bajo el cual funciona la técnica de fotografía de sombras se muestra en la Figura (3.1). Las variaciones de intensidad en la imagen ocurren porque los rayos son desviados un ángulo θ , el cual varía a través de la región en donde se expande el plasma.

El efecto va a suscitar que la energía electromagnética que debió haber caído debajo del punto y se mueva al punto $y' = y + L\theta$. El mismo efecto ocurre en la dirección ortogonal dentro del plasma, denotada por la coordenada x . Por lo tanto, de la ecuación (3.1), la incidencia del rayo en la posición (x, y) , se desvía a una posición (x', y') al incidir en el plano detector.

$$(x', y') = \left(x + L \frac{d}{dx} \left[\int \eta dl \right], y + L \frac{d}{dy} \left[\int \eta dl \right] \right) \quad (3.2)$$

Si el rayo incidente posee intensidad uniforme I_i , entonces la intensidad detectada I_d estará dada por:

$$I_d dx' dy' = I_i dx dy \quad (3.3)$$

de modo que, de las ecuaciones (3.2) y (3.3):

$$\frac{I_d}{I_i} = 1 + L \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right] \left(\int \eta dl \right) \quad (3.4)$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

entonces, para pequeñas variaciones fraccionarias de intensidad se tiene:

$$\frac{\Delta I_i}{I} = L \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right] \left(\int \eta dl \right) \quad (3.5)$$

Por lo tanto, el cambio en la intensidad en la imagen es proporcional a la segunda derivada del índice de refracción del medio por el que atraviesa la luz.

3.2. Desarrollo Experimental.

Como ya se ha mencionado, el objetivo de este trabajo es caracterizar el Plasma Inducido por Láser (PIL) que se genera sobre una roca volcánica de origen basáltico, con el fin de encontrar las propiedades físicas de la simulación de un relámpago volcánico nube-tierra.

En la primera parte del experimento se analiza la luz, a través de técnicas espectroscópicas, que emite el plasma generado sobre la roca a través del siguiente arreglo experimental:

Un láser Nd: YAG pulsado y de alta potencia es enfocado mediante una lente (L1) a la superficie del blanco generando así un plasma de ablación sobre el mismo. La luz de este plasma es colectada a través de una lente (L2). Mediante un analizador óptico multicanal (OMA) se elige una región del espectro del plasma de la roca y se hace una evolución temporal del mismo. El OMA y el láser están sincronizados mediante un generador de pulsos con retraso variable. La función de la computadora es controlar el OMA y almacenar la información que va obteniendo de la evolución temporal del espectro de la roca (Figura 3.2).

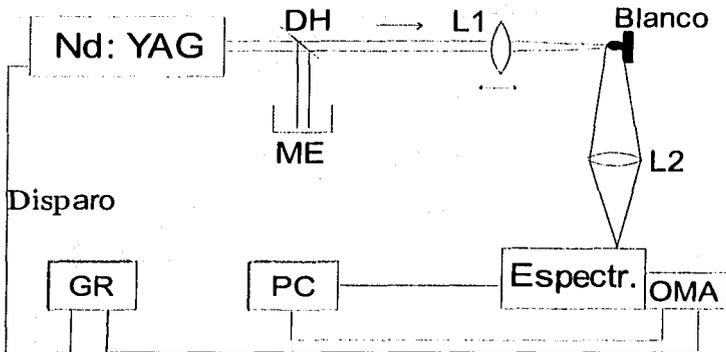


FIGURA 3.2 Arreglo experimental para la simulación de relámpagos volcánicos.

DH: divisor de haz; ME: medidor de energía; L: lente; GR: generador de pulsos con retraso variable; PC: computadora.

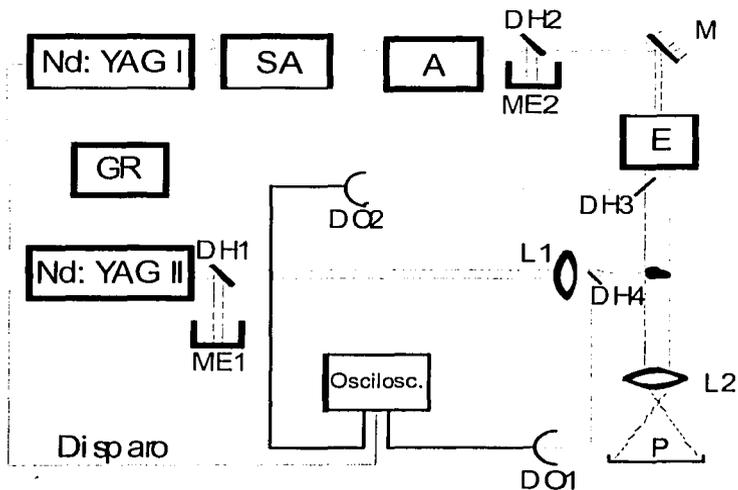


FIGURA 3.3 Arreglo experimental para realizar la técnica de fotografía de sombras.

SA: Separador de armónicos; A: Atenuador; E: expansor; M: Espejo; DH: Divisor de haz; ME: Medidor de energía; GR: Generador de pulsos con retraso variable; DO: Detector Óptico (Fotodiodo); L: Lente; P: Pantalla.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La segunda parte del experimento consiste en "fotografiar" la pluma del plasma, a través del método de fotografía de sombras, para lo cual fue empleado el arreglo mostrado en la Figura 3.3.

La técnica de fotografía de sombras (*shadowgraphy*) fue utilizada para caracterizar el volumen del plasma de ablación sobre la roca volcánica. Dos láseres Nd: YAG sincronizados mediante un generador de pulsos con retraso variable se encargan de, uno generar el plasma de ablación (Nd: YAG II), y el otro se encarga de producir la sombra del plasma (Nd: YAG I). El láser Nd: YAG I pasa a través de un separador de armónicos para obtener la emisión en su segundo armónico (532 nm) y un atenuador para disminuir su energía. El haz se expande mediante un arreglo de telescopio (E) e ilumina el plasma. Si hay gradientes de densidad perpendiculares al haz de prueba, el haz es desviado en algunas regiones y por el fenómeno de interferencia podemos ver la "sombra" del fenómeno de interés. Esto se debe a que la fotografía de sombras es sensible a la segunda derivada (espacial) del cambio en el índice de refracción, tal y como se explica en la Sección 3.1.2. Esta sombra se expande mediante una lente (L2) y se proyecta en una pantalla. Los detectores ópticos se encargan de monitorear ambos haces y envían la señal a un osciloscopio, el cual se encarga de verificar la sincronía de ambos láseres. Las imágenes proyectadas en la pantalla son fotografiadas con una cámara digital con el fin de procesarlas en una computadora.

Ambos experimentos se llevaron a cabo con la roca inmersa en el aire actual de la Ciudad de México con una presión atmosférica de 7.7×10^4 Pa.

3.2.1 Láser.

El equipo empleado para generar el plasma sobre la roca volcánica fue un láser cuyo medio activo es un cristal de granate de aluminio e itrio dopado con neodimio -Nd: YAG- (por su abreviatura en inglés). pulsado marca Continuum, modelo Surelite I, que emite su línea fundamental en 1064nm, con posibilidad de duplicar y triplicar la frecuencia fundamental de la longitud de onda que emite, es decir, puede emitir una longitud de onda de 532 y 355 nm respectivamente. La duración del pulso es de 7ns y se puede trabajar con diferentes frecuencias desde 0.1 hasta 10 Hz, teniendo además la posibilidad de

variar la frecuencia utilizando un controlador externo. La energía del láser, puede cambiar, variando el voltaje de la lámpara desde 1 hasta 350 mJ emitiendo en el infrarrojo. El láser posee un modo de operación de acceso directo al disparo (*Direct Access Triggering, DAT*) el cual es utilizado cuando el experimento requiere que el disparo del láser sea sincronizado con otros dispositivos. En este caso, fue empleado para sincronizar el láser con el OMA, ó, para el caso de la fotografía de sombras, con el segundo láser Nd: YAG.

El láser posee una cabeza de salida (modelo 711-06) diseñada para un ancho de haz de 43mm. La cabeza es bombeada por una lámpara de descarga de gas Xenón con una presión interna entre 1 y 3 atmósferas. El sistema de descarga de la lámpara tiene una duración de 200 μ s. Para producir pulsos cortos se utiliza el método de Q-switch o conmutación de la ganancia. Éste opera por medio de interacciones con la luz dentro de la cavidad del láser. En esencia agrupa la energía para producir un pulso corto en longitud y grande en potencia pico sin alterar la emisión del láser.

Para generar el plasma sobre la roca, el láser emitió a una longitud de onda de 1064 nm (longitud de onda correspondiente a la región infrarroja del espectro) con una frecuencia de 10 Hz y una energía de salida de 50 mJ. Cabe aclarar que esta energía era suficiente para generar el plasma, pero sin dañar demasiado la superficie de la roca.

El láser empleado para la fotografía de sombras también es un láser Nd: YAG pulsado marca Quantel, modelo Brilliant B que emite su línea fundamental en 1064 nm, con posibilidad de duplicar y triplicar esta frecuencia, emitiendo a una longitud de onda de 532 nm y 355 nm correspondientes a la región verde y ultravioleta del espectro respectivamente. La duración del pulso es de 7 ns con una frecuencia máxima de 10 Hz, teniendo también la posibilidad de variar la frecuencia mediante un controlador externo. La energía máxima en el infrarrojo es de 860 mJ. Este láser se usa para excitar a un láser de colorantes (dye), por lo que para atenuar su salida para realizar la fotografía de sombras se hizo uso de un atenuador marca Newport, modelo 935- 10, el cual está conformado por dos placas cuyo funcionamiento está basado en las ecuaciones de Fresnel para la transmisión y reflexión de la amplitud y densidad de flujo de un haz luminoso.

Para este experimento se hizo que el láser emitiera en su segundo armónico, es decir, a una longitud de onda de 532 nm con una energía de salida de 1 mJ debido a que la única función de este láser era iluminar el plasma. Este láser se sincronizó con el láser de Continuum.

3.2.2 Blanco.

La roca volcánica empleada para el experimento fue una piedra basáltica tomada del pedregal formado en la Ciudad Universitaria de la UNAM debido a la erupción del volcán Xitle. Esta piedra fue cortada para estudiar una superficie que no estuviera contaminado por agentes presentes en la intemperie, procurando que ésta fuera más o menos uniforme. También se empleó una roca volcánica basáltica hawaiana, la cual recibió el mismo tratamiento que la roca de Ciudad Universitaria.

3.2.3 Lentes.

La lente usada para enfocar el láser sobre la superficie de la roca y generar el plasma de ablación fue una lente plano convexa de 5 cm de distancia focal con recubrimiento antirreflejante, marca Newport, modelo KPX-082 (L1, Figuras 3.2, 3.3). La lente para enviar la luz al espectrógrafo fue de una distancia focal de 15 cm marca Newport, modelo KPX -100 (L2, Figura 3.2).

Para expandir el haz para realizar la fotografía de sombras se empleó un arreglo de lentes en telescopio. Se usaron dos lentes, una de 2.5 cm marca Newport, modelo KPX- 076 y, la otra, de 20 cm de distancia focal marca Newport, modelo KPX- 106. (E, Figura 3.3)

La lente que proyectó la sombra del plasma sobre la pantalla fue una lente de 20 cm de distancia focal, marca Newport, modelo KPX- 106 (L2, Figura 3.3). Todas las lentes empleadas tienen un diámetro de 2.5 cm.

3.2.4 Medidor de energía.

La energía del láser fue medida con un sensor de energía LabMaster Última, marca Coherent con cabeza detectora LP10i. También fue empleado un medidor de energía marca Scientech modelo 365.

Se realizó una calibración de los divisores de haz para determinar la energía del láser al producir el plasma, para lo cual se colocó un medidor de energía en cada camino del haz para obtener así la energía transmitida en función de la energía reflejada y, entonces, ya en el experimento bastaba medir la energía reflejada en el Divisor de Haz (Figuras 3.2 y 3.3) para conocer la energía del haz empleado para el experimento.

Tanto para la espectroscopia como para la fotografía de sombras cada láser contaba con su medidor de energía para monitorear constantemente la energía del haz empleado en cada uno de los experimentos.

3.2.5 Espectrógrafo.

Se utilizó un espectrógrafo Spectra Pro 500i, el cual es un monocromador de 50cm de longitud, no astigmático y con tres redes de difracción Acton Research con una densidad líneas de: 150, 600 y 2400 líneas mm^{-1} . La rendija de entrada tiene una apertura mínima de 10 μm . Para el presente trabajo se empleó la red de 2400 líneas mm^{-1} ; apertura de rendija de 50 μm .

Para encontrar la región más adecuada para realizar el análisis espectral se realizó un barrido de todo el espectro en la región del visible y parte del ultravioleta –desde 200 hasta 700 nm-. Para calibrar este aparato en longitud de onda se usó una lámpara de calibración espectral de Hg (Ar), modelo 6035 Oriel Corporation.

Esta misma lámpara sirvió para determinar el ensanchamiento instrumental (sección 2.4.3), el cual, en el presente trabajo, es debido a la dispersión de la red de difracción y el ancho de la rendija del espectrógrafo, así como de la resolución del analizador óptico multicanal (OMA). Como en la rendija del espectrógrafo existe un compromiso entre

Intensidad y ancho de línea, es decir, si se aumenta el ancho, hay más luz pero la línea sufre un ensanchamiento mayor, se escogió el ancho de rendija en $50 \mu\text{m}$, ya que éste minimizaba este ensanchamiento sin perder mucha intensidad de luz que penetra en el espectrógrafo.

3.2.6 Analizador Óptico Multicanal (OMA).

El OMA que se empleo es el modelo ST-60, de Princeton Instruments INC con detector IRY-700S/RG compuesto de 1024 diodos a 25 mm, con un tiempo mínimo de obturación de 9ns.

La evolución temporal del espectro fue tomada hasta un tiempo de $10 \mu\text{s}$ con un intervalo de 100 ns entre cada etapa; es decir, se cuenta con 101 etapas de la evolución del espectro. El tiempo de integración para este trabajo fue incrementándose de manera constante desde 10 ns para $t = 0$, hasta $1.505 \mu\text{s}$ para $t = 10 \mu\text{s}$, debido a que, conforme transcurre el tiempo la luz del plasma va disminuyendo de intensidad. Para eliminar el ruido en el espectro, producido por la inestabilidad de pulso a pulso de los plasmas de ablación, cada exposición fue el resultado de 3 acumulaciones del promedio de intensidades de 10 "fotografías" de la misma etapa. El OMA obtiene "fotografías" de regiones espectrales con un ancho de 20 nm aproximadamente para la red de difracción de $2400 \text{ líneas mm}^{-1}$.

3.2.7 Generador de pulsos con retraso variable.

El generador de pulsos con retraso variable empleado fue marca Stanford, modelo DG-535. Este equipo genera pulsos TTL (cuadrados) con un retraso mínimo de 50 ns debido a la electrónica y una precisión de 0.5 ns.

Este equipo fue necesario para sincronizar el láser con el OMA; así como los dos láseres cuando se realizó la fotografía de sombras.

3.2.8 Osciloscopio.

El osciloscopio fue empleado para medir el tiempo de retraso de los dos láseres en el experimento de fotografía de sombras. Este osciloscopio es digital a 500 MHz marca Tektronix, modelo TDS 524 A. Para introducir la señal al osciloscopio se emplearon dos fotodiodos de 1 ns de respuesta (DO1-2, en la figura 3.3).

3.3 Parámetros experimentales.

3.3.1 LIBS.

Como ya se mencionó, el OMA sólo toma evoluciones temporales de una sola región espectral con un ancho de 20 nm aproximadamente; por lo que se tuvo que elegir una zona del espectro de la roca volcánica en la que hubiera una alta densidad de líneas de emisión para que se pudiera tener muchas líneas de dónde escoger las adecuadas para encontrar la temperatura y la densidad electrónica del plasma. Además, la roca se iba dañando con el tiempo (ablación), por lo que si se toman muchos espectros en diferentes zonas, el daño hace que el experimento no esté bajo las mismas condiciones experimentales; como por ejemplo, la fluencia o densidad de energía superficial.

Se realizaron diferentes experimentos con la roca de Hawai y de C. U., cambiando las regiones espectrales, rangos temporales, tiempos de integración; etc.; finalmente se escogió la región centrada en 258 nm, de la cual se tomaron 101 "fotografías" desde $t = 0$, hasta $t = 10 \mu\text{s}$. Esto es porque en dicha región existe una alta concentración de líneas de Fe II (hierro con un electrón menos) y, como se verá en el próximo capítulo, son las transiciones más útiles para hacer el cálculo de la temperatura del plasma. Sin embargo, también fue de mucha utilidad la región centrada en 400 nm dado que, en dicha región se encontró una transición de Ca II útil para el cálculo de la densidad electrónica.

La ventana temporal del OMA, la cual indica el tiempo que se permite la entrada de la luz a éste, tuvo que ampliarse mucho (Sección 3.2.7) porque para un tiempo de $10 \mu\text{s}$ después de la ignición del plasma la intensidad de la luz es muy pequeña.

La identificación de especies dentro del espectro se realizó con la ayuda de una lámpara de mercurio, la cual proporcionó la calibración en longitud de onda del espectrógrafo. Con el espectro de esta lámpara se hizo un polinomio de ajuste el cual nos decía el valor de la longitud de onda real dado un valor de longitud de onda experimental. Para el caso de esta región, el polinomio de ajuste fue el siguiente:

$$\lambda_{\text{real}} = -13647.5564 + (159.25176)\lambda_{\text{exp}} - (0.61138)\lambda_{\text{exp}}^2 \quad (3.6)$$

donde λ está medido en nm.

Ahora bien, las longitudes de onda medidas para el espectro de la roca volcánica fueron introducidas en la Ecuación (3.6), lo cual proporcionaba la longitud de onda real con error de aproximadamente 0.5 \AA de la localización de las longitudes de onda reales. Una vez que se escogía una línea candidata de las tablas del NIST [29] (*National Institute of Standards and Technology*) se calculaba la distancia en nm entre ésta y alguna otra línea candidata; si esta diferencia coincidía con aquella medida en el espectro de la roca volcánica ambas líneas se consideraban como identificadas. Cabe mencionar que también debía considerarse la intensidad relativa proporcionada por las tablas del NIST, ya que las líneas que éstas consideraban como poco intensas, se decía que no eran visibles en el espectro de la roca debido a que su poca intensidad era "apantallada" por aquellas que tenían una intensidad relativa alta.

Como el espectro de la roca tiene una cantidad de líneas muy importante dada la cantidad de elementos que posee la roca, ver Tabla 1.1; se dio el caso que algunas líneas se superpusieron porque la rejilla de difracción del espectrógrafo no pudo resolverlas de manera individual debido a su cercanía.

Haciendo a un lado las líneas anteriores, que para el experimento eran de ninguna utilidad, se lograron identificar 35 líneas en la región centrada en 258 nm correspondientes a transiciones de Fe I, Fe II, Si I, Mn II, Al I y Al II. Por otra parte, en otras regiones, se lograron identificar líneas de Na II, Ca II y N II. Todas correspondientes a la lista de componentes de la ceniza volcánica mencionada en la Tabla 1.1, excepto las líneas de nitrógeno encontradas, que corresponden a las líneas de emisión del aire.

Existen elementos de la Tabla 1.1 que no fueron encontrados en el espectro debido a que la intensidad relativa de estas transiciones, según las tablas del NIST [29] es muy pequeña y, entonces, no fueron visibles. Además, la concentración de estos elementos es muy baja, comparada con los demás componentes de la roca.

3.3.2. Fotografía de Sombras.

Esta técnica fue empleada para obtener la evolución dinámica y el volumen de la pluma del plasma aproximando la forma de éste a una superficie de revolución. Para esto, el láser Nd: YAG (Continuum) encargado de hacer el plasma sobre la roca volcánica se sincronizó con otro láser Nd: YAG (Quantel) emitiendo en su segundo armónico (532 nm), con su energía atenuada y con el haz expandido con el fin de iluminar la pluma del plasma. El tiempo de retraso de ambos láseres fue monitoreado con un osciloscopio (Tektronix).

Para obtener los *shadowgramas* (fotografías de sombras), el láser Continuum fue enfocado 2 mm en el interior de la roca volcánica, por lo que la fluencia (Energía por unidad de área) fue de 20 J/cm^2 aproximadamente, dado que el láser tuvo una energía de salida de 50 mJ, un diámetro de haz de 7 mm y fue enfocado con una lente de 5 cm.

Los tiempos de retraso de los láseres y, por consiguiente, los tiempos a los que fueron tomadas las distintas fotografías variaron desde $1 \mu\text{s}$ hasta 1 ms, con el fin de obtener una evolución temporal de la dinámica del plasma lo suficientemente grande.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una parte primordial de este trabajo fue seleccionar las líneas de emisión del plasma adecuadas para obtener resultados confiables en la medición de la temperatura y la densidad electrónica del plasma. Posteriormente, empleando dichas líneas se realizaron los cálculos necesarios para obtener estos parámetros.

Sin embargo, para entender un poco mejor la evolución del plasma, primero debemos estudiarlo espacialmente, es decir, obtener mediante la técnica de fotografía de sombras (Sección 3.1.1) la evolución temporal de la dinámica del plasma.

4.1 Estudio espacial del plasma.

El estudio espacial del plasma se realiza mediante la técnica de fotografía de sombras descrita en la Sección 3.3.2. A través de los *shadowgramas* se puede estudiar la evolución dinámica del plasma y, ajustando la escala correcta, se puede obtener, cuantitativamente, el volumen de la pluma del plasma. Para tener un estudio más completo, se comparan los resultados obtenidos con los encontrados para un PIL en aire con una energía del láser de 150 mJ.

Como ya se mencionó los tiempos de retraso de cada exposición, con respecto a la ignición del plasma varían desde 1 μs hasta 1 ms (Sección 3.3.2). En la Figura 4.1 se muestran algunos ejemplos de estos *shadowgramas*, para los tiempos de retraso de 1, 5, 15, 50, 100 y 300 μs .

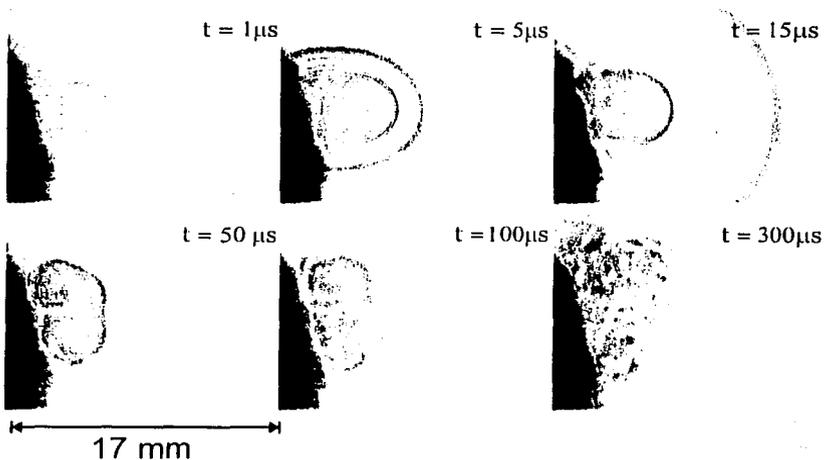


FIGURA 4.1 Fotografía de sombras del plasma inducido sobre la roca volcánica. El tiempo de retraso de cada exposición con respecto a la ignición del plasma se muestra en cada cuadro.

Se puede observar que aparece una onda de choque que precede a la expansión del plasma, la cual se aprecia claramente en la imagen correspondiente a un tiempo de $5 \mu s$. Para tiempos de retraso menores que $50 \mu s$ la morfología del PIL sobre la roca volcánica se parece a la del PIL en aire (ver Figura 4.2) [8]. Sin embargo, a partir de este tiempo empiezan a aparecer diferencias debido a las irregularidades de la roca -en la imagen correspondiente de la Figura 4.1 se puede observar la aparición de un pequeño vórtice-, lo cual hace que se mezcle más rápido con el aire; provocando que para un tiempo de retraso de $100 \mu s$ el plasma se vuelva turbulento, ya que comienza a interactuar la onda de choque que fue reflejada por la roca que, además, contiene ondas de choque secundarias debido, precisamente, a la superficie irregular de la misma. Comparando esto último con la evolución dinámica de un PIL en aire (Figura 4.2), este plasma se vuelve turbulento mucho después que el plasma inducido sobre la roca

La velocidad de expansión del plasma, se corresponde con la velocidad del sonido en el medio (que es mucho más alta a la del aire debido a su temperatura), lo que origina a la onda de choque que se observa [7- 9]. Mediante las fotografías mostradas en la Figura

4.1 se puede estimar la velocidad de la onda de choque en 575 m/s, haciendo las medidas en las fotografías correspondientes a los tiempos de 1 y 5 μ s de retraso. Mientras que, la onda de choque producida por un PIL en aire con una deposición de energía de 150 mJ tiene una velocidad de expansión similar: 549 m/s [8]. Como se verá posteriormente (Sección 4.3.5) esto tiene que ver con la evolución temporal de la temperatura de ambos plasmas, debido a que la expansión de la onda de choque depende de la temperatura inicial del plasma.

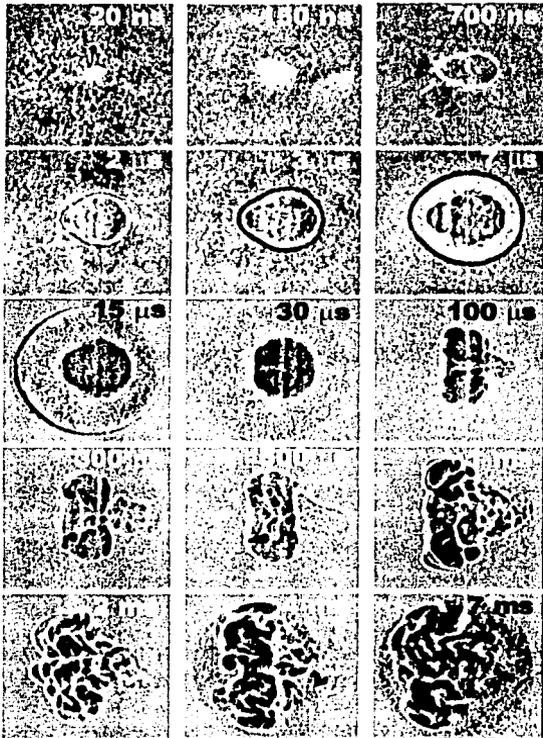


FIGURA 4.2 Fotografía de sombras de un PIL en aire con una deposición de energía de 300 mJ [8]. El tiempo de retraso con respecto a la ignición del plasma de cada fotografía se indica en cada una de ellas. La onda de choque está señalada mediante las flechas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

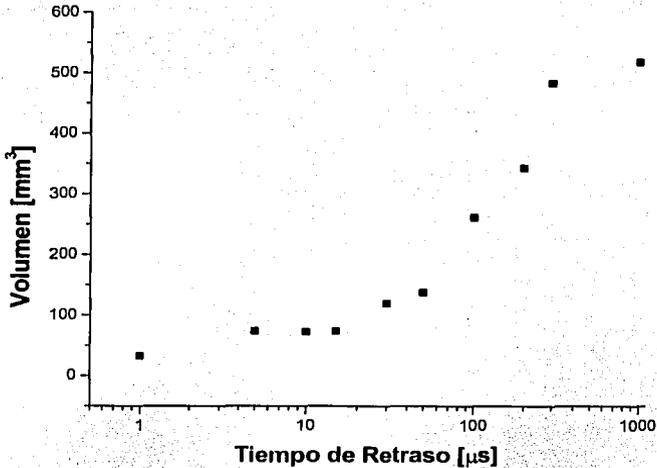


FIGURA 4.3 Evolución temporal del volumen del plasma inducido sobre la roca volcánica.

A partir de los *shadowgramas* mostrados en la Figura 4.1 se puede calcular el volumen del plasma empleando la aproximación de que la forma de éste es una superficie de revolución. Para hacer este cálculo no se toma en cuenta la onda de choque asociada con la ignición del plasma. Posteriormente se realiza un gráfico donde se muestre al volumen en función del tiempo de retraso, lo cual se ilustra en la Figura 4.3.

Ahora se compara la evolución del volumen del PIL sobre la roca volcánica con la del PIL en aire para observar las tasas de expansión de ambas simulaciones de relámpagos (Figura 4.4). Debido a que los volúmenes de ambos PIL's son diferentes, entonces, para poder comparar estas tasas de expansión, se normalizan éstos, de tal forma que los volúmenes inician con el mismo valor. La comparación se realiza con la evolución temporal del volumen de un PIL en aire, con una deposición de energía por parte del pulso láser de 150 y 300 mJ [6, 7].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

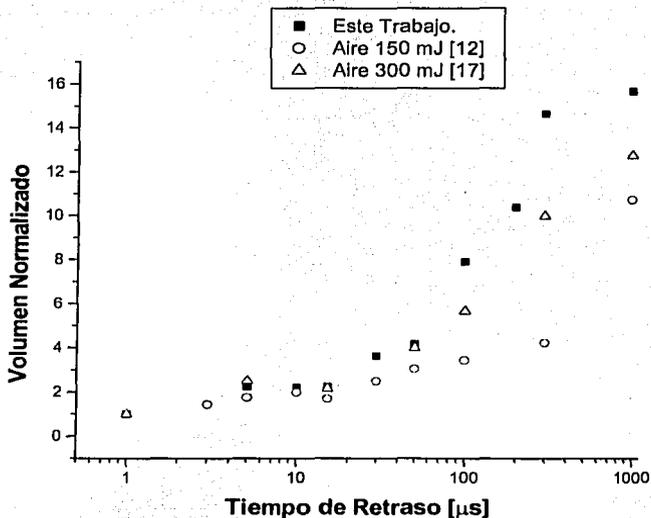


FIGURA 4.4 Comparación de la tasa de expansión volumétrica del PIL sobre la roca volcánica con PIL's en aire. El volumen está normalizado para facilitar la visualización de esta tasa de expansión.

En la Figura 4.4 se puede observar que para tiempos cortos, los distintos plasmas se expanden prácticamente al mismo ritmo; no es sino hasta un tiempo de retraso de $5 \mu s$ en el que se comienzan a expandir de manera diferente. Cabe aclarar que las condiciones atmosféricas en las que se realizaron ambos experimentos son iguales. A pesar de que la energía depositada sobre la roca es de 50 mJ , la tasa de expansión de este PIL es mayor que la tasa de expansión de los PIL's en aire. Esto es debido principalmente al carácter turbulento del plasma inducido sobre la roca volcánica generado por las irregularidades de la roca y a las diversas ondas de choque secundarias que aparecen, lo cual permite que se recombine más rápido con el aire circundante.

4.2 Identificación de Especies.

Como ya se ha mencionado, para seleccionar la región del espectro del plasma generado en la roca con la mayor densidad de líneas espectrales, se realizó un barrido con el OMA en la parte visible del espectro electromagnético (Figuras 4.5, 4.6). De esta manera uno podía garantizar, más o menos, que entre tal cantidad de líneas uno podía encontrar aquellas que fueran útiles para el propósito de este trabajo.

El objetivo de obtener el espectro de rocas de lugares diferentes, es determinar si existe alguna diferencia en la composición de dichas rocas. Sólo se lograron conseguir rocas provenientes de un volcán Hawaiano y del volcán Xitle, en el Valle de México. Comparando las Figuras 4.5 y 4.6 se puede observar que ambos espectros son prácticamente iguales, por consiguiente, se decidió trabajar con la roca del volcán Xitle recolectada en la Ciudad Universitaria de la UNAM.

La región seleccionada está centrada en 258 nm, con un ancho de 20 nm (Figura 4.7). Como esta región se encuentra en el ultravioleta, el espectrógrafo se calibro con una lámpara de mercurio, cuya emisión principal se halla precisamente en esta región del espectro. La curva de calibración está dada por la Ecuación (3.6), y, con su ayuda se pudo hacer la identificación de especies presentes en la roca, por lo menos en esa región del espectro.

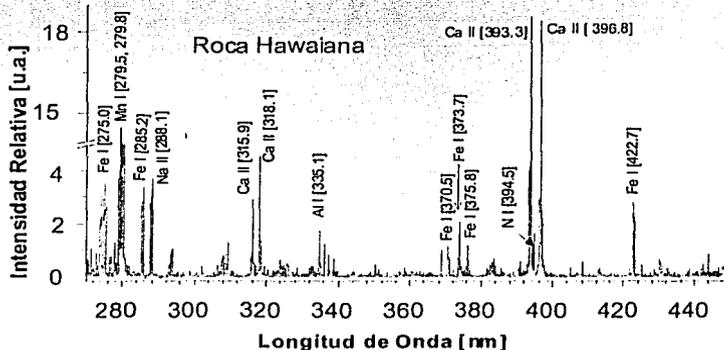


FIGURA 4.5 Espectro del plasma de ablación sobre una roca de tipo basáltico volcánico obtenida a raíz de la erupción de un volcán de Hawai.

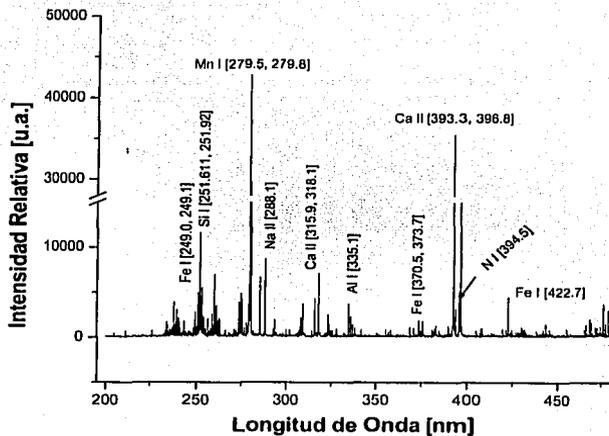


FIGURA 4.6. Espectro del plasma de ablación sobre una roca volcánica de tipo basáltico obtenida a raíz de la erupción del volcán Xitle.

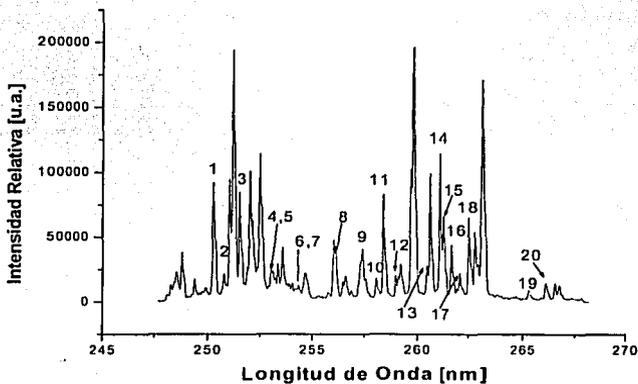


FIGURA 4.7 Región del espectro estudiado de la roca. La región corresponde a una longitud de onda $\lambda = (258 \pm 10)$ nm aproximadamente. Los números corresponden a las líneas mencionadas en la Tabla 4.1.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Muchas de las líneas observadas son superposiciones de varias líneas correspondientes a diferentes elementos, debido a que el OMA no tuvo la resolución suficiente como para separarlas; a pesar de que éstas hayan sido muy intensas. Sin embargo, muchas otras líneas sí corresponden a una única línea de un solo elemento (Tabla 4.1).

Cabe aclarar que la notación en espectroscopia denota si el elemento es neutro o está ionizado. Si el símbolo del elemento está acompañado de I, entonces se trata de un elemento neutro; si está acompañado por II, entonces es un elemento una vez ionizado, es decir le hace falta un electrón; y así sucesivamente.

Línea	λ_{exp} [nm]	λ_{pol} [nm]	λ_{refl} [nm]	Especie
1	250.263	250.660	250.690	Si I
2	250.729	251.171	251.176	Fe II
3	251.519	252.018	251.92	Si I
4	252.996	253.544	253.363	Fe II
5	253.097	253.646	253.442	Fe II
6	254.187	254.729	254.561	Al II
7	254.348	254.887	254.667	Fe II
8	256.081	256.552	256.348	Fe II
9	257.388	257.779	257.610	Mn II
10	258.070	258.414	258.258	Fe II
11	258.411	258.731	258.588	Fe II
6	258.993	259.270	259.154	Fe II
13	260.454	260.627	260.568	Mn II
14	261.094	261.225	261.187	Fe II
15	261.274	261.394	261.382	Fe II
16	261.674	261.771	261.762	Fe II
17	262.113	262.187	262.041	Fe II
18	262.56	262.567	262.353	Fe I
19	265.299	265.315	265.248	Al I
20	266.113	266.157	266.039	Al I

TABLA 4.1. Algunos de los elementos más representativos de la región espectral $\lambda = (258 \pm 10)$ nm. El número de línea corresponde al número indicado en la Figura (4.2) y donde λ_{exp} : longitud de onda medida en el experimento, λ_{pol} : longitud de onda proporcionada por la Ecuación (3.6) después de introducir λ_{exp} , y λ_{refl} : longitud de onda consultada en las tablas del NIST [29]

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

4.3 Determinación de la temperatura.

Uno de los métodos para calcular la temperatura de un plasma en ETL y ópticamente delgado está basado en encontrar ésta a partir de la distribución de Boltzmann que tienen los átomos en dicho plasma (Sección 2.2.1). Para el cálculo de la temperatura primero se supondrá que el plasma inducido sobre la roca volcánica se encuentra en equilibrio termodinámico local y es ópticamente delgado; posteriormente se verificará que dichas suposiciones son válidas (Secciones 4.5.1- 4.5.2).

Se puede encontrar una relación entre los factores de Boltzmann (Ec. 2.26) y las intensidades de las líneas de emisión si el plasma es ópticamente delgado. Entonces, de la Ecuación (2.44) obtenemos que:

$$N_m = \frac{4\pi I}{h\omega A_{mm}} \quad (4.1)$$

Y, para dos líneas de emisión diferentes, cambiando la notación que indica a cada línea, la Ecuación (2.26) se expresa de esta manera:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 c^{-E_1/kT}}{g_2 c^{-E_2/kT}} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left[-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right] \quad (4.2)$$

Combinando las ecuaciones (4.1) y (4.2), y usando que $\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda}$ se obtiene una ecuación para la temperatura del plasma si los demás términos son conocidos.

$$-\frac{E_1 - E_2}{kT} = \ln \left[\frac{I_1 \lambda_1 A_2 g_2}{I_2 \lambda_2 A_1 g_1} \right] \quad (4.3)$$

De esta manera, conociendo la energía del nivel superior, la probabilidad de transición, la degeneración del nivel superior y la intensidad de ambas líneas se tiene una ecuación lineal en función del inverso de la energía térmica kT . Experimentalmente se hace una gráfica de ΔE vs. $\ln \left[\frac{I_1 \lambda_1 A_2 g_2}{I_2 \lambda_2 A_1 g_1} \right]$, tomando en cuenta la mayor cantidad de líneas posibles.

La pendiente de esta recta obtenida es $-\frac{I}{kT}$. A este tipo de gráficas se les conoce como *Gráficos de Boltzmann*.

Los parámetros requeridos se consultan en las Tablas del NIST [29] y, las intensidades de las líneas se calculan mediante el área bajo la curva del perfil de la línea.

4.3.1. Cálculo de intensidades.

Como ya se mencionó, la intensidad de la línea se obtiene calculando el área bajo la curva de la misma (Sección 2.3.2); es decir, se debe ajustar una función que tenga la misma forma de la línea y calcular la integral de ésta.

Una suposición, que posteriormente se verificará que es correcta (Sección 4.5.3), es decir que la función que aproxima el perfil de la línea es una función lorentziana, al menos en la parte central de la línea y despreciando las posibles discrepancias en los extremos de ésta:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (4.4)$$

donde, w: FWHM; A: Área; x_c : coordenada x del pico; y_0 : línea base de la función.

La función lorentziana que se ajusta sobre cada línea fue calculada mediante un programa de computadora (Microcal Origin™ 6.0). Dicho programa proporcionaba todos los parámetros de la función, incluyendo, desde luego, el área bajo la curva y el FWHM, los cuáles son los que interesan para determinar la temperatura y la densidad electrónica respectivamente. Para ajustar la función lorentziana a cada línea de emisión, primero se establecía una línea base al espectro con el fin de restar la radiación bremsstrahlung ó radiación continua y, posteriormente se procedía a ajustar dicha función. Un ejemplo de este ajuste se puede observar en la Figura 4.8. La función lorentziana ajustada corresponde prácticamente al perfil de la línea de emisión.

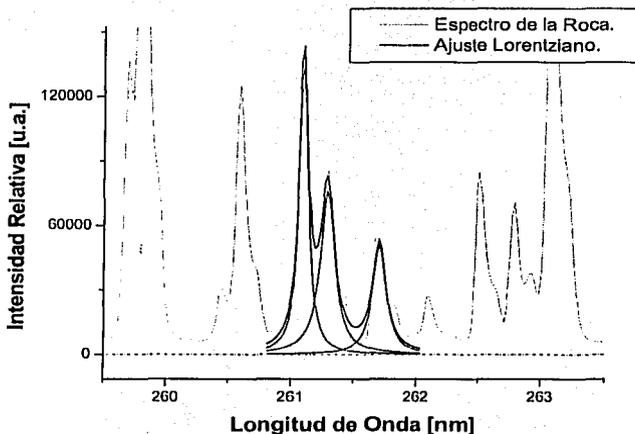


FIGURA 4.8 Ajuste de una función lorentziana (en negro) a un conjunto de líneas de emisión del espectro de la roca volcánica. Se muestra la línea base (punteada), así como también los ajustes individuales de cada línea (gris oscuro).

4.3.2 Líneas Espectrales.

La distribución de Boltzmann sólo es válida para líneas de emisión del mismo elemento y en el mismo estado de ionización. Además se requiere que la diferencia de energías entre los niveles superiores de cada línea sea significativa para que se pueda tener una recta confiable (Ecuación 4.3).

De entre las especies contenidas en la roca volcánica, el hierro es de los elementos más estudiados, por lo que es posible encontrar todos sus parámetros atómicos (degeneración y probabilidad de transición, entre otros), por lo menos en aquellas transiciones que son más intensas. Entonces, la razón por la que se escogió la región espectral estudiada (248- 268 nm) fue debido a que en la región ultravioleta del espectro electromagnético, este elemento tiene una gran cantidad de transiciones y, además, éstas son útiles para el fin buscado.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Las transiciones elegidas fueron las del Fe II (hierro una vez ionizado) y, el criterio para escoger estas transiciones ya en el espectro de la roca volcánica fue el siguiente:

- a) La línea ó transición debía aparecer aislada, es decir no estar superpuesta con alguna otra transición.
- b) Debía ser una línea cuyos procesos de excitación permitieran una rápida aparición para poder determinar la temperatura la más cerca posible de la ignición del plasma.
- c) Una condición suficiente, más no necesaria, era que las líneas tuvieran un tiempo de vida largo; tan largo como la duración del barrido temporal realizado por el OMA, es decir, 10 μ s.

La lista de las transiciones de Fe II empleadas para el cálculo de la temperatura, incluyendo todos los parámetros empleados para dicho cálculo, se enuncia en la Tabla 4.2.

4.3.3 Evolución temporal de las líneas espectrales.

Como se menciona en la Sección 3.2.7, el OMA obtuvo espectros desde $t=0$, hasta $t=10$ μ s, con un intervalo de 100 ns entre cada uno. Es claro que conforme transcurre el tiempo hay transiciones que van apareciendo y otras que van desapareciendo; debido al proceso de rompimiento ó *breakdown* generado en la ignición del plasma (Figura 4.9). Se genera un proceso de avalancha electrónica y, entonces, las primeras especies en aparecer son los elementos ionizados, los cuáles, es posible que poco tiempo después desaparezcan debido a procesos de recombinación en el interior del plasma. Conforme éste se va enfriando, la energía cinética de los electrones sólo alcanza para excitar los elementos neutros, sin llegar a ionizarlos, por esta razón estas especies aparecen tiempo después que las especies ionizadas. Finalmente todas las líneas desaparecen debido a que la intensidad disminuye, ya que, conforme transcurre el tiempo, va disminuyendo el número de átomos ó iones excitados (Figura 4.10). Además, las líneas se van haciendo más delgadas con el tiempo debido a la disminución de la densidad electrónica en el plasma gracias a estos procesos de recombinación mencionados anteriormente que ocurren en el mismo, provocando una disminución del efecto Stark.

λ_{exp} [nm]	λ_{real} [nm]	E_k [eV]	g_k	$A_k \times 10^6$ [s ⁻¹]	T [μs]
252.996	253.363	7.549102	6	1.30	7.0
253.097	253.442	7.582483	8	1.20	7.0
256.000	256.254	5.823223	6	1.50	8.5
256.081	256.348	5.875585	4	1.30	8.5
258.070	258.258	5.875585	4	0.77	8.0
258.411	258.588	4.793236	8	0.81	10.0
261.094	261.187	4.793236	8	1.10	10.0
261.274	261.382	4.848937	2	2.00	10.0
261.674	261.762	4.817898	6	0.44	9.6

TABLA 4.2. Transiciones del Fe II empleadas para el cálculo de la temperatura del plasma. λ : Longitud de onda; E_k : energía del nivel superior de la transición; g_k : degeneración del nivel superior de la transición; A_k : probabilidad de transición; T: tiempo de vida de la línea.

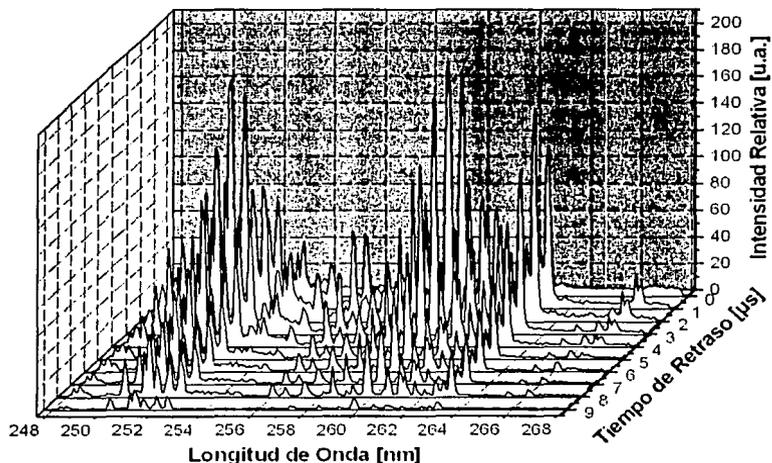


FIGURA 4.9 Evolución temporal del espectro de la roca volcánica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

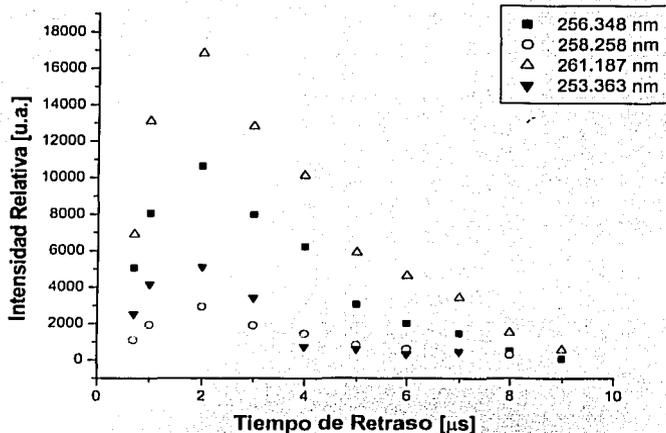


FIGURA 4.10 Evolución temporal de las intensidades de algunas transiciones empleadas para el cálculo de la temperatura.

En la Figura 4.10 se puede observar la evolución de la intensidad en función del tiempo, y ocurre que la máxima intensidad se establece para un tiempo de $2\mu\text{s}$ después de la ignición del plasma, lo cual quiere decir que el máximo de intensidad luminosa (cuando existe una mayor tasa de transiciones) tardó ese tiempo en llegar al detector. A partir de ese tiempo, la intensidad de las transiciones va disminuyendo monótonamente; de hecho, estas gráficas son curvas que expresan una distribución de velocidades de Maxwell (Ecuación 2.38) de los iones; y así, para un tiempo de $9\mu\text{s}$ la intensidad ha disminuido tanto que prácticamente no se puede detectar con el OMA y entonces, a partir de este tiempo, ya no se puede hacer una determinación confiable de la intensidad y el ancho de línea, lo cual se puede ver mejor en la Figura 4.9. Cabe aclarar que el tiempo de exposición del OMA a la luz del plasma fue aumentando conforme transcurría el tiempo (Sección 3.2.7).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3.4 Gráficos de Boltzmann.

Para realizar los gráficos de Boltzmann (Ecuación 4.3) se procede a graficar $\ln \frac{I_i \lambda_i A_j g_j}{I_j \lambda_j A_i g_i}$,

donde los subíndices se refieren a dos transiciones diferentes; contra la diferencia de energía de las dos líneas en cuestión. De la pendiente de esta gráfica se obtiene la temperatura. Las transiciones empleadas para realizar este gráfico fueron de Fe II, las cuáles están listadas en la Tabla 4.2. Cada punto en el gráfico de Boltzmann es el resultado de realizar las operaciones mencionadas anteriormente con un par de líneas diferente cada vez y, entonces para obtener la mayor cantidad de puntos en la gráfica y así obtener una recta más confiable, se compararon todas las transiciones entre sí, logrando hasta 33 puntos.

Conforme transcurre el tiempo algunas transiciones van desapareciendo (Figura 4.9) y, por consiguiente, la cantidad de puntos sobre el gráfico de Boltzmann disminuye drásticamente debido a que existe una menor cantidad de transiciones para comparar entre sí; sin embargo, esto ocurre cuando se tiene un tiempo de retraso superior a los 7.5 μs y, para entonces, ya se tiene una tendencia de enfriamiento definida, la cual, para tiempos posteriores se sigue respetando (Figura 4.6)

Un ejemplo de este tipo de gráficos se muestra en la Figura 4.11, el cual es el gráfico de Boltzmann para calcular la temperatura a un tiempo de retraso de 4.5 μs . Ahora, en todos los gráficos de Boltzmann se realizó una regresión lineal cuya pendiente nos dice la temperatura del plasma para ese tiempo. Este ajuste lineal debía pasar por el origen debido a que en la Ecuación (4.3), la ordenada al origen de esa relación lineal es cero.

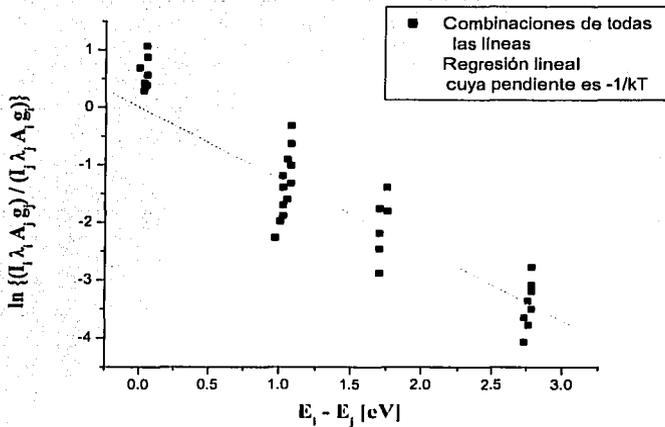


FIGURA 4.11 Gráfico de Boltzmann para el cálculo de la temperatura del plasma inducido sobre la roca volcánica para un tiempo de retraso de 4.5 μ s. Todos los puntos mostrados son producto de hacer todas las combinaciones posibles de pares de líneas de la tabla 3.2. La recta se hace pasar por el origen debido a la Ecuación 3.3.

4.3.5 Evolución temporal de la temperatura.

Como se vio en la Sección anterior, cada gráfico de Boltzmann nos proporciona la temperatura del plasma para un tiempo de retraso específico; entonces, para obtener una evolución temporal de ésta, se deben realizar tantos gráficos de Boltzmann como tiempos de retraso para los cuales se quiere obtener la temperatura del plasma. Posteriormente se realiza un gráfico de la temperatura en función del tiempo, el cual es mostrado en la Figura 4.6.

La temperatura del plasma varía desde cerca de 19,000 K a 0.7 μ s, hasta 7,000 K para un tiempo de 9 μ s; además, esta tasa de enfriamiento en el plasma inducido sobre la roca volcánica es exponencial (Figura 4.10). Para verificar estos resultados se hizo una comparación entre las tasas de enfriamiento de diversos PIL's inducidos ya sea en aire o en materiales que contiene la roca volcánica tales como Fe, Al y Si [2, 6, 30- 34].

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

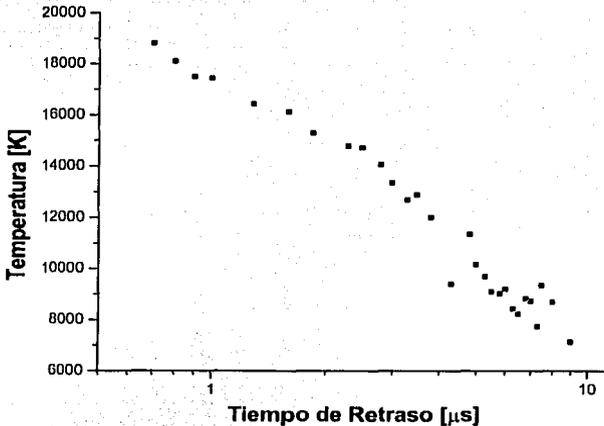


FIGURA 4.10 Evolución temporal de la temperatura del plasma. La escala del eje del tiempo es logarítmica ajustando una recta sobre los puntos de la gráfica.

Si comparamos la temperatura y la tasa de enfriamiento del plasma inducido sobre la piedra volcánica con las de un PIL en el aire, éstas son muy similares; sin embargo se debe depositar una cantidad de energía tres veces mayor en el aire (Figura 4.11), es decir, se necesita una menor cantidad de energía en la roca para producir los mismos efectos térmicos que en el aire. Esto se debe, quizá, a la presencia de metales en la piedra (Fe, Al, Mn, etc.) a los cuáles es más fácil ionizarlos debido a que los electrones que se encuentran en la banda de conducción de éstos están muy poco ligados al núcleo atómico; mientras que el aire es un material dieléctrico, entonces se requiere una mayor energía para ionizar sus átomos y crear condiciones de plasma. Por otro lado, para tiempos largos (mayores a 5 μs) pareciera como si el plasma de la roca se enfriara más rápido que el del aire; de hecho toma una tasa de enfriamiento similar a un plasma de ablación sobre Fe I con una energía de pulso de 100 mJ (Figura 4.11).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

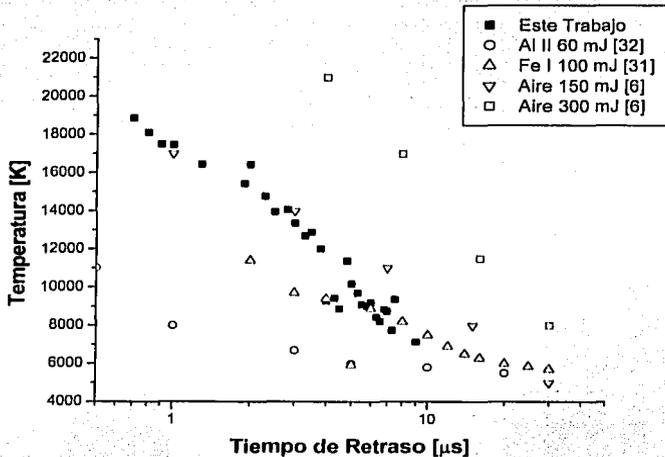


FIGURA 4.11 Comparación de la evolución de la temperatura del plasma sobre la roca volcánica con PIL's en otros materiales.

Si observamos la Figura 4.4, a partir de un tiempo de retraso de $5 \mu\text{s}$, el volumen de un PIL en aire a 150 mJ se expande más lento que el de un PIL sobre la roca volcánica, lo cual de alguna manera explica que a partir de ese tiempo, aproximadamente, la tasa de enfriamiento en el plasma inducido sobre la roca sea mayor (Figura 4.11), debido a que este plasma se mezcla más rápido con el aire circundante. Y, a partir de $5 \mu\text{s}$ nuestro plasma toma la misma tasa de enfriamiento, aproximadamente, que las de PIL's sobre aleaciones metálicas, cuyos componentes principales también están contenidos en la roca volcánica.

Ahora bien, dado que tanto el PIL sobre la roca volcánica como el PIL en aire a 150 mJ tienen prácticamente la misma temperatura inicial, la velocidad de expansión de la onda de choque asociada con el rompimiento el material es prácticamente la misma (Sección 4.1).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

4.4 Determinación de la densidad electrónica.

Si suponemos que el efecto Stark es el dominante para el ensanchamiento de las transiciones, entonces, el ancho a la mitad del máximo (FWHM) de la línea está relacionado con la densidad electrónica del plasma (Sección 2.4.4.1). Entonces, para encontrar la densidad electrónica de un plasma cuyo ensanchamiento dominante es el Stark, basta resolver de manera numérica la Ecuación 2.71.

Los parámetros de impacto electrónico e iónico, W y A respectivamente, que se necesitan introducir en la Ecuación 2.71 fueron consultados en [19]; sin embargo, no se tienen estos parámetros para todos los elementos químicos, en particular para el hierro, que además no se encontraron en una búsqueda bibliográfica. Por lo tanto se tuvo que buscar algún otro elemento en el espectro de la roca volcánica que fuera útil para este cálculo; y, como se tiene suposición de que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local, en realidad no importa con cual elemento se haga este cálculo.

Entonces, para encontrar la densidad electrónica de este plasma, se empleó la transición 266.039 nm correspondiente al aluminio en su estado neutro (Al I) y la transición 396.847 nm correspondiente al calcio ionizado (Ca II). La Tabla 4.3 muestra la variación de los parámetros A y W con respecto a la temperatura; y, para encontrar el valor exacto de estos parámetros para una temperatura dada, se hizo una interpolación de estos datos.

Temperatura [K]	A_{Ca-II}	W_{Ca-II}	A_{Al-I}	W_{Al-I}
2500	0.020	9.72×10^{-4}	0.092	0.0227
5000	0.015	0.00138	0.077	0.0288
10000	0.011	0.00198	0.063	0.0380
20000	0.009	0.00276	0.051	0.0495
40000	0.007	0.00368	0.045	0.0589
80000	0.006	0.00447	0.043	0.0629

TABLA 4.3 Parámetros de ensanchamiento Stark para el Al I (266.039 nm) y Ca II (396.847 nm). W : Parámetro de impacto electrónico; A : Parámetro de impacto iónico [19].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.4.1 Ancho de línea.

Como ya se mencionó, el ancho de línea está relacionado con el efecto Stark presente en el interior del plasma; sin embargo, también el arreglo experimental provoca un ensanchamiento (Sección 2.4.3), el cual fue medido de acuerdo con la Sección 3.2.5, resultando un valor de 0.5 \AA con un perfil lorentziano. Entonces, el ancho de las líneas de emisión medido es debido a la suma de los dos efectos mencionados anteriormente.

Como el ensanchamiento instrumental es comparable al ensanchamiento Stark, entonces, es necesario obtener la convolución de ambos perfiles de línea, la cual resulta en otro perfil lorentziano dado que ambos efectos, por separado, provocan que las líneas tengan esta forma. Por lo tanto, para encontrar el valor del ensanchamiento Stark, necesario para determinar la densidad electrónica, es necesario hacer lo siguiente [35]:

$$\Delta\lambda_s = \Delta\lambda_{\text{obs}} - \Delta\lambda_i \quad (4.5)$$

donde $\Delta\lambda_s$: Ensanchamiento por efecto Stark, $\Delta\lambda_{\text{obs}}$: Ensanchamiento medido directamente de las líneas de emisión, $\Delta\lambda_i$: Ensanchamiento instrumental.

Conforme transcurre el tiempo de vida del plasma, el ancho de las transiciones de las especies va disminuyendo; lo cual nos indica que la densidad electrónica en el plasma también lo hace. En la Figura 4.14 se muestra un ejemplo de la variación del ancho de línea para la transición 266.039 nm (Al I), y en la Figura 4.15 se muestra la evolución temporal del mismo para las transiciones 396.847 nm (Ca II) y 266.039 nm (Al I). En esta última figura ya se toma en cuenta el ensanchamiento instrumental, entonces los valores mencionados cumplen con la Ecuación (4.5).

Se emplean dos transiciones diferentes para calcular la densidad electrónica debido al tiempo de vida de éstas. La transición del Ca II dura muy poco tiempo -hasta $1.3 \mu\text{s}$ -; mientras que la transición del Al I, al ser un elemento neutro, tarda mucho tiempo en aparecer dentro del espectro, hasta un tiempo de retraso de $1.9 \mu\text{s}$ (Sección 4.3.3), pero su tiempo de vida es suficientemente largo; es decir, por lo menos se puede observar hasta $9 \mu\text{s}$ que es el tiempo para el cual se hizo este análisis.

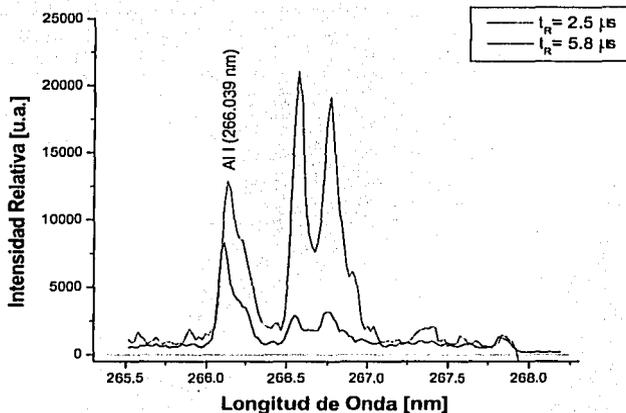


FIGURA 4.14 Ejemplo de la variación del ancho de línea para la transición 266.039 nm (Al I). Se puede observar, sin embargo, que el contorno de línea se conserva.

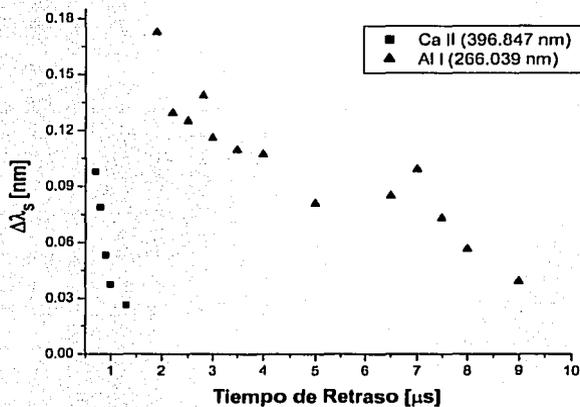


FIGURA 4.15 Evolución temporal del ancho de línea medido a la mitad del máximo (FWHM) debido al efecto Stark de las transiciones 266.039 nm (Al I) y 396.847 nm (Ca II).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

La razón de seleccionar la transición del Ca II, que se encuentra en una región diferente del espectro para la cual se hizo la determinación de la temperatura, fue que era la única transición que aparecía para tiempos cortos, se contaban con sus parámetros de ensanchamiento Stark y, además, era una transición aislada. Como era de esperarse, el ancho de línea disminuye con el tiempo (Figura 4.15), lo cual implica que la densidad electrónica también lo hace

4.4.2 Densidad electrónica.

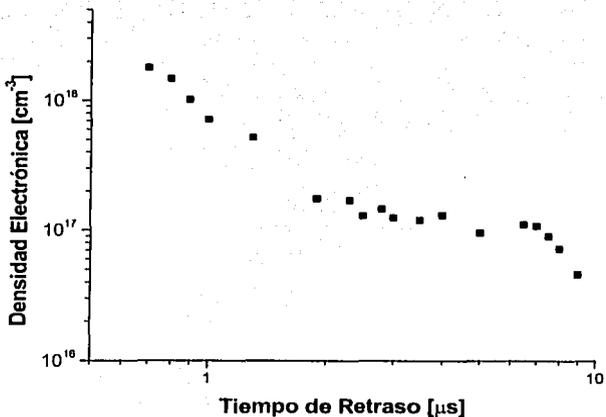
Empleando los parámetros de impacto iónico y electrónico, así como el ancho a la mitad del máximo de la transición y la temperatura del plasma, se calcula la densidad electrónica para cada tiempo empleando la Ecuación 2.71. De esta manera se obtiene un gráfico de la densidad electrónica en función del tiempo (Figura 4.16a).

La densidad electrónica del plasma inducido sobre la roca volcánica tiene un decaimiento que va desde casi $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para un tiempo de retraso de 0.7 μs , hasta $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ para un tiempo de 9 μs después de la ignición del plasma.

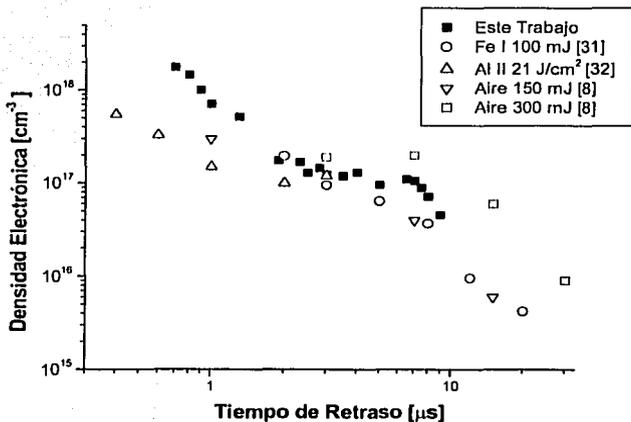
En la Figura 4.16b se hace una comparación de las tasas de decaimiento de la densidad electrónica de PIL's en aire y aleaciones de metales que también están presentes en la roca, con la del plasma inducido sobre la roca volcánica.

En dicha figura se puede observar que la tasa de decaimiento de la densidad electrónica del PIL inducido sobre la roca volcánica es mayor que la de un PIL con una energía de pulso de 100 mJ sobre una aleación de hierro, debido a que el primero se calienta más y tiene una tasa de enfriamiento mayor que el segundo (Figura 4.11).

Por otro lado, comparando la densidad electrónica del PIL sobre la roca volcánica con la de un PIL en aire con una energía de pulso de 150 mJ (Figura 4.16b), se encuentra que la primera es mayor que la segunda, a pesar de que la temperatura es muy parecida (Figura 4.11). Esto se debe a la presencia de metales en la roca volcánica, los cuales contienen electrones libres en su estructura atómica que contribuyen a que exista una mayor densidad, dado que es más fácil ionizar a los átomos. Gracias a esto último, la tasa de decaimiento de la densidad electrónica es mayor en el PIL sobre la roca volcánica.



(a)



(b)

FIGURA 4.16 (a) Evolución temporal de la densidad electrónica del plasma inducido sobre la piedra volcánica. (b) Comparación entre la evolución de la densidad electrónica del plasma inducido sobre la roca volcánica y la PIL's en otros materiales.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para tener una evolución de la densidad electrónica para tiempos mayores, (lo cual mediante técnicas espectroscópicas es prácticamente imposible); se intentó emplear otra técnica de medición llamada interferometría de dos colores [36] (técnica que permite simultáneamente la medida de la densidad iónica y electrónica debido a que el plasma no está totalmente ionizado). Sin embargo, dado que los plasmas de ablación son intrínsecamente inestables, no es posible hacer ambas medidas y compararlas para determinar la densidad electrónica de una manera confiable, por lo tanto esta técnica fue descartada en este trabajo.

4.5 Verificación de las condiciones empleadas para el cálculo de la temperatura y la densidad electrónica.

En las secciones anteriores se hicieron diversas suposiciones para calcular la temperatura y la densidad electrónica, las cuáles son:

- Plasma ópticamente delgado.
- Plasma en Equilibrio Termodinámico Local.
- El efecto dominante en el ensanchamiento de las transiciones es el efecto Stark.

El propósito de esta sección es verificar que las condiciones del plasma cumplen estas suposiciones.

4.5.1 Plasma Ópticamente Delgado.

Un plasma es ópticamente delgado si el camino libre medio de los fotones es mucho mayor que las dimensiones de la columna del plasma, es decir, si la autoabsorción es despreciable (Sección 2.3.2). Entonces basta demostrar que la Ecuación 2.44 se cumple para las transiciones de Fe II empleadas en la determinación de la temperatura.

$$I = \frac{h\omega}{4\pi} A_{mn} N_m = \frac{h}{4\pi} \frac{c}{\lambda} A_{mn} N_m \quad (4.6)$$

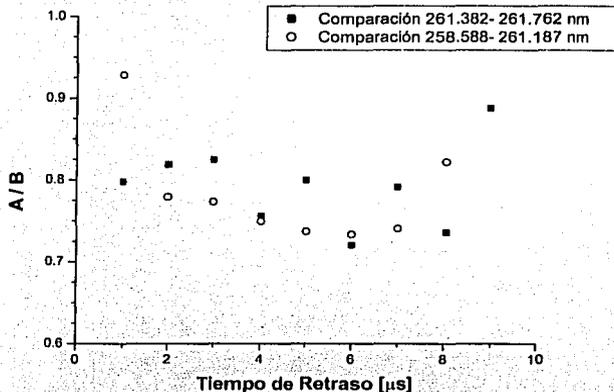


FIGURA 4.17 Profundidad óptica del plasma, tomando como ejemplos dos pares de transiciones

del Fe II (261.382- 261.762 nm y 258.588- 261.187 nm). $A = \frac{I_1}{I_2}$; $B = \frac{\lambda_2 A_1 g_1}{\lambda_1 A_2 g_2} \exp\left[-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right]$

Sin embargo no se conoce el número de átomos excitados por unidad de área, N_m . Entonces se puede hacer un cociente de la Ecuación (4.6) para dos líneas diferentes y combinando con la Ecuación (2.35), queda la ecuación:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_2 A_1 g_1}{\lambda_1 A_2 g_2} \exp\left[-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right] \quad (4.7)$$

Se toman dos transiciones diferentes cualesquiera, a las que se les calcula la intensidad (área bajo la curva) para un tiempo t . La temperatura correspondiente a ese tiempo se obtiene a partir del cálculo realizado en la Sección 4.2.5. El cociente entre ambos lados de la Ecuación 4.7 se grafica contra el tiempo para determinar la cercanía que se tiene a una profundidad óptica delgada en el plasma inducido sobre la roca volcánica (Figura 4.17).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

A pesar de que se tiene un error entre un 20 y un 30 % con respecto al valor ideal para la profundidad óptica delgada, dado que $\frac{\Lambda}{B}$ debe valer 1; se considera que hacer la aproximación de que se está trabajando con un plasma ópticamente delgado para hacer los cálculos de temperatura y, por consiguiente, de densidad electrónica es válida debido a que no se está muy lejos del valor que cumple con la Ecuación (4.7).

4.5.2 Equilibrio termodinámico local.

En equilibrio termodinámico local se considera que los procesos colisionales son más importantes que los radiativos para desexcitar un átomo en el plasma (Sección 2.2.2). Es decir se debe tener un mínimo de densidad electrónica para que esto se cumpla; entonces, de la Sección 2.2.3 se obtiene la condición que se debe cumplir para estar en un régimen de ETL en el plasma, la cual está dada por la Ecuación (2.45), la cual, por comodidad se escribe aquí.

$$N_e \geq 1.4 \times 10^{14} \sqrt{T} (E_m - E_n)^3 \text{ cm}^{-3} \quad (4.8)$$

Para comprobar el ETL del plasma se toman algunas de las líneas identificadas en el espectro de la roca, cuyos datos requeridos fueron consultados en [26].

El cálculo expresado por la Ecuación (4.8) se realizó para todo el intervalo de temperaturas en el que se encuentra el plasma. En la Tabla 4.5 se muestra la comparación entre ambos miembros de la desigualdad mostrada por la Ecuación 4.8 para las transiciones mostradas en la Tabla 4.4.

Se puede observar en la Tabla 4.5 que la desigualdad que condiciona la existencia de ETL (Ecuación 4.8) en el plasma inducido sobre la roca volcánica se cumple para todo tiempo, debido a que la densidad electrónica siempre es mayor a la relación mostrada del lado derecho de esta ecuación.

Línea	Especie	λ [nm]	E_m [eV]	E_n [eV]
1	Fe II	253.442	7.582483	2.691935
2	Fe II	261.382	4.848937	0.106950
3	Fe I	262.353	5.682595	0.958157
4	Al I	266.039	4.672892	0.013893
5	Ca II	396.847	3.6335	0.000000
6	Si I	251.432	4.929648	0.000000

TABLA 4.4 Transiciones que sirven como ejemplo para demostrar que el plasma inducido sobre la roca volcánica se encuentra en equilibrio termodinámico local. E_m : energía del estado superior de la transición; E_n : energía del estado inferior de la transición.

Tiempo [μ s]	N_e ($\times 10^{18}$) [cm^{-3}]	T [K]	$1.4 \times 10^{14} \cdot \sqrt{T(E_m - E_n)^3} (\times 10^{18}) [\text{cm}^{-3}]$					
			Fe II (1)	Fe II (2)	Fe I (3)	Al I (4)	Ca II (5)	Si I (6)
0.7	1.79	18800	0.021	0.019	0.019	--	0.0054	0.021
1	0.71	17400	0.020	0.018	0.018	--	0.0052	0.020
5	0.10	10100	0.015	0.014	0.014	0.013	--	0.016
9	0.05	7100	0.013	0.06	0.011	0.011	--	0.013

Tabla 4.5 Comparación entre los dos miembros de la Ecuación 4.7, para las transiciones mencionadas en la Tabla 4.4, cuyos número de línea corresponde al número entre paréntesis que se encuentra junta a cada especie mencionada en esta tabla.

4.5.3 Ensanchamiento Stark

En la Sección 4.4.1 se empleó un método para aislar el ensanchamiento Stark del ensanchamiento instrumental. Ahora, para comprobar que el ensanchamiento Stark es el dominante en la parte que le corresponde en el ensanchamiento de las líneas de emisión del plasma, se hará un estudio comparativo entre éste y las demás posibles contribuciones, es decir, el ensanchamiento natural, Doppler, y el resto de los ensanchamientos por presión.

Las líneas con las que se hará esta comprobación son aquellas que fueron empleadas para calcular la temperatura y la densidad electrónica. En otros trabajos [28], se ha encontrado que el ensanchamiento Stark es el principal componente del ancho de la línea

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

para muchas especies en el plasma, sobre todo si son ionizadas y, especialmente, para tiempos menores a 10 μ s.

Los distintos ensanchamientos se obtienen de las Ecuaciones (2.58) para el natural, (2.63) para el ensanchamiento Doppler, y (2.67, 2.68 y 2.71) para el ensanchamiento por presión. Sin embargo, por comodidad y hablar siempre de longitud de onda, se emplea una ecuación equivalente para encontrar el ensanchamiento Doppler [27].

$$\Delta\lambda_D \cong 7.1628 \times 10^{-8} \lambda \sqrt{\frac{T}{m}} \quad (4.9)$$

donde $\Delta\lambda_D$ está medido en nm, λ en \AA , T en Kelvin, y m es la masa atómica.

De la Ecuación 2.58 se tiene que

$$\Delta\lambda_N = \frac{A_{mn}}{2\pi c} \lambda_0 \lambda_{1/2} \quad (4.10)$$

donde c es la velocidad de la luz, A_{mn} es la probabilidad de transición, λ_0 , la longitud de onda central y $\lambda_{1/2}$ es la longitud de onda en un extremo de la línea. Ahora, λ_0 es del orden de 10^2 nm; y $\lambda_{1/2}$, en el peor de los casos y exagerando, es del orden de 1 nm. Entonces el producto de ambas longitudes de onda es del orden de 10^2 nm².

Para el caso del ensanchamiento por resonancia, sólo tomaremos en cuenta a la transición 396.847 nm, correspondiente al Ca II, ya que ésta es una transición a partir del estado base (Tabla 4.4). La intensidad del oscilador para esta transición es $f_{0n} = 0.33$, y la densidad de átomos en el plasma se estima haciendo la aproximación de que éste es un

gas ideal, es decir $N_0 = \frac{P}{V} = \frac{P}{kT}$, y se llega a que ésta es del orden de 10^{23} m⁻³.

Estimación que también se utilizará para encontrar el ensanchamiento de Van der Waals. A continuación se describen las ecuaciones necesarias para calcular los distintos ensanchamientos por presión:

$$\Delta\lambda_R \cong 0.368 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{g_0}{g_n}} f_{0n} N_0 \lambda^3 \quad [\text{nm}] \quad (4.11)$$

$$\Delta\lambda_V \cong 5.9569 \times 10^{-30} N_0 T^{1/2} \quad [\text{nm}] \quad (4.12)$$

$$\Delta\lambda_S = 2W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/2} \left[1 - \frac{3}{4} N_D^{-1/2}\right] W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \quad [\text{\AA}] \quad (4.13)$$

Transición [nm]	T [K]	N_e [cm^{-3}] ($\times 10^{18}$)	$\Delta\lambda_N$ [nm] ($\times 10^{-8}$)	$\Delta\lambda_D$ [nm] ($\times 10^{-3}$)	$\Delta\lambda_R$ [nm] ($\times 10^{-4}$)	$\Delta\lambda_V$ [nm] ($\times 10^{-5}$)	$\Delta\lambda_S$ [nm]
Ca II (396.8)	18800	1.78	7.4	6.07	2.28	3.42	0.10
Ca II (396.8)	16400	0.52	7.4	5.76	2.28	3.28	0.03
Al I (266.0)	15300	0.17	1.4	4.66	--	3.22	0.17
Al I (266.0)	7100	0.05	1.4	3.10	--	2.56	0.04

TABLA 4.6 Contribuciones al ensanchamiento de las transiciones Ca II (396.8 nm) y Al I (266.039 nm) para las temperaturas mayor y menor en las cuáles estas transiciones son visibles. $\Delta\lambda_N$: Ensanchamiento natural; $\Delta\lambda_D$: Ensanchamiento Doppler; $\Delta\lambda_R$: Ensanchamiento por resonancia; $\Delta\lambda_V$: Ensanchamiento Van der Waals; $\Delta\lambda_S$: Ensanchamiento Stark.

De los resultados obtenidos en la Tabla 4.6 se puede notar que el ensanchamiento provocado por el efecto Stark es mucho mayor que la suma de los ensanchamientos de los otros efectos. Si dividimos las contribuciones en aquellas que proporcionan un perfil de línea lorentziano y aquellas que proporcionan un perfil de línea gaussiano, entonces:

$$\begin{aligned}
 \Delta\lambda_L &= \Delta\lambda_S + \Delta\lambda_V + \Delta\lambda_R + \Delta\lambda_N = 0.10025 \text{ nm} = \Delta\lambda_S \pm 0.24\% & T = 18800 \text{ K} \\
 \Delta\lambda_L &= \Delta\lambda_S + \Delta\lambda_V + \Delta\lambda_R + \Delta\lambda_N = 0.03026 \text{ nm} = \Delta\lambda_S \pm 0.87\% & T = 16400 \text{ K} \\
 \Delta\lambda_L &= \Delta\lambda_S + \Delta\lambda_V + \Delta\lambda_R + \Delta\lambda_N = 0.17002 \text{ nm} = \Delta\lambda_S \pm 0.01\% & T = 16100 \text{ K} \\
 \Delta\lambda_L &= \Delta\lambda_S + \Delta\lambda_V + \Delta\lambda_R + \Delta\lambda_N = 0.04003 \text{ nm} = \Delta\lambda_S \pm 0.06\% & T = 7100 \text{ K}
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta\lambda_G &= \Delta\lambda_D \cong 0.061\Delta\lambda_S & T = 18800 \text{ K} \\
 \Delta\lambda_G &= \Delta\lambda_D \cong 0.192\Delta\lambda_S & T = 16400 \text{ K} \\
 \Delta\lambda_G &= \Delta\lambda_D \cong 0.027\Delta\lambda_S & T = 16100 \text{ K} \\
 \Delta\lambda_G &= \Delta\lambda_D \cong 0.077\Delta\lambda_S & T = 7100 \text{ K}
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

De las ecuaciones en (4.15) se observa la contribución del efecto Doppler al ensanchamiento de las líneas es prácticamente despreciable excepto, probablemente, a la temperatura de 16400 K; sin embargo, se puede considerar una muy buena aproximación sólo tomar en cuenta el perfil lorentziano de la línea, debido a que si se hace la convolución de ambos perfiles, no existe una diferencia apreciable entre el perfil Voigt (convolución de una curva lorentziana y gaussiana) y el perfil lorentziano.

Por otro lado, de las ecuaciones mostradas en (4.14) se puede ver que el ensanchamiento Stark es mucho mayor que cualquier otra de las contribuciones. Por lo

tanto, es correcto hacer un ajuste lorentziano a las líneas de emisión del plasma inducido sobre la roca volcánica y decir que el ensanchamiento de las líneas es debido al efecto Stark en el interior del plasma, siempre y cuando se reste previamente la contribución del ensanchamiento provocado por el montaje experimental.

CONCLUSIONES

La simulación de relámpagos volcánicos es un tema que apenas se ha empezado a estudiar. De hecho, en éste trabajo por primera vez se simula la pluma de un relámpago volcánico en la atmósfera terrestre actual y se estudian sus propiedades físicas. La única manera que tenemos de corroborar los resultados obtenidos es a través de otros PIL's Inducidos sobre otros blancos como hierro y aluminio, elementos que también contiene la roca volcánica. Adicionalmente es posible comparar nuestros resultados con los obtenidos por plasmas Inducidos por láser en aire que ya han probado ser una buena simulación en muchos aspectos de los relámpagos naturales de tipo nube-Tierra.

La evolución dinámica del plasma Inducido sobre la roca volcánica, obtenida mediante la técnica de fotografía de sombras, permite además obtener la tasa de expansión del mismo. Dado que la roca volcánica es una superficie irregular que, además, solo permite la expansión del plasma en una dirección, el PIL sobre la roca volcánica se expande y se vuelve turbulento más rápido que un PIL en aire, lo cual tiene consecuencias en la evolución de la temperatura principalmente.

Asimismo utilizando espectroscopía de emisión se probó que:

- el plasma Inducido sobre la roca volcánica se encuentra en equilibrio termodinámico local,
- es ópticamente delgado (es decir que la autoabsorción es despreciable)
- el mecanismo dominante de ensanchamiento de las transiciones atómicas que ocurren en el interior del plasma es a través del efecto Stark, es decir, el decaimiento radiativo del plasma es por medio de procesos colisionales.

De esta manera fue posible calcular la temperatura y la densidad electrónica a través de medios relativamente simples.

En el caso de la temperatura, se encontró que en el intervalo de tiempo que corresponde de 0.7 a 9 μs , varía desde casi 19,000 K hasta cerca de 7,000 K, lo cual nos da una tasa de enfriamiento similar a la que tiene un PIL en aire, pero con una deposición de energía de 150 mJ. Sin embargo, a partir de un tiempo de 5 μs , el plasma sobre la roca volcánica

parece tener una tasa de enfriamiento mayor que la del PIL en aire. Esto es debido a que el volumen del plasma de la roca tiene una tasa de expansión mayor que el del aire resultados que se obtienen a partir de las fotografías de sombras.

La densidad electrónica, como era de esperarse, es mayor que aquella encontrada para un PIL en aire, precisamente porque algunos de los elementos que contiene la roca volcánica son metales y por lo tanto, se pueden ionizar fácilmente debido a los electrones libres presentes en dichos átomos. La densidad electrónica encontrada varía desde casi $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ para un tiempo de $0.7 \text{ } \mu\text{s}$, hasta cerca de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a $9 \text{ } \mu\text{s}$ después de la ignición del plasma. Comparando este comportamiento con el decaimiento en la densidad electrónica que sufre un PIL en aire con una energía de pulso de 150 mJ , la tasa de decaimiento del PIL sobre la roca volcánica decae a una tasa mayor.

Así mismo, el PIL sobre la roca volcánica también tiene una evolución temporal de la temperatura y la densidad electrónica similar a PIL's sobre otros blancos tales como hierro y aluminio; a pesar de que la roca está compuesta principalmente por silicio.

Un resultado interesante proviene de la función que describe la evolución de la densidad electrónica, dado que ésta es muy similar para los diferentes materiales ejemplificados en este trabajo. Entonces, se puede decir que esta función depende del proceso en sí, y no del blanco.

Con estos resultados es posible decir que un PIL sobre una roca basáltica volcánica, el cual corresponde a una simulación de la pluma de un relámpago volcánico, es similar a un PIL en aire, que se considera como una buena simulación de un relámpago natural de tormenta.

Desde el punto de vista químico es importante conocer la producción de óxidos de nitrógeno los cuales son importantes para el mantenimiento de la vida en la Tierra. Para hacer esta determinación hace falta conocer el volumen que posee el plasma cuando los productos químicos son fijados. Para el caso del NO , la temperatura de congelamiento (*freeze out temperature*) ocurre alrededor de los 2500 K [37, 38]. Por otro lado la temperatura alcanzada en un PIL sobre una roca volcánica corresponde a un PIL inducido en aire con una energía mucho mayor. Esto podría potencialmente hacer variar la

producción de NO cuando se deposita la energía sobre una roca que cuando es inducida en aire únicamente.

Esto nos lleva a proponer temas de investigación con el fin de complementar la información obtenida a raíz de este trabajo:

- Cuantificar la producción de óxidos de nitrógeno a partir de medidas químicas.
- Realizar espectroscopía de absorción en la pluma del plasma para medir en forma directa la evolución temporal del volumen ocupado por los óxidos de nitrógeno.
- Calentar el sustrato (la roca volcánica) ó el aire circundante con el fin de recrear mejor las condiciones existentes en los alrededores de un volcán.
- Realizar experimentos similares en distintos tipos de atmósferas simuladas tales como la de la Tierra primitiva, otros planetas y lunas del sistema solar en los que se hayan detectado procesos volcánicos y actividad eléctrica en su atmósfera.

REFERENCIAS

- [1] R. Navarro- González, M. Villagrán-Muniz, H. Sobral, L.T. Molina, M.J. Molina. *The physical mechanism of nitric oxide formation in simulated lightning*. Geophys. Res. Lett. **28**, 20. pp. 3867-3870 (2001).
- [2] D.S. Jøbens, H.S. Lakkaraju, C.P. Mc Kay, W.J. Borucki. *Time resolved simulation of lightning by PIL*. Geophys. Res. Lett. **19**, 3. pp. 273-276 (1992).
- [3] W.J. Borucki, R.L. Mc Kenzie, C.P. Mc Kay, Nd. Duong, D.S. Boac. *Spectra of simulated lightning on Venus, Jupiter and Titan*. Icarus. **64**, pp. 221- 232. (1985)
- [4] L.E. Salanave. *Lightning and its spectrum*. The University of Arizona Press, Tucson, Arizona, (1980).
- [5] R. Navarro- González, M.J. Molina, L.T. Molina. *Nitrogen fixation by volcanic lightning in the early earth*. Geophys. Res. Lett. **25**, 16. pp. 3123-3126 (1998).
- [6] H. Sobral, M. Villagrán- Muniz, R. Navarro- González, E. Camps. *Experimental simulation of a double return- stroke lightning flash by lasers*. Geophys. Res. Lett. **29**, 23. pp. 2086-2089 (2002)
- [7] H. Sobral, M. Villagrán- Muniz, R. Navarro- González, A.C. Raga. *Temporal evolution of the shock wave and hot core air in laser induced plasma*. Appl. Phys. Lett. **77**, 20. pp.3158-3160 (2000)
- [8] M. Villagrán- Muniz, H. Sobral, E. Camps. *Shadowgraphy and interferometry using a CW laser and a CCD of a laser- induced plasma in atmospheric air*. IEEE Transactions on Plasma Science. **29**, 4. pp. 613-616 (2001)

- [9] M. Villagrán- Muniz, H. Sobral, R. Navarro-González, P.F. Velázquez, A.C. Raga. *Experimental simulation of lightning, interacting explosions and astrophysical jets with pulsed lasers*. Plasma Phys. Control. Fusion. **45**, pp. 571- 584. (2003)
- [10] M.A. Uman, E.P. Krider. *Natural and artificially initiated lightning*. Science. **246**, pp. 457- 464. (1989).
- [11] R. Navarro- González, V.A. Basiuk, M. Rosenbaum. *Lightning associated to Archean volcanic ash- gas clouds*, en *Chemical evolution: physics of the origin and evolution of life*, editado por J. Chela- Flores y F. Raulin. Kluwer Academic Press, Dordrecht, (1996).
- [12] R.D. Hill, *An Efficient Lightning Energy Source on the Early Earth*, Origins Life Evol. Biosphere. **22**, 227. pp. 277-285 (1992).
- [13] R. Anderson, S. Björnsson, et al. *Electricity in volcanic clouds*. Science. **148**, pp. 1179- 1189. (1965).
- [14] R. Bültner, H. Röder, B. Zimanowski. *Electrical effects generated by experimental volcanic explosions*. Appl. Phys. Lett. **70**, 14. pp. 1903-1905 (1997).
- [15] M.S. Stark, J.T.H. Harrison, C. Anastasi. *Formation of nitrogen oxides by electrical discharges and implications for atmospheric lightning*. Jour. Geophys. Res. **101**, pp. 6963- 6969. (1984).
- [16] S. Yalcin, D.R. Crosley, G.P. Smith, G.W. Faris. *Influence of ambient conditions on the laser air spark*. Appl. Phys. B **68**, pp. 121- 130. (1999).
- [17] X.T. Wang, B.Y. Man, G.T. Wang, Z. Zhao, Y. Liao, B.Z. Xu, Y.Y. Xia, L.M. Mei, X.Y. Hu. *Optical spectroscopy of plasma produced by laser ablation of Ti alloy in air*. J. Appl. Phys. **80**, 3. pp. 1783-1786 (1996)
- [18] L.S.T. Onge, M. Sabsabi, P. Cielo. *Quantitative analysis of additives in solid zinc alloys by PIL*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. **12**, pp. 997- 1004. (1997)

- [19] H.R. Griem. *Plasma spectroscopy*. Mc Graw Hill. USA. (1964).
- [20] A. Thorne, U. Litzén, S. Johansson. *Spectrophysics*. Springer- Verlag. Berlin. (1999).
- [21] G. Bekefi. *Principles of Laser Plasmas*. John Willey and Sons. USA. (1976).
- [22] H.R. Griem. *Spectral line broadening by plasmas*. Academic Press. N.Y. (1974).
- [23] H.R. Griem. *Principles of plasma spectroscopy*. Cambridge University Press. Cambridge. (1997).
- [24] R.G. Root. *Laser induced plasmas and applications*. Editado por L.J Radziemsky, D.A Cremers. Marcell Dekker. N.Y., (1989).
- [25] R.W.P. Mc Whirter. *Plasma diagnostic techniques*. Editado por R.H. Hudlestone, S.L. Leonard. Academic Press. N.Y. (1965).
- [26] B.Y. Man. *Particle velocity, electron temperature and density profiles of pulsed PIL in air at different ambient pressures*. Appl. Phys. B. **67**, pp. 241- 245. (1998).
- [27] S. Pellerin, K. Musiol, J. Chapelle. *Measurement of atomic parameters of singly ionized argon lines – III. Stark broadening parameters*. J. Quant. Radial. Transfer. **57**, pp 377- 393. (1997).
- [28] I.H. Hutchinson. *Principles of plasma diagnostics*, Cambridge University Press. N.Y. USA. (1987).
- [29] National Institute of Standards and Technology (NIST) Standard Reference Database #78: http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/lines_form

- [30] L.R. Radziemski, T.R. Loree, D.A. Cremers, N.M. Hoffman. *Time resolved laser induced breakdown spectrometry of aerosols*. Anal. Chem. **55**, pp. 1246- 1252. (1983)
- [31] J.A. Aguilera, C. Aragón. *A comparison of the temperatures and electron densities of laser- produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure*. Appl. Phys. A **69**, pp. S475- S478. (1999)
- [32] M. Sabsabi, P. Cielo. *Quantitative analysis of aluminum alloys by laser induced breakdown spectroscopy and plasma characterization*. Appl. Spectrosc. **49**, 4. pp. 499-507 (1995)
- [33] M.H. Hong, Y.F. Lu, S.K. Bong. *Time- resolved plasma emission spectrum analyses at the early stage of laser ablation*. Appl. Surf. Sci. **154- 155**, pp. 196-200. (2000).
- [34] R.E. Russo, X.L. Mao, H.C. Liu, J.H. Yoo, S.S. Mao. *Time- resolved plasma diagnostics and mass removal during single- pulse laser ablation*. Appl. Phys. A, **69**, pp. S887- S894. (1999).
- [35] P.J. Wolf. *The plasma properties of laser- ablated SiO₂*. J. Appl. Phys. **66**, 4. pp 1280-1289 (1992).
- [36] B.V. Weber, S.F. Fulghum. *A high sensitivity two- color interferometer for pulsed power plasmas*. Rev. Sci. Instrum. **68**, 2. pp 1227-1232 (1997).
- [37] M.G. Lawrence, W.L. Chameides, P.S. Kasibhatta, I.H. Levy, W. Moxim. *Lightning and atmospheric chemistry: The rate of atmospheric NO production*, en *Handbook of Atmospheric Electrodynamics*. Editado por H. Volland. CRC Press. Boca Ratón, (1995).
- [38] Y.B. Zel'dovich, Y.P. Raizer. *Physics of shock waves and high- temperature hydrodynamic phenomena*. Academic Press. New York, (1966).